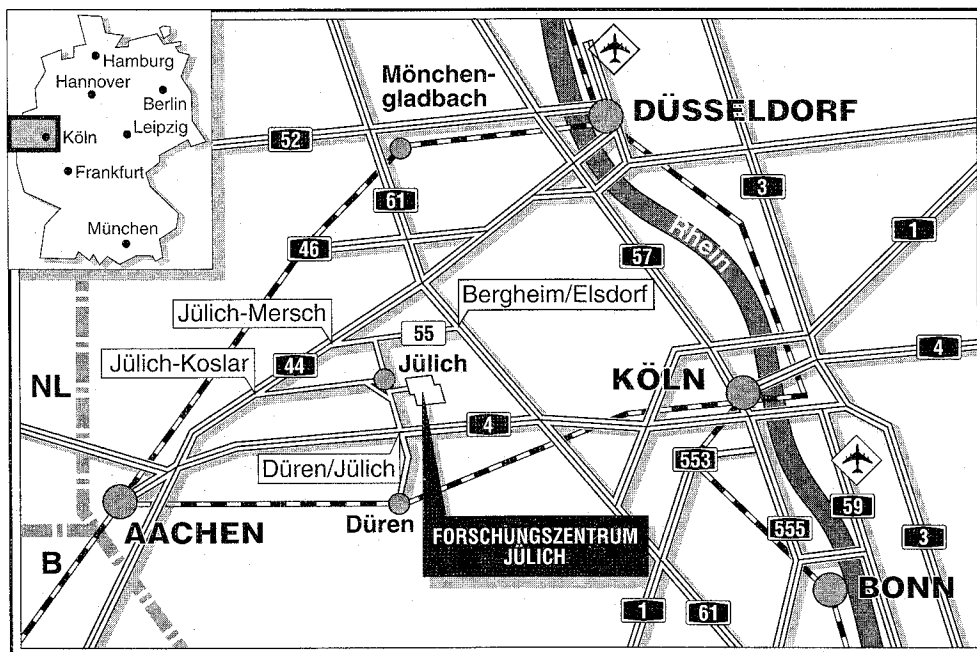


Institut für Energieverfahrenstechnik

**Keramische Protonenleiter
mit perowskitartiger Struktur**

Thomas Matzke



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3121

ISSN 0944-2952

Institut für Energieverfahrenstechnik Jül-3121

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833556-70 kfa d

Keramische Protonenleiter mit perowskitartiger Struktur

Thomas Matzke

Abstract

Some aliovalently doped perovskites like $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ or $\text{BaCe}_{0.90}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ dissolve significant amounts of water and become proton conducting. These ceramics are promising electrolytes in solid oxide fuel cells (SOFC), where hydrogen containing fuel is directly converted into electricity. This thesis efforts for a fundamental comprehension of the defect properties and the mechanism of the ionic transport. It contains the results of a number of independent solid state physical and electrochemical studies. For the first time measurements of magnetic properties, neutron diffraction and quasielastic neutron scattering are presented.

Several new materials, pure and doped strontium-cerates, -zirconates and mixed cerates-zirconates, were prepared and their morphology and composition thoroughly characterized. The incorporation of protons was investigated in a broad spectrum of gas phases. Measurements of the magnetic properties were performed at low temperatures ($1.8\text{K} < T < 300\text{K}$). They gave the oxidation states and the concentrations of the different dopant-ions. The crystal structures of the ceramics were obtained by means of X-ray and neutron diffraction, which excellently complemented one another.

The proton conductivity or diffusivity, respectively, was studied by impedance spectroscopy (IS) and quasielastic neutron scattering (QENS). While the former method yielded a macroscopic proton diffusion coefficient, the latter method permitted to elucidate the microscopic proton diffusion mechanism. To describe the complex mechanism a two-state model was derived. It explains the diffusion consisting of a sequence of free diffusion and trapping/escape events with the Yb^{3+} -ions acting as trapping centers. The model enables the calculation of the spatial and temporal parameters. The self-diffusion coefficient obtained with QENS agrees with the conductivity diffusion coefficient obtained with *in-situ*-IS considering the transport numbers.

The transport of protons was proven by the cell voltages of concentration cells. Furthermore, mixed conduction was observed. In dependence of temperature and composition of the gas phase, protons, oxygen ions and (defect-)electrons determined the charge transport. The total conductivity of the ceramics was divided in the contribution from the bulk and the grain-boundary. The specific conductivity was fairly independent of the nature of the dopant-ion but depends on its concentration. The mixed perovskites show promising properties.

The electrode/electrolyte interface was studied by means of current-potential curves and impedance spectroscopy under potential control. In oxygen-rich atmosphere the reaction at the interface consists at least of two processes, which show an apparent activation energy of 1.1-1.2 eV. In hydrogen-rich gases the activation energies are substantially smaller (0.4 eV).

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen, Konstanten und Symbole	V
--	----------

Zusammenfassung	1
------------------------------	----------

1 Einführung	3
---------------------------	----------

1.1 Problemstellung	3
1.2 Ziel und Methodik der Arbeit	5
1.3 Grundlagen.....	6
1.3.1 Zum Begriff ›Keramik‹	6
1.3.2 Perowskitstruktur	7
1.3.3 Festelektrolyte	9
1.3.4 Hochtemperatur-Brennstoffzellen	11
1.3.5 Defektchemie von protonenleitenden Oxiden.....	14
1.4 Systemwahl	21

2 Präparation und Analytik.....	25
--	-----------

2.1 Geräte	25
2.2 Pulverherstellung	27
2.2.1 Verwendete Chemikalien	27
2.2.2 Das Karbonat/Oxid-Verfahren	28
2.2.3 Das naßchemische Nitratverfahren	31
2.2.4 Beladungsversuche.....	34
2.3 Analytik.....	35
2.3.1 Korngrößenbestimmung der Pulver	35
2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie.....	38
2.3.3 Röntgendiffraktometrie	40
2.3.4 Chemische Analysen	42
2.3.5 Thermische Analysen.....	45
2.3.6 Dichtebestimmung	48

3	Magnetische Untersuchungen.....	49
3.1	Einleitung.....	51
3.2	Paramagnetismus bei Ionen Seltener Erden	51
3.3	Experimentelles	55
3.4	Ergebnisse.....	56
3.5	Diskussion	60
4	Röntgen- und Neutronendiffraktometrie	63
4.1	Einleitung.....	63
4.2	Theorie.....	64
4.3	Bisherige Arbeiten.....	69
4.4	Experimentelles	70
4.5	Ergebnisse.....	71
4.5.1	Kristallstrukturen von Ceraten und Zirkonaten	71
4.5.2	Einfluß der Dotierung	79
4.5.3	Einfluß der Temperatur.....	80
4.5.4	Einfluß der Beladung mit Wasser und Wasserstoff.....	82
4.5.5	Beladungen unter erhöhtem Wasserdampfdruck	82
4.5.6	Cerat-Zirkonat-Mischkristalle	83
4.6	Diskussion	84
5	Quasielastische Neutronenstreuung.....	89
5.1	Einleitung.....	89
5.2	Theorie.....	90
5.2.1	Wasserstoff-Diffusion in Festkörpern	90
5.2.2	Diffusionskoeffizienten	91
5.2.3	Neutronenstreuung.....	93
5.2.3.1	Kernstreuung und Korrelationsfunktionen	93
5.2.3.2	Quasielastische Neutronenstreuung.....	96
5.2.4	Sprungmechanismen der translatorischen Diffusion	97
5.2.4.1	Chudley-Elliott-Modell.....	97
5.2.4.2	Zwei-Zustands-Modell	99
5.3	Experimentelles	102
5.3.1	Probe	102
5.3.2	Neutronenquelle und Neutronenspektrometer	103
5.4	Datenauswertung	105
5.4.1	Numerische Anpassung	106

5.4.2	Analysenstrategie und Rechnerprogramme.....	106
5.4.3	Untergrundkorrektur.....	107
5.4.4	Auflösungskorrektur.....	108
5.4.5	Mehrfachstreukorrektur.....	108
5.5	Ergebnisse	109
5.5.1	Modellunabhängige Auswertung	109
5.5.2	Auswertung im Rahmen des Zwei-Zustands-Modells	114
5.5.3	Vergleich mit den elektrochemischen Ergebnissen.....	120
5.6	Diskussion.....	122
6	Konzentrationszellen-Experimente	125
6.1	Einleitung.....	125
6.2	Theorie	126
6.3	Bisherige Arbeiten	128
6.4	Experimentelles.....	129
6.5	Ergebnisse	131
6.5.1	Wasserdampf-Konzentrationszelle (SCC)	132
6.5.2	Wasserstoff-Konzentrationszelle (HCC).....	133
6.5.3	Sauerstoff-Konzentrationszelle (OCC)	134
6.6	Diskussion.....	136
7	Impedanzspektroskopie und Dielektrische Relaxation	139
7.1	Einleitung.....	139
7.2	Theorie	140
7.2.1	Impedanzspektroskopie.....	141
7.2.2	Dielektrische Relaxation	143
7.3	Bisherige Arbeiten	144
7.4	Experimentelles.....	147
7.4.1	Meßplatz für die <i>in-situ</i> -Impedanzspektroskopie.....	147
7.4.2	Einstellung der Gaszusammensetzung	148
7.4.3	Probe und Probenhalter	150
7.4.4	Prinzip und Ablauf der Messungen.....	151
7.5	Datenauswertung.....	152
7.6	Ergebnisse	155
7.6.1	Übersicht der Meßreihen.....	155
7.6.2	Cerate	156
7.6.2.1	Einfluß der Temperatur.....	156

7.6.2.2	Einfluß der Gasphase	165
7.6.2.3	Einfluß des Dotierions	170
7.6.2.4	Einfluß der Dotierkonzentration	171
7.6.2.5	Dielektrische Relaxation	174
7.6.3	Zirkonate	177
7.6.4	Cerat-Zirkonat-Mischkristalle	179
7.7	Diskussion	181
8	Elektrochemische Untersuchungen zur Elektrodenkinetik	185
8.1	Einleitung	185
8.2	Theorie	186
8.3	Bisherige Arbeiten	190
8.4	Experimentelles	190
8.5	Ergebnisse	193
8.5.1	Mikrostruktur	193
8.5.2	Einfluß der Temperatur	194
8.5.3	Einfluß der Gasphase	198
8.5.4	Impedanzspektroskopie	201
8.6	Diskussion	205
9	Brennstoffzelle	209
9.1	Einleitung	209
9.2	Theorie	209
9.3	Bisherige Arbeiten	210
9.4	Experimentelles	211
9.5	Ergebnisse	212
9.6	Diskussion	216
10	Schlußfolgerungen	217
	Literatur und Anmerkungen	223
	Veröffentlichungen	233
	Danksagung	235

Verzeichnis der Abkürzungen, Konstanten und Symbole

a	Aktivität
A	Fläche
A	prä-exponentieller Faktor
$\text{\AA}$	Ångström, $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$
b	Barn, $1 b = 100 \text{fm}^2$
b	Streulänge; <i>Tafel</i> -Neigung
B	magnetische Flußdichte (Induktion)
B	Temperaturfaktor; <i>Bulk</i> (Korninneres)
B_{iso}	isotroper Temperaturfaktor
$B_J(x)$	<i>Brillouin</i> -Funktion
c	Konzentration
c	Molenbruch
C	Kapazität
CE	<i>Chudley-Elliott</i>
CENG	<i>Centre d'Etudes Nucleaire de Grenoble</i>
CF	Kristallfeldaufspaltung
CPE	<i>Constant-Phase-Element</i>
D	Diffusionskoeffizient
d	Netzebenenabstand
d	Dicke; Dimensionalität einer Sprungbewegung
DTA	Differentialthermoanalyse
E	Energie
E_a	Aktivierungsenergie
e	Elementarladung, $1 e = 1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
eV	Elektron-Volt, $1 \text{ eV} = 1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
F	<i>Faraday</i> -Konstante, $1 F = 96484.6 \text{ Cmol}^{-1}$
f	Korrelationsfaktor; Frequenz
FT	Fouriertransformation
g_J	g-Faktor (<i>Landé</i> -Faktor)
$G_s(\mathbf{r}, t)$	Selbstkorrelationsfunktion
GB	Korngrenze (<i>grain boundary</i>)
GuD	Gas- und Dampfturbinen-Heizkraftwerk
H	magnetische Feldstärke

HCC	Wasserstoff-Konzentrationszelle
H_R	<i>Haven-Verhältnis</i>
HWHM	halbe Halbwertsbreite (<i>half width at half maximum</i>)
(<i>hkl</i>)	<i>Miller-Indizes</i>
$\hbar$	$\hbar/2\pi = 1.05459 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 6.58218 \cdot 10^{-13} \text{ meVs}$ ($\hbar$: <i>Planck-Konstante</i>)
$\hbar\omega$	Energieübertrag
I	Intensität; Stromstärke
$I_s(Q,t)$	Selbstanteil der intermediären Streufunktion
ICP	induktiv gekoppelte Plasmaionisation
IR	Infrarot
IS	Impedanzspektroskopie
J	Gesamtdrehimpuls
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
j	Teilchenfluß
j	Stromdichte
j_0	Austauschstromdichte
$\mathbf{k}, k$	Wellenvektor; Wellenzahl
k_B	<i>Boltzmannkonstante</i> , $k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} = 8.61733 \cdot 10^{-2} \text{ meVK}^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante
L	Bahndrehimpuls
L	Induktivität
l	Sprunglänge
Ln	Seltene Erden
M	Magnetisierung
M	Molmasse
m_N	Neutronenmasse, $m_N = 1.67495 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
N	Anzahl
N	Teilchenzahldichte
n	Anzahl Ladungsträger
N_L	<i>Loschmidtzahl (Avogadro'sche Konstante)</i> , $N_L = 6.02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
OCC	Sauerstoff-Konzentrationszelle
P	Parameterzahl
$P(\mathbf{r},t)$	bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte
p	Partialdruck
PGA	hochorientierter pyrolytischer Graphit
PVC	Polyvinylchlorid
Q	<i>Constant-Phase-Element</i> (im Ersatzschaltbild)
$\mathbf{Q}$	Streuvektor

$\hbar Q$	Impulsübertrag
QENS	Quasielastische Neutronenstreuung
R	Radius; Gaskonstante, $R=8.31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; ohmscher Widerstand
$\mathbf{r}, \mathbf{R}$	Ortsvektor
<i>RAL</i>	<i>Rutherford Appleton Laboratory</i> , Chilton, Didcot, England
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Zimmertemperatur
r	Ionenradius
S	Gesamtspin
S	Spezies
$S_{\text{ink}}(\mathbf{Q}, \omega)$	dynamische Strukturfunktion (Streufunktion)
s	Elektronenspin
$\mathbf{s}$	Sprungvektor
s	Abstand
SCC	Wasserdampf-Konzentrationszelle
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interferometer Device</i>
SSMS	<i>Spark Source Mass Spectrometry</i>
t	Toleranzfaktor perowskitartiger Strukturen
t	Zeit; Überführungszahl (Transportzahl)
T	Temperatur
TG	Thermogravimetrie
U	Spannung
ΔU	Zellspannung
ΔU_0	<i>Nernst</i> -Spannung
u	Auslenkung
V	Volumen
v	Volumen pro Formeleinheit
VOC	<i>Volatile Organic Compounds</i>
W	Streuwahrscheinlichkeit für Neutronen
w	relative Gewichtung
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid
Z	Impedanz
z	Anzahl Formeleinheiten pro Elementarzelle
z	Koordinationszahl; Ladungszahl; Reaktionsordnung

VIII

Γ	spektroskopische Linienbreite; Sprungrate
Δ	Relaxationsstärke
Θ	<i>Curie</i> -Temperatur
2Θ	Beugungswinkel in der Diffraktometrie
$\tan \Phi$	dielektrischer Verlustwinkel
Ω	Raumwinkelement
α	Durchtrittsfaktor
α'	Ladungsübertragungskoeffizient
$\mathcal{E}$	elektrische Feldstärke
ϵ_0	elektrische Feldkonstante, $\epsilon_0=8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$
ϵ_r	Linienbreite im Zwei-Zustands-Modell; Dielektrizitätszahl
η	Überspannung
η_{th}	theoretischer Wirkungsgrad
λ	Wellenlänge
μ	magnetisches Moment; chemisches Potential; Beweglichkeit; Dipolmoment
μ_B	<i>Bohrsches</i> Magneton, $\mu_B=9.27408 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$
μ_0	Induktionskonstante, $\mu_0=4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Js}^2 \text{ C}^{-2} \text{ m}^{-1}$
μ_r	Permeabilitätszahl
ν	stöchiometrischer Faktor
ρ	Dichte
σ	Magnetisierung pro Formeleinheit; Streuquerschnitt für Neutronen; Leitfähigkeit
τ	Sprungdauer; Verweilzeit; Zeitkonstante; Relaxationszeit
φ	Phasenverschiebung
χ	magnetische Suszeptibilität
χ^2	Fehlerquadratsumme
ω	Kreisfrequenz

Petrus:

*"Forscht, wo ihr was zum Forschen findet.
Das Unerforschbare laßt unergründet.
Wir kennen euch. Ihr seid entrüstet,
wenn euch etwas verboten ist.
Ihr tut, als ob ihr alles wüßtet.
Obwohl ihr noch viel wissen müßtet,
bevor ihr nur ein Zehntel wißt."*

Erich Kästner, Das fliegende Klassenzimmer

Zusammenfassung

Mit niedervalenten Ionen und Wasserstoff oder Wasserdampf dotierte Strontiumcerate und -zirkonate zeigen Protonenleitung. Den Keramiken wird bei der Entwicklung alternativer Festelektrolyte für die direkte Energieumwandlung in Hochtemperatur-Brennstoffzellen, elektrochemischen Reaktoren und Sensoren lebhaftes Interesse entgegengebracht. Die vorliegende Arbeit bemüht sich um ein grundlegendes Verständnis der Defekteigenschaften und Ionentransportmechanismen. Hierzu werden unabhängige festkörperphysikalische und elektrochemische Untersuchungsmethoden kombiniert. Erstmalig angewandt werden Magnetisierungsmessungen, Neutronendiffraktometrie und Quasielastische Neutronenstreuung.

Nach dem Aufbau einer Probenpräparation für Keramiken wird eine Reihe undotierter und mit unterschiedlichen Ionen und Konzentrationen dotierter Strontiumcerate, Strontiumzirkonate und Cerat-Zirkonat-Mischungen in Form von Pulvern und polykristallinen Sinterkörpern mit verschiedenen Verfahren phasenrein präpariert und eingehend morphologisch/chemisch charakterisiert. Die Möglichkeiten ihrer Beladung mit Protonen werden in einem breiten Spektrum von Gasphasen mit definierten Wasserstoff- und Wasserdampfpartialdrücken untersucht.

Tieftemperatur-Messungen des magnetischen Verhaltens ($1.8\text{K} < T < 300\text{K}$) dienen der Bestimmung der Ladungszustände und Dotierkonzentrationen. Während die Dotierionen stets in der Oxidationsstufe +III vorliegen, in der sie während der Präparation eingebracht werden, wird nach Behandlung der Cerate in Wasserstoff ein Teil der Cerionen im reduzierten Zustand (+II) nachgewiesen.

Mit vergleichender Röntgen- und Neutronendiffraktometrie werden die Kristallstrukturen von Pulverproben angefertigt. Die perowskitartigen Cerate und Zirkonate kristallisieren orthorhombisch (*Pnma*), wobei die Zirkonate eine geringere Verzerrung von der idealen Perowskitstruktur aufweisen. Eine Dotierung von 5 Molprozent führt lediglich zu einer leichten Änderung der Gitterkonstanten, ab etwa 15% wird die Bildung von Nebenphasen beobachtet. Im Temperaturbereich zwischen 1.7 K und 1273 K erfolgt bei den Ceraten keine Phasenumwandlung.

Der Mechanismus der Protonendiffusion wird mit quasielastischer inkohärenter Neutronenstreuung untersucht. Die Natur der Sonde Neutron erlaubt eine gleichzeitige räumliche und zeitliche Beobachtung der mikroskopischen Platzwechselvorgänge. Zur Interpretation des komplexen Diffusionsprozesses wird ein Zwei-Zustands-Sprungmodell entwickelt. Demnach nimmt das Proton im Verlauf der Fortbewegung energetisch

unterschiedliche Plätze ein, wobei die Umgebung der Dotierionen als Haftstelle diffusionshemmend wirkt. Im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C wird der effektive Selbstdiffusionskoeffizient durch $D_s = 19.5 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-605 \text{ meV} / k_B T) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ angegeben. Er stimmt quantitativ mit dem makroskopischen Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizienten überein, der aus der Kombination von Impedanzspektroskopie und Transportzahlmessungen erhalten wird.

Die Zellspannungen von Sauerstoff-, Wasserstoff- und Wasserdampf-Konzentrationszellen beweisen den Transport von Protonen. Darüberhinaus werden mischleitende Eigenschaften beobachtet. In Abhängigkeit von der Temperatur und der Gasphase sind neben Protonen auch Sauerstoffionen und (Defekt-)Elektronen für den Ladungstransport verantwortlich.

Zur weiteren Erforschung der elektrischen Eigenschaften der Keramiken in Abhängigkeit von Temperatur und Gasphase mittels *in-situ*-Impedanzspektroskopie wird ein Meßplatz aufgebaut, der mit einer Eigensoftware gesteuert wird. Erstmals wird die Gesamtleitfähigkeit separiert in die Leitfähigkeit des Korninneren und der Korngrenzen. Die scheinbaren Aktivierungsenergien dieser Leitfähigkeitsbeiträge sind in Atmosphären, die keinen Wasserstoff enthalten, durchschnittlich 0.2 eV größer als in wasserstoffhaltiger Atmosphäre. Die Gesamtleitfähigkeit zeigt bei hohen Temperaturen eine niedrigere Aktivierungsenergie als bei tiefen Temperaturen. Während sich die Leitfähigkeit als weitgehend unabhängig vom Dotierion erweist, kommt der Dotierkonzentration große Bedeutung zu. Ein Maximum der Leitfähigkeit wird bei einer 5% Yb-Dotierung erhalten. Mit zunehmender Konzentration steigt die Aktivierungsenergie der protonischen Korn-Leitfähigkeit leicht an. In den erstmals untersuchten Cerat-Zirkonat-Mischkristallen ergänzen sich die vorteilhaften Charakteristika der Cerate und Zirkonate hinsichtlich Protonen-Leitfähigkeit und mechanisch-thermischer Stabilität.

Untersuchungen zur Kinetik an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt erfolgen mit quasi-stationären Strom-Spannungskurven und potentialkontrollierten Impedanzmessungen, die temperatur- und gaspartialdruckabhängig durchgeführt werden. In sauerstoffreicher Atmosphäre setzt sich die Grenzflächenreaktion aus mindestens zwei Prozessen zusammen, die unter Benutzung eines *Arrhenius*-Ansatzes durch eine scheinbare Aktivierungsenergie von 1.1-1.2 eV charakterisiert sind. Die prä-exponentiellen Faktoren erweisen sich, im Widerspruch zur Theorie, als potentialabhängig. In wasserstoffreichen Gasen sind die Aktivierungsenergien wesentlich kleiner (0.4 eV).

Im Testbetrieb einer $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle mit 5% Yb:SrCeO₃ als Elektrolyt werden im Temperaturbereich zwischen 700 und 1000 °C hohe ionische Überföhrungszahlen gemessen ($t_i \approx 0.9$). Die maximale Leistungsdichte bei 1000 °C beträgt 17 mW cm^{-2} .

Der energetische Imperativ:

Vergeude keine Energie, veredle sie!

Monimus Wilhelm Ostwald

Kapitel 1

Einführung

1.1 Problemstellung

Die Ursachen der Umweltproblematik sind vielfältig. Das begrenzte Assimilationsvermögen der Natur und die limitierte zeitlich-räumliche Dimension vieler Umweltgüter bilden ökologische Restriktionen. Als Produktionsfaktor ist die Umwelt - in der Sprache der Ökonomen - ein ›knappes, nutzenstiftendes Gut‹, dessen Bereitstellung Kosten verursacht. Die natürliche Umwelt ist zugleich Ressource und Aufnahmemedium für Emissionen. Für ihre zunehmende ›Übernutzung‹ und die drastische Abnahme der Ressourcen in diesem Jahrhundert tragen in erster Linie das exponentielle Wirtschafts- und Bevölkerungswachstum die Verantwortung. Inzwischen haben die Umweltprobleme eine globale Dimension angenommen. Besonders wichtige Problemfelder sind schlagwortartig durch Begriffe wie Ozonloch, Treibhauseffekt, Abholzung tropischer Regenwälder, Verschmutzung und Ausbeutung der Weltmeere, Müllberge und Lärmbelästigung zu beschreiben. Um eine ökologische Katastrophe abzuwenden, ist ihre Lösung für die Menschheit von existentieller Bedeutung [1].

Zur umweltkonformen Allokation der Primärenergieträger Kohle, Öl, Gas und Uran ist die Energieeinsparung durch rationellen Verbrauch bestenfalls ein erster Schritt, da für den weltweiten Energiebedarf ein weiterer Anstieg erwartet wird. Hinzukommende Maßnahmen sind die Erschließung regenerierbarer Energiequellen und die effizientere Nutzung der etablierten Energieträger. Bei einem Wärmekraftwerk liegt die Obergrenze des Wirkungsgrades der Stromausbeute bei rund 50%, da Wärme als zwangsläufiges Kuppelprodukt anfällt. Effizienzverbesserung bedeutet in diesem Zusammenhang, bei der

Umwandlung der chemischen Energie in elektrische Energie einen höheren Wirkungsgrad zu erzielen und weniger Schadstoffe freizusetzen als bei konventionellen Kraftwerken. Hier liegt der Grund für die Renaissance der Brennstoffzellen, die als elektrochemische Energiewandler eine Schlüsselposition zur Erreichung beider Ziele einnehmen können, wenn es zu einer politischen und gesellschaftlichen Akzeptanz neuer Energieversorgungssysteme im Rahmen eines nachhaltigen Energiekonsens kommt.

Für den stationären Kraftwerksbereich werden Festelektrolyt-Brennstoffzellen favorisiert, die als Elektrolyt sauerstoffionenleitendes, durch Dotierung mit 8% Yttrium kubisch stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ8) verwenden. Festelektrolytzellen haben im Vergleich zu Flüssigelektrolytzellen entscheidende technologische Vorteile. Es gibt ferner Hinweise darauf, daß elektrochemische Reaktionen an immobilisierten Grenzflächen prinzipiell schneller ablaufen. So wurden an Modellsystemen im festen Zustand höhere Stromdichten erzielt als im flüssigen Zustand. Allerdings liegt die zur Erreichung einer technologisch geforderten Mindestleitfähigkeit von 10 mS/cm [2] notwendige Betriebstemperatur unattraktiv hoch bei 900-1000°C. Hieraus ergeben sich unter anderem große Probleme für die Stabilität der oxidkeramischen Zellen. Um die Betriebstemperatur in einen günstigeren Bereich bei tieferer Temperatur zu verlagern, ist es notwendig, alternative Festelektrolyte mit höherer Ionenleitfähigkeit zu entwickeln. Wenn es gelingt, die Betriebstemperatur um einige hundert Grad zu senken, wären die Materialprobleme wesentlich geringer und die thermodynamische Effizienz bedeutend größer. Ein potentieller Kandidat im Bereich der Sauerstoffionenleiter ist Ceroxid, das mit Gadolinium dotiert ist [3]. Im Vergleich zum YSZ8 besitzt es eine höhere spezifische Leitfähigkeit. Allerdings ist die Keramik in einer Wasserstoffatmosphäre instabil gegen Reduktion, was zu störenden elektronischen Leitfähigkeitsbeiträgen führt [4].

Die Entdeckung einer neuen Klasse von Keramiken mit besonders hoher protonischer Leitfähigkeit durch *Iwahara et al.* [5] im Jahr 1981 ermöglichte es, diese attraktiven »Protonenleiter« als alternative Festelektrolyte zu prüfen. Es handelt sich um Strontium- und Bariumcerate und -zirkonate, in denen Cer oder Zirkon teilweise durch niedervalente, zumeist Seltene-Erden-Kationen, substituiert wird. Sie konnten im Labor- und Technikumsmaßstab vielfältig in elektrochemischen Reaktoren, Gaspumpen, Brennstoffzellen, Gassensoren und anderen Anwendungen eingesetzt werden. Im Bereich der Sensoren gelang in jüngster Zeit bereits die Kommerzialisierung [6].

Fast alle bisher bekannten protonenleitenden Feststoffe wie Hydroxide, Hydrate und Säuren enthalten Wasser per se. Als Elektrolyte können sie nur bei niedrigen Temperaturen ($T < 200^\circ\text{C}$) verwendet werden, weil sie beim Erhitzen dehydratisieren. Bei den hochtemperaturstabilen Ceraten und Zirkonaten erzeugt man durch die Dotierung mit niedervalenten Ionen aus Gründen der Ladungsneutralität Fehlstellen auf dem Sauerstoff-

untergitter. Durch Beladung in einer wasserhaltigen Atmosphäre werden diese wieder aufgefüllt und man erhält einen Protonenleiter. Die Protonen beeinflussen die defektabhängigen Eigenschaften wie Leitfähigkeit, mechanische Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Trotz der bereits mannigfaltig realisierten Anwendungen ist das Phänomen der Protonenleitfähigkeit dieser Keramiken weitgehend unverstanden. So sind die Mechanismen des Protoneneinbaus und der Reaktionen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ebenso unklar wie die Positionen des Wasserstoffs und seine Dynamik im Wirtsgitter des Elektrolyten.

1.2 Ziel und Methodik der Arbeit

Die vorliegende Arbeit steht am Beginn eines umfangreichen Projekts des Instituts für Festkörperforschung mit dem Titel ›Grundlagenuntersuchungen an Protonenleitern für Hochtemperatur-Brennstoffzellen‹. Ziel des Projekts, in dem vornehmlich mit festkörperphysikalischen Methoden neuartige protonische und mischleitende Ionenleiter untersucht werden, ›ist die für die Ionenleitung verantwortlichen Defektstrukturen und atomaren Platzwechselvorgänge sowie deren Zusammenhang mit den Herstellungsbedingungen aufzuklären‹. Das Projekt ist ein Teil des institutsübergreifenden Brennstoffzellenprogramms der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Es war das Ziel dieser Arbeit, Präparation, Kristallstrukturen und für den Einsatz in Brennstoffzellen relevante Eigenschaften ›keramischer Protonenleiter mit perowskitartiger Struktur‹ zu untersuchen. Die Strategie zur Bearbeitung der Problemstellung basierte auf einem umfangreichen Methoden-Mix. Die Strukturuntersuchungen konnten sich nicht auf die neu synthetisierten Keramiken beschränken, sondern umfaßten aufgrund der kontroversen Literaturdaten auch bereits beschriebene Materialien. Die Eigenschaftsuntersuchungen zielten vornehmlich auf die Ionendynamik ab, wobei der Protonentransport besondere Beachtung fand. Es wurden unabhängige festkörperphysikalische und elektrochemische Methoden eingesetzt. Dabei beinhaltet die Arbeit nicht nur grundlegende erkenntnisorientierte Forschungsergebnisse, sondern widmet sich auch anwendungstechnischen Aspekten. Sie wurde wesentlich von der Erwartung motiviert, daß Brennstoffzellen mit protonenleitenden Festelektrolyten in Zukunft eine wettbewerbsfähige Konkurrenz zu den derzeitigen Brennstoffzellen-Systemen und den Wärmekraftmaschinen darstellen [7].

Die Aufgabenstellung führt zu folgendem inhaltlichen Aufbau: Zunächst wird zum Verständnis der Problemstellung eine Einführung in die untersuchten Systeme und die interdisziplinären Grundlagen gegeben. Im Anschluß daran behandelt Kapitel 2 die

Präparation und Charakterisierung der Keramiken. Ab Kapitel 3 werden die erarbeiteten Ergebnisse nach den Meßmethoden gegliedert vorgestellt. Begonnen wird mit den Untersuchungen zum Magnetismus, die in Verbindung mit der Röntgen- und der Neutronendiffraktometrie im 4. Kapitel eine Aufklärung der Kristallstrukturen und Ladungszustände ermöglichen. Thema von Kapitel 5 ist die quasielastische inkohärente Neutronenstreuung. Mit dieser Methode gelingt eine gleichzeitige räumliche und zeitliche Erforschung der H-Diffusion, die zu einem mikroskopischen Bild der für die Protonen-Leitfähigkeit wichtigen Bewegungsvorgänge führt. Kapitel 6 enthält die Ergebnisse von elektrochemischen Konzentrationszellen-Experimenten, mit denen die mischleitenden Eigenschaften der Keramiken in Abhängigkeit von der Temperatur und der Probenumgebung charakterisiert werden. Der Schwerpunkt des 7. Kapitels liegt bei der Impedanzspektroskopie. In Abhängigkeit von der Temperatur und der Gasphasenzusammensetzung werden die Leitfähigkeitsphänomene in einer Reihe von Materialien untersucht und die Anteile des Korninneren und der Korngrenzen separiert. Erstmals werden Meßergebnisse an dotierten Strontium-Cerat-Zirkonat-Mischkristallen diskutiert. Kapitel 8 berichtet über elektrochemische Messungen an der Grenzfläche Protonenleiter/Platin-Elektrode, die Einblicke in die Kinetik verschaffen. Inhalt von Kapitel 9 ist der Test eines keramischen Protonenleiters als Elektrolytmembran einer Brennstoffzelle. Die Arbeit schließt ab mit einer zusammenfassenden Betrachtung im 10. Kapitel.

1.3 Grundlagen

Zur Einordnung dieser interdisziplinären Arbeit und zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse werden die theoretischen Grundlagen der Defektchemie von perowskitartigen Keramiken und ihr Anwendungspotential als Festelektrolyte in Hochtemperatur-Brennstoffzellen dargestellt.

1.3.1 Zum Begriff ›Keramik‹

Der Begriff ›Keramik‹ hat einen griechischen Ursprung (›keramos‹), seine Übersetzung lautet ›Töpfererde‹. Die Nutzbarmachung keramischer Werkstoffe zur Herstellung von Waren gehört zu den ältesten menschlichen Fertigkeiten. Traditionell sind Keramiken künstlerische oder Gebrauchsgegenstände aus gebrannter Tonerde. Im modernen Sinne versteht man unter dem Begriff Keramik in Abgrenzung zu Metallen und Kunststoffen die Klasse der anorganischen, nichtmetallischen Feststoffe, die als Werkstoffe Verwendung findet. Auch die Prozeßfolge bei der Herstellung wird als Abgrenzungs-

kriterium zur Definition von Keramik benutzt [8]. In diesem Sinn ist eine Keramik ein polykristalliner Feststoff, der entsteht, wenn ein feinteiliges Pulver geformt und durch thermische Behandlung gesintert wird, d.h. durch eine Wärmebehandlung unterhalb des Schmelzpunktes verdichtet wird, wobei sich die endgültigen Werkstoffeigenschaften ausbilden [9]. Bei polykristallinen Festkörpern sind viele Kristalle mit gleicher chemischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Orientierung der Kristallgitter über Korngrenzen verbunden. Man spricht von einer *Homojunction*. Der innere Bereich eines einzelnen Kristallkorns, das Korninnere, wird als *Bulk* bezeichnet.

Moderne Keramik hat vielfältige technische Einsatzmöglichkeiten. Besondere Bedeutung kommt aus Sicht der Anwendung den Oxiden, Carbiden und Nitriden zu. Die hier betrachteten Oxidkeramiken sind Sinterwerkstoffe aus reinen, hochschmelzenden Metalloxiden, die in der Regel aus einer einzigen kristallinen Phase bestehen [10].

Viele keramische Materialien zeichnen sich durch besondere elektrische oder optoelektrische Eigenschaften aus. Sie werden als ›Elektrokeramik‹ bezeichnet. Ihr Einsatz ist möglich als keramische Schichten in mikroelektronischen Bauelementen, beispielsweise in Form von ferroelektrischen, pyroelektrischen, piezoelektrischen oder dielektrischen Schichten. Ebenso ist auch an ihre Verwendung in elektrooptischen Wellenleitern, HF-Filtern, SQUIDS, Gassensoren, Aktuatoren, chemischen Filtern, elektrochemischen Pumpen oder Brennstoffzellen zu denken. Das bedeutende technologische und wirtschaftliche Potential elektrokeramischer Materialien hat die längere Zeit vernachlässigte Forschungsaktivität auf dem Gebiet der Keramik wiederbelebt und auch zu einer Renaissance ihrer Anwendungen geführt. So ist das aktuelle Interesse an keramischen Brennstoffzellen nicht nur auf die Notwendigkeit neuer Energieumwandlungssysteme zurückzuführen, sondern auch auf die Entdeckung der Eigenschaften von Elektrokeramik, die derartige Technologien erst ermöglichen.

1.3.2 Perowskitstruktur

Perowskit ist ein von mehreren Hundert Oxiden und Halogeniden gebildeter wichtiger Strukturtyp der allgemeinen Formel ABX_3 . Ideale Perowskite haben eine kubisch primitive Elementarzelle. Auch Verbindungen mit einer nahe verwandten, verzerrten Struktur werden üblicherweise als Perowskite bezeichnet. Namensgeber dieser Struktur ist das Mineral Perowskit ($CaTiO_3$) [11]. Wie aus Abbildung 1-1 ersichtlich ist, enthält es das kleinere B-Kation Ti^{4+} im Würfelzentrum, das größere A-Kation Ca^{2+} in den Würfecken und Sauerstoff in den Zentren der Würfelflächen. Ca ist von 12 O-Atomen in einem Kuboktaeder, Ti ist von 6 O-Atomen in einem Oktaeder umgeben.

Die Koordinationsverhältnisse werden nach der erweiterten *Machatschki*-Nomenklatur [12] angegeben als $\text{Ca}[12co]\text{Ti}[6o]\text{O}_3[4l,2l;8p]$.

Die Ca^{2+} und O^{2-} -Ionen bilden eine kubisch-dichteste Kugelpackung. In (111) -Ebene besteht sie aus hexagonalen Schichten der Stapelfolge ABC.... Als Gerüststruktur betrachtet setzt sich der Perowskit aus eckenverknüpften TiO_6 -Oktaedern zusammen.

Viele Perowskite weichen von der idealen, kubischen Struktur ab. Auch CaTiO_3 selbst ist leicht verzerrt. Unverzerrt ist SrTiO_3 .

Oxidische Perowskite enthalten zwei Kationen, deren Oxidationsstufen zusammen sechs betragen. Sie werden aufgrund der möglichen Kationenkombinationen in II-IV-Perowskite, III-III-Perowskite und I-V-Perowskite eingeteilt. Die Stammsubstanzen SrCeO_3 und SrZrO_3 , die den in dieser Arbeit untersuchten Keramiken zugrunde liegen, gehören zu den II-IV-Perowskiten.

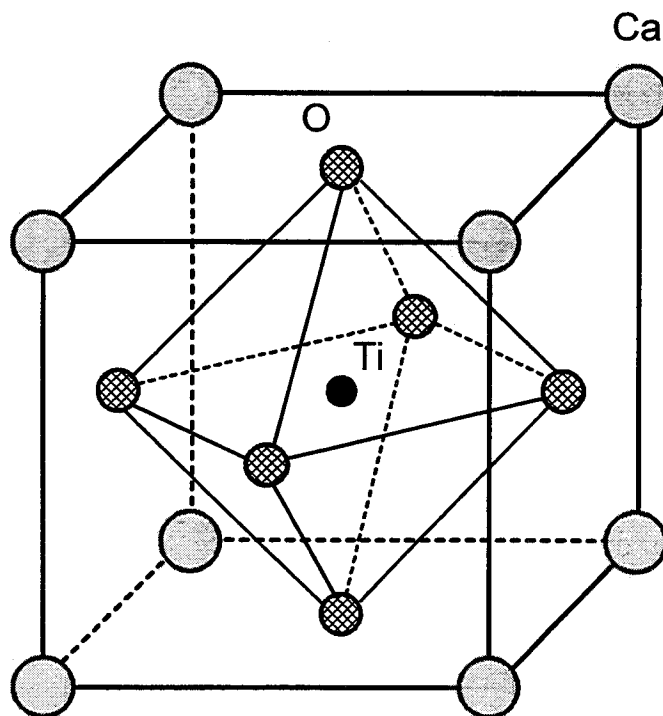


Abbildung 1-1. Die Perowskit Struktur.

1.3.3 Festelektrolyte

Die Mehrzahl der anorganischen, nichtmetallischen Feststoffe - ob ionisch oder kovalent - zeichnet sich durch eine niedrige Ionenleitfähigkeit aus. Obwohl die Atome thermisch angeregte Schwingungen ausführen, können sie nicht in nennenswertem Ausmaß die Gitterposition wechseln. Eine Ausnahme bilden die Festelektrolyte. Hierunter werden Festkörpermateriale mit einer verglichen zu einem eventuellen elektronischen Beitrag hohen ionischen Leitfähigkeit verstanden. Sie sind nicht notwendigerweise kristallin. Auch einige Gläser, Polymere und amorphe Stoffe sind ionenleitend.

Bei kristallinen Ionenleitern ist normalerweise eine Komponente der Struktur nicht an spezifische Gitterpositionen gebunden, weil auf dem Untergitter, das diese bewegliche Komponente enthält, nur ein Teil der Plätze besetzt ist. Vielfach wird die Ionenbewegung zutreffender als Leerstellendiffusion beschrieben, die mit einer Ionendiffusion einhergeht. Anschaulich spricht man dabei von einer Gitterflüssigkeit. Insofern liegen Struktur und Eigenschaften von Festelektrolyten zwischen denen kristalliner Feststoffe mit starrer Struktur und denen flüssiger Elektrolyte. Die Klassifizierung als Zwischenzustand wird durch Entropiedaten experimentell gestützt. Beispielsweise ist Silberiodid bei Raumtemperatur ein schlechter Leiter. Bei 146°C erfolgt ein Phasenübergang, bei dem die Leitfähigkeit sprunghaft zunimmt, weil die neue Modifikation bewegliche Silberionen aufweist. Die Umwandlung wird als ein Quasi-Schmelzvorgang der Ag^+ -Ionen interpretiert. In der Tat ist die experimentelle Schmelzentropie des AgI klein, da beim Schmelzpunkt praktisch nur das Teilgitter der Iodatome schmilzt, so daß die Summe aus Phasenumwandlungsentropie und Schmelzentropie in der für vergleichbare »normale« Kristalle gemessenen Größenordnung liegt. Die Grenze zwischen normalen ionenkristallinen Feststoffen und Feststoffeletrolyten ist unscharf, denn die Eigenschaften vieler Materialien ändern sich kontinuierlich mit der Temperatur. Festelektrolyte werden gelegentlich auch irreführend als »Superionenleiter« bezeichnet [13]. Die Ionen haben zwar eine Flüssigkeiten vergleichbare hohe Beweglichkeit, aber darüberhinaus keine diesen Superlativ rechtfertigenden Eigenschaften.

Vor beinahe einem Jahrhundert trug *Nernst* bereits »über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen« vor [14]. Er untersuchte Gemische von Silizium-, Magnesium- und Zirkonoxiden, die Sauerstoffionenleitung aufweisen. Neben diesen zweifach geladenen Anionen sind in ionenleitenden Feststoffen meistens einfach geladene Anionen (F^-) oder Kationen (Na^+ , Li^+ , Ag^+ , Cu^+) mobil. Da einfach geladene Ionen im allgemeinen schneller diffundieren als zweifach geladene, sind sie für Anwendungszwecke, bei denen der Ladungstransport im Vordergrund steht, besonders attraktiv. - Eine außerordentlich schnelle Diffusion ist von Protonen zu erwarten.

Die bisher entdeckten protonenleitenden Festelektrolyte gehören zu drei Stoffklassen: es gibt Oxide, Hydrate und Polymere. Die letzten beiden Kategorien sind zur Anwendung bei niedrigen Temperaturen bis maximal 300°C geeignet, bei höheren thermischen Belastungen zersetzen sie sich. Die Oxide sind bei Temperaturen bis 1000°C in den meisten Gasatmosphären ausreichend stabil, besitzen allerdings bei niedrigen Temperaturen sehr geringe Leitfähigkeiten. Abbildung 1-2 enthält Beispiele für Materialien jeder Kategorie.

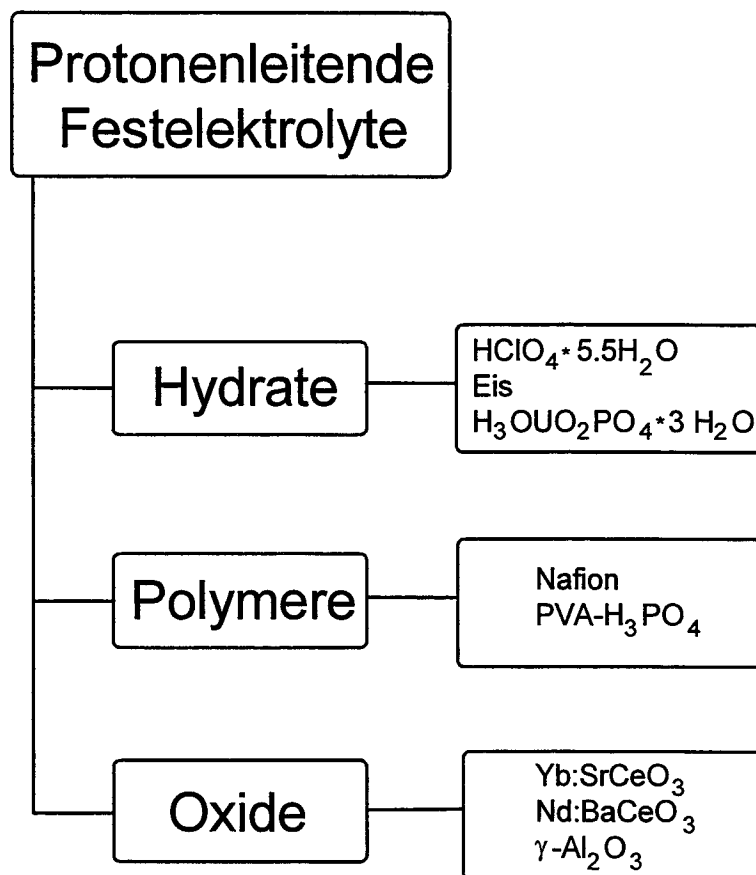


Abbildung 1-2. Chemische Klassifizierung der protonenleitenden Festelektrolyte.

YSZ ist derzeit der technologisch wichtigste Festelektrolyt. Er wird millionenfach als Sauerstoffsensor (λ -Sonde) in Kraftfahrzeugen mit Katalysator eingesetzt und dient, wie eingangs bereits erwähnt, als Elektrolytmembran in keramischen Brennstoffzellen. Trotz seiner immensen anwendungstechnischen und ökonomischen Bedeutung ist wenig über den Diffusionsprozeß des Sauerstoffs bekannt. Bereits die absolute Größe des Diffusionskoeffizienten wird kontrovers diskutiert.

Die in dieser Schrift behandelten protonenleitenden Keramiken, die auf Strontiumceraten und -zirkonaten basieren, unterscheiden sich von den üblichen sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten dadurch, daß die beweglichen, für die Ionenleitung verantwortlichen Protonen keine Strukturkomponente sind. Sie gelangen erst als Fremtteilchen in Form von atomaren Defekten durch Gleichgewichtsreaktionen mit der umgebenden Gasphase in das Material, ähnlich wie bei Metall-Wasserstoff-Systemen. Eine ausführliche Betrachtung erfolgt in Kapitel 1.3.5.

1.3.4 Hochtemperatur-Brennstoffzellen

Bereits über 150 Jahre liegt die Geburtsstunde der Brennstoffzelle zurück. Damals erforschte *Grove* [15] die Umkehrbarkeit der Wasserelektrolyse. Er tauchte zwei Platinelektroden in wäßrige Schwefelsäure, spülte eine Elektrode mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff und erzeugte mit dieser ersten »Brennstoffzelle bei Zimmertemperatur« elektrische Energie durch »kalte Verbrennung«. Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, die Gleichstrom produzieren, indem ein kontinuierlich zugeführter Brennstoff elektrochemisch mit einem Oxidationsmittel reagiert. Beispielsweise wird Wasserstoff als Brennstoff mit Sauerstoff zu Wasser oxidiert. Brennstoffoxidation und Sauerstoffreduktion erfolgen räumlich getrennt, so daß die über elektrische Verbindungsleitungen fließenden Elektronen Nutzarbeit verrichten können [4b].

Die erste Brennstoffzelle mit einem Festelektrolyten wurde 1937 von *Baur* und *Preis* bei 1000°C betrieben [16]. Sie nutzten bereits Keramiken auf der Basis von Zirkonoxid. Erst in den Sechziger Jahren nahm die Brennstoffzellenforschung einen erneuten Anlauf, um Energiesysteme für Raumfahrt und Militär zu entwickeln.

Die konventionell genutzten Verbrennungsprozesse zur Stromerzeugung sind in ihrem Wirkungsgrad begrenzt und verursachen hohe Emissionen an CO_2 , SO_x , NO_x und VOC (*Volatile Organic Compounds*). Um der zunehmenden Schadstoffbelastung der Umwelt infolge einer anthropogenen Verzerrung entgegenzutreten, müssen die Emissionen in weitem Ausmaß reduziert werden. Die Emissionsbilanz von Brennstoffzellen ist im Vergleich zu anderen Energiewandlungssystemen besonders vorteilhaft. Brennstoffzellen sind nicht nur sehr umweltverträglich in Bezug auf Schadstoff- und Geräuschemissionen, sie gestatten auch die Nutzung künftiger Energieträger. Mit ihnen wird eine direkte Umwandlung von chemischer Energie in Elektrizität ohne Umweg über thermische Energie erreicht. Diese bereits erwähnte »kalte Verbrennung« bedeutet eine elegante Umgehung des *Carnotschen* Faktors, der den Wirkungsgrad bei allen thermischen Kraftwerksprozessen begrenzt. Brennstoffzellenkraftwerke lassen deshalb höhere

Wirkungsgrade erwarten, die sich durch Kombination mit einem nachgeschalteten Gas- und Dampfturbinen-Heizkraftwerk (GuD), dem die heißen Abgase zugeführt werden, weiter steigern lassen [17]. Der theoretisch maximale Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist durch $\eta_{th} = \Delta G / \Delta H$ gegeben. Mit zunehmender Betriebstemperatur nimmt er ab. So beträgt η_{th} bei Raumtemperatur 94.5% und bei 1000 °C nur noch 70%.

Eine (Hochtemperatur-)Festoxidelektrolyt-Brennstoffzelle (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) unterscheidet sich von anderen Brennstoffzellentypen durch ihre hohe Betriebstemperatur und die Verwendung dünner Keramiken. Sie ist vor allem für stationäre Anwendungen zur Strom- und Wärmeerzeugung in Blockheizkraftwerken (>1 MW), Industriekraftwerken (>10 MW) und Großkraftwerken (>100 MW) geeignet. Während CO für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen ein starkes Katalysatorgift ist, zeichnen sich SOFCs durch eine hohe CO-Toleranz aus. Als Brenngase kommen daher außer Wasserstoff auch technische, CO-haltige Gase wie Erdgas (CH₄) oder Kohlegas in Frage.

Den Kernteil einer SOFC bilden die Brennstoffelektrode (Anode), der Elektrolyt und die Sauerstoffelektrode (Kathode). Diese Komponenten werden wegen der hohen Betriebstemperaturen und der dadurch verursachten besonderen Anforderungen an die Thermo- und Korrosionsstabilität überwiegend aus keramischen Werkstoffen gefertigt. Der ionenleitende Elektrolyt ist gasdicht und trennt Anoden- und Kathodenraum. Bei möglichst hoher ionischer Leitfähigkeit soll er idealerweise elektronisch isolierend, redox- und temperaturstabil, ungiftig, wohlfeil und leicht zu beliebiger Geometrie verarbeitbar sein. Die porösen, elektronenleitenden Elektroden wirken als Gasdiffusionselektroden. Für einen guten, thermostabilen Kontakt müssen Elektroden und Elektrolyt ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Bei der bevorzugten planaren Geometrie werden die Komponenten in Form dünner Schichten zusammengefügt [18].

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß nach dem derzeitigen Stand der Technik in SOFCs als Elektrolyt der Sauerstoffionenleiter YSZ eingesetzt wird. Das Kathodenmaterial ist üblicherweise ein Lanthanstrontiummanganoxid und das Anodenmaterial ein zweiphasiges Cermet aus Nickel und Zirkonoxid. Ein Vorteil der hohen Betriebstemperatur bei keramischen Systemen ist die relativ geringe Polarisierung der Elektroden. Dennoch sind die Polarisationsverluste eine Schwachstelle, die eine kommerzielle Nutzung und eine ökonomische Arbeitsweise der YSZ-Zelle erschweren [19].

Eine einzelne Brennstoffzelle liefert eine Gleichspannung von ≈ 1 V. Um eine technisch brauchbare Spannung zu erhalten, wird eine Vielzahl von Zellen zu einem *Stack* in Reihe geschaltet. Dabei werden die Gasräume für Luft und Brennstoff durch Interkonnektoren (bipolare Platten) separiert, die eine elektronisch leitende Verbindung zwischen den

Einzelzellen herstellen. Ein solcher Brennstoffzellenstapel bildet zusammen mit den verfahrenstechnischen Peripherieeinheiten, zu denen unter anderem Pumpen, Reformer, Wärmetauscher, Filter und Regler gehören, das Gesamtsystem.

Bei keramischen Brennstoffzellen mit sauerstoffionenleitendem Elektrolyten entsteht auf der Brenngasseite Wasserdampf. Zellen mit protonenleitendem Festelektrolyten hingegen erzeugen Wasserdampf an der Lufterlektrode. Für die verfahrenstechnische Auslegung von Kraftwerken bringt dies den Vorteil mit sich, daß das wasserstoffhaltige Brenngas nicht ›verwässert‹ wird. Abbildung 1-3 zeigt schematisch die beiden Typen von Hochtemperaturbrennstoffzellen in der planaren Geometrie. Wasserstoff wird bei beiden Zellen auf der Anodenseite zugeführt, Sauerstoff auf der Kathodenseite. Bei der konventionellen YSZ-Zelle (a) werden an der Kathode durch Reduktion von Sauerstoff aus der Gasphase Sauerstoffionen in den Elektrolyten eingetragen und zur Anode transportiert, wo sie in einem Redoxvorgang mit Wasserstoff zu Wasser reagieren. Triebkraft ist eine Differenz im chemischen Potential, die durch den Gradienten der Sauerstoffaktivität zwischen Kathode und Anode verursacht wird. Im Unterschied dazu werden bei der Protonenleiter-Brennstoffzelle (b) an der Anode Protonen in den Elektrolyten eingebracht, die nach Diffusion zur Kathode mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt werden.

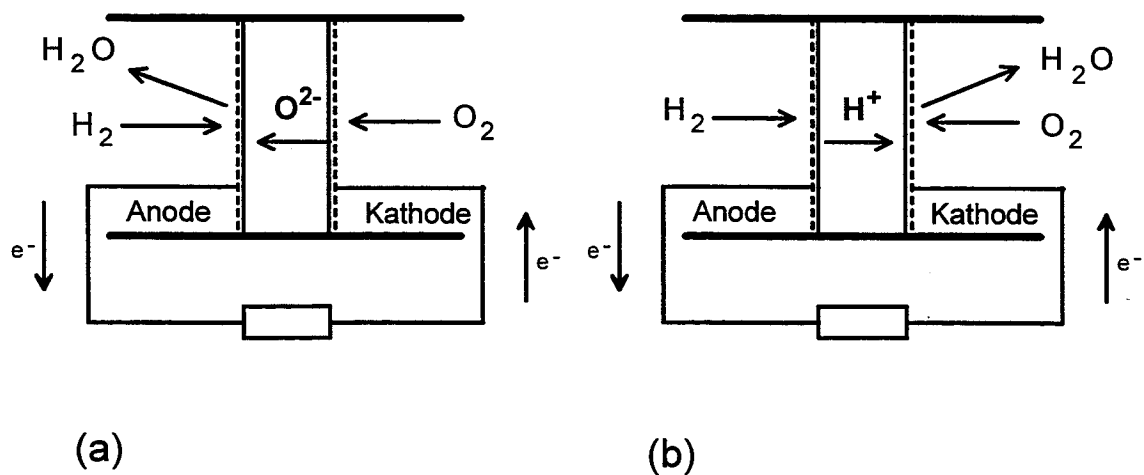


Abbildung 1-3. Anwendung eines sauerstoffionenleitenden (a) und eines protonenleitenden (b) Festelektrolyten in Solid Oxide Fuel Cells.

1.3.5 Defektchemie von protonenleitenden Oxiden

Die Defektchemie ist eine junge Forschungsrichtung, die eine Beschreibung von Zusammensetzung, Transport und Reaktionen im festen Zustand analog zur Chemie flüssiger Medien ermöglicht. Ihre Anfänge gehen allerdings bereits auf Arbeiten von *Wagner* [20], *Schottky* [21] und *Frenkel* [22] seit Mitte der 20er-Jahre zurück. Sie basiert auf den thermodynamisch begründeten Abweichungen realer Festkörper von der Idealstruktur, den Punktdefekten. Im weiteren Sinne gehört auch die Betrachtung höherdimensionaler Fehler wie Korngrenzen, Poren und Versetzungen zur Defektchemie. Punktdefekte sind grundsätzlich zusätzliche, fehlende oder fremde Teilchen. Ihre entropisch begründete, endliche Gleichgewichtskonzentration spielt eine entscheidende Doppelrolle. Sie bestimmt die Abweichungen von der Stöchiometrie im Gleichgewicht (Thermodynamik) und näherungsweise zusammen mit der Beweglichkeit die Geschwindigkeit physikochemischer Prozesse (Kinetik). Es ist eine Hauptaufgabe der Festkörperchemie, die Konzentration der Punktdefekte einer Phase in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung zu erforschen. Die Darstellung der Defektgleichgewichte erfolgt üblicherweise mit *Brouwer*-Diagrammen [23]. Bereits heute ist die Defektchemie eine - von den klassischen Disziplinen der Chemie noch fast unbemerkte - Schlüsseldisziplin der Materialwissenschaft [24].

Protonenleitende Oxide sind aus Ionen aufgebaute Festkörper. Bei der Beschreibung von Defekten ist es daher notwendig, zwischen realen und relativen Ladungen zu unterscheiden. Zur Bilanzierung der Ladungen und Gitterpositionen wird die Relativnotation nach *Kröger* und *Vink* [25] benutzt, das heißt die Angabe der Änderungen beim Übergang vom idealen zum realen Festkörper hinsichtlich der Art des Defektes, seiner Position und relativen Ladung. Eine positive relative Ladung wird mit dem oberen Index ($\cdot$) symbolisiert, eine negative relative Ladung mit ($'$) und ein neutraler Defekt mit ($\times$). Die Positionsangabe erfolgt als unterer Index. Eine Sauerstoffanionen-Leerstelle beispielsweise ist verglichen mit der perfekten Struktur $O_o^\times$ zweifach positiv geladen, ein Proton auf einem Zwischengitterplatz (i) einfach positiv. Die *Kröger-Vink*-Bezeichnungen lauten $V_o^{\cdot\cdot}$ und H_i^+ .

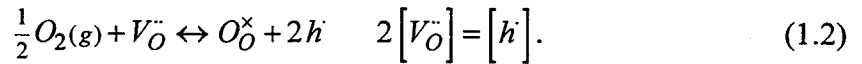
Die Einstellung der ionischen und elektronischen Defektkonzentrationen hängt von der Dotierung, der Temperatur und der Zusammensetzung der Nachbar(gas)phase ab, mit der das Oxid im Gleichgewicht steht. Durch eine Dotierung wird die Konzentration der extrinsischen Defekte, durch die Temperatur die der intrinsischen Defekte beeinflusst. Die Dotierung hinterläßt als Defekte Fremdatome und Leerstellen auf dem Sauerstoffuntergitter. Im folgenden wird von einer Fehlordnung der Metall-Kationen abgesehen.

Das Gleichgewicht der Band-Band Übergänge für die intrinsische Anregung von Valenzelektronen zu Leitungselektronen und Elektronenlöchern ergibt die Defektgleichung:

$$\begin{aligned} \text{Null} &\leftrightarrow e' + h \\ K_4 &= [e'] \cdot [h] \end{aligned} \quad (1.1)$$

wobei e' für die Elektronen des Leitungsbandes steht und h' für die Elektronenlöcher (Defektelektronen). Das Überführen eines Elektrons vom Valenzband in einen freien Platz im Leitungsband läßt sich nach dem Fehlordnungskonzept als Bildung eines überschüssigen und eines fehlenden Ladungsteilchens beschreiben. Eine aliovalente Dotierung führt infolge der strikten Platzvorgabe im Festkörper und der damit verbundenen selektiven Löslichkeit zu einer Substitution. Sieht man die Festkörperchemie analog zur Ionenchemie in Wasser, ist die Dotierung durch einen Säure-Base-Effekt (Änderung ionischer Defektkonzentrationen) und einen simultanen Redoxeffekt (Änderung elektronischer Defektkonzentrationen) zu beschreiben.

Beim Sauerstoffeinbau und -ausbau handelt es sich um eine Oberflächenreaktion in Verbindung mit einer Diffusion, die eine Veränderung der Zusammensetzung mit sich bringt und durch Sauerstoffleerstellen ionisch kompensiert wird. Im Fall hoher Partialdrücke wird Sauerstoff aus der koexistierenden Gasphase in Leerstellen eingebaut, womit die Bildung von Defektelektronen und eine p-Typ elektronische Leitfähigkeit σ_p verbunden sind:



Bei hinreichend kleinen Defektkonzentrationen erlaubt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Formulierung der Gleichgewichtsbedingung:

$$K_{1,h} = \frac{[h']^2}{[V_O^{\bullet\bullet}] \cdot p(O_2)^{\frac{1}{2}}}. \quad (1.3)$$

Anstelle der Aktivitäten werden näherungsweise die Konzentrationen beziehungsweise Partialdrücke eingesetzt und die Konzentration der regulären Sauerstoffionen als konstant vorausgesetzt. Für die Defektsituation bei niedrigen O_2 -Partialdrücken lautet das entsprechende intrinsische Gleichgewicht, wie sich aus der Kombination der Gleichungen (1.1) und (1.2) ergibt:

$$\begin{aligned} O_O^{\times} &\leftrightarrow \frac{1}{2} O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \quad 2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e'] \\ K_{1,n} &= [V_O^{\bullet\bullet}] \cdot [e']^2 \cdot p(O_2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (1.4)$$

Es ist mit einer n-Typ elektronischen Leitfähigkeit σ_n verbunden. Wie die rechte Gleichung andeutet, ist die O-Diffusion ladungsneutral durch gekoppelte Wanderung von Sauerstoffleerstellen und Elektronen. Die Wanderung einer Leerstelle kann effektiv als Sauerstoffionenwanderung betrachtet werden.

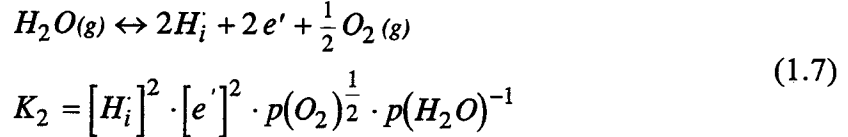
Die Konzentration der O-Leerstellen ist durch die Temperatur und den O_2 -Partialdruck der benachbarten Gasphase gegeben. Damit folgt aus den Gleichungen (1.2) und (1.4) für die Konzentration der (Defekt-)Elektronen:

$$[h] \propto p(O_2)^{\frac{1}{4}} \propto \sigma_p \quad [e'] \propto p(O_2)^{-\frac{1}{4}} \propto \sigma_n. \quad (1.5)$$

Eine einzelne Sauerstoffleerstelle ist ein isotroper Defekt ohne Dipolcharakter. Entgegengesetzt geladene Defekte können durch *Coulomb*-Wechselwirkung Defektkomplexe bilden, die in vielen Fällen vereinfacht als anisotrope Defekte mit elektrischem Dipolmoment anzusehen sind. Auch ist bei tieferer Temperatur die Bildung von Assoziaten der ionischen und elektronischen Defekte denkbar:



Sind in der Gasphase Protonen anwesend, können sie nach

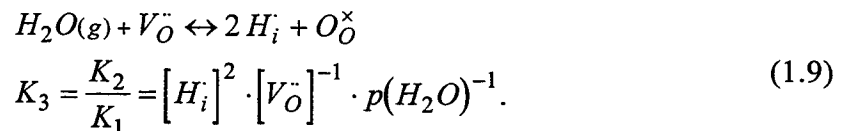


in die Bildung von Sauerstoffleerstellen involviert sein. Ein Überschußelektron auf der rechten Seite der Gleichung ist formal einem Defektelektron auf der linken Seite äquivalent. Man erhält alternativ zu Ausdruck (1.7):

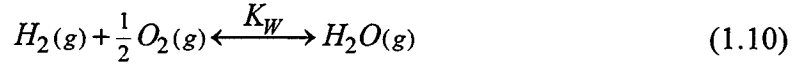


In dieser Form wird die Gleichung zur Beschreibung der Defekte bei hohen Sauerstoff-Partialdrücken verwendet.

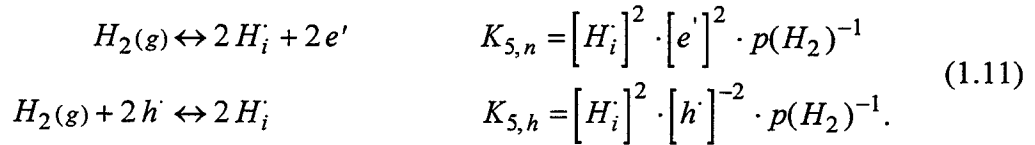
Die Kombination der beiden Gleichungen ergibt die erstmals von *Stotz* und *Wagner* [26] im Jahr 1966 für die Löslichkeit von Wasserdampf in Cu_2O , CoO und NiO aufgestellte Umsetzungsgleichung, die *Iwahara* [27] zur Erklärung der Protonenbeladung in dotierten Ceraten rezipierte:



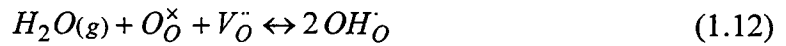
Unter Zuhilfenahme des Gleichgewichts der Wasserbildung



mit der Gleichgewichtskonstanten K_W ergibt sich durch Kombination von Gleichung (1.10) mit den Gleichungen für den Sauerstoffaustausch (1.4) und den Wasseraustausch mit der Gasphase (1.9) als Gleichgewichtsbedingungen für die Reaktion des Oxids mit Wasserstoff:



In den protonenleitenden Oxiden bewirkt die Dotierung mit einem niedervalenten Kation Ln'_M -Defekte und eine Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration. Die Leerstellen sind extrinsische Defekte. Nach den bisherigen Vorstellungen werden auf die Leerstellenplätze in feuchter Atmosphäre OH^- -Gruppen eingebaut, während das zweite aus dem Wasser stammende Proton sich an ein reguläres Gittersauerstoffion unter Bildung einer weiteren Hydroxylgruppe anlagert. Dies führt zu einer Protonenleitung. Summarisch kann der Einbau alternativ zu Gleichung (1.9) mit der folgenden Protonendefekt-Bildungsgleichung beschrieben werden:



wobei OH_O phänomenologisch ebenso als regulärer Gittersauerstoff und interstitielles Proton ($O_O^\times + H_i$) anzusehen ist. Das Proton hat effektiv einen negativen Radius [28], deshalb ist ein OH^- -Ion kleiner als ein O^{2-} -Ion.

Die durch Akzeptordotierung eingeführten Defekte müssen zur Erfüllung der Elektroneutralitätsbedingung durch die Bildung anderer Defekte kompensiert werden. Bei Oxiden erfolgt der Ladungsausgleich einer konstanten, eingefrorenen Dotierkonzentration durch Sauerstoffleerstellen, Elektronenlöcher, Elektronen und Protonen:

$$[Ln'_M] = \text{konstant} = 2[V_O^\bullet] + [h'] - [e'] + [H_i]. \quad (1.13)$$

Zur Veranschaulichung der Gleichgewichtsreaktionen, die bei der Defektchemie dotierter Oxide vom Perowskit-Typ zu berücksichtigen sind, werden die vorstehenden Gleichungen in Abbildung 1-4 zusammengefaßt.

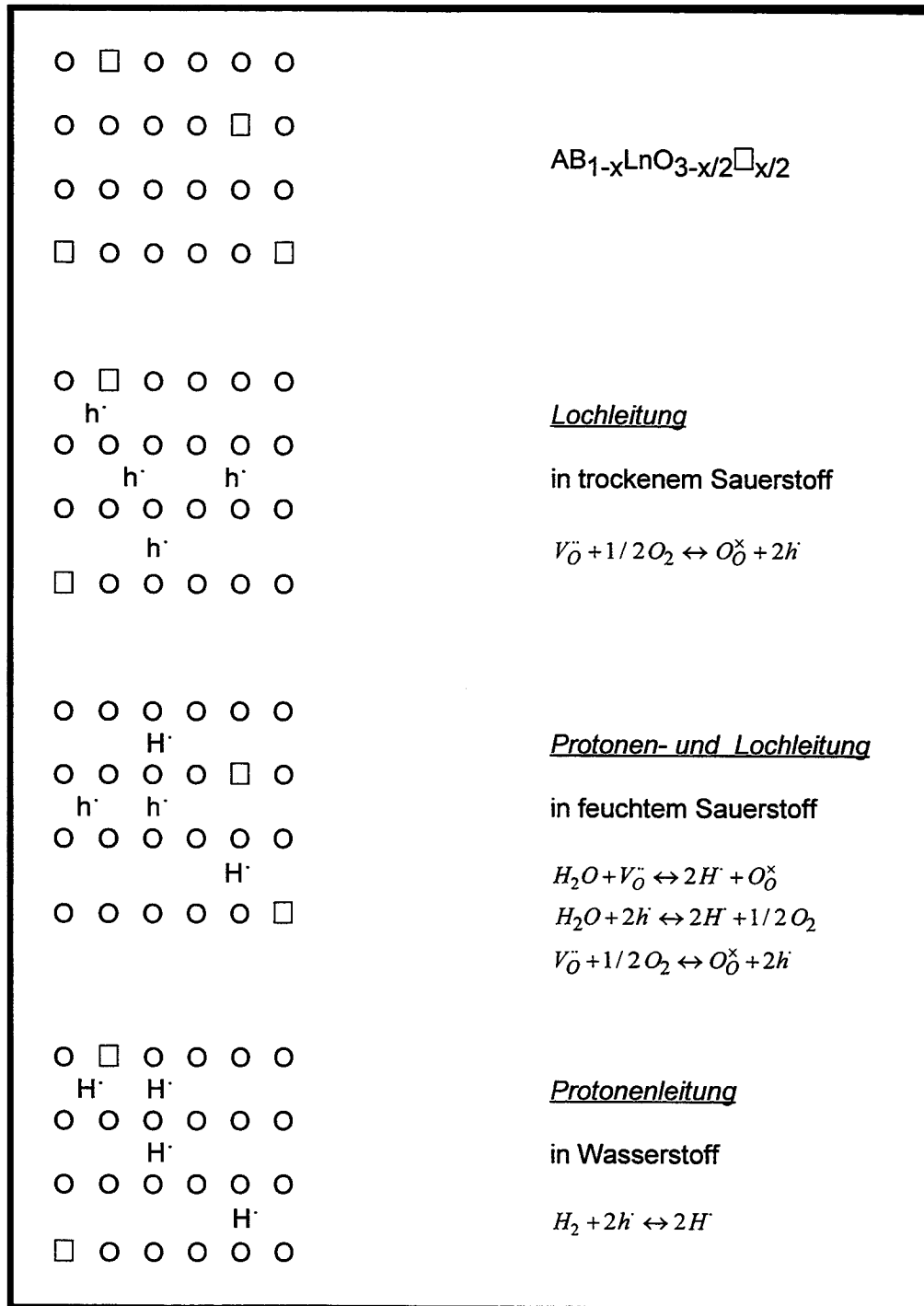


Abbildung 1-4. Mögliche Gleichgewichtsreaktionen und schematische Defektchemie bei Oxiden vom Perowskit-Typ, die niedervalent homogen dotiert sind. Die Hinreaktionen, bei denen Sauerstoff-Leerstellen aufgefüllt werden, sind exotherm. Mit zunehmender Temperatur werden also die Rückreaktionen bevorzugt, wodurch die Konzentration der Protonen sinkt.

Wenn Sauerstoffleerstellen die beherrschenden positiven Defekte sind, erhält man für die Konzentrationen der Protonen und Defektelektronen:

$$\begin{aligned}
 2 [V_O^{\bullet}] &= [Ln'_M] = \text{konstant} \\
 [H_i] &= 2^{-\frac{1}{2}} \cdot K_3^{\frac{1}{2}} \cdot [Ln'_M]^{\frac{1}{2}} \cdot p(H_2O)^{\frac{1}{2}} \\
 [h] &= 2^{-\frac{1}{2}} \cdot K_4 \cdot K_1^{-\frac{1}{2}} \cdot [Ln'_M]^{\frac{1}{2}} \cdot p(O_2)^{\frac{1}{4}} .
 \end{aligned} \tag{1.14}$$

Unter diesen Bedingungen steigt die Protonenkonzentration proportional zur Wurzel des Wasserdampfpartialdrucks an. Wenn schließlich bei genügend hohem $p(H_2O)$ Protonen als positive Defekte dominieren, vereinfacht sich Gleichung (1.13) zu

$$[H_i] = [Ln'_M] = \text{konstant} \tag{1.15}$$

und die Konzentration der in Minorität vorliegenden Defekte berechnet sich zu

$$\begin{aligned}
 [V_O^{\bullet}] &= K_3^{-1} \cdot [Ln'_M]^2 \cdot p(H_2O)^{-1} \\
 [h] &= K_4 \cdot K_2^{-1} \cdot [Ln'_M] \cdot p(O_2)^{\frac{1}{4}} \cdot p(H_2O)^{-\frac{1}{2}} .
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

Die beiden beschriebenen Grenzfälle werden durch die $p(H_2O)$ -Abhängigkeit der Lochleitung experimentell unterscheidbar [29].

Die Abbildung 1-5 zeigt *Brouwer*-Diagramme, die qualitativ die Abhängigkeit der Defektkonzentrationen als Funktion des Wasserdampfpartialdrucks, der Temperatur und der Dotierkonzentration verdeutlichen. Angenommen wurde eine negative Enthalpie von K_3 . Es gibt in den Diagrammen Bereiche, in denen Sauerstoffleerstellen die dominanten Defekte sind und Bereiche, in denen Protonen dominieren. Letztere liegen bei hohen Wasserdampfpartialdrücken, niedrigen Temperaturen und kleinen Dotierkonzentrationen.

Bisher sind erst wenige Oxide bekannt, die auf diese Weise mehrere Molprozent Wasser einlagern. Da dies oftmals bereits bei ihrer Präparation an Luft mit natürlichem Feuchtigkeitsgehalt unbeabsichtigt und unerkannt geschieht - denn Protonenleitung offenbart sich erst bei einer Variation des Wasserdampf-Partialdrucks der Gasphase - ist die Rolle der interstitiellen Protonen bis vor wenigen Jahren stark vernachlässigt worden. Es wurde bereits einleitend verdeutlicht, daß viele Materialeigenschaften von den Defekten und somit von $p(H_2O)$ abhängen. Da der Nachweis von Protonen in Oxiden keine triviale Aufgabe darstellt, ist zu befürchten, daß in weitaus mehr Materialien bisher unentdeckt gebliebene Protonendefekte eine Rolle spielen, so daß mit einer Revidierung von Literaturergebnissen zu rechnen ist. Es ist denkbar, daß kleine Protonenkonzentrationen in Oxidkeramiken ubiquitär sind.

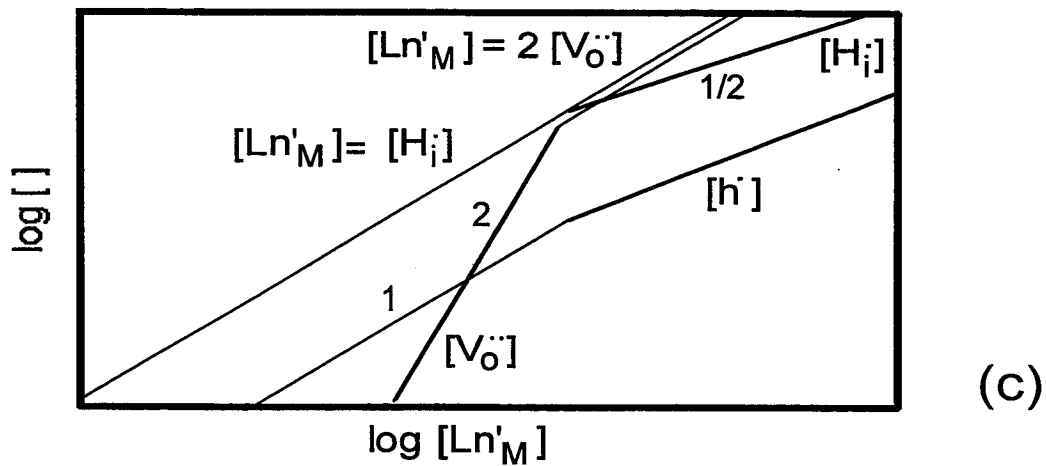
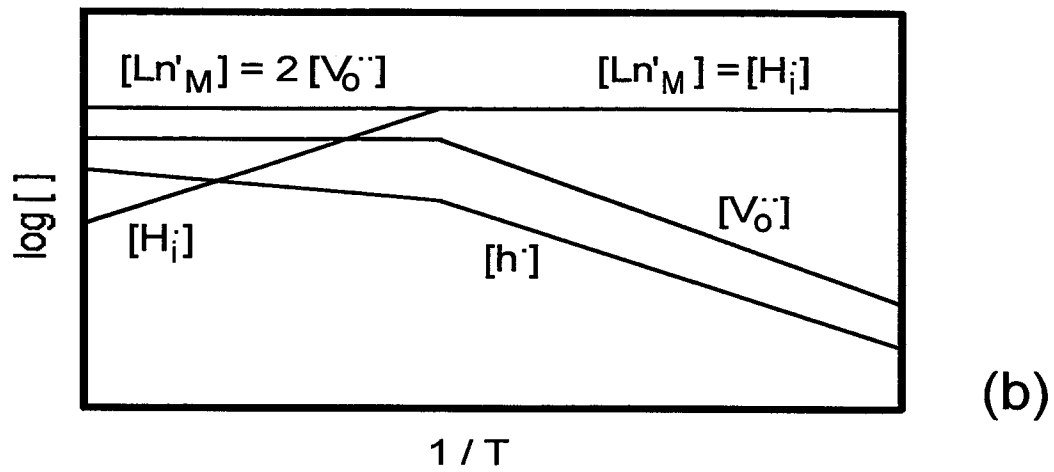
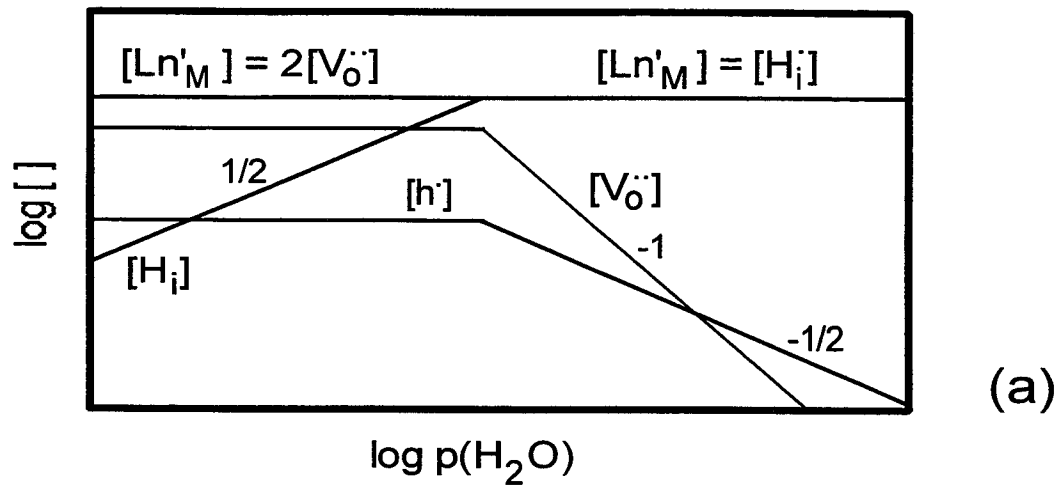


Abbildung 1-5. Qualitative Brouwer-Diagramme der Defektkonzentrationen in Oxiden als Funktion der Kontrollparameter Wasserdampfpartialdruck (a), Temperatur (b) und Dotierkonzentration (c).

1.4 Systemwahl

Entsprechend dem Forschungsziel und den einzusetzenden Untersuchungsmethoden galt es, zu Beginn der experimentellen Arbeiten geeignete Keramiken auszuwählen, die schon in der Literatur als Hochtemperatur-Protonenleiter charakterisiert worden waren. Protonendefekte in Oxiden wurden bereits vor *Iwaharas* Arbeiten beschrieben für ZnO [30], SiO_2 [31], ZrO_2 [32], TiO_2 [33], ThO_2 [34], MoO_3 [35], BaTiO_3 [36] und LiNbO_3 [37]. Später fand man sie in Al_2O_3 [38], KTaO_3 [39], SrTiO_3 [40] und in einer Reihe von Oxiden Seltener Erden [41].

Recherchen ergaben, daß mit Ausnahme der beiden I-V-Perowskite Kaliumtantalat [42] und Lithiumniobat [43] und der beiden II-IV-Perowskite Strontium- und Bariumtitanat [44] alle Materialien mit mobilen Protonendefekten zu den Ceraten und Zirkonaten gehörten. Das Tantalat, das Niobat und die Titanate erwiesen sich nach den Literaturdaten als ungeeignet. Ihre Leitfähigkeiten sind verglichen mit den beiden übrigen Stoffklassen gering. Tantalat und Titanate lassen sich aufgrund der geringen Löslichkeit von Fremdionen nur im Promillebereich dotieren. Dadurch können nur sehr kleine Protonenkonzentrationen aufgenommen werden, die für Neutronenstreuexperimente nicht ausreichen. Das Niobat zeigt eine ausgeprägte Selbstdiffusion des Lithiums [45].

Innerhalb der Cerate und Zirkonate besitzt das mit 10% Nd-dotierte BaCeO_3 die höchste spezifische Leitfähigkeit. Bei 1000°C werden in feuchtem Wasserstoff $0.05\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ erreicht [46]. Es wurden allerdings dabei hohe Sauerstoffionen-Leitfähigkeitsbeiträge gemessen [47], so daß die Gesamt-Leitfähigkeit aus komplexen Mischleitereigenschaften resultiert [48]. Bei den bisher untersuchten Strontiumceraten ist keine störende Fehlstellenleitung publiziert. Die am besten charakterisierte Verbindung ist die mit 5% Yb dotierte Keramik. Ihre spezifische Leitfähigkeit wird mit $0.02\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ in feuchtem Wasserstoff angegeben (1000°C) [49]. Bei Beladungsversuchen wurden bei 800°C Protonenkonzentrationen bis 2.15% erhalten [50].

Somit erschienen die Strontiumcerate und hier insbesondere das 5% Yb: SrCeO_3 für die beabsichtigten Untersuchungen besonders geeignet. Es ist der rote Faden, der die anschließenden Kapitel verbindet, denn alle Meßmethoden wurden an Proben diesen Materials angewandt. Zur Untersuchung des Einflusses der Seltenen-Erden-Defekte wurden weitere Materialien mit variierter Yb-Konzentration (0-20%) und anderen Dotierionen einbezogen. Ein Eigenschaftsvergleich mit den Strontiumzirkonaten zeigte, daß jene zwar geringere Leitfähigkeiten besitzen, ansonsten aber entscheidende Vorteile bieten. Sie sind mechanisch stabiler, haben eine größere Temperaturwechselbeständigkeit und sind weniger empfindlich gegen CO_2 [51], bei dessen Anwesenheit sich Cerate bereits bei Temperaturen unterhalb von 1190°C zersetzen [52]. Aus der Bilanzierung in Abbildung 1-6 ergab sich die interessante Frage, ob die positiven Merkmale der

Zirkonate und Cerate sich in einem Material vereinen lassen. Diese Überlegung motivierte die Untersuchung von bislang unbekannten Strontium-Cerat-Zirkonat-Mischungen.

Abschließend verschafft Abbildung 1-7 eine Übersicht sämtlicher Keramiken, die präpariert und untersucht wurden.

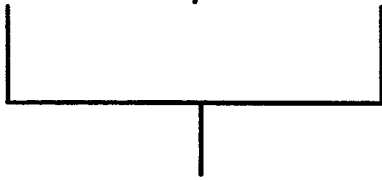
<u>Eigenschaftsvergleich</u>		
	Strontiumcerate	Strontiumzirkonate
(Protonen)-Leitfähigkeit	+	-
mechanische Stabilität	-	+
CO ₂ -Empfindlichkeit	-	+
Thermo(schock)stabilität	-	+
		
Gemischte Cerat-Zirkonat Keramik		
?		

Abbildung 1-6. Qualitative Vorteils-Nachteils-Bilanz der Eigenschaften von Strontiumceraten und Strontiumzirkonaten.

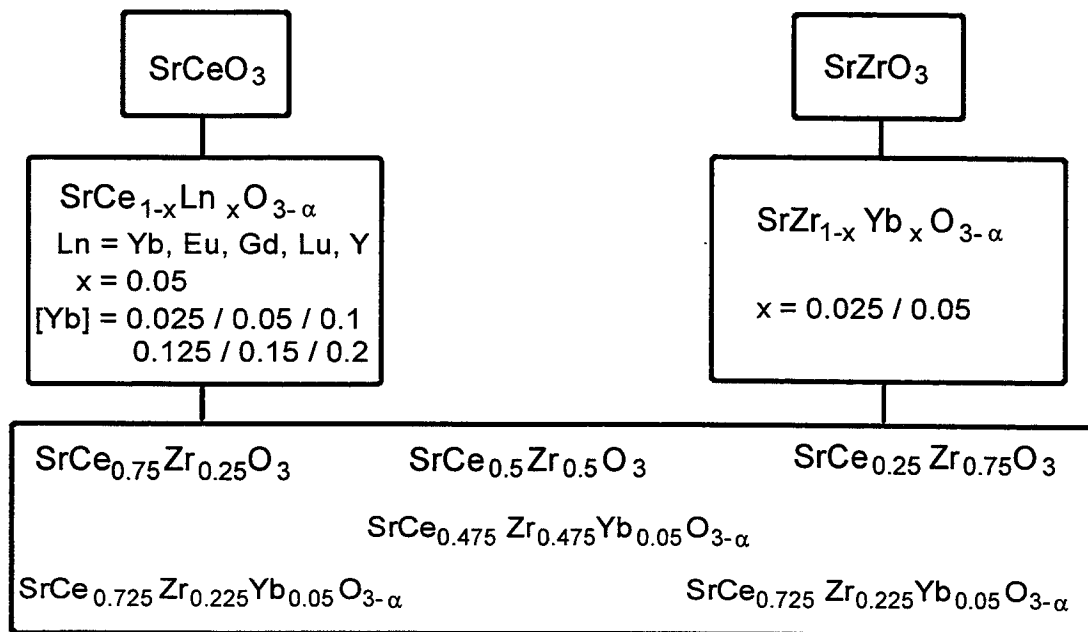


Abbildung 1-7. Probenübersicht.

Kapitel 2

Präparation und Analytik

2.1 Geräte

Zur eigenen Präparation der keramischen Proben wurde ein Keramiklabor eingerichtet. Dieser Abschnitt enthält eine Kurzbeschreibung der wesentlichen Geräte.

Rollermahlbank

Es wurde eine Rollermahlbank für die Mischung und Grobmahlung der Pulver gefertigt, Typ *IFF Lumini 01* [53]. Gemischt wurde in PVC-Weithalsflaschen, üblicherweise für eine Dauer von 24 h.

Planetenkugelmühle

Zur Feinstvermahlung der Pulver stand eine Planeten-Schnellmühle *Retsch Typ PM 4* bereit. Gemahlen wurde 8 h mit Ethanol als Mahlhilfe (›Naßmahlung‹) bei einer Drehzahl von 250min^{-1} . Die Aufgabekörnung der Pulver lag unter $100\mu\text{m}$. Mahlgefäße und Mahlkugeln ($\varnothing 10\text{ mm}$) waren aus Zirkonoxid gefertigt.

Siebmaschine

Die gemahlenen Pulver wurden mit Hilfe einer Siebmaschine *Retsch VS 1000* naß gesiebt. Die benutzte Siebkaskade enthielt der Reihe nach Siebe mit einer Maschenweite von $500\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$ und $32\mu\text{m}$. Der Siebrückstand wurde mit Ethanol gewaschen, bis das Eluat farblos war.

Presse

Die Formgebung der Pulver zu Tabletten (›Pellets‹) erfolgte in zylindrischen Preßwerkzeugen aus gehärtetem Stahl. Die Preßwerkzeuge bestanden aus einer hohlzylinderförmigen Matrize und zwei darin beweglichen Preßstempeln mit polierter Oberfläche. Die Preßstempel hatten Durchmesser von 6-40 mm. In das Preßwerkzeug eingefülltes Pulver wurde mit einer hydraulischen Trocken-Handpresse (*Weber, Typ PW 10*) uniaxial verdichtet. Nach einminütiger Haltezeit wurde der Druck langsam abgebaut. Der optimale Preßdruck wurde empirisch ermittelt. Er hing sowohl von der Korngrößenverteilung als auch von der Zusammensetzung des Materials ab und lag zwischen $1\text{-}5\cdot 10^4 \text{Ncm}^{-2}$. Unterhalb dieses Druckbereichs war die Festigkeit der Grünlinge zu gering, oberhalb neigten sie bei der anschließenden Glühung zur Rißbildung und Verformung.

Sinterofen

Zum Calcinieren und Sintern der Keramiken an Umgebungsluft wurde ein *Ceram-Aix* Kammerofen *Typ 175/12* mit *Kanthal*-Heizelementen und einem Nutzvolumen von 12 Litern benutzt. Die Proben wurden mittig in der Kammer plaziert. Die Maximaltemperatur der Kammer betrug kurzzeitig 1750 °C und im Dauerbetrieb 1700 °C. Die Temperatursteuerung wurde von einem *Eurotherm-Regler Typ 822* mit einer Genauigkeit von $\pm 2^\circ\text{C}$ gewährleistet.

Substrate

Das Calcinieren erfolgte in Al_2O_3 -Tiegeln (*Friedrichsfeld Typ Degussit Al 23*). Vorversuche zur Auswahl der Sinterbedingungen zeigten, daß sich bei Verwendung der üblichen Al_2O_3 -Unterlagen oberhalb von 1500 °C eine Reaktionsschicht an der Kontaktfläche Sinterprobe/Substrat bildet. Besonders augenfällig war diese Hochtemperaturreaktion beim Versuch des Sinterns von Ceraten, die auf den Al_2O_3 -Substraten teilweise zerschmolzen. Impedanzmessungen zeigten, daß die spezifische Leitfähigkeit der gesinterten Proben durch diese Reaktionsschicht um über zwei Größenordnungen geringer war. Ebenfalls ungeeignet waren Platten aus stabilisiertem ZrO_2 oder Platin/Rhodium-Bleche (80/20), die zu einer Schwärzung der Keramik führten. Also verursachten sämtliche gängigen Substratmaterialien eine Verunreinigung der Sinterproben. Bei der Verwendung von Platinblechen (*Heraeus*) konnte optisch keine Kontamination nachgewiesen werden. Am geeignetsten erwies es sich, Ceratproben auf selbst hergestellten Unterlagen aus Strontiumcerat zu sintern, die ihrerseits auf Platinblechen gesintert worden waren. Zirkonate wurden auf Platinblechen (*Heraeus*)

gesintert. Alle Sinterprozesse wurden in abgedeckten Glühkästen (*Friedrichsfeld Typ Degussit Al 23*) durchgeführt. Vor jedem Gebrauch wurden die Substrate zunächst mit Salzsäure, dann mit Salpetersäure und schließlich mit destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Die Al_2O_3 -Tiegel wurden nur für Pulver gleicher Elementzusammensetzung verwendet.

2.2 Pulverherstellung

Die Schmelzpunkte der Cerate und Zirkonate liegen - soweit bekannt - oberhalb von 2000°C . Zur Darstellung der keramischen Pulver wurden zwei verschiedene Verfahren benutzt, die zu den Festkörperreaktionsverfahren gehören. Sie werden hier als Karbonat/Oxid-Verfahren und naßchemisches Nitratverfahren bezeichnet.

Cerate sind sehr empfindlich gegenüber atmosphärischem CO_2 . Selbst bei niedriger Temperatur zersetzen sie sich langsam in einer Rückreaktion zu den Edukten SrCO_3 und CeO_2 . Dementsprechend wurden sie unter Ausschluß von CO_2 aufbewahrt.

2.2.1 Verwendete Chemikalien

Für die Pulverpräparation wurden die nachfolgend aufgeführten Karbonate, Nitrate, Oxidchloride und Oxide mit einer angegebenen Reinheit von mindestens 99.9% verwendet:

SrCO_3 (*Merck ›Selectipur‹*)

CeO_2 (*Aldrich*)

Yb_2O_3 (*Janssen Chimica*)

Y_2O_3 (*Janssen Chimica*)

Eu_2O_3 (*Strem Chemicals*)

Gd_2O_3 (*Strem Chemicals*)

Lu_2O_3 (*Strem Chemicals*)

ZrO_2 (*Heraeus*)

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (*Merck*)

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (*Merck*)

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (*Merck*)

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*)

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (*Merck*).

2.2.2 Das Karbonat/Oxid-Verfahren

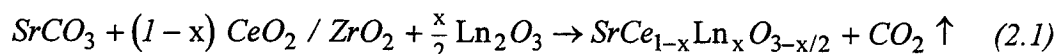
Das Karbonat/Oxid-Verfahren ist die klassische Methode zur Herstellung von Perowskiten in polykristalliner Form [54]. Das Verfahren erfordert einen relativ geringen apparativen Aufwand, führt aber in der Regel zu einer Keramik niedriger Homogenität. Auch die Cerate und Zirkonate wurden bisher in der Literatur auf diese Weise präpariert [5,55]. Die dort angeführten Arbeitsvorschriften erwiesen sich jedoch als unvollständig, sie ergaben keine phasenreinen Produkte und es wurden mit ihnen Sinterproben unzureichender Dichte ($\sim 75\%$ d. Th.) erzielt.

Deshalb wurden Anstrengungen unternommen, die Synthese zu optimieren. Der Nachteil niedriger Homogenität ließ sich durch mehrmalige Sinter-Mahl-Behandlungen abschwächen, die allerdings sehr zeitaufwendig waren. In einer systematischen Versuchsreihe wurden Calcinierungs-, Mahl- und Sinterbedingungen untersucht. Eine Festphasensinterung beruht auf der Konkurrenz von Oberflächendiffusion und Volumendiffusion. *De Pretis et al.* [56] folgend ist bei Perowskiten die Volumendiffusion geschwindigkeitsbestimmend. Nach einer Heuristik, die die Korngröße der Pulver unberücksichtigt läßt, liegt die optimale Sintertemperatur in diesem Fall bei $2/3$ des Schmelzpunktes. Es ergeben sich hieraus eine Sintertemperatur von etwa 1400°C für Cerate und 1700°C für Zirkonate. Basierend auf dieser Abschätzung wurde ein Reihenversuch zur Sinterung bei Temperaturen zwischen 1300°C und der maximalen Ofentemperatur 1700°C durchgeführt. Unterhalb von 1400°C sinterten die Pulver nicht, oberhalb von 1600°C verformten sich die Ceratproben und wiesen eine schwarze Farbe auf, was eventuell auf eine irreversible Zersetzung durch Abdampfen von Ceroxid zurückzuführen ist. Der sich aus der Versuchsreihe ergebende Verfahrensablauf für Cerate und Zirkonate ist identisch, lediglich die Glühtemperaturen für das Calcinieren und den abschließenden keramischen Brand unterscheiden sich.

Um die elektrischen Eigenschaften bei unterschiedlicher Morphologie zu untersuchen, wurde zu Beginn der Arbeit versucht, Cerat-Proben gleicher chemischer Zusammensetzung mit unterschiedlicher Korngröße zu synthetisieren. Dies kann zum einen durch Variation der Sintertemperatur oder -zeit und zum anderen durch die Verwendung von Pulvern unterschiedlicher Korngröße geschehen. Durch die Änderung dieser Herstellungsparameter gelang es nicht, Sinterkörper mit signifikant unterschiedlicher Kornstruktur zu präparieren. Obige Versuchsreihe zeigt, daß eine Variation der Sintertemperatur nur in einem engen Temperaturbereich möglich ist. Bei 1400°C gesintertes Material war zwar aufgrund einer höheren Porosität mechanisch instabiler als bei 1600°C behandeltes, wies aber eine ähnliche Korngröße auf. Die Verwendung grobkörnigen Pulvers ergab sehr inhomogene, brüchige Proben. Längere Sinterzeiten, bis zu 150 h, führten zu keinem weiteren Korngrößenwachstum.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Da einige Edukte, insbesondere die Seltenen-Erden-Oxide, hygroskopisch sind, werden sie bei 1200°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt.

Die feinstvermahlenen und trockenen Edukte Strontiumkarbonat, Ceroxid, beziehungsweise Zirkonoxid und bei dotierten Proben das Oxid des Dotierungsmetalls (Ln) werden entsprechend den stöchiometrischen Verhältnissen eingewogen:



Eine gut handhabbare Ansatzgröße liegt bei 0.5 bis 1 mol, bezogen auf SrCO_3 . Die Pulver werden auf der Rollermahlbank gemischt und anschließend 15 h calciniert. Bei allen Calcinierungen wird der Kammerofen ausgehend von Raumtemperatur mit einer Heizrate von 2°Cmin^{-1} aufgeheizt und mit $1.5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ wieder abgekühlt. Das erhaltene rieselfähige Pulver wird in der Planetenmühle gemahlen, mit der Siebmaschine gesiebt und das Filtrat im Trockenschrank bei 100°C getrocknet. Es wird weitere 10 h calciniert, gemahlen, gesiebt und getrocknet (150°C). Das Pulver wird hinsichtlich seiner Phasenzusammensetzung röntgenographisch charakterisiert. Werden Nebenphasen erkannt oder ist das Pulver optisch inhomogen, so wird 10 h bei einer um 50°C erhöhten Ofentemperatur calciniert und aufgearbeitet. Diese Glühung wird wiederholt, bis keine verunreinigenden Phasen nachweisbar sind. Anschließend wird das Material einer Korngrößenanalyse unterzogen und bei inhomogener Größenverteilung nochmals gemahlen.

Zur Herstellung von Formkörpern wird das Pulver ohne Zugabe von Bindermaterial zu kreisrunden, 1-3 mm dicken Grünlingen gepreßt und diese nach folgendem Temperaturprogramm gesintert:

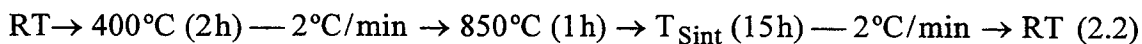


Tabelle 2-1 faßt die Glühtemperaturen der verschiedenen Materialien zusammen und Abbildung 2-1 veranschaulicht die Syntheseschritte.

Tabelle 2-1. Glühtemperaturen für die Präparation von Ceraten und Zirkonaten.

Glühtemperaturen / °C	SrCeO_3	dotierte Cerate	SrZrO_3	dotierte Zirkonate
1. Calcinieren	1250	1350	1350	1400
2. Calcinieren	1350	1400	1450	1450
Sintern	1550	1580	1600	1680

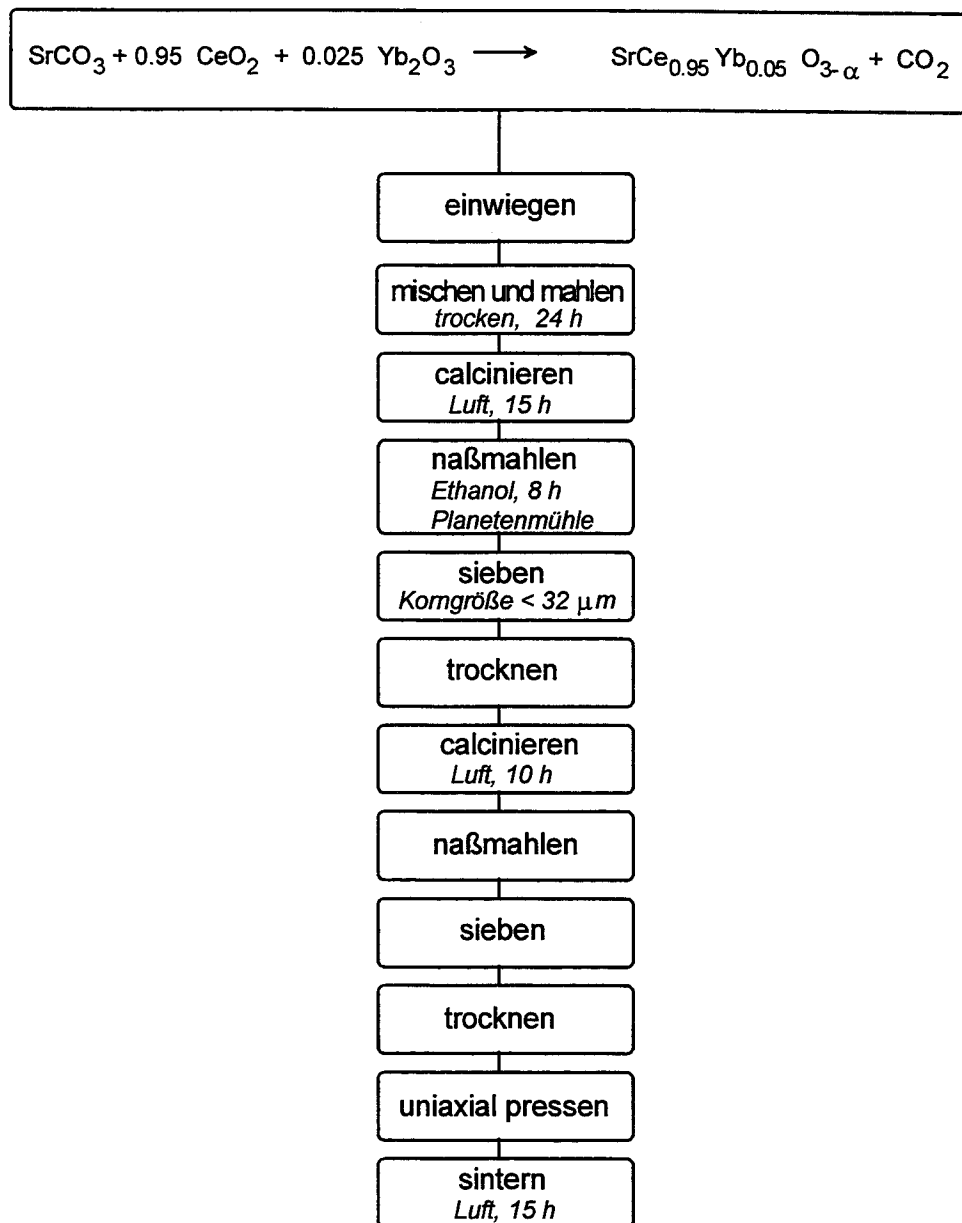


Abbildung 2-1. *Verfahrensdiagramm des Karbonat/Oxidverfahrens.*

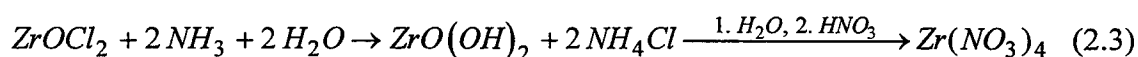
Die Sinterscheiben werden von beiden Seiten mit SiC-Schleifpapier mechanisch abgeschliffen und mit Diamantpaste naß poliert. Abschließend wird jedes Pellet zuerst mit Aceton und anschließend mit Ethanol im Ultraschallbad gesäubert.

Mit Lutetium dotiertes Strontiumcerat ließ sich nicht zu Sinterkörpern verarbeiten. Grünlinge konnten nur unter Zusatz von Ethylenglykol als Binder hergestellt werden. Die gesinterten Proben zerfielen innerhalb weniger Tage zu Pulver.

2.2.3 Das naßchemische Nitratverfahren

Bei Verwendung der protonenleitenden Keramiken als Festelektrolyt ist man bestrebt, möglichst dünne, aber trotzdem gasdichte Materialien zu verwenden, um den *Ohmschen* Verlust gering zu halten. Nach dem Karbonat/Oxidverfahren hergestellte Pellets ließen sich mechanisch auf eine Dicke von etwa 0.4 mm abschleifen. Bei dünneren Scheiben führte die Beanspruchung bei der Formgebung stets zu Rissen. Zur Herstellung dünnerer Proben wurde deshalb das Foliengieß-Verfahren erprobt. Für diese Methode war das aus dem Karbonat/Oxid-Verfahren erhaltene Pulver aufgrund seiner Morphologie nicht gut geeignet. Daher wurden neue Pulver mit dem naßchemischen Nitratverfahren mittels ›Sprühtrocknung‹ synthetisiert. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens bestand darin, daß die vorteilhafte Ansatzgröße für die Sprühtrocknung im Kilogramm-Bereich lag und somit in einer Syntheseprozedur ausreichend Material für alle beabsichtigten Untersuchungen hergestellt werden konnte.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Edukte sind die Nitratsalze von Strontium, Cer, bzw. Zirkon und eventuell vom Dotierungselement. Bei der Herstellung von Zirkonaten muß das nicht käufliche Zirkonnitrat frisch aus Zirkonoxidchlorid hergestellt werden. Hierzu wird eine wäßrige Lösung langsam mit 25%iger Ammoniaklösung versetzt und der entstehende weiße, voluminöse Niederschlag abgefrittet. Er besteht aus Zirkonoxidhydroxid und Ammoniumchlorid. Nach quantitativer Fällung wird das Ammoniumchlorid mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chloridionen mehr enthält (Nachweis mit ammoniakalkalischer Silbernitratlösung). Das Zirkonoxidhydroxid wird mit Salpetersäure in eine wäßrige Nitratlösung umgewandelt:



Die Nitratsalze werden entsprechend der Stöchiometrie eingewogen und in bidestilliertem Wasser gelöst, so daß die Salzmenge etwa 500 g pro Liter Lösung beträgt. Die Dichte der Lösung bei Raumtemperatur liegt bei rund 1.3 g cm⁻³. Die Lösung wird in einer Sprühtrocknungsapparatur (*NIRO-HI-TEC*) über eine Zerstäuberdüse mit einer Dosierung von 15 ml min⁻¹ in einen Edelstahlkessel eingesprüht. Durch einen entgegenströmenden Heißluftstrom (170-180 °C) verdampft das Wasser und es bildet sich eine feinpulverige Nitratmischung. Zur Umwandlung in die Oxide und zur Aufoxidation des Cer(III) zu Ce(IV) wird die Salzmischung 5 h bei 800 °C unter Entstehung nitroser Gase calciniert. Das erhaltene Pulver besitzt bereits einen partiellen Perowskitanteil. Es wird 5 h bei 1100 °C calciniert, in der Planetenmühle gemahlen, gesiebt und getrocknet.

Zum Foliengießen (*Tape-Casting*) wird das Pulver mit einer mittleren Korngröße $<1\ \mu\text{m}$ in einer Mischung aus organischen Lösungsmitteln dispergiert. Das Lösungsgemisch besteht aus dem Binder Polyvinylbutyral (*PVB98*) und den Plastifizierern Polyethylenglykol und Benzylbutylphthalat. Nach Entlüften im Ultraschallbad liegt ein hochviskoser Schlicker vor. Er wird auf den ›Gießschuh‹ aufgebracht, ein mit einer resistenten Kunststoff-Trägerfolie bespanntes Laufband. Auf ihm wird der Schlicker von einem Gießmesser glattgestrichen und getrocknet. Man erhält Grünlinge in Form plastischer Folien mit einer Stärke von $100\text{--}350\ \mu\text{m}$. Ihre Dichte liegt etwa bei 50% der Theorie. Sie werden in die gewünschte Form geschnitten und gesintert. Um Verunreinigungen der Keramik mit Kohlenstoff zu vermeiden, müssen die organischen Zusätze während des Sinterprozesses vollständig durch Verbrennen entfernt werden. Dieser erhebliche Massenverlust führt zu einer starken Schrumpfung der Grünfolien. Die Sinterung muß besonders schonend durchgeführt werden, weil es sonst infolge der Schrumpfung zu Rissen oder Aufwellungen kommt. Zusätzlich sind die Folien mit porösen Scheiben abzudecken. Aus thermogravimetrischen und differentialthermoanalytischen Messungen wurden geeignete Temperaturprogramme für das Sintern abgeleitet:

Cerate:

$$\begin{aligned} &\text{RT} \rightarrow 2^\circ\text{C/min} \rightarrow 200^\circ\text{C} \rightarrow 1^\circ\text{C/min} \rightarrow 450^\circ\text{C} \rightarrow 2^\circ\text{C/min} \rightarrow 850^\circ\text{C} \text{ (20h)} \\ &\rightarrow 2^\circ\text{C/min} \rightarrow 1250^\circ\text{C} \text{ (2 h)} \rightarrow 2^\circ\text{C/min} \rightarrow 1580^\circ\text{C/min} \text{ (5h)} \rightarrow 2^\circ\text{C/min} \rightarrow \text{RT} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Zirkonate:

$$\begin{aligned} &\text{RT} \rightarrow 2^\circ\text{C/min} \rightarrow 200^\circ\text{C} \rightarrow 1^\circ\text{C/min} \rightarrow 450^\circ\text{C} \text{ (1h)} \rightarrow 2^\circ\text{C/min} \rightarrow 1150^\circ\text{C} \text{ (2h)} \\ &\rightarrow 2^\circ\text{C/min} \rightarrow 1680^\circ\text{C/min} \text{ (5h)} \rightarrow 2^\circ\text{C/min} \rightarrow \text{RT}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Alternativ konnten Cerate auch in zwei Schritten gesintert werden. Die Vorsinterung geschah dann bei 1250°C auf porösem ZrO_2 -Substrat, das endgültige Sintern bei 1550°C auf SrCeO_3 -Substrat. Der Prozeßablauf der Folienherstellung wird in Abbildung 2-2 zusammengefaßt. Abbildung 2-3 ist eine Fotografie gesintertter Folien mit verschiedenen Formen.

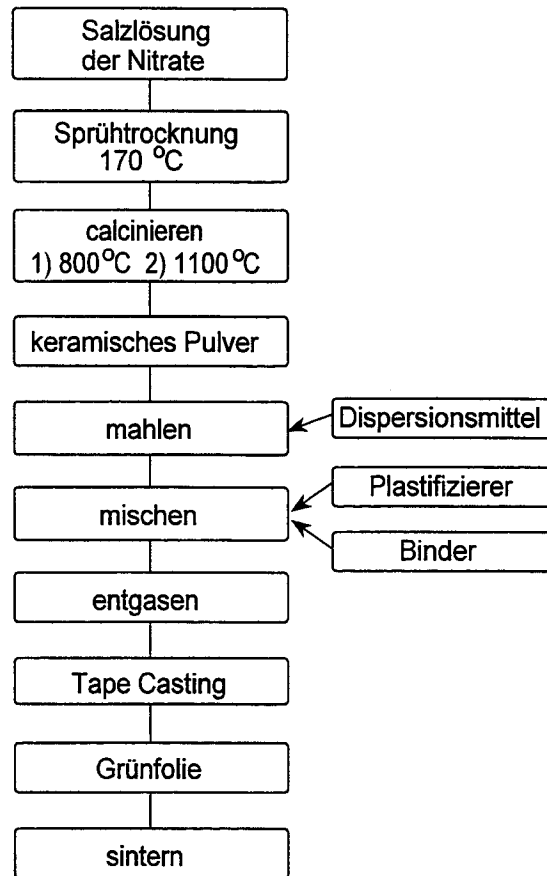


Abbildung 2-2. Verfahrensdigramm des naßchemischen Nitratverfahrens.

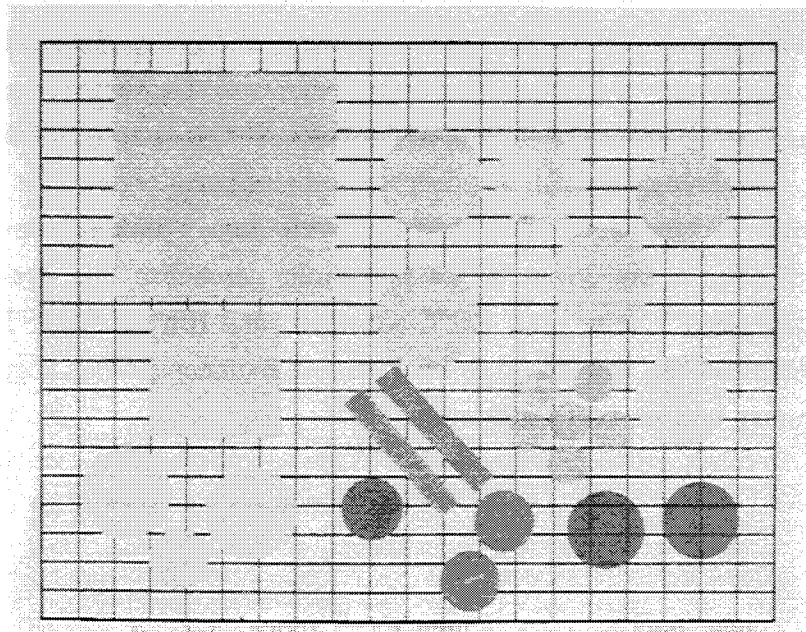


Abbildung 2-3. Keramische Folien, hergestellt nach dem Nitratverfahren. - Die Folien besitzen eine Dicke von 100-350 μm . Deutlich ist auf dem Gitternetz hintergrund ihre Lichttransparenz sichtbar. Von oben links nach unten rechts nimmt die Dotierkonzentration (Y, Yb) zu, man erkennt es an der dunkler werdenden Farbe.

2.2.4 Beladungsversuche

Für die *ex-situ*-Experimente (Diffraktometrie, Magnetische Messungen, Quasielastische Neutronenstreuung) war es notwendig, die Proben vor den Messungen mit Protonen zu beladen. Für Beladungen bei erhöhter Temperatur wurde eine vorhandene Temperapparatur [57] so umgebaut, daß die Rezipienten analog zur *in-situ*-Beladung bei der Impedanzspektroskopie im Gasstrom bei Normaldruck wasserhaltigen oder wasserstoffhaltigen Atmosphären ausgesetzt werden konnten. Die Massenänderung infolge der Beladung wurde anschließend durch Wägung ermittelt. Zur Erzielung einer möglichst hohen Protonenkonzentration der Keramiken ergab sich hieraus eine optimale Beladungstemperatur von 550°C Probertemperatur.

Neben Beladungen in strömendem Gas wurden H₂-Beladungen im abgeschlossenen Volumen durchgeführt. Die Gasdrücke lagen bei $1 \cdot 10^4$ und $1 \cdot 10^5$ Pa Wasserstoff, der mit 4 kPa Wasser befeuchtet war. Aus der Druckabnahme in der Gasphase konnte durch Anwendung des idealen Gasgesetzes näherungsweise auf die H-Konzentration im Perowskit geschlossen werden. Die maximale Beladung war nach einer Reaktionszeit von 10 h erreicht. Auch hier lag die optimale Beladungstemperatur bei 550°C.

Schließlich erfolgten auch Beladungsversuche bei hohen Wasserdampfdrücken ($2 \cdot 10^5$ - $60 \cdot 10^5$ Pa) nach dem nachfolgend beschriebenen Verfahren.

Arbeitsvorschrift: 1 g feinstvermahlenes Keramikpulver wird in ein 10 - 15 cm langes, einseitig zugeschmolzenes Quarzrohr gefüllt (*Heraeus HSQ300, Außendurchmesser 30 mm, Wandstärke 10 mm*). Mit einer Mikroliterpipette wird mit Reinstwasser versetzt. Die Wassermenge errechnet sich nach dem erwünschten Wasserdampf-Enddruck bei der anschließenden Temperung, der sich aus dem idealen Gasgesetz ergibt. Das Rohr wird zur Quarzampulle verschmolzen. Die Ampulle wird zum Splitterschutz bei einer eventuellen Explosion in ein 30 cm langes Metallrohr geschoben und dessen Enden umgefaltet. Es wird mit 1°C min^{-1} auf 600°C aufgeheizt und 10 h bei dieser Temperatur belassen. Anschließend mit der gleichen Rate auf Raumtemperatur abgekühlt, die Ampulle entnommen und vorsichtig aufgesägt.

2.3 Analytik

Pulver und Keramiken wurden hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung, Kristallstruktur, Pulvermorphologie und Verdichtungsverhalten charakterisiert. Als Methoden fanden die Thermogravimetrie, die differentielle Thermoanalyse, die Röntgendiffraktometrie, die Laser-Granulometrie, die Atomemissionsspektralanalyse, verschiedene Massenspektrometrien, die Infrarotabsorption, die Dilatometrie und die Rasterelektronenmikroskopie Verwendung.

2.3.1 Korngrößenbestimmung der Pulver

Die Korngrößenverteilung der Pulver wurde mit einem *Fritsch Particle Analyzer* nach dem Prinzip der Laser-Granulometrie ermittelt. Dazu wurde das Pulver in Alkohol suspendiert und eventuelle Agglomerate im Ultraschallbad aufgebrochen.

Aus der Messung der Korngrößenverteilung lassen sich wichtige Kenndaten der keramischen Pulver ermitteln. Unter anderem kann die durchschnittliche Korngröße und die spezifische Oberfläche der Pulver bestimmt werden. Je feiner und homogener das Pulver ist, desto schneller bzw. bei niedrigerer Temperatur sintert es und desto höher ist die erreichbare Enddichte.

Die Ergebnisse der Korngrößenbestimmungen der gemahlenen Ausgangspulver sind in Tabelle 2-2 wiedergegeben.

Tabelle 2-2. Korngrößen und spezifische Oberflächen der Eduktpulver.

	Median μm	mittl. Durchmesser μm	Spez.-Oberfläche $\text{cm}^2\text{cm}^{-3}$
SrCO_3	1.5	1	60000
CeO_2	0.5	0.4	150000
Yb_2O_3	2.3	1.3	44000
ZrO_2	1.6	1.3	49000

Abbildung 2-4 zeigt als typisches Beispiel die Korngrößenverteilung eines über die Karbonat/Oxid-Route hergestellten Pulvers in einer halblogarithmischen Auftragung. Aufgrund der Siebung beträgt die maximale Korngröße $32\mu\text{m}$. Die Korngrößenverteilungen aller Pulver sahen sich sehr ähnlich, das heißt unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Materials und der Herstellmethode gelang eine weitgehend übereinstimmende Mahlung. Tabelle 2-3 enthält die Ergebnisse der untersuchten Pulver unter Angabe der Syntheseroute. Wie zu entnehmen ist, lag der Median des Teilchendurchmessers bei $1.1\text{-}2.2\mu\text{m}$, der Mittelwert bei $0.6\text{-}1.2\mu\text{m}$. Die spezifische Oberfläche betrug $52000\text{-}96000\text{ cm}^2\text{cm}^{-3}$. Im Vergleich zu Literaturangaben [58] handelte es sich um sehr kleine Korngrößen, die eine gute Sinteraktivität und eine hohe Homogenität der Sinterproben versprochen.

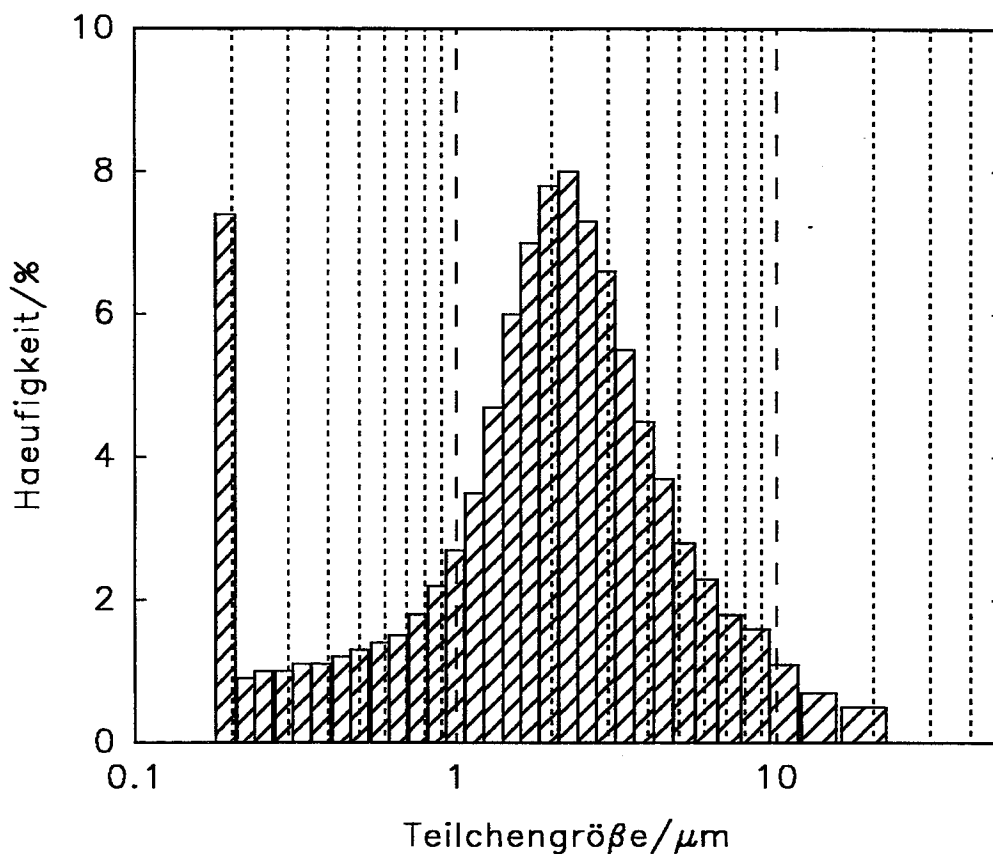


Abbildung 2-4. Korngrößenverteilung eines gemahlenden 5%Yb:SrCeO₃-Keramikpulvers.

Tabelle 2-3. Korngrößen und spezifische Oberflächen der präparierten Pulver.

	Median μm	$\varnothing$ μm	Spez.- Oberfläche cm^2/cm^3	Herstellmethode
SrCeO_3	2.2	1.2	52000	K
	2.0	0.9	64000	N
$\text{SrCe}_{0.95}\text{Lu}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	1.8	0.9	66000	K
$\text{SrCe}_{0.975}\text{Yb}_{0.025}\text{O}_{3-\alpha}$	1.7	0.9	68000	N
$\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	1.8	1.0	62000	K
	1.9	0.9	64000	N
$\text{SrCe}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$	1.1	0.7	93000	N
$\text{SrCe}_{0.875}\text{Yb}_{0.125}\text{O}_{3-\alpha}$	1.5	0.8	73000	K
$\text{SrCe}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$	1.1	0.7	90000	K
$\text{SrCe}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{O}_{3-\alpha}$	1.4	0.8	75000	K
SrZrO_3	1.1	0.6	96000	K, N
$\text{SrZr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	1.6	0.8	75000	K, N
$\text{SrCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$	1.3	0.7	84000	K
$\text{SrZr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_3$	1.3	0.7	83000	K
$\text{SrCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	1.9	1.0	63000	K
$\text{SrCe}_{0.725}\text{Zr}_{0.225}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	1.9	1.0	58000	K
$\text{SrCe}_{0.475}\text{Zr}_{0.475}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	1.1	0.6	94000	K
$\text{SrCe}_{0.225}\text{Zr}_{0.725}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	1.7	0.9	68000	K

$\varnothing$ ist der mittlere Durchmesser, »K« steht für Karbonat/Oxid- und »N« für Nitratverfahren.

2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Eigenschaften keramischer Stoffe werden nicht nur durch ihren atomistischen Aufbau, sondern auch in besonderem Maße durch ihr mikroskopisches Gefüge bestimmt. Somit sind die Eigenschaften eng mit der Herstellung verknüpft. Die Untersuchung der Morphologie und des Gefüges der Pulver, Pelletoberflächen, Pelletbruchflächen und -querschliffe wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Verwendung fand ein Mikroskop der Firma Philips Typ SEM525 M. Zur Durchführung lokaler Elementanalysen war es mit einer EDX-Option ausgestattet. Sämtliche Proben waren zur Vermeidung von Aufladungen an der Oberfläche mit Gold bedampft. Aufnahmen wurden mit einer maximal 3000 fachen Vergrößerung gemacht.

Abbildung 2-5 zeigt beispielhaft die Morphologie eines gemahlten Pulvers. Es setzt sich aus kantigen Partikeln mit unregelmäßiger Form zusammen. Die Partikelgröße zeigt, daß die Pulver zu Mikropellets agglomerieren. Ihre Größe beläuft sich auf 10-20 µm. Nach dem naßchemischen Verfahren hergestellte Pulver haben eine rundere Form, eine weniger glatte Oberfläche und sind deutlich poröser als nach dem Karbonat/Oxid-Verfahren hergestellte Pulver.

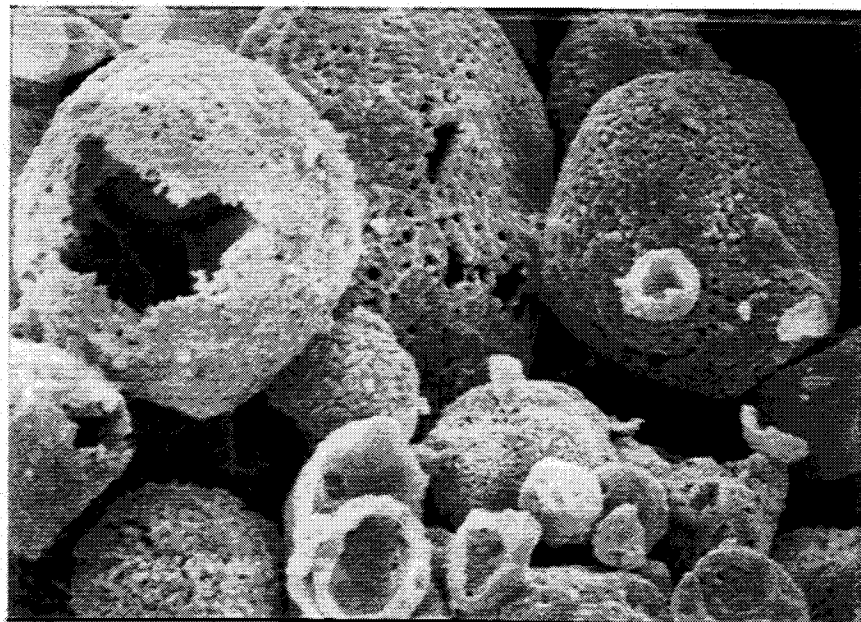


Abbildung 2-5. REM-Aufnahme eines gemahlten 5% Yb:SrCeO₃-Keramikpulvers in etwa 2000facher Vergrößerung.

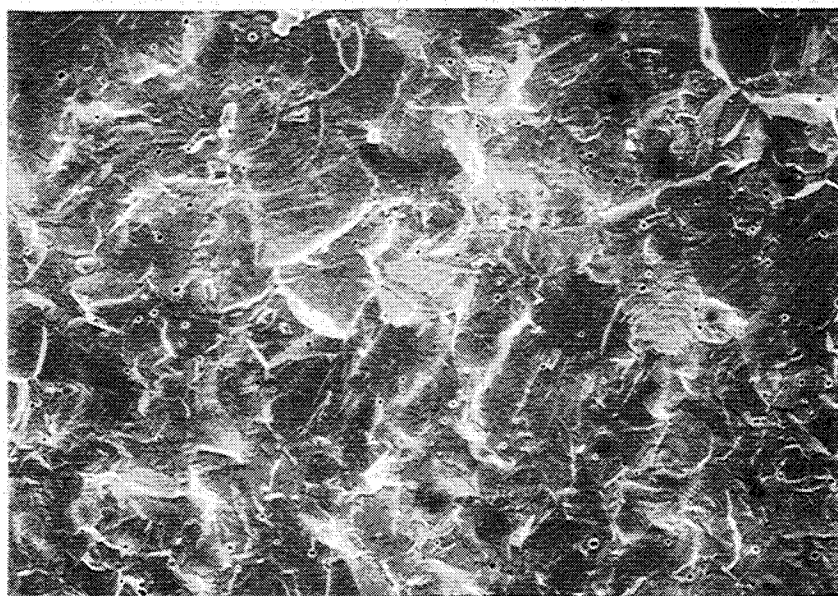
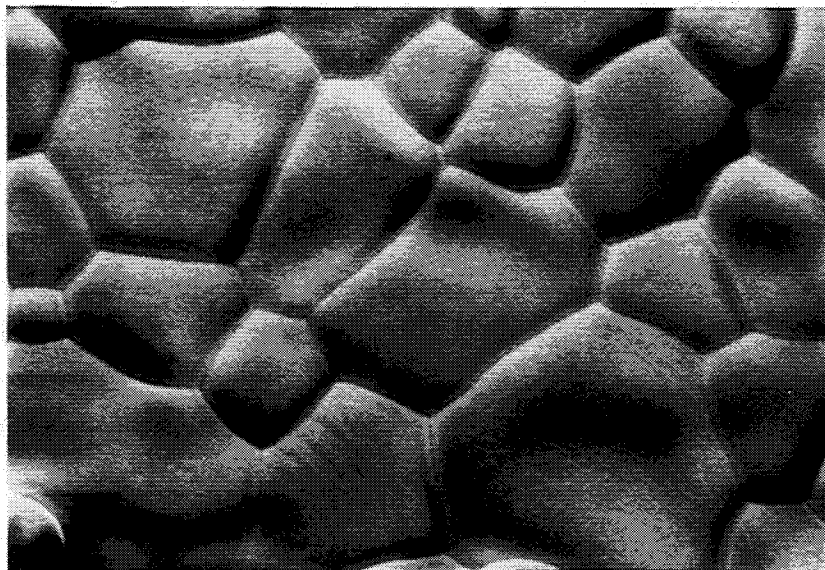


Abbildung 2-6. REM-Aufnahmen von gesintertem 5% Yb:SrCeO₃ in etwa 2000facher Vergrößerung. - Die obere Aufnahme zeigt die Oberfläche eines Pellets, die untere eine Bruchfläche.

Das Gefüge der Formkörper ist in Abbildung 2-6 zu betrachten. Die Oberflächenaufnahme zeigt eine gasdichte Oberfläche mit einer relativ einheitlichen Korngröße von 5-10 µm. Die Körner haben eine kantige Gestalt. Deutlich sind die inneren Kristalloberflächen, das heißt die Korngrenzen erkennbar. Die unten abgebildete Bruchfläche läßt eine innerkornige, geschlossene Porosität mit isolierten Poren im Volumen erkennen.

Die Mikrostruktur von Pellets und Folien wies keine charakteristischen Unterschiede auf.

Mit der energiedispersiven Mikroanalyse wurde die lokale Elementzusammensetzung von Sinterkörpern der Cerate und Zirkonate an der Oberfläche und an Bruchflächen gemessen. Die lokalen Konzentrationen an Strontium, Cer bzw. Zirkon und Dotierung standen in guter Übereinstimmung mit der globalen chemischen Zusammensetzung. Inhomogenitäten in der Elementverteilung wurden nicht gefunden. Pellets, Folien und Bruchflächen der Keramiken hatten identische Zusammensetzungen.

2.3.3 Röntgendiffraktometrie

Zur Untersuchung auf Reinheit der kristallinen Phasen wurden Pulver, Pelletoberflächen und pulverisierte Pellets röntgenographisch analysiert. Pulver wurde auf einen Glaträger mit doppelseitiger Klebefolie als Dünnschichtpräparat aufgebracht.

Die qualitative Phasenidentifizierung erfolgte mit Hilfe vergleichbarer Verbindungen aus der Standarddatei der Pulverbeugungsmuster vom *JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)* und dem Auswertungsprogramm *Diffra/AT (Siemens)*. Die Datei enthielt Karteien für undotiertes Strontiumcerat (Nr.23-1412, Nr.36-980) und undotiertes Strontiumzirkonat (Nr.10-268). Das Röntgendiffraktometer wurde auch zu den in Kapitel 4 behandelten Röntgenfeinstrukturuntersuchungen eingesetzt. Es wies folgende Gerätedaten auf:

Siemens D 5000

Cu-K_α Strahlung, $\lambda(K\alpha_1) = 1.54090 \text{ \AA}$

$\lambda(K\alpha_2) = 1.54470 \text{ \AA}$

Anodenspannung, -strom: 40 kV, 40 mA

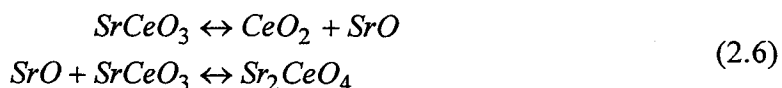
Szintillationszähler, Graphit-Monochromator

Diffra AT Auswertungsprogramm.

Um auch Fremdphasen detektieren zu können, deren Signale von intensitätsstarken Signalen der Hauptphase überdeckt gewesen sein könnten, wurden Kontrollmessungen an einem zweiten Diffraktometer (*STADI Fast Powder Diffractometer System von Stoe*) mit einer größeren Wellenlänge durchgeführt (Co-K α -Strahlung; $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$). Hierdurch wurden verschobene Signallagen erreicht. Die Indizierung und Auswertung dieser Messungen erfolgte mit dem Programm *LATREF 1.12 (STOE)*.

Da für Strontiumcerate im Gegensatz zum Strontiumzirkonat [59] keine Phasendiagramme bekannt sind, werden an dieser Stelle kurz wichtige Ergebnisse der Phasenanalyse diskutiert, die bei der Probenpräparation hilfreich sind.

Calcinierte, rieselfähige Ceratpulver enthielten in einigen Fällen geringe Anteile CeO₂ und Sr₂CeO₄ (<5 %) entsprechend der Gleichgewichte



Bei gesinterten Proben waren die Nebenphasen verschwunden. Offensichtlich ist zur vollständigen Reaktion des eingesetzten CeO₂ ein besonders inniger Kontakt der Körner erforderlich. Sr₂CeO₄ entsteht aus dem entsprechend der Einwaage bei Nachweis von freiem CeO₂ vorhandenen SrO-Überschuß aus SrO und bereits entstandenem SrCeO₃. SrO selbst wurde nicht gefunden. Wahrscheinlich liegt es röntgenographisch amorph vor. Yb-dotierte Pulver enthielten nach dem ersten Calcinieren SrYb₂O₄ als zusätzliche Phase.

Bei den Strontiumzirkonaten tauchten mit Ausnahme des Y-dotierten Pulvers keine Probleme durch Verunreinigungen mit Nebenphasen auf. Hier enthielt das Pulver nach dem einmaligen Calcinieren SrY₂O₄.

Die Diffraktogramme von Oberflächenmessungen an Preßlingen und von Messungen an zermahlenden Preßlingen waren identisch, das heißt es war keine Abweichung der Oberflächenzusammensetzung von der Volumen-Zusammensetzung der massiven Proben erkennbar.

2.3.4 Chemische Analysen

Methoden

Die chemische Analyse der Ausgangsmaterialien, der perowskitischen Pulver und der gesinterten Formkörper wurde von der *Zentralabteilung für Chemische Analysen* der KFA vorgenommen [60]. Zur quantitativen Bestimmung der metallischen Hauptbestandteile diente die Atom-Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma. Die Sauerstoffanalyse geschah durch selektive IR-Spektroskopie nach Heißgasextraktion bei 2800 °C im Heliumgasstrom. Parallel wurde Stickstoff bestimmt. Dazu wurde das Analysenmaterial in einem Kohlenstoffiegel durch Widerstandheizung aufgeheizt und in der Hitze reduziert. Der entstehende Sauerstoff wurde als CO₂ spektroskopisch und der Stickstoff als N₂ über Wärmeleitfähigkeitsdetektion quantifiziert.

Es wurden sehr umfangreiche Analysen durchgeführt. Sie sollten die Fragestellung klären, welche Verunreinigungen im Laufe der Synthese eingebracht werden. Weiterhin war ein mögliches Abdampfen einzelner Bestandteile während des Sinterns aufgrund merklichen Dampfdrucks zu untersuchen.

Probenvorbereitung

Für die Atom-Emissions-Spektroskopie wurden Zirkonate in einer Lithiumboratschmelze bei 1050 °C aufgeschlossen und in HCl gelöst. Cerate wurden in einer 3:1 Mischung aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid gelöst.

Das Probenmaterial der Funkenquellenmassenspektrometrie (SSMS - *Spark Source Mass Spectrometry*) wurde mit Reinstgraphit gemischt, homogenisiert und zu Elektroden gepreßt. Als interner Standard fand Rhenium Verwendung (als NHReO₄). Die Nachweisgrenze dieses Verfahrens lag je nach Element bei 50-200 ppb, die Standardabweichungen der Analysenergebnisse bei 10-30%.

Zur Vorbereitung auf die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionisation (ICP-MS) wurde die Probe in wäßriger HNO₃ gelöst. Dieses Verfahren der Multielementkonzentrationsbestimmung wurde vergleichend zur empfindlicheren, für Festkörper geeigneteren SSMS angewendet.

Die Analyse der Hauptbestandteile von Pulvern und gesinterten Proben ergab in allen Fällen eine Übereinstimmung mit der Stöchiometrie der Einwaage. Dies zeigte, daß bei den thermischen Behandlungen keine meßbaren Verluste durch Abdampfen eintreten. Da auch geringe Konzentrationen von Verunreinigungen bereits zu einer beträchtlichen

Eigenschaftsänderung der Materialien, beispielsweise hinsichtlich Morphologie oder Leitfähigkeit führen können, wurde der Spurenanalyse besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Ausgangsmaterialien

Strontiumkarbonat, Ceroxid und Zirkonoxid waren die Hauptbestandteile zur Pulverherstellung nach dem Karbonat/Oxidverfahren. Als Ergebnis von SSMS-Analysen wurden die in folgender Tabelle aufgeführten Verunreinigungen in den Edukten nachgewiesen (Nachweisgrenze 0.2 ppm). Neben den aufgeführten Verunreinigungen waren aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Methode nahezu alle metallischen Elemente in geringer Konzentration nachweisbar. Den Spurenanalysen ist zu entnehmen, daß die Edukte eine ungefähre Reinheit von 99.99% aufwiesen.

Tabelle 2-4. Ergebnisse der SSMS-Spurenanalysen der Edukte. - Angaben in Gewichts-ppm.

	Gesamt-Spurenkonzentration / ppm-wt	Konzentration einzelner Spuren / ppm-wt
SrCO ₃	700	260 Ca, 230 Ba, 82 Sb
CeO ₂	1414	230 Mg, 93 P, 700 Ca, 170 La
ZrO ₂	1258	476 Ti, 170 Ca, 220 S, 120 Fe

Sauerstoffanalysen

Aus dem Sauerstoffgehalt der Perowskite kann man auf die Sauerstofffehlstellenkonzentration, bzw. auf den nativen Protonengehalt schließen. Aus Gründen der Ladungsneutralität soll eine mit 5% eines dreiwertigen Kations dotierte Probe eine Sauerstoffstöchiometrie von $O=2.975$ aufweisen. Ein höherer Sauerstoffgehalt deutet auf eine Wasserbeladung während des Herstellprozesses hin, ein niedrigerer Gehalt auf eine Unterstöchiometrie. Die analysierten Sauerstoffstöchiometrien für derart niedervalent dotierte Proben lagen aufgrund des Meßfehlers der Heißgasextraktion zwischen $O=2.95$ und 3.05, das heißt das Verfahren war für eine Bestimmung der Fehlstellenkonzentration nicht geeignet.

Pulveranalysen

Die Spurenanalyse der calcinierten Pulver sollte Aufschluß über mögliche Verunreinigungen geben, die bei den einzelnen Bearbeitungsschritten eingebracht werden könnten. Hier war insbesondere eine Verunreinigung durch den Abrieb während des Mahlens mit ZrO_2 -Kugeln und eine Verunreinigung durch die Al_2O_3 -Tiegel beim Calcinieren in Betracht zu ziehen. Weiterhin könnte sich Material aus den MoSi_2 -Heizstäben des Ofens, die bei jeder Glühung etwas an Masse verlieren, im Pulver niederschlagen. Die Analyse ergab für Al, Si und Mo keine erhöhten Konzentrationen gegenüber den Edukten. Die Verunreinigung durch Zirkon war erkennbar und betrug bis zu 3000 ppm. Um den Abrieb auf das unvermeidbare Maß zu minimieren, wurde die Mahlzeit von anfänglich 16 h auf 8 h verkürzt, es ergab sich ein Zirkongehalt von maximal 120 ppm. Bei einer weiteren Verkürzung war das Mahlergebnis unbefriedigend.

Verunreinigungen mit anderen Elementen wurden nicht nachgewiesen. Die mit dem Nitratverfahren hergestellten Perowskite wiesen keinen Rest-Stickstoff auf, und die mit dem Karbonat/Oxidverfahren hergestellten Materialien hatten keinen Rest-Kohlenstoff.

Keramikanalysen

Bei den Keramikproben war eine mögliche Kontamination durch die Sinterunterlagen zu prüfen. Bei Sintertemperaturen oberhalb von 1600°C wurden an ungeschliffenen Pellets, die auf Platinblechen gesintert wurden, Platinkonzentrationen von einigen hundert ppm nachgewiesen. Polierte Proben wiesen keinen erhöhten Pt-Gehalt auf, die Verunreinigung war auf die Pelletoberfläche lokalisiert.

Fazit der Elementanalysen

Es ließ sich mit den Elementanalysen zeigen, daß der optimierte Herstellprozeß sehr geringe Kontaminationen mit sich bringt. Die Reinheit der Keramiken entspricht praktisch der Reinheit der gelieferten Ausgangsstoffe (99.99 %).

2.3.5 Thermische Analysen

Mit den thermischen Analysen wurden Materialeigenschaften als Funktion der Temperatur gemessen, um Masseänderungen, Änderungen der Wärmekapazität und thermische Ausdehnungskoeffizienten zu bestimmen.

Differentialthermoanalyse / Thermogravimetrie

Die differentialthermoanalytischen und thermogravimetrischen Analysen (DTA/TG) wurden mit einer *Netzsch STA 409* Anlage durchgeführt. Das Probenmaterial wurde mit einer Heizrate von $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ bis 1400°C aufgeheizt. Als Referenzsubstanz bei den DTA-Messungen fand Al_2O_3 Verwendung.

Die Thermoanalysen der Edukte und sprühgetrockneten Pulver dienten insbesondere zur Entscheidungsunterstützung bei der Festlegung der Calcinierungs- und Sinterprogramme.

Abbildung 2-7 zeigt das thermische Verhalten bei der naßchemischen Synthese von $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$. Die Zersetzung der Nitratre zu Oxiden durch Austreibung der nitrosen Gase ist bei 700°C abgeschlossen. Die Gewichtabnahme beträgt 49% und steht im Einklang mit dem Erwartungswert für die vollständige Umsetzung. Die entsprechende DTA-Kurve weist bei 270°C und 650°C exotherme Maxima auf. Zu ihrer Zuordnung wird die Zersetzungscharakteristik von Cernitrat, Strontiumnitrat und Ytterbiumnitrat bestimmt. Cernitrat zersetzt sich in drei Stufen. Bei 60°C wird das Kristallwasser ausgetrieben, bei 210°C und 270°C zeigen exotherme DTA-Signale die NO_x -Abgabe und die Aufoxidation von Ce(III) zu Ce(IV) an. Die Zersetzung von Strontiumnitrat findet bei 650°C statt. Ytterbiumnitrat hat ein sehr komplexes thermisches Zersetzungsverhalten, zwischen 60°C und 500°C werden sechs Signale gefunden. Aufgrund des geringen Dotierungsanteils geben sie sich bei der Analyse nicht zu erkennen. Die Thermogravimetrie des bei 800°C calcinierten Nitratgemischs weist neben der perowskitischen Phase noch CeO_2 und Sr_2CeO_4 auf. Nach einer Wärmebehandlung bei 1150°C sind die Materialien röntgenographisch reine Perowskite.

Die Thermogravimetrie der Grünfolien zeigt das Entweichen der organischen Komponenten unterhalb von 400°C . Eine Gewichtsänderung ist bis 950°C zu beobachten. Bereits hier ist die Phasenbildung des Perowskits im wesentlichen beendet, erkennbar an einem exothermen DTA-Signal.

Alle DTA-Messungen zeigten, daß bei den untersuchten Ceraten im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1200°C keine Phasenumwandlung stattfindet.

Gesinterte Proben sind aufgrund der Präparation an (feuchter) Umgebungsluft mit Wasser beladen, das heißt sie enthalten bereits Protonen als Ladungsträger. Um definierte

Leitfähigkeitsmessungen an möglichst protonenfreien Proben durchführen zu können, mußten diese zunächst ausgeheizt werden. Dies geschah in trockenem Argon oder im Vakuum bei 1000°C (20h). Anschließend zeigten die Proben in der Thermogravimetrie ein konstantes Gewicht, sie waren vollständig getrocknet.

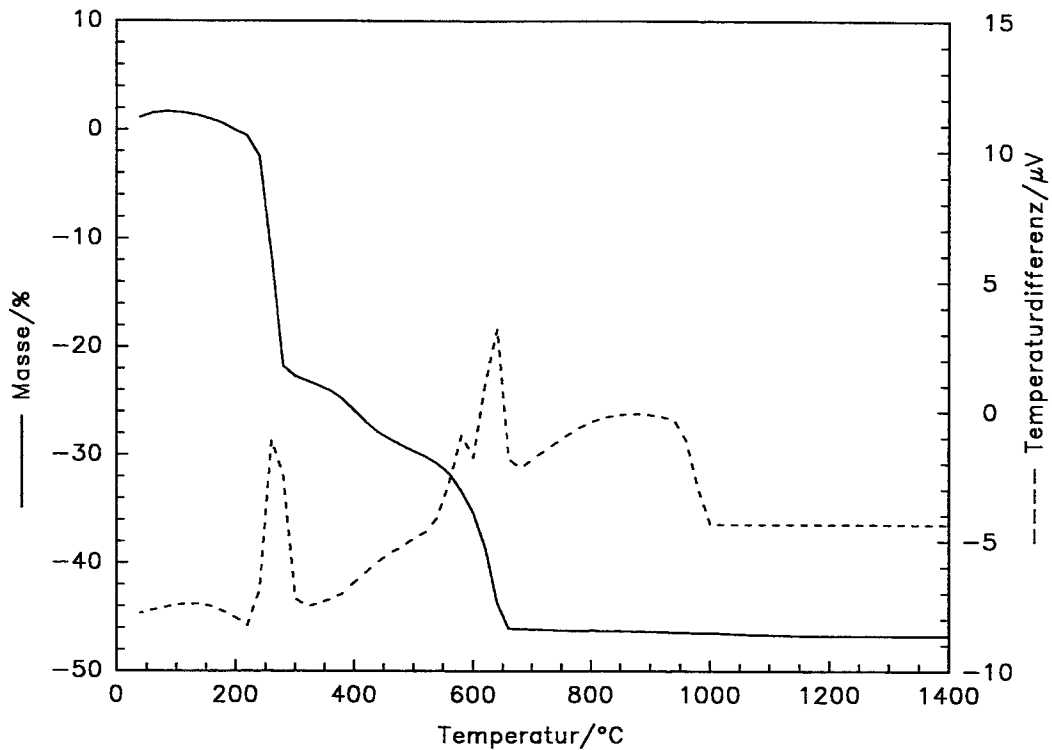


Abbildung 2-7. DTA/TG-Diagramm von sprühgetrocknetem Pulver zur Synthese von 5%Yb:SrCeO₃. - Die Zersetzung der Nitrate erfolgt unterhalb von 700°C.

Dilatometrie

Die Bestimmung des mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Cerate erfolgte mit einem Dilatometer *Typ Netzsch 402 E*. Die Pellets und Folien wurden mit einer linearen Heizrate von 5°Cmin⁻¹ von Raumtemperatur auf 1400°C an Luft aufgeheizt. Die registrierte Längenänderung war für alle undotierten und dotierten Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Es lag ein linearer Verlauf der Längenzunahme mit der Temperatur vor. Das deutet darauf hin, daß die thermische Ausdehnung nur von den Gitterschwingungen dominiert wird und unabhängig ist von der Seltenen-Erden-Dotierung hinsichtlich Ionenart und Konzentration. Im Temperaturintervall zwischen Raumtemperatur und 1000°C beträgt die Längenzunahme 1.4 % ohne Beobachtung einer Anisotropie, entsprechend einem mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Die Schrumpfung der nach dem Nitratverfahren hergestellten Grünfolien bei Sintertemperaturen zwischen 1000°C und 1600°C ist in Abbildung 2-8 aufgetragen. Wie erkennbar hat das Pulver bei 1000°C noch nicht vollständig zum Cerat reagiert und ist kaum versintert. Die maximal erreichte Gesamtschrumpfung ist bei 1500°C erreicht und beträgt 21.5%.

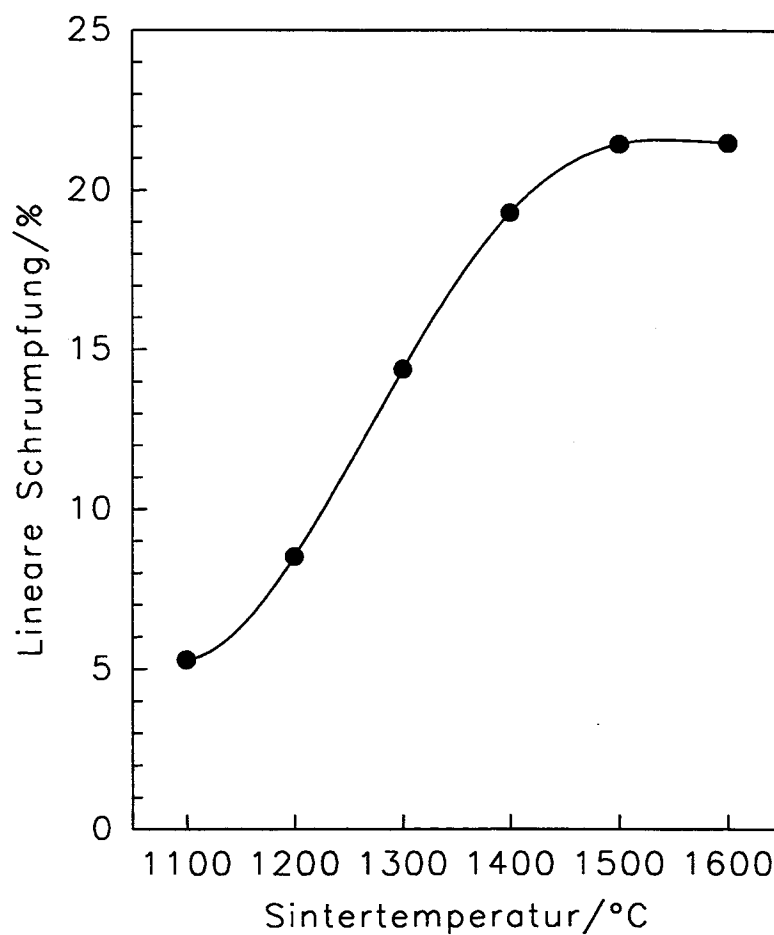


Abbildung 2-8. Schrumpfungsverhalten von 5% Yb:SrCeO₃-Grünfolien in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

Farbigkeit

Alle Proben weisen oberhalb von $\sim 1100^\circ\text{C}$ eine rotgelbe Glühfarbe auf. Gesinterte Proben haben aufgrund ihrer polykristallinen Zusammensetzung und Oberflächenrauigkeiten eine matte Oberfläche. Polierte Proben zeigen eine glasige Oberfläche und werden bei Schichtdicken unterhalb von 0.5 mm schwach lichttransparent.

In oxidierender Atmosphäre abgekühltes, undotiertes Strontiumcerat ist hell gelbgrün, Strontiumzirkonat ist farblos. Durch Dotierung mit Seltenen-Erden-Ionen werden die Farben dunkler. Dotierte Cerate sind olivgrün, Zirkonate sind grau.

In reduzierender Atmosphäre (Argon, feuchter Wasserstoff) geglühte Cerat-Proben nehmen ebenfalls eine dunklere Farbe an. Sie werden grau-grün. Zirkonate erfahren keine Farbänderung.

In stark reduzierender Atmosphäre (trockener Wasserstoff) werden Cerate schwarz mit metallischem Glanz. Bei Temperaturen oberhalb von 850°C verlieren sie innerhalb von wenigen Stunden ihre mechanische Stabilität und zerfallen zu Körnern, wahrscheinlich aufgrund einer Überschreitung der maximal tolerierten O-Leerstellenkonzentration.

Zirkonate sind auch in trockenem Wasserstoff stabil.

2.3.6 Dichtebestimmung

Die Dichtebestimmung der Sinterproben erfolgte durch Wägung und Ausmessen ihrer geometrischen Dimensionen mit einer Mikrometer-Schraube. Die Dichte der Tabletten lag bei 95-98% der sich aus den kristallographischen Daten errechneten theoretischen Werte, auf die im 4. Kapitel näher eingegangen wird. Die Folien hatten eine etwas geringere Dichte von durchschnittlich 90%. Strontiumzirkonat-Folien ließen sich nur bis zu 80% d.Th. verdichten. Dotierte Zirkonate erreichten Dichten bis zu 90%. Wie inzwischen von *Iwahara et al.* [61] bestätigt wurde, haben reine Zirkonate eine sehr geringe Sinteraktivität. Dotierte und verunreinigte Pulver sintern wesentlich dichter.

Kapitel 3

Magnetische Untersuchungen

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden Ergebnisse vorgestellt, die aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Magnetisierung erhalten wurden. Diese beiden Meßmethoden werden unter dem Titel »Magnetische Untersuchungen« zusammengefaßt.

Die Messungen wurden an Ceraten als Modellsystem durchgeführt. Sie wurden von zwei grundlegenden Fragestellungen motiviert:

- ♦ Bei der Keramik-Präparation werden die Seltenen-Erden-Ionen [62] als Oxide eingesetzt, in denen sie im dreiwertigen Zustand vorliegen. Zum einen ist es a priori nicht klar, ob die Wertigkeiten der Seltenen-Erden-Ionen in den Keramiken denen der zugesetzten Oxide entsprechen. Von Yb und Eu ist bekannt, daß sie auch in der Oxidationszahl II vorkommen. Beispielsweise gibt es von Eu^{2+} ein Oxid, ein Karbonat und ein Phosphat [63]. Das Eu^{2+} -Ion hat bei der Koordinationszahl sechs unter der Annahme einer vollständigen Ionisation nach *Shannon* [64] einen effektiven Ionenradius von 117 pm und könnte im Strontiumcerat sehr gut Sr-Plätze einnehmen, weil Sr^{2+} einen Ionenradius von 118 pm aufweist.
- ♦ Zum anderen braucht Cer im Strontiumcerat nicht unbedingt in der Oxidationsstufe IV vorzuliegen. Beim Karbonat/Oxid-Verfahren wird es als Ce^{4+} eingesetzt (CeO_2), beim Nitratverfahren in Form des $\text{Ce}(\text{NO})_3$ als Ce^{3+} . Es könnte dreiwertig sein oder Valenzfluktuation $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ zeigen. Das Ce^{4+} -Ion besitzt mit 87 pm den gleichen effektiven Ionenradius wie Yb^{3+} , das Ce^{3+} entspricht mit 101 pm sehr gut dem Yb^{2+} .

Magnetische Messungen sollten zur Klärung der Frage beitragen, auf welchen Gitterpositionen sich die Seltenen-Erden im Cerat befinden, das heißt auf Cer- oder Sr-Plätzen oder auf beiden. Sie ergänzen die Ergebnisse der im folgenden Kapitel vorgestellten diffraktometrischen Strukturuntersuchungen. Seit Entdeckung der Protonenleitung in dotiertem Strontiumcerat wird in der Literatur ausgehend von einfachen theoretischen Überlegungen postuliert, daß die Defektionen in der Oxidationsstufe +III vorliegen, Cer-Plätze einnehmen und Cer stets vierwertig ist [5]. Auch wenn dies aus Gründen der Einwaagestöchiometrie von $\text{SrCe}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\alpha}$ plausibel erscheint, fehlt bisher der experimentelle Nachweis. Eine Überprüfung erscheint besonders wünschenswert, da kürzlich *Kreuer et al.* [65] aus einer kombinierten Leitfähigkeits-/Thermogravimetrieanalyse folgerten, daß in dotiertem BaCeO_3 - einem sehr ähnlichen System - die Seltenen-Erden sowohl Cer- als auch Bariumionen substituieren.

Die sich aus den allgemein angenommenen Gitterpositionen der Dotierionen aus Gründen der Ladungsneutralität ergebenden Fehlstellen auf dem Sauerstoff-Untergitter werden als essentiell für die Protonen-Beladungsreaktion angesehen. Nehmen die Ionen andere Positionen ein oder treten sie in einer anderen Oxidationsstufe auf, wirkt sich dies unmittelbar auf die Fehlstellenkonzentration aus. In diesem Zusammenhang erschien der Versuch lohnenswert, Fehlstellen durch O_2 -Entgasen von undotiertem Cerat zu bilden und im Anschluß die Möglichkeit einer Protonenbeladung zu testen.

Die magnetischen Messungen wurden an reinem und an dotiertem Strontiumcerat durchgeführt. Als Defektionen wurden Y, Eu, Gd und Yb in einer Konzentration von fünf Molprozent eingesetzt.

In der Literatur wurde bisher nicht über die magnetischen Eigenschaften von dotierten Ceraten oder Zirkonaten berichtet.

3.2 Paramagnetismus bei Ionen Seltener Erden

Magnetismus ist ein Quantenphänomen. Seine exakte Beschreibung kann nur auf einer abstrakten mathematischen Ebene erfolgen. Zum Verständnis der erhaltenen Ergebnisse werden in diesem Abschnitt die erforderlichen Grundlagen kurz skizziert [66]. Mit Magnetismus ist hier stets der Paramagnetismus gemeint. Alle Feststoffe weisen einen diamagnetischen Anteil auf. Rein diamagnetische Stoffe werden im folgenden als unmagnetisch benannt. Da die Bezeichnung magnetischer Größen nicht einheitlich ist und in der Literatur bis heute neben den SI-Einheiten die alten *Gaußschen* CGS-Einheiten gebräuchlich sind, werden zunächst die in dieser Arbeit verwendeten Größen und deren Einheiten festgelegt.

Die Magnetisierung M erfaßt die induzierte Polarisierung von Materie im magnetischen Feld. Sie ist definiert als das magnetische Moment μ pro Volumen V (*Ampèresche* Definition):

$$M = \frac{\mu}{V} . \quad (3.1)$$

Die Magnetisierung pro Formeleinheit wird mit σ bezeichnet.

Eine geeignete Materialeigenschaft zur Charakterisierung des Magnetismus von Festkörpern ist die magnetische Suszeptibilität χ , das Verhältnis von Magnetisierung zur angelegten makroskopischen magnetischen Feldstärke H (in A/m):

$$\chi = \frac{M}{H} . \quad (3.2)$$

Für paramagnetische Substanzen nimmt χ positive Werte an. Die Feldstärke ist mit der magnetischen Flußdichte B (Induktion), gemessen in Tesla ($=Vs/m^2$) über die Induktionskonstante μ_0 und die Permeabilitätszahl μ_r verknüpft:

$$B = \mu_0 \mu_r H . \quad (3.3)$$

Paramagnetische Stoffe sind durch eine positive Suszeptibilität charakterisiert. Die Suszeptibilität ist dimensionslos. χ/ρ ist die spezifische Suszeptibilität oder Massensuszeptibilität (in $m^3 kg^{-1}$). Durch Multiplikation der spezifischen Suszeptibilität mit der Molmasse erhält man die molare Suszeptibilität.

Für den Magnetismus einer Verbindung sind vorwiegend Elektronen verantwortlich, der Kern-Magnetismus ist normalerweise ohne meßbaren Einfluß. Magnetismus wird durch Spin und Bahnbewegung der Elektronen verursacht. Er ist das Resultat nicht gekoppelter (ungepaarter) Elektronenspins. Die Elektronenstruktur bestimmt die atomaren magnetischen Eigenschaften einer Substanz. Häufig kann man die ungepaarten Elektronen

bestimmten Atomen oder Ionen der Verbindung zuordnen. Im Sinne des Bändermodells befinden sich bei diesen lokalisierten magnetischen Momenten die den Magnetismus verursachenden Elektronen im Valenzband. Im Falle delokalisierte magnetischer Momente befinden sie sich im Leitungsband.

Bei den Lanthaniden sind die 4f-Wellenfunktionen für den Magnetismus verantwortlich. Lanthanide in der Oxidationsstufe +III haben die Elektronenkonfiguration $(\text{Xe})4f^1$ für Ce bis $(\text{Xe})4f^{14}$ für Lu (Tabelle 3-1). Die drei *Hundschen* Regeln sagen den Grundzustandsterm einer gegebenen Konfiguration eines Atomes voraus.

Mit S als Gesamtspin, L als Bahndrehimpuls und J als Gesamtdrehimpuls gilt für das Auffüllen der 4f-Wellenfunktionen:

- 1) S maximal
- 2) L maximal
- 3) $J = |L - S|$ für $4f^0$ (La) bis $4f^7$ (Gd)

$$J = |L + S| \text{ für } 4f^8 \text{ (Tb) bis } 4f^{14} \text{ (Lu).} \quad (3.4)$$

Tabelle 3-1. Elektronenkonfiguration und Grundzustand für dreiwertige Ionen der Lanthaniden.

Lanthanid Ln^{3+}	Ungepaarte Elektronen (f-Elektronenkonfiguration)	Grundzustand
Ce	1 ($4f^1$)	$^2F_{5/2}$
Eu	6 ($4f^6$)	7F_0
Gd	7 ($4f^7$)	$^8S_{7/2}$
Yb	1 ($4f^{13}$)	$^2F_{7/2}$
Lu	0 ($4f^{14}$)	1S_0

Aus der Spin-Bahn-Kopplung erhält man $(2S+1)$ Multipletts mit den Gesamtdrehimpulsen

$$J = (L-S), (L-S+1), \dots, (L+S). \quad (3.5)$$

Eine Term aufspaltung kann generell durch *Coulomb*- und Austauschwechselwirkung (einige eV), durch L-S-Kopplung ($>0.1 \text{ eV}$) oder durch Kristallfeldaufspaltung CF ($\approx 0.01 \text{ eV}$) erfolgen. Die einzelnen 4f-Elektronenorbitale weisen keine wesentlichen Überlappungen auf. Der Einfluß von den Ladungsverteilungen der Ionen in Nähe zu den

f-Elektronen, der sogenannte Kristallfeldeffekt, führt zu einer Aufspaltung des entarteten Grundzustands. Allerdings ist die 4f-Elektronenschale im Innern der Elektronenhülle lokalisiert und sehr gut gegen Kristallfelder der Nachbarionen abgeschirmt, so daß das L - S -Grundmultipllett durch diesen Effekt nur schwach gestört wird.

In vielen Fällen zeigen Seltene-Erden-Ionen paramagnetisches Verhalten, wenn sie in einen Festkörper eingebaut sind. Sie geben dann Anlaß zu einem lokalen magnetischen Moment. Trägt nur der Gesamtspin zum Magnetismus bei, so läßt sich unter Anwendung der *Hundschen* Regeln aus der Größe des Gesamtspins die Elektronenzahl erhalten, durch welche die Wertigkeit gegeben ist.

Von den verwendeten Dotierionen sind in der Oxidationsstufe +III Gd und Yb magnetisch, Y und Eu sind in dieser Oxidationsstufe unmagnetisch. Auf der anderen Seite ist Yb in der Oxidationsstufe +II unmagnetisch und Eu ist magnetisch. Die Messung der Magnetisierung sollte eine eindeutige Zuordnung der Oxidationszahl ermöglichen, mit der die Dotierung im Cerat erscheint.

Das effektive magnetische Moment μ_{eff} erhält man nach

$$\mu_{eff} = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (3.6)$$

mit dem g-Faktor (*Landé*-Faktor)

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.7)$$

Für $L=0$ ist $J=S$, d. h. der Gesamtdrehimpuls geht vollständig auf den Spin zurück und es ergibt sich $g_J=2$ (*Spin-only*-Verhalten).

In Tabelle 3-2 sind die Quantenzahlen und *Landé*-Faktoren der benutzten Lanthanide aufgeführt.

Tabelle 3-2. Quantenzahlen und *Landé*-Faktor der untersuchten Lanthanidionen in der Oxidationsstufe +III.

Ion	S	L	J	g_J
Ce ³⁺	1/2	3	5/2	6/7
Eu ³⁺	3	3	0	0
Gd ³⁺	7/2	0	7/2	2
Yb ³⁺	1/2	3	7/2	8/7
Lu ³⁺	0	0	0	0

Durch Messungen der Sättigungsmagnetisierung, bei der alle Spins ausgerichtet sind, läßt sich die Zahl der ungepaarten Elektronen der Defektionen, das heißt ihre Wertigkeit bestimmen. Für die Sättigungsmagnetisierung gilt:

$$\mu_{\text{sät}} = g_J J \mu_B . \quad (3.8)$$

Der durch Spin und Bahndrehimpuls erzeugte Paramagnetismus ist temperaturabhängig. Bei tieferen Temperaturen wird die Magnetisierung durch die *Brillouin*-Funktion B_J beschrieben. Sie gibt den relativen Magnetisierungszustand von Paramagneten als Funktion des Quotienten aus Induktion und Temperatur wieder. Die Funktion gilt für bewegungsfreie, untereinander nicht wechselwirkende magnetische Momente ohne Spin-Bahn-Kopplung an das Kristallgitter. B_J ist definiert als

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (3.9)$$

$$\text{mit } x \equiv \frac{g_J J \mu_B B}{k_B T} . \quad (3.10)$$

Ihren Sättigungswert erreicht die *Brillouin*-Funktion bei $B \rightarrow \infty$ oder $T \rightarrow 0$. Es wird deshalb bei möglichst hohen Feldern und möglichst niedrigen Temperaturen gemessen, bei denen das magnetische Moment im Grundzustand vorliegt.

Ein linearer Abfall der Suszeptibilität mit der reziproken Temperatur läßt sich mit Hilfe des *Curie-Weiss*-Gesetzes, eines Spezialfalls der *Brillouin*-Funktion, beschreiben. Es lassen sich die paramagnetische *Curie*-Temperatur und das effektive paramagnetische Moment bestimmen

$$\chi = \frac{(g_J \mu_B)^2 J(J+1)}{3 k_B (T - \theta)} = \frac{C}{(T - \theta)} . \quad (3.11)$$

θ ist die *Weiss*sche Konstante, C die *Curie*sche Konstante. Die beiden Konstanten sind charakteristische Substanzgrößen. θ ist bei einer temperaturabhängigen Messung der magnetischen Suszeptibilität aus einer Auftragung von $1/\chi$ gegen T bestimmbar. C läßt sich mit p_{eff} als der effektiven Anzahl *Bohrscher* Magnetonen und N als der Teilchenzahldichte (Atome pro Volumeneinheit) ausdrücken als:

$$C = \frac{N p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3 k_B} . \quad (3.12)$$

Zum Abschluß wird nun die Berechnung der theoretischen Sättigungsmagnetisierung am Beispiel der verwendeten Dotierionen vorgeführt:

Gd^{3+} besitzt 7f-Elektronen. Jedes der sieben vorhandenen 4f-Orbitale ist nach *Hund* mit einem Elektron besetzt, so daß nur ungepaarte Elektronen mit jeweils dem Spin $s=1/2$ vorliegen. Der Gesamtspin ist $7/2$. Der Bahndrehimpuls L hat den Wert 0 ($=3+2+1+0-1-2-3$) und resultiert in einer isotropen Ladungsverteilung. Für den Gesamtdrehimpuls J erhält man:

$$J = |L - S| = \frac{7}{2}.$$

Das magnetische Sättigungsmoment unter der *Spin-only*-Annahme ist

$$\mu_{\text{sat}} = g_J J \mu_B = 7 \mu_B / \text{Atom}.$$

Aufgrund des S-Zustands von Gd^{3+} können Kristallfeldeffekte ausgeschlossen werden. Das gleiche Ergebnis berechnet sich für das isoelektronische Eu^{2+} , Gd^{2+} und Eu^{3+} haben mit jeweils sechs ungepaarten 4f-Elektronen einen unmagnetischen Grundzustand ($4f^6 \rightarrow L=3, S=3 \rightarrow J=0$). Bei Yb^{2+} und Lu^{3+} sind sämtliche 4f-Orbitale paarweise besetzt, sie sind gleichfalls unmagnetisch.

Yb^{3+} weist aufgrund der Elektronenkonfiguration $4f^{13}$ einen Gesamtspin von $S=1/2$ auf. Mit $L=3$ ergibt sich $\mu_{\text{sat}} = 7 \mu_B / \text{Atom}$.

3.3 Experimentelles

Die Magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interferometer Device der Firma *Quantum Design Typ MPMS 7*) durchgeführt. Bei einem SQUID wird die vom Magnetfeld der bewegten Probe erzeugte Flußdichteänderung in einer supraleitenden Induktionsspule (*pick-up*-Spule) registriert. Der überstrichene Temperaturbereich zur Messung der Suszeptibilität erstreckte sich von 1.7-300 K. Die maximale magnetische Flußdichte B_0 bei den Magnetisierungsmessungen war 7 T. Es wurde davon ausgegangen, daß das effektive, auf die Probe einwirkende magnetische Feld B/μ_0 dem von außen angelegten Feld B_0/μ_0 entsprach. Das maximal meßbare Signal lag bei $3.0 \cdot 10^5 \text{ JT}^{-1}$. Das SQUID-Magnetometer war zur Messung sehr schwacher Magnetfelder geeignet, die Auflösung des magnetischen Moments betrug etwa 10^{-10} JT^{-1} . Die pulverförmigen Proben hatten eine Masse von 2 g. Der Probenraumdurchmesser betrug 8 mm.

3.4 Ergebnisse

In Abbildung 3-1 ist die spezifische Suszeptibilität für Gd-, Yb- und Eu-dotiertes Strontiumcerat gegen die Temperatur aufgetragen. Gemessen wurde bei einem Magnetfeld von $\mu_0 H = 0.07 \text{ T}$. Die Temperaturabhängigkeit der reziproken spezifischen Suszeptibilität gibt Abbildung 3-2 wieder. In dieser Auftragung ist die Größenordnung der Suszeptibilität im oberen Temperaturbereich besser ablesbar. Bei 300 K beträgt der reziproke Wert für die Yb-dotierte Probe $6.8 \cdot 10^{-7} \text{ kg m}^{-3}$, entsprechend einer Massenssuszeptibilität von $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Die Gd-dotierte Probe hat bei dieser Temperatur eine deutlich höhere Suszeptibilität von $5 \cdot 10^{-8} \text{ kg m}^{-3}$. Beim Abkühlen steigt sie bei der Gd-dotierten Keramik für Temperaturen unterhalb 80 K stark an und bei 1.8 K beträgt sie $7.4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Die Yb-Verbindung zeigt einen erst bei tieferen Temperaturen - unterhalb von 30 K - einsetzenden, deutlich geringeren Anstieg auf den Endwert $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Die spezifische Suszeptibilität von Eu-Cerat ist sehr schwach positiv.

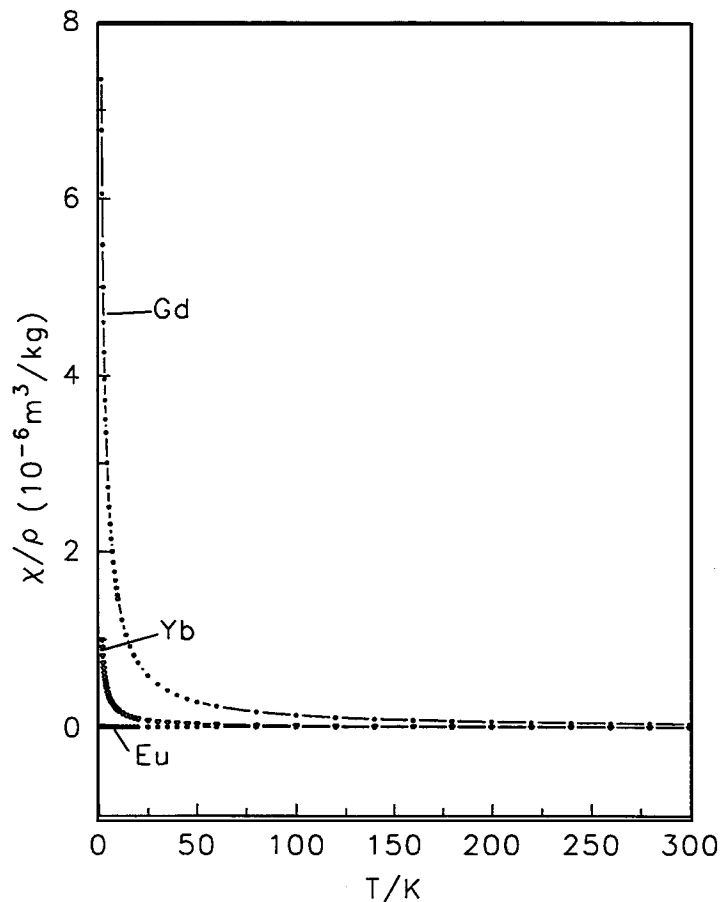


Abbildung 3-1. Temperaturabhängigkeit der Massen-Suszeptibilität von $\text{SrCe}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$, ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Eu}$).

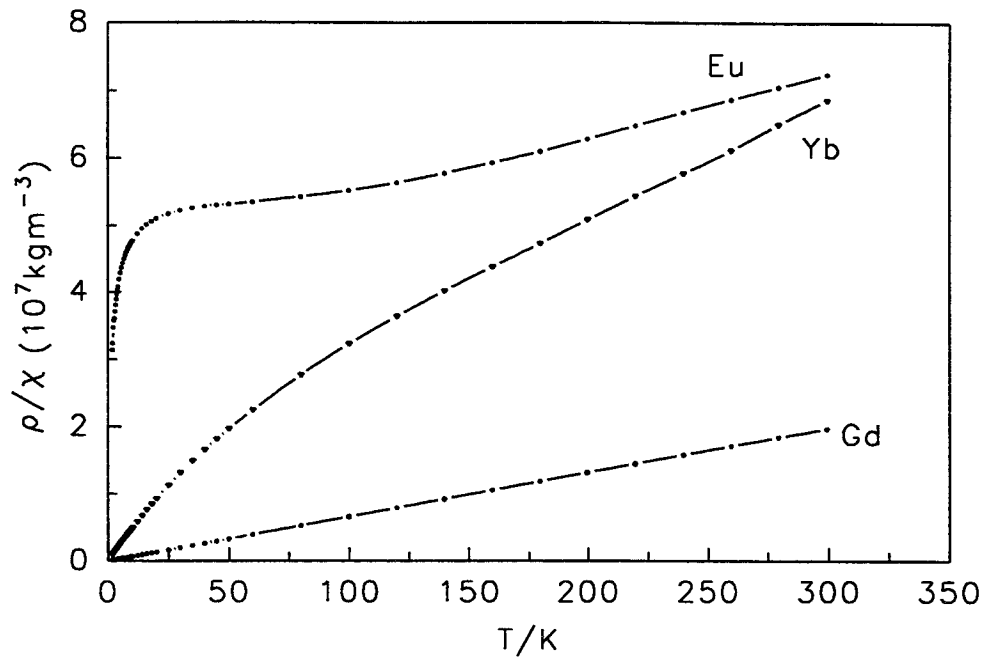


Abbildung 3-2. Temperaturabhängigkeit der reziproken Massen-Suszeptibilität von $\text{SrCe}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$, ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Yb}, \text{Eu}$).

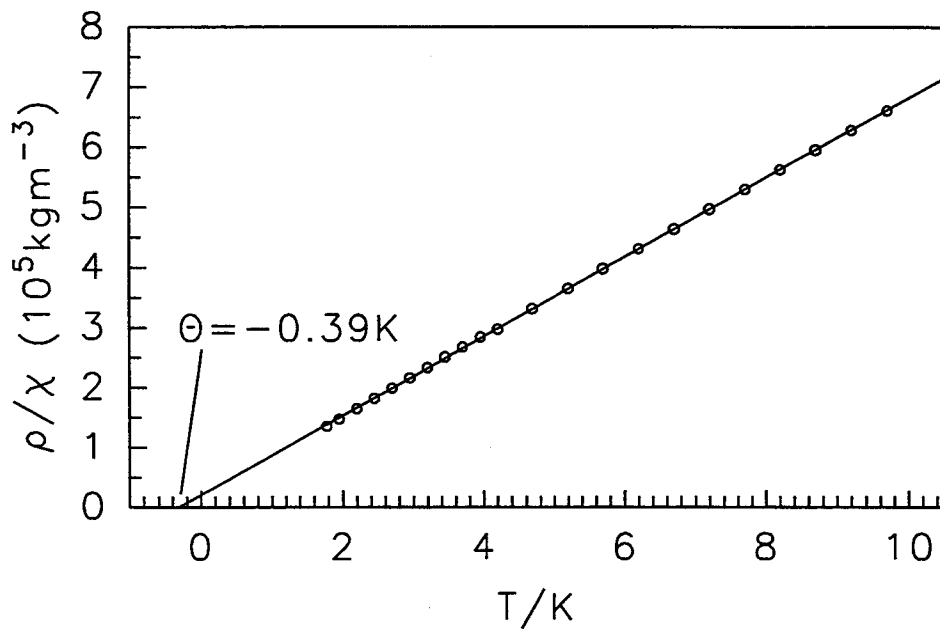


Abbildung 3-3. Reziproke Massen-Suszeptibilität von $\text{SrCe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ für $T \leq 10 \text{ K}$.

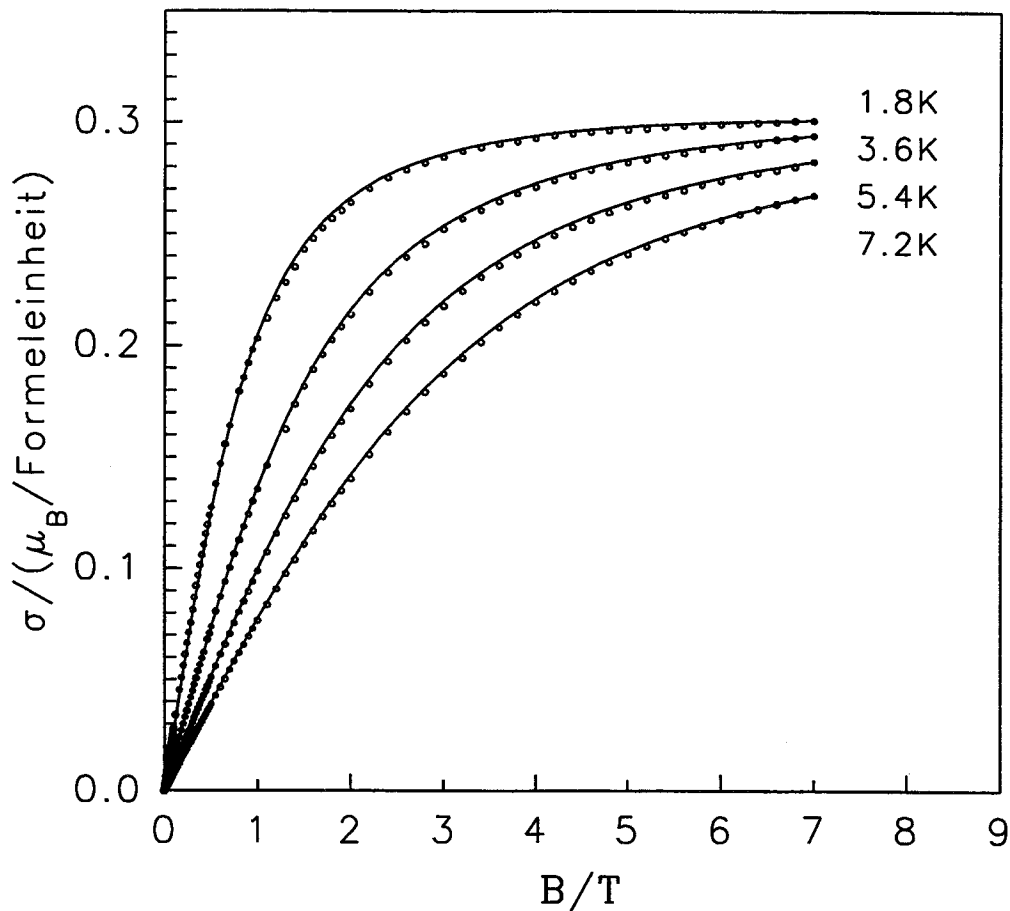


Abbildung 3-4. Magnetisierung von $\text{SrCe}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ bei $1.8\text{K} \leq T \leq 7.2\text{K}$ als Funktion des Magnetfelds.

Die reziproke Suszeptibilität des Gd-Cerats läßt sich für $T < 7\text{K}$ durch eine Gerade anpassen, wie Abbildung 3-3 veranschaulicht. Sie folgt dem *Curie-Weiss*-Gesetz. Aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse erhält man für die paramagnetische *Curie*-Temperatur den Wert $\Theta = -0.39\text{K}$.

Abbildung 3-4 zeigt die Magnetisierung pro Formeleinheit Cerat in Abhängigkeit von der Flußdichte für die Gd-dotierte Keramik im Temperaturbereich von 1.8-7.2 K. Isotherme Meßpunkte lassen sich durch *Brillouin*-Funktionen mit $J = 7/2$ fitten, die als durchgezogene Linien eingetragen sind.

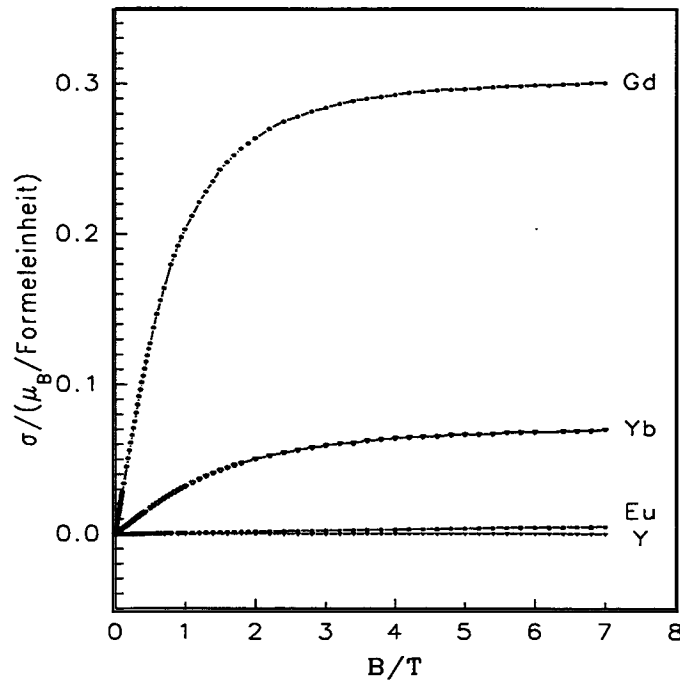


Abbildung 3-5. Magnetisierung von $\text{SrCe}_{0.95}\text{SE}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ ($\text{SE} = \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Eu}, \text{Y}$) bei 1.8K als Funktion des Magnetfelds.

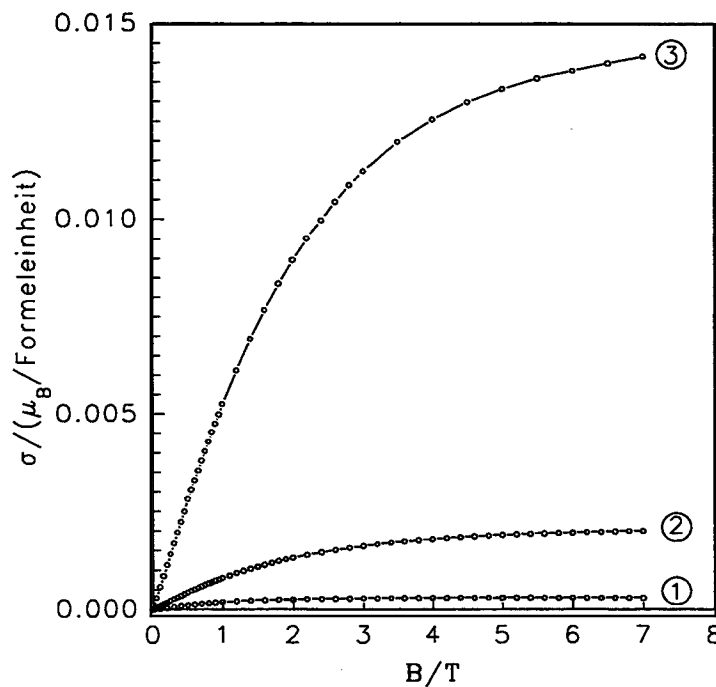


Abbildung 3-6. Magnetisierung von SrCeO_3 und $\text{SrCeY}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ bei 1.8K als Funktion des Magnetfelds nach verschiedenen thermischen Behandlungen: ① wie hergestellt bzw. nach Glühen in Sauerstoff, ② nach Ausglühen im Vakuum und ③ nach Glühen in Wasserstoff. Alle Glühungen wurden bei 800°C durchgeführt.

Die Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung bei 1.8 K ist für die vier untersuchten Materialien in Abbildung 3-5 aufgetragen. Die Sättigungs-Magnetisierung ist für die Gd-Keramik mit $0.3 \mu_B$ /Formeleinheit von den untersuchten Ceraten am größten. Yb weist eine maximale Magnetisierung von $0.06 \mu_B$ /Formeleinheit auf. Die Sättigung ist bei beiden Materialien bei ungefähr 4 T erreicht. Y zeigt im gesamten Flußdichtebereich keine Magnetisierung, Eu eine sehr geringe.

Die Änderung der Magnetisierung von SrCeO_3 und $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ bei 1.7 K nach thermischen Behandlungen in verschiedenen Gasatmosphären wird durch Abbildung 3-6 demonstriert. Die an Umgebungsluft präparierten Keramiken zeigen eine sehr schwache Magnetisierung. Durch Tempern im Vakuum bei 800 °C wird aufgrund des Gleichgewichts



ein Teil des Sauerstoffs entgast. Dies führt zu einer leichten Erhöhung der Magnetisierung. Sie ist nicht mit der Dotierung verknüpft, denn gleichermaßen behandeltes undotiertes und dotiertes SrCeO_3 zeigen eine Magnetisierung vergleichbarer Größenordnung. Durch Glühen in Sauerstoff wird die abgegebene Sauerstoffmenge wieder aufgenommen und die Magnetisierungskurve auf ihre ursprüngliche Lage zurückversetzt. Sauerstoffabgabe und -aufnahme sind vollständig reversibel. Eine drastische Erhöhung der Magnetisierung wird nach Tempern in einer Wasserstoffatmosphäre bei 800 °C erreicht. Es ist unerheblich, ob von entgastem, an Luft präpariertem oder in Sauerstoff geglühtem Material ausgegangen wird. Bei einem Wasserstoff-Partialdruck von $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ wird eine Sättigungsmagnetisierung erzielt, die etwa 50% größer ist als die Sättigungsmagnetisierung, die ein Partialdruck von $1.3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ nach sich zieht. Bereits bei einer Flußdichte von etwa 4 T zeigen die Magnetisierungen Sättigungsverhalten.

3.5 Diskussion

Mit Hilfe der Magnetischen Untersuchungen läßt sich die Oxidationszahl der Seltenen Erden in den untersuchten Ceraten ableiten. Die Magnetisierungs-Experimente zeigen, daß die Seltenen-Erden-Ionen in allen Verbindungen in der Oxidationsstufe +III vorliegen. Yttrium-Cerat ist nicht magnetisch, Gadolinium- und Ytterbium-Cerat sind paramagnetisch. Im Falle der Eu-Defekte erhält man einen kleinen magnetischen Beitrag. Europium verhält sich als *van Vleck* [67] Paramagnet, das heißt sein schwacher Paramagnetismus und die Suszeptibilität sind unabhängig von der Temperatur. Dies Resultat steht im Einklang mit einem unmagnetischen Grundzustand ($4f^6: {}^7F_0$) von

Eu^{3+} . Andererseits zeigen die Yb-dotierte Keramik oberhalb von 100K und die Gd-dotierte im gesamten Temperaturbereich strenges *Curie-Weiss*-Verhalten. Dies läßt sich nur mit einem magnetischen Grundzustand erklären, der für Gd^{3+} ($4f^7:8S_{7/2}$) und für Yb^{3+} ($4f^{13}:2F_{7/2}$) vorliegt. Unterhalb von 100K deutet die Krümmung der Suszeptibilitätskurve des Yb-Materials in Abbildung 3-2 auf die zunehmende Bedeutung von Kristallfeldeffekten hin.

Die magnetische Suszeptibilität des reinen SrCeO_3 wird durch Zusatz der nicht magnetischen Ionen Y^{3+} oder Lu^{3+} nicht verändert. Also wird der Magnetismus durch die Bildung von Sauerstofffehlstellen, die aus der Y-Dotierung resultieren, nicht beeinflußt.

Der nach Beladung mit Wasserstoff erhaltene starke magnetische Beitrag für nicht-magnetisches $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ ist auf die Reduktion von Ce^{4+} zurückzuführen: Die Grundzustände Ce^{4+} mit $4f^0$ und Ce^{3+} mit $4f^1$ sind energetisch fast entartet. Ce^{4+} ist im Grundzustand nicht magnetisch, Ce^{3+} hat einen magnetischen Grundzustand ($4f^1$, $S=1/2$, $L=3$, $J=5/2$) und eine Multiplizität von $2J+1=6$. Durch die Aufnahme von Wasserstoff entsprechend



werden Elektronen zur Reduktion



bereitgestellt. Bei tiefen Temperaturen gehorchen die Magnetisierungsmessungen einer *Brillouin*-Funktion mit $J=1/2$.

Aus der Reduktion des nicht-magnetischen Ce^{4+} zum magnetischen Ce^{3+} lassen sich bei mit unmagnetischen Ionen dotierten Ceraten die Defektkonzentrationen an Sauerstoffleerstellen und Protonen bestimmen. Nach Vakuum- oder H_2 -Exposition können ebenfalls die Konzentrationen bestimmt werden. Das Sättigungsmoment des Ce^{3+} beträgt $2.14\mu_B$. Aus Abbildung 3-6 ergibt sich nach Ausglühen im Vakuum eine Sättigungsmagnetisierung von $0.21 \cdot 10^{-2}\mu_B/\text{Formeleinheit}$. Das kommt einer Sauerstoff-Leerstellenkonzentration von 0.1% gleich. Aus der Magnetisierung von wasserstoff-behandeltem Cerat ($1.5 \cdot 10^{-2}\mu_B/\text{Formeleinheit}$) erhält man eine Protonenkonzentration von 0.7%.

Magnetismus und Suszeptibilität von Gd^{3+} und Yb^{3+} erlauben die näherungsweise Bestimmung ihrer Konzentration in $\text{SrCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\alpha}$ und $\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\alpha}$. Die Magnetisierung der Gd-haltigen Verbindung folgt für $J=7/2$ einer *Brillouin*-Funktion, gemessen wird in diesem Fall das reine Spinnmoment des Gd^{3+} bei Fehlen von Kristallfeldeffekten. Aus dem Wert der Sättigungsmagnetisierung kann die Konzentration an

Gd³⁺-Defekten analysiert werden. Die gemessene Sättigungsmagnetisierung pro Formeleinheit beträgt $0.303 \mu_B$, die theoretische Sättigungsmagnetisierung pro Gd-Atom beträgt $7 \mu_B$. Aus dem Verhältnis errechnet man eine Gd-Konzentration im Cerat von 4.3 %.

Das effektive paramagnetische Moment für Gd beträgt:

$$p_{eff}^2 = g_J^2 \cdot J \cdot (J+1) = 63 .$$

Aus den Suszeptibilitätsmessungen erhält man für das nominell mit 5%Gd dotierte Cerat ein effektives Moment von 2.675, woraus sich ebenfalls eine Konzentration von 4.3 % ergibt.

Kapitel 4

Röntgen- und Neutronendiffraktometrie

4.1 Einleitung

Obwohl Strontiumcerate und -zirkonate in der letzten Dekade von zahlreichen Autoren bearbeitet wurden, was in etwa hundert Veröffentlichungen Niederschlag fand, sind kristallographische Untersuchungen vor allem in der älteren Literatur zu finden, als die protonenleitenden Eigenschaften noch unbekannt waren. Es handelt sich bei diesen Untersuchungen lediglich um Messungen an den undotierten Basismaterialien SrCeO_3 und SrZrO_3 . Um die Leitfähigkeitsmechanismen auf einer mikroskopischen, fundamentalen Ebene verstehen zu können, ist eine genaue Kenntnis der Kristallstruktur dotierter Materialien unverzichtbar. Allein aufgrund der Weiterentwicklung der apparativen Ausstattung, insbesondere dem wesentlich verbesserten Auflösungsvermögen, einer höheren Intensität sowie dem Fortschritt bei der Interpretation der Beugungsmethoden erlauben heutige Messungen eine weit größere Präzision.

Zur Strukturbestimmung von Ceraten sind Neutronen-Pulverdaten von großer Wichtigkeit. Während bei der Röntgenbeugung die Streukraft der Atome von der Anzahl ihrer Elektronen abhängt, sind bei der Neutronenbeugung die Streulängen von leichten und schweren Atomen vergleichbar. Aus Röntgenmessungen lassen sich Wasserstoff- und Sauerstoffpositionen nicht präzise bestimmen, denn der Streuquerschnitt dieser Atome ist im Vergleich zu den übrigen (metallischen) Elementen zu klein. In vielen Fällen erhält man aus Röntgen-Pulvermessungen nur die Gitterparameter. Eine präzisere Abbildung der Struktur dieser Oxide erfordert die Neutronenbeugung. Sie erlaubt die Bestimmung der Atompositionen. Allerdings ist die Neutronenbeugung aufgrund des im Vergleich zur Intensität der Strahlung einer Röntgenröhre niedrigen Neutronenflusses intensitätsschwach, was eine mäßige Auflösung mit sich bringt und deshalb ausgezeichnet mit der

intensitätsstarken Röntgenbeugung zu ergänzen ist. Grundsätzlich liefern Messungen polykristalliner Keramiken weniger Information als Messungen an Einkristallen. Da die Kristallite nicht orientiert sind, werden beispielsweise anisotrope Effekte nicht erkannt. Ein weiterer Informationsverlust ergibt sich aus der eventuellen Überlappung unabhängiger Beugungssignale.

In diesem Kapitel werden die Resultate einer Reihe von Strukturbestimmungen an Pulverproben von Ceraten und Zirkonaten vorgestellt, die durch einander ergänzende Beugungsmessungen mit Röntgenstrahlung und Neutronen möglich wurden. Weiterhin wurden erstmals undotierte und mit Yb-dotierte Cerat-Zirkonat-Mischkristalle mittels Röntgendiffraktometrie untersucht.

Die Beugungsversuche sollten nicht nur eine zweifelsfreie Beschreibung der Struktur einschließlich der Atomkoordinaten ermöglichen, sondern auch die Frage klären, ob die Dotierionen sich tatsächlich ausschließlich auf den Ce^{4+} -Plätzen befinden. Dies wird aus der Erfahrung erwartet, daß Dotierionen die Tendenz haben, die Ionensorte mit dem geringsten Größenunterschied zu substituieren. Weiterhin war zu prüfen, ob die Beladung mit Wasserstoff oder Wasserdampf einen meßbaren Einfluß auf die Struktur hat. Diesbezüglich war auch die Wasserdampf-Beladung unter erhöhtem Druck zu untersuchen. Da die Beugungsmethoden ein ›Durchschnittsbild‹ der Kristallstruktur liefern, können mobile Sauerstoffleerstellen naturgemäß nicht lokalisiert werden. Weiterhin ist einschränkend zu bemerken, daß es bei dem benutzten Neutronen-Diffraktometer nicht zu erwarten war, die Position des Wasserstoffs bei beladenen Proben zu erkennen.

4.2 Theorie

In thermischen Kernreaktoren werden die bei der Spaltung von Uran-235-Kernen freigesetzten Neutronen beim Durchtritt durch einen Moderator (D_2O) abgebremst. Die Neutronen stehen mit dem Moderator praktisch im thermischen Gleichgewicht, ihre Geschwindigkeit läßt sich mit einer *Maxwell*-Verteilung beschreiben. Auf 20°C moderierte Neutronen besitzen eine mittlere Geschwindigkeit von 2.2 km s^{-1} , entsprechend einer Wellenlänge von $1.8\text{ \AA}$ und einer Energie von 25 meV . Thermische Neutronen haben ebenso wie Röntgenstrahlen Wellenlängen in der Größenordnung der Atomdurchmesser und der interatomaren Abstände kondensierter Materie.

Ein wichtiger Unterschied liegt in den stark differierenden Streufaktoren der Atome in der Röntgen- und Neutronenbeugung. Bei der Röntgenbeugung ist der Streufaktor proportional zur Ordnungszahl, genauer der Anzahl an Elektronen, des beugenden

Atoms. Leichte Atome beugen nur sehr wenig. Neutronenbeugung ist eine elastische kohärente Teilchenstreuung. Es gibt es keinen einfachen systematischen Zusammenhang zwischen Streufaktor und Ordnungszahl. Hier ist das leichte Wasserstoff-Atom ein starker Neutronenstreuer. Die Röntgenbeugung beruht im wesentlichen auf der elektrischen Wechselwirkung mit der Elektronenhülle, Neutronen treten überwiegend mit dem Atomkern in Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung. Atomkerne sind Punkstreuer, ihre Ausdehnung ist sehr viel kleiner als die Wellenlänge der Neutronen. Im Unterschied zur Röntgenstreuung ist deshalb die Kernstreuung b unabhängig vom Steuwinkel. Von der daneben existierenden magnetischen Streuung, der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der magnetischen Momente des Neutrons und ungepaarter Elektronen, wird abgesehen. Der totale Streuquerschnitt σ_{tot} eines Kerns ist

$$\sigma_{tot} = 4\pi b^2 . \quad (4.1)$$

Unterschiedliche Isotope haben unterschiedliche Streulängen. Die resultierende Neutronenstreuung einer Probe als einem Kern-Ensemble folgt aus Addition der Streubeiträge der Atomkerne. Jeder Kern kann als Startpunkt einer Kugelwelle mit der Phase $\exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R})$ angesehen werden. Dabei ist $\mathbf{R}$ der Atom-Ortsvektor. Der Streuvektor des Impulsübertrags $\mathbf{Q}$ folgt aus den Wellenvektoren des einfallenden Neutrons $\mathbf{k}_0$ und des gestreuten Neutrons $\mathbf{k}_1$:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 . \quad (4.2)$$

Für den differentiellen Streuquerschnitt, ein Maß für die Streuintensität, ergibt sich:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) + N \langle b \rangle^2 \left| \sum_i e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_i} \right|^2 \quad (4.3)$$

mit Ω als Raumwinkelement und N als der Anzahl Kerne. Da die Differenz $(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)$ für jedes Atom unterschiedlich ist, gibt der erste Summand den Anteil inkohärenter elastischer Neutronenstreuung an. Diese ist isotrop und führt zum Untergrund der Aufnahme. Der mittlere Beitrag $\langle b \rangle^2$ ist für alle Atome gegeben. Er entspricht der interferierenden, kohärenten elastischen Neutronenstreuung, die als Neutronenbeugung bezeichnet wird. Sie ist bei periodischen Kristallen an den *Bragg*-Reflexen konzentriert. Für den Zusammenhang zwischen Wellenlänge λ , Beugungswinkel 2Θ und Netzebenenabstand d_{hkl} mit den *Miller*-Indizes hkl gilt das *Braggsche* Gesetz:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta . \quad (4.4)$$

Die Auswertung von Lage, Intensität und Existenz bestimmter Muster der *Bragg*-Reflexe erlaubt die Bestimmung der Elementarzelle.

Kernstreuung ist im Gegensatz zur Röntgenstreuung zwar unabhängig von Streuwinkel, allerdings bewirkt die thermische Anregung der Atome in einem Kristallverbund eine winkelabhängige Verschmierung der Intensität, die mit dem *Debye-Waller-Faktor*

$$e^{-2B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} \quad (4.5)$$

erfaßt wird, wobei B für einen Temperaturfaktor steht, der sich aus dem mittleren Quadrat der Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ ergibt:

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle . \quad (4.6)$$

Der Vorteil der Neutronenbeugung gegenüber der Röntgenbeugung liegt darin, daß auch die Lage leichter Atome bestimmt werden kann. Von Nachteil sind die geringe Intensität des Neutronenflusses, die relativ große Probenmengen erforderlich macht, die stark beschränkte Verfügbarkeit und die sehr hohen Kosten dieser Technik.

Der erste Schritt einer Strukturanalyse durch Auswertung eines Datensatzes von Beugungswinkeln und Intensitäten ist die Bestimmung der Elementarzelle. Zu diesem Zweck werden die einzelnen Signale mit *Gaußkurven* gefittet und den zugehörigen *Bragg*-Winkeln die *Miller-Indizes* zugeordnet. Daran schließen sich die Untersuchung systematischer Auslöschungen an, die zu einem Vorschlag für die Raumgruppe führt und die weitere Strukturverfeinerung unter Ausnutzung kristallchemischer, kristallographischer und physikalischer Regeln und Eigenschaften bis hin zur Position der einzelnen Atome [68].

Aus den Röntgendiffraktogrammen wurden die Elementarzellen-Parameter bestimmt. Die Daten wurden nicht dazu verwendet, Atompositionen zu bestimmen. Benutzt wurde die *NDSU-Software Version Fargo 87.3* von *Garvey*. Hierbei werden die acht intensivsten Reflexe eines Beugungsmusters manuell indiziert und gefittet. Sie werden als Startwerte zusammen mit den geschätzten Zellparametern dem Programm übergeben. Die Verfeinerung der Elementarzelle geschieht nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Bei der Strukturverfeinerung mit Hilfe einer Analyse von Neutronendiffraktogrammen, dem *pattern fitting*, haben sich zwei Methoden bewährt. Zum einen das Verfahren der integrierten Intensitäten einzelner *Bragg*-Reflexe, zum anderen der Simultanfit nach der *Rietveld-Profil-Analyse*.

Das Verfahren der Integration der Einzelreflexe

Bei diesem Verfahren wird das Beugungsmuster als Summe eines linearen Untergrundes und der einzelnen *Bragg*-Reflexe simuliert. Hierzu wird das Spektrum manuell in kleine 2Θ -Winkelbereiche mit wenigen Reflexen gesplittet und die einzelnen Reflexe mit *Gauß*-Funktionen angepaßt. Diese analytische Linienform folgt aus der Auflösung des Kristallmonochromators. Als Startwerte für die Verfeinerung werden auf diese Weise Untergrund, Lage, Intensität und Linienbreite jedes Reflexes ermittelt. Für dieses Verfahren stand das interaktive Programm *ABFfit V3.09* [69] von *Antoniadis*, *Berruyer* und *Filhol* zur Verfügung. Ausgehend von den Startwerten modelliert es durch Integration der einzelnen 2Θ -Bereiche das Beugungsspektrum. Hierbei wird eine *Maximum-Likelihood*-Schätzfunktion aufgestellt. Problematisch wird die Auswertung einzelner *Bragg*-Reflexe dann, wenn sie überlappen. Dies war bei den untersuchten Keramiken häufig der Fall, da das verwendete Neutronendiffraktometer eine wesentlich schlechtere Auflösung hat als ein gängiges Röntgendiffraktometer.

Das Rietveld-Verfahren

Die zweite Methode zur Strukturaufklärung ist die *Rietveld*-Profilanalyse [70]. Sie wertet im Unterschied zur ersten Methode nicht nur die integrierten Intensitäten der verschiedenen *Bragg*-Reflexe aus, sondern beruht auf einer simultanen Linienform-Analyse des kompletten Diffraktogramms (*full pattern fitting*). Dieses Verfahren ist in dem zur Auswertung benutzten Programm *Fullprof Version 2.2-5* [71] von *Rodriguez-Carvajal* implementiert, das eine Weiterentwicklung der *Rietveld*-Analysen-Software von *Wiles* und *Young* [72] darstellt. Ausgehend von einem ersten Strukturvorschlag wird das Diffraktogramm berechnet. Die tatsächliche Linienbreite der Reflexe ergibt sich hierbei als Faltung der Streufunktion der Probe mit der Auflösungsfunktion des Diffraktometers. Sie kann durch sechs Profildfunktionen (*Gauß*-, *Lorentz*-, *modifizierte Lorenz*-, *Pseudo-Voigt*, *Pearson-VII* oder *Thompson-Cox-Hastings*) angenähert werden. Die Verfeinerung der Strukturapproximation erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Folgende Funktion wird minimiert:

$$\mathfrak{R} = \sum_i^N w_i [y_i(0) - y_i(c)]^2. \quad (4.7)$$

$y_i(0)$ ist die gemessene Intensität am Meßpunkt (Streuwinkel) i des Diffraktogramms, N ist die Gesamtzahl der Meßpunkte, d.h. die Zahl der Zählrohre des Diffraktometers; w_i ist die sich aus der Standardabweichung der Intensitätsstatistik ergebende Gewichtung, $y_i(c)$ steht für die durch Summation der Beiträge benachbarter *Bragg*-Reflexe und dem Untergrund errechnete Intensität. Der Untergrundverlauf setzt sich aus Spektrometer-

untergrund und Probenuntergrund zusammen. Der Spektrometeruntergrund ist die Intensität, die ohne Probe im Neutronenstrahl detektiert wird. Er ist auf Streuung an der Probenperipherie, elektronisches Rauschen, ungenügende Abschirmung der Detektoren und andere meßtechnische Unzulänglichkeiten zurückzuführen. Der Probenuntergrund wird von der Probe selbst aufgrund diffuser und inkohärenter Streuung verursacht. Er hat also seinen Ursprung in einem anderen als dem untersuchten Phänomen.

Der Vorteil der Profilanalyse liegt darin, daß sie auch die in nicht vollständig aufgelösten Reflexen enthaltenen Informationen nutzt.

R-Werte

Zur Prüfung eines Strukturvorschlags werden R-Werte benutzt. Sie sind ein Gütemaß (*reliability*) der Anpassung. Je kleiner die R-Werte sind, desto eher ist die richtige Struktur gefunden. Strukturvorschläge mit R-Werten unter 10% sind im wesentlichen richtig. Ein guter R-Wert liegt unter 6%. Die im Ergebnisteil angegebenen R-Werte sind folgendermaßen definiert:

$$\text{Bragg-}R_B = \frac{\sum_K |I_K(0) - I_K(c)|}{\sum_K I_K(0)} \quad (4.8)$$

$$\text{Profil-}R_P = \frac{\sum_i |y_i(0) - y_i(c)|}{\sum_i y_i(0)} \quad (4.9)$$

$$\text{gewichteter Profil-}R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i(0) - y_i(c)|^2}{\sum_i w_i y_i(0)^2}} \quad (4.10)$$

$$\text{Erwartungswert } R_{\text{exp}} = \sqrt{\left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i(0)^2} \right]}. \quad (4.11)$$

$I_K(0)$ ist die scheinbar »gemessene«, integrierte Intensität des Reflexes K , errechnet am Ende der Verfeinerung durch Zuweisung der Intensitäten der einzelnen Meßpunkte zu den Bragg-Reflexen. $I_K(c)$ ist die berechnete Intensität und P ist die Zahl der variierten Parameter.

4.3 Bisherige Arbeiten

Im Vergleich zu den ionenleitenden Eigenschaften wurden die Strukturen und andere grundlegende Materialeigenschaften bisher wenig untersucht. Bei Durchsicht der veröffentlichten kristallographischen Untersuchungen an Ceraten und Zirkonaten stellt man bereits Diskrepanzen hinsichtlich der Zuordnung des Kristallsystems fest. Punktgruppe und Atompositionen wurden nur in wenigen Fällen bestimmt. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich - wie später gezeigt wird - auf den Einsatz von Instrumenten mit ungenügender Auflösung zur Charakterisierung von Proben mit zwei annähernd gleichlangen Axen der Elementarzelle.

Zwischen 1981 und 1986 wurden die protonenleitenden Eigenschaften dotierter Cerate allein von der Arbeitsgruppe um *Iwahara* untersucht, die keine Strukturuntersuchungen durchführte. Symptomatisch hierfür ist, daß sie in ihren Publikationen stets von gesinterten Oxiden spricht, ohne den Strukturtyp Perowskit zu beschreiben. Dessen erste Erwähnung findet man im Jahr 1988 bei *Yahiro et al.* [73]. Ein dotiertes Strontiumcerat, das $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$, wurde erstmals im gleichen Jahr von *Bonanos et al.* [74] röntgenographisch gemessen, ohne daß sie die perowskitartige Phase genauer spezifizierten.

Keine Einigkeit besteht hinsichtlich des Kristallsystems von SrCeO_3 . Von den sieben existierenden Systemen wurden bereits vier in Betracht gezogen. Erstmals beschrieben wurde SrCeO_3 im Jahr 1935 durch *Hoffmann*, der es bereits zu den Perowskiten zählte. Er bestimmte eine (unverzernte) kubische Struktur mit $a=0.427\text{nm}$ [75]. Ein ähnliches Ergebnis wurde von *Preda* und *Dinescu* 40 Jahre später erhalten ($a=0.429\text{nm}$) [76]. Nach *Keler et al.* kristallisiert das Cerat in einem tetragonalen Kristallsystem [77]. In der gleichen Arbeit zeigen sie, daß das System SrO-CeO_2 neben Strontiumcerat als chemischer Verbindung feste Lösungen mit einer begrenzten Löslichkeit von SrO in CeO_2 bildet. Später bestimmten *Preda* und *Dinescu* die Löslichkeitsgrenze zu 14 mol% [76]. Nach Ergebnissen von *Roth* ist SrCeO_3 orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a=0.5986$, $b=0.853$ und $c=0.6125\text{nm}$ [78]. *Mastromonaco et al.* und *Sobol'eva et al.* bestätigen das Kristallsystem. Die erste Arbeitsgruppe gibt die Gitterkonstanten mit $a=0.8584$, $b=0.6011$, $c=0.6155\text{nm}$ an [79], die zweite erhielt $a=0.6094$, $b=0.6132$ und $c=0.8638\text{nm}$ [80]. Auch nach den Arbeiten von *Longo et al.* ist SrCeO_3 orthorhombisch mit folgenden Gitterkonstanten: $a=0.5997$, $b=1.2308$, $c=0.8615\text{nm}$ [81]. Um alle Reflexe indizieren zu können, führten sie eine Verdoppelung der b-Achse durch [82]. Den Untersuchungen von *Yoshimura et al.* zu Folge ist SrCeO_3 monoklin ($a=c=0.4295\text{nm}$, $b=0.4288\text{nm}$, $\beta=91^\circ 20'$) [83].

Die Strukturen der Ausgangsmaterialien sind gut untersucht. CeO_2 hat eine kubisch-flächenzentrierte Fluorid-Struktur [84], SrO kristallisiert in der Kochsalz-Struktur. Nichtstöchiometrisches CeO_2 (CeO_x , α -Phase) hat ein Defekt-Fluoridgitter. Als Defekte werden Cer auf Zwischengitterplätzen oder Sauerstoffleerstellen diskutiert [85].

4.4 Experimentelles

Alle Proben wurden in Form feinstvermahlener Pulver eingesetzt. Die Röntgenmessungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, die Neutronenbeugungsmessungen zwischen 1.7 und 295 K. Zur Überprüfung eventueller Phasenübergänge und zur Bestimmung der Zellparameter in Abhängigkeit von der Temperatur waren Messungen bei hohen Temperaturen wünschenswert. Da kein entsprechendes Diffraktometer für Hochtemperatur-Messungen zur Verfügung stand, wurden ersatzweise Sinterproben durch Einwerfen in Quecksilber von Temperaturen bis 1000 °C abgeschreckt und nach Mahlung röntgenographisch vermessen.

Für die Bestimmung der Gitterkonstanten aus Röntgenbeugungsdaten wurde dasselbe *Siemens D 5000*-Diffraktometer benutzt wie bei der Phasencharakterisierung in Kapitel 2.

Die Messung der Neutronen-Pulverbeugungsdaten erfolgte auf dem Multidetektor-Diffraktometer *DN5* des thermischen *SILOE*-Forschungsreaktors am *Centre d'Etudes Nucleaire de Grenoble (CENG)*. Dieses Zwei-Achsen-Diffraktometer ist mit zwei Kristallmonochromatoren ausgerüstet, die aus dem Neutronenstrahl monochromatische Neutronen herausfiltern. Bei Verwendung des Cu-Monochromators wird bei der Wellenlänge $\lambda = 1.340 \text{ \AA}$ gemessen, mit dem Graphit-Monochromator bei $\lambda = 2.499 \text{ \AA}$. Gemessen wurde ausschließlich mit dem Graphit-Monochromator. Zur Untersuchung komplizierter kristallographischer Strukturen, wie sie bei den dotierten Perowskiten vorliegen, ist er am besten geeignet. Die größere Wellenlänge bietet eine höhere Auflösung, eine geringere Überlappung der *Bragg*-Reflexe und führt zu einer drei- bis vierfach größeren Intensität an den Detektoren. Die gestreuten Neutronen wurden von einer Detektorbank (>Banane<) mit 800 ^3He -Zählrohren im Abstand von 0.1° gemessen. Der erfaßte Streuwinkelbereich betrug $2\Theta = 20\text{--}100^\circ$. Um mit etwa 5 h Meßzeit hinreichend aufgelöste Reflexe mit einer guten Statistik zu erhalten, hatten die Proben in der Regel eine Masse von 25 g. Die zylindrische, dünnwandige Probenküvette war aus Vanadium, das verschwindend gering kohärent streut und keine störenden *Bragg*-Reflexe verursacht. Für die Tieftemperaturmessungen stand ein Helium-Kryostat bereit.

4.5 Ergebnisse

4.5.1 Kristallstrukturen von Ceraten und Zirkonaten

Sämtliche untersuchten Keramiken gehören zum orthorhombischen Kristallsystem ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) mit der Punktgruppe mmm . Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt $Z=4$. Die Materialien kristallisieren in der Raumgruppe $Pnma$ ($P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$).

Diese hat die Nr. 62 der *Internationalen Tabellen für Kristallographie* [86] und das in der Spektroskopie verwendete *Schönflies*-Symbol D_{2h}^{16} . Bei Dotierung der Stammverbindungen SrCeO_3 und SrZrO_3 bleiben Kristallsystem, Punkt- und Raumgruppe erhalten. Die Beugungsmuster für dotierte und undotierte Materialien sind identisch, die Dotierung führt zu einer geringfügigen Verschiebung in Richtung größerer Streuwinkel. Dieses deutet auf eine schwache Abnahme der Gitterkonstanten hin. Bei allen Keramiken handelt es sich um perowskitartige Strukturen mit erheblichen Verzerrungen gegenüber dem idealen Perowskit. Die Sr-Ionen besetzen 4c-Positionen, die Ce-Ionen 4b-Positionen der Elementarzelle. Sauerstoff befindet sich auf den nicht-äquivalenten Positionen 4c und 8d. Die 4a-Plätze bleiben unbesetzt. Auf die Position der Dotierionen wird weiter unten eingegangen.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugung der Cerate und Zirkonate bei Raumtemperatur sind in Tabelle 4-1 zusammengefaßt. Sie enthält außer den Gitterkonstanten das Zellvolumen und die theoretische Dichte, die nach folgender Formel berechnet wurde:

$$\rho_{\text{th}} = \frac{Z \cdot M}{N_L \cdot V_{EZ}} \quad (4.12)$$

M ist die Molmasse, N_L die *Loschmidtzahl* und V_{EZ} das Volumen der Elementarzelle. Für die Berechnung der Molmasse wurde ein stöchiometrischer Sauerstoffgehalt angenommen.

Die Gitterkonstanten a und c unterscheiden sich nur wenig. Dies dürfte zu den im Abschnitt 4.3 erwähnten Unstimmigkeiten verschiedener Autoren über das Kristallsystem geführt haben.

Tabelle 4-1. Kristallstrukturdaten von Ceraten und Zirkonaten.
 - Konventionsgemäß ist *b* die längste Kante der Elementarzelle.

Verbindung	Gitterkonstanten			Zellvolumen V / nm^3	theor. Dichte $\rho_{\text{th}} / \text{g cm}^{-3}$
	<i>a</i> / nm	<i>b</i> / nm	<i>c</i> / nm		
SrCeO_3	0.6147	0.8585	0.6006	0.31697	5.77
2.5 %Yb:SrCeO _{3-α}	0.6144	0.8583	0.6000	0.31641	5.80
5 %Yb:SrCeO _{3-α}	0.6138	0.8575	0.5994	0.31551	5.83
5 %Y:SrCeO _{3-α}	0.6146	0.8582	0.6001	0.31654	5.72
10 %Yb:SrCeO _{3-α}	0.6129	0.8568	0.6006	0.31540	5.86
12.5 %Yb:SrCeO _{3-α}	0.6117	0.8567	0.6009	0.31491	5.88
15 %Yb:SrCeO _{3-α}	0.6121	0.8576	0.6018	0.31589	5.87
SrZrO_3	0.5817	0.8204	0.5799	0.27675	5.44
5 %Yb:SrZrO _{3-α}	0.5822	0.8214	0.5804	0.27776	5.51

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bei Dotierung eine Kontraktion der Elementarzelle erfolgt. Sie wird durch eine Verkleinerung in *a*- und *b*-Richtung hervorgerufen. Die Länge der *c*-Kante bleibt annähernd konstant. Der Kontraktionseffekt ist sehr gering, was einerseits darauf hindeutet, daß die Bildung von Fehlstellen im Material das Zellvolumen nicht wesentlich beeinflusst. Andererseits scheint Yb sehr gut auf den Cer-Platz zu passen, ohne die Struktur zu verzerren. Tatsächlich weisen Ce^{4+} und Yb^{3+} mit 87 pm den gleichen Ionenradius auf. Dementsprechend hoch ist die Grenze der Löslichkeit von Yb in SrCeO_3 . Bei Dotierungen bis 15% sind keinerlei zusätzliche Phasen auszumachen. Erst die mit 20% Yb-dotierte Keramik ist zweiphasig. Die aus den Werten der Tabelle erkennbare Anomalie des 15% Yb-Materials bezüglich der Zellparameter könnte allerdings einen Hinweis darauf geben, daß bereits bei dieser Konzentration röntgenographisch nicht feststellbare Nebenphasen, eventuell in amorpher Form, auftreten. Die Löslichkeitsgrenze von rund 15% unter den Herstellbedingungen entspricht ungefähr einer maximalen Sauerstoff-Leerstellenkonzentration von 8%. Höhere Fehlstellenkonzentrationen werden von der Perowskit-Struktur nicht toleriert, das Material stabilisiert sich durch Bildung von SrCe_2O_4 neben unreaktiertem Yb_2O_3 .

Bei der wesentlich kleineren Zelle des Strontiumzirkonats führt die Dotierung mit Yb zu einer vergleichsweise großen Expansion. Yb paßt schlecht auf Zr-Plätze, wie sich anhand der unterschiedlichen Ionenradien bereits voraussagen läßt. Zr^{4+} hat einen Radius von 72 pm. Von den Seltenen-Erden-Ionen besitzt einzig Sc^{3+} mit 75 pm eine vergleichbare Größe.

Die Ergebnisse der Gitterparameter-Bestimmungen aus Neutronenbeugung stehen mit den röntgenographisch erhaltenen Ergebnissen in guter Übereinstimmung. Abbildung 4-1 zeigt das Neutronendiffraktogramm von SrCeO_3 , aufgenommen bei Raumtemperatur. Die senkrechten Striche sind Reflexmarkierungen, die durchgezogene Linie gibt das Ergebnis der vollständigen *Rietveld*-Profilanalyse mit 18 verfeinerten Parametern wieder, die aufgrund der zahlreichen Überlappungen von Reflexen der Methode der integrierten Intensitäten vorgezogen wurde. Kontrollauswertungen nach jener Methode ergaben das gleiche Ergebnis. Alle 44 gemessenen Reflexe wurden gefittet. Für die Streulängen wurden folgende Werte angesetzt:

$$b_{\text{Sr}}=7.02 \text{ fm} \quad b_{\text{Ce}}=4.84 \text{ fm} \quad b_{\text{O}}=5.81 \text{ fm}.$$

Die Profilanalyse bestätigt die durch Röntgendiffraktometrie bestimmte Raumgruppe. Der Fit liefert die Gitterkonstanten:

$$a=0.614822(32) \text{ nm} \quad b=0.858049(59) \text{ nm} \quad c=0.600647(29) \text{ nm}.$$

Die hohe Güte des Fits ist an der Auftragung der Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Beugungsmuster im oberen Teil von Abbildung 4-1 erkennbar.

Die *Rietveld*-R-Faktoren haben die Werte $R_p=1.93\%$, $R_{wp}=2.79\%$ und $R_{exp}=0.82\%$. Der *Bragg*-R-Faktor beträgt 1.83%.

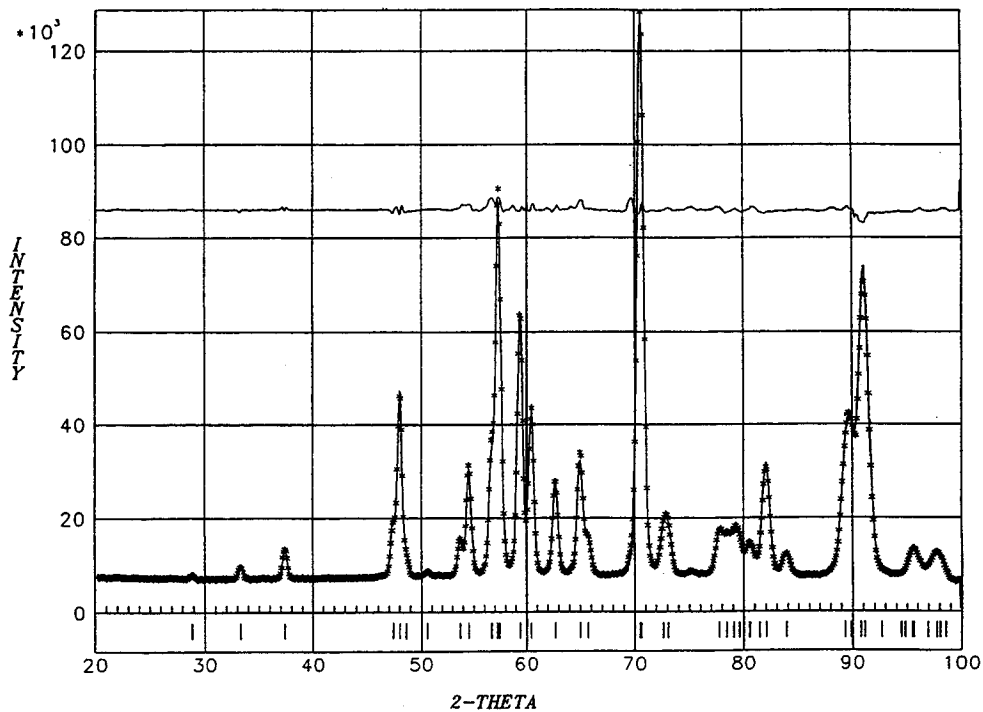


Abbildung 4-1. Vergleich des gemessenen und des berechneten Neutronen-Diffraktogramms von SrCeO_3 bei Raumtemperatur. Die senkrechten Striche unterhalb der Winkelskala geben die Lage der indizierten Reflexe an. Die Differenz zwischen den Meßdaten (*) und dem berechneten Beugungsmuster (durchgezogene Linie) ist im oberen Teil als Linie eingetragen.

Die Indizierung der 44 beobachteten Reflexe und die gemessenen und errechneten Intensitäten der Kernstreuung der Neutronen sind in Tabelle 4-2 zusammengefaßt.

Tabelle 4-2. Gemessene und berechnete Intensitäten von SrCeO_3 .

(hkl)	2Θ	$I_{\text{kalk.}}$	$I_{\text{obs.}}$
(011)	29.420	327	473
(101)	33.814	1274	1243
(020)	33.865	282	279
(111)	37.960	3329	3666
(200)	47.965	5881	5877
(121)	48.608	22524	21923
(002)	49.171	2119	2009
(210)	51.158	737	883
(201)	54.336	4484	4751
(102)	55.166	13872	13880
(211)	57.274	14178	14682
(031)	57.876	33967	33867
(112)	58.076	20502	20445
(220)	60.004	35240	35162
(022)	61.043	22173	22135
(131)	63.311	13408	13384
(221)	65.582	16935	17652
(122)	66.325	4830	4979
(202)	71.132	60633	61284
(040)	71.251	30188	30455
(230)	73.269	6059	6140
(212)	73.682	6236	6542
(231)	78.385	7182	7524
(132)	79.076	5376	5522
(013)	79.709	5512	5537
(301)	80.212	5439	5397
(222)	81.156	3800	3817
(141)	81.241	1908	1937
(103)	82.042	66	68
(311)	82.669	20890	20764
(113)	84.489	4542	4036
(321)	89.979	17595	17784
(240)	90.515	23179	23565
(042)	91.420	15426	15231
(123)	91.788	57235	55994
(232)	93.343	925	578
(302)	95.143	52	33
(241)	95.483	171	128
(142)	96.164	1332	1227
(203)	96.279	6067	5723
(312)	97.588	1496	1529
(051)	98.443	6615	6267
(213)	98.730	573	527
(033)	99.244	345	259

Die durchgeführten *Rietveld*-Verfeinerungen ergeben zusätzlich die genauen Atomlagen, aus denen sich sämtliche interatomaren Abstände und Winkel berechnen lassen. Die Atompositionen und die isotropen Temperatur-Faktoren B_{iso} sind in Tabelle 4-3 wiedergegeben. Da die beiden Sauerstoffpositionen identische Umgebungen aufweisen, stimmen ihre Temperatur-Faktoren erwartungsgemäß überein.

Tabelle 4-3. *Ergebnis der Strukturverfeinerung von SrCeO_3 (Standardabweichungen in Klammern).*

Atom	x	y	z	$B_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Sr [4c]	0.04332 (24)	0.25000 (0)	-0.01015 (39)	2.299 (69)
Ce [4b]	0.00000 (0)	0.00000 (0)	0.50000 (0)	1.409 (64)
O(1) [4c]	0.45717 (33)	0.25000 (0)	0.10398 (39)	1.805 (70)
O(2) [8d]	0.29911 (22)	0.05524 (18)	-0.29999 (24)	1.805 (70)

Auf der folgenden Seite wird im oberen Teil von Abbildung 4-2 die Kristallstruktur von SrCeO_3 gezeigt, dargestellt mit *SCHAKAL* [87]. Die leicht verzerrten Sauerstoff-Oktaeder liegen verkippt in einem ebenfalls verzerrten Würfel, der von acht Strontium-Ionen aufgespannt wird. Die miteinander eckenverknüpften Sauerstoff-Oktaeder umgeben jeweils annähernd zentrosymmetrisch ein Cerion. Die Cerionen liegen auf den Mittelpunkten der x- und der z-Kanten und auf den Zentren der xy- und yz-Flächen der orthorhombischen Elementarzelle. Somit partizipiert jede Elementarzelle an zwölf Würfeln.

Stellvertretend für die Gruppe der untersuchten Zirkonate zeigt Abbildung 4-3 das Neutronendiffraktogramm des Basismaterials SrZrO_3 bei Raumtemperatur. Es ist mit 36 Reflexen deutlich linienärmer als das Ceratspektrum. Reflexe gleicher *hkl*-Indizierung sind zu höheren 2Θ -Werten verschoben. Dies steht mit einer Verkleinerung der Gitterkonstanten im Einklang. Die *Rietveld*-Verfeinerung ergibt:

$$a=0.5820519(41)\text{nm} \quad b=0.8208131(51)\text{nm} \quad c=5.794783(31)\text{nm}.$$

Der Fit ist vergleichbar gut wie beim SrCeO_3 , die Gütefaktoren betragen (in %):

$$R_p=2.76 \quad R_{wp}=4.20 \quad R_{exp}=0.70 \quad R_B=1.32.$$

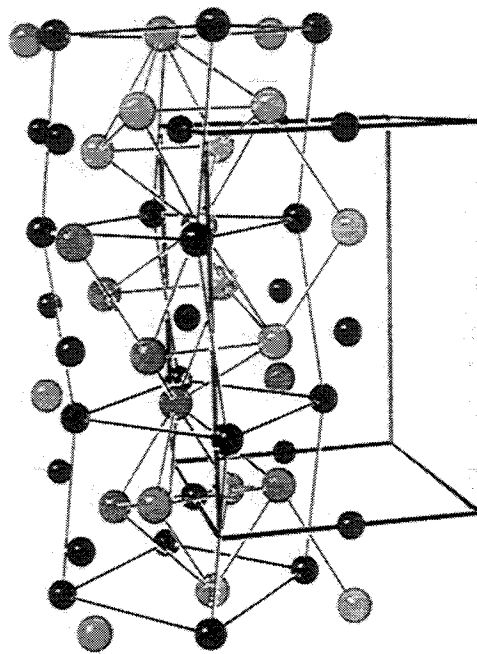
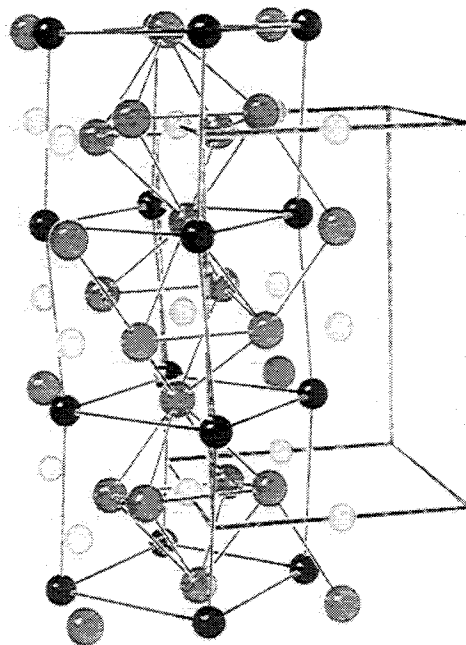
 SrCeO_3  SrZrO_3

Abbildung 4-2. Kristallstrukturen von SrCeO_3 und SrZrO_3 , wie sie aus der Strukturverfeinerung der Neutronenbeugungsdaten resultieren. Deutlich ist die starke Verzerrung von der idealen Perowskit-Struktur (Abb. 1-1) zu erkennen, wobei das Cerat die größere Verzerrung aufweist. Die Strontiumionen bilden verzerrte Würfel, die in den Ecken der orthorhombischen Elementarzelle lokalisiert sind. Die Sauerstoffionen bilden verzerrte Oktaeder, die in gekippter Weise eckenverknüpft sind und jeweils ein Cerion, bzw. ein Zirconion umschließen.

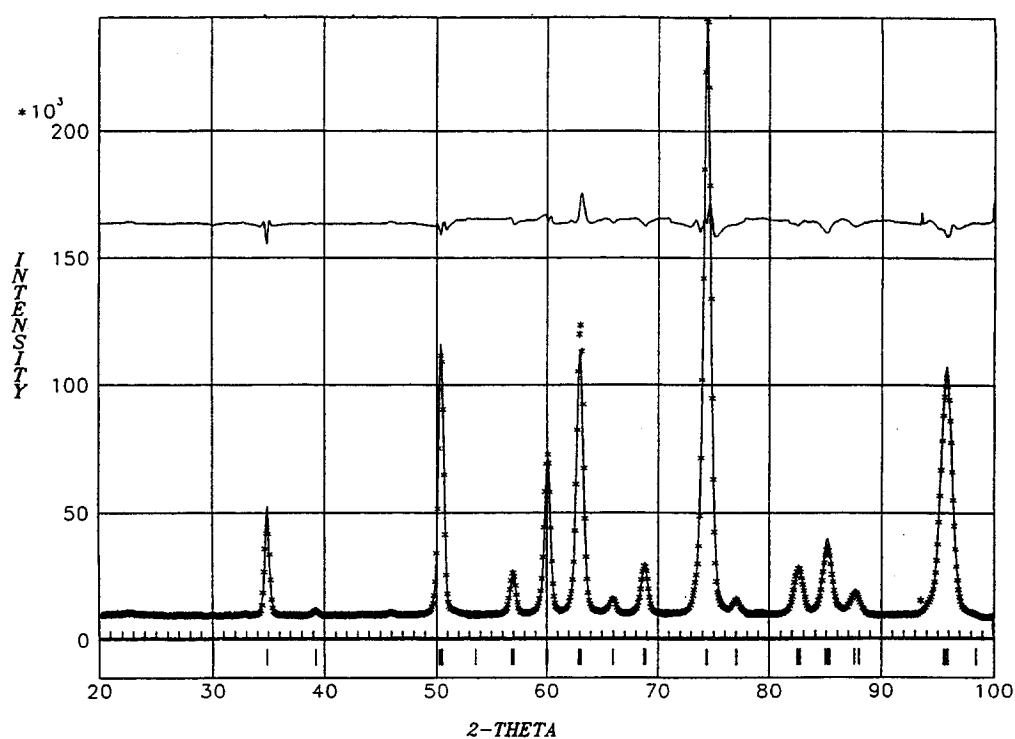


Abbildung 4-3. Vergleich des beobachteten und des berechneten Neutronendiffraktogramms von SrZrO_3 bei Raumtemperatur (vgl. Abbildung 4-1).

Für Strukturparameter und Temperaturfaktoren ergibt die Profilanalyse die in Tabelle 4-4 aufgelisteten Daten. Die Indizierungen aller beobachteten Reflexe sind aus Tabelle 4-5 ersichtlich. Die Gitterkonstanten der dotierten Zirkonate unterscheiden sich kaum. Der untere Teil von Abbildung 4-2 ist eine *SCHAKAL*-Darstellung der Kristallstruktur der undotierten Verbindung. Die gegenüber SrCeO_3 erheblich weniger verzerrte Struktur ist deutlich zu erkennen.

Tabelle 4-4. Ergebnis der Strukturverfeinerung von SrZrO_3 .

Atom	x	y	z	$B_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
Sr [4c]	0.02357(121)	0.25000(0)	-0.00179(111)	1.39617(0)
Zr [4b])	0.00000(0)	0.00000(0)	0.50000(0)	1.17004(0)
O(1) [4c]	0.48215(141)	0.25000(0)	0.07212(131)	1.39404(0)
O(2) [8d]	0.28450(91)	0.03541(101)	-0.28316(081)	1.01827(0)

Tabelle 4-5. Gemessene und errechnete Intensitäten von SrZrO_3 .

(hkl)	2Θ	$I_{\text{kalk.}}$	$I_{\text{obs.}}$
(011)	30.613	2	25
(101)	35.430	14642	14264
(020)	35.453	7281	7087
(111)	39.783	1189	1725
(200)	50.848	12807	12974
(121)	50.993	46147	46564
(002)	51.104	7968	8037
(210)	54.195	32	110
(201)	57.428	4761	4908
(102)	57.605	6939	6951
(211)	60.527	10787	11324
(031)	60.672	22321	23166
(112)	60.699	11742	12174
(220)	63.514	49617	50076
(022)	63.736	38681	39359
(131)	66.568	4060	4373
(221)	69.332	9916	9928
(122)	69.491	5565	5617
(202)	74.972	134787	135532
(040)	75.026	68570	68818
(230)	77.630	2568	2666
(212)	77.705	1769	1864
(231)	83.039	5542	5464
(132)	83.189	5288	5176
(013)	83.313	9201	8971
(301)	85.550	8478	8548
(222)	85.763	11309	11619
(141)	85.802	8402	8686
(103)	85.949	1452	1547
(311)	88.210	8145	8240
(113)	88.608	2175	2042
(321)	96.189	28918	29249
(240)	96.329	23387	23480
(042)	96.529	17164	17147
(123)	96.590	58874	58782
(232)	99.083	706	523

4.5.2 Einfluß der Dotierung

Mit 5% unterschiedlicher Seltener-Erden-Ionen dotierte Cerate geben Anlaß zu identischen Beugungsmustern, die per Augenschein nicht zu unterscheiden sind. Ein Vergleich der Neutronen-Diffraktogramme von Stontiumcerat mit Yttrium- und mit Ytterbium-Dotierung zeigte, daß keine signifikanten Unterschiede vorliegen. Strukturänderungen sind durch die Art der Dotierung in diesem Konzentrationsbereich demnach nicht zu erwarten.

Aus der Neutronenbeugung des $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ kann die Position des Dotierions bestimmt werden. Die magnetischen Untersuchungen zeigten, daß Cer in sauerstoffreichen Gasphasen in der Oxidationsstufe +IV vorliegt (Kapitel 3). Sie haben die Frage offen gelassen, ob Strontium- oder Cer-Kationen substituiert werden. Wird das Diffraktogramm des Yb-Cerats so angepaßt, daß nur Sr, Ce und O-Kerne als Streuzentren berücksichtigt werden, erhält man eine unbefriedende Anpassung der Theorie an die Messung. Führt man Yb als zusätzliches Streuzentrum in die Analyse ein, und setzt man es statistisch verteilt in einer Profilanalyse auf Sr-Plätze und in einer zweiten auf Ce-Plätze, gibt die Güte des Fits die korrekte Yb-Position. Man erhält für den ersten Fall ein schlechtes und für den zweiten Fall ein gutes Fitergebnis. Das Ytterbium substituiert also die 4b Positionen des Cers. Da Ytterbium eine verhältnismäßig große Streulänge besitzt ($b_{\text{Yb}}=12.4 \text{ fm}$), ist die Analyse bereits in der geringen Konzentration von 5% erfolgreich, wie die Gütefaktoren erkennen lassen:

$$R_p=1.56 \quad R_{wp}=3.60 \quad R_{\text{exp}}=0.83 \quad R_B=2.42.$$

Tabelle 4-6 enthält die Strukturparameter. Die Atomkoordinaten stimmen, wie bereits erwähnt, weitestgehend mit denen im undotierten SrCeO_3 überein.

Tabelle 4-4. Ergebnis der Strukturverfeinerung von 5% Yb: SrCeO_3 .

Atom	x	y	z	$B_{\text{iso}}/\text{\AA}$
Sr [4c]	0.04344(61)	0.25000(0)	-0.01035(98)	2.890(150)
Ce [4b]	0.00000(0)	0.00000(0)	0.50000(0)	0.615(0)
Yb [4b]	0.00000(0)	0.00000(0)	0.50000(0)	0.640(0)
O(1) [4c]	0.45719(82)	0.25000(0)	0.10323(89)	1.567(141)
O(2) [8d]	0.29871(52)	0.05487(41)	-0.30020(58)	1.567(141)

4.5.3 Einfluß der Temperatur

Die bei Raumtemperatur orthorhombische Verbindung $5\% \text{Yb}:\text{SrCeO}_3$ wurde im Temperaturbereich von 1.7 K bis Raumtemperatur mit Neutronenbeugung gemessen, um eventuelle Phasenumwandlungen oder Auffälligkeiten in der Temperaturabhängigkeit der Zellkonstanten bei niedrigen Temperaturen zu untersuchen. Phasenumwandlungen bei niedriger Temperatur könnten beispielsweise von einer Ordnung der Protonen herrühren. Derartige Effekte sind bei Metallhydriden wohlbekannt. Die bei 1.7 K, 20 K und 120 K aufgenommenen Diffraktogramme weisen infolge der geringeren Gitterschwingungen Reflexe mit kleinerer Linienbreite auf. Andere Unterschiede sind nicht erkennbar. Eine Ordnungsbildung wird wahrscheinlich durch die gegenseitige elektrostatische Abstoßung der Protonen verhindert. In Metallhydriden dagegen ist der Wasserstoff ungeladen und kann sich zu Domänen mit höherer Konzentration zusammenballen.

Das dem Strontiumcerat eng verwandte Bariumcerat erfährt beim Erhitzen eine Strukturumwandlung zu höherer Symmetrie. Die bei Raumtemperatur ebenfalls orthorhombische Verbindung [88] wird zunächst tetragonal und bei etwa 800°C kubisch [89]. Proben des SrCeO_3 und des $5\% \text{Yb}:\text{SrCeO}_3$, die von 600°C und 1000°C auf Zimmertemperatur abgeschreckt wurden, zeigen in der röntgendiffraktometrischen Analyse der Elementarzelle keine Phasenumwandlungen. Abbildung 4-4 vergleicht die Beugungsmuster des $5\% \text{Yb}:\text{SrCeO}_3$. Die Temperaturabhängigkeit der Zellkonstanten entspricht dem Ergebnis der dilatometrischen Messungen im zweiten Kapitel.

Von Strontiumzirkonat sind mehrere Hochtemperaturphasen bekannt. *Carlsson* fand eine tetragonale und eine kubische Hochtemperaturphase. SrZrO_3 wandelt sich bei 730°C in eine tetragonale Form um, geht bei 830°C in eine weitere tetragonale Struktur über und liegt bei 1170°C in kubischer Modifikation vor [90].

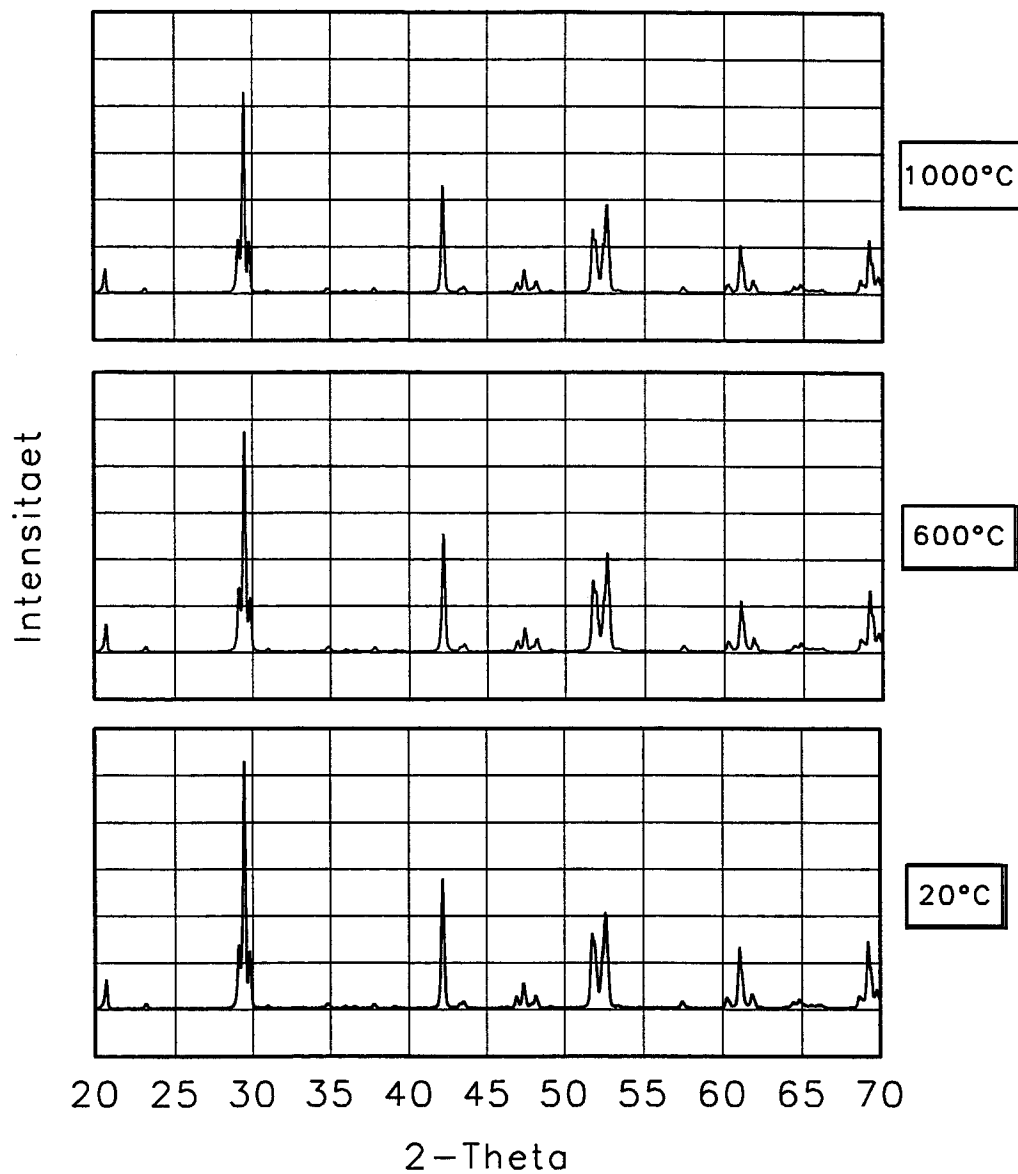


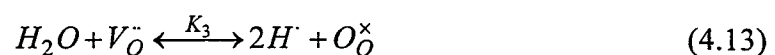
Abbildung 4-4. Röntgendiffraktogramme von 5%Yb:SrCeO₃, gemessen bei Raumtemperatur. Das mittlere Beugungsmuster wurde an einer bei 600°C abgeschreckten Probe erhalten, das obere Beugungsmuster an einer bei 1000°C abgeschreckten Probe.

4.5.4 Einfluß der Beladung mit Wasser und Wasserstoff

Trockene und feuchte Keramiken, die in Wasserdampfpartialdrücken bis zu $0.2 \cdot 10^5$ Pa bei Temperaturen bis 1000°C beladen wurden, weisen keine Unterschiede in ihren Röntgen- und Neutronen-Beugungsmustern gegenüber getrockneten Proben auf. Bei höheren Partialdrücken und in trockenem Wasserstoff wird eine teilweise Zersetzung der Perowskitstruktur beobachtet. Nach Behandlung von 5% Y:Cerat in trockenem Wasserstoff wird Sr_2CeO_4 als kristalline Phase identifiziert. Eine Quantifizierung ist aufgrund von Reflexüberlagerungen mit der Hauptphase nicht möglich.

4.5.5 Beladungen unter erhöhtem Wasserdampfdruck

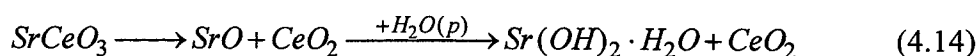
Bekanntermaßen führt die Beladung mit Protonen in feuchter Atmosphäre unter Normaldruck wegen des bestehenden Gleichgewichts



nicht zur vollständigen Auffüllung der Leerstellen und somit nicht zur theoretischen, maximalen Protonenkonzentration. Die Gleichgewichtskonstante K_3 wurde von Iwahara und Mitarbeitern mit zwei thermogravimetrischen Verfahren ermittelt [50,91]. Sie nimmt mit zunehmender Temperatur überproportional ab und ist bei Normaldruck weitgehend unabhängig von geringen Variationen des Wasserdampf-Partialdrucks im Bereich $0.6\text{kPa} \leq p(\text{H}_2\text{O}) \leq 3.8\text{kPa}$. Bei 600°C erhielt man $K_3 = 10\text{ atm}^{-1}$ und für eine Temperatur von 1000°C wurde K_3 zu 0.1 atm^{-1} bestimmt. Wie die Untersuchungen zeigten, ist für 5% Yb:SrCeO₃ experimentell bei einem H₂O-Partialdruck von 4000 Pa bei 600°C eine maximale Protonenkonzentration von rund 3% erzielbar. Bei 1000°C beträgt sie nur etwa 1%. Verglichen mit der theoretischen H-Konzentration von 5%, die einer vollständigen Kompensation der homogenen Dotierung durch Protonen gleichkommt, erzielt man bei dieser Temperatur lediglich einen Beladungsgrad von ungefähr 20%. Da die Leitfähigkeit der Protonen ihrer Konzentration direkt proportional ist, ist es wichtig, einen möglichst hohen Beladungsgrad bei den anwendungstechnisch relevanten Temperaturen zu erreichen. Möglicherweise ist die effektive, O-Leerstellen erzeugende Dotierkonzentration geringer als die analytische Dotierkonzentration, so daß eine niedrigere Fehlstellenkonzentration vorliegt, die ihrerseits eine niedrigere Sättigungskonzentration der Protonen bewirkt. Es wäre dann anzunehmen, daß die Dotierionen nicht statistisch verteilt vorliegen, sondern beispielsweise zu Defektpaaren agglomerieren oder sich bevorzugt an den Korngrenzen befinden.

Es wurde deshalb versucht, höhere Protonenkonzentrationen durch Beladungen bei Wasserdampf-Partialdrücken oberhalb von $p(\text{H}_2\text{O})=1\cdot 10^5$ Pa zu erzielen. Ein hoher Wasserdampf-Partialdruck verschiebt das Gleichgewicht (4.13) nach rechts. Außerdem ist bei Atmosphären-Überdruck nach dem Prinzip von *Le Chatelier* eine Zunahme von K_3 zu erwarten, da die Keramik durch Wasseraufnahme dem Druck als äußerem Zwang entgegenwirken kann. Die Versuche wurden an Strontiumcerat durchgeführt, das mit 5% Y dotiert war. Es wurden fünf Drücke zwischen 2 und $60\cdot 10^5$ Pa eingestellt.

Das eingewogene Material war grün, das reagierte war farblos. Die röntgenographische Phasenuntersuchung zeigte, daß sich der Perowskit bei $60\cdot 10^5$ Pa H_2O vollständig hydrolytisch zu Ceroxid und Strontiumhydroxidhydrat zersetzt:



Zwischen $5\cdot 10^5$ Pa und $45\cdot 10^5$ Pa werden neben der perowskitischen Phase Sr_2CeO_4 , CeO_2 und $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen. Auch bei $2\cdot 10^5$ Pa ist bereits eine beginnende Zersetzung des Perowskits erkennbar. Als Ergebnis der Versuchsreihe ist festzuhalten, daß eine Hochdruck-Protonenbeladung nicht ohne Zerstörung der perowskitischen Struktur möglich ist.

4.5.6 Cerat-Zirkonat-Mischkristalle

Die Zellkonstanten der Cerat-Zirkonat-Mischungen bei Raumtemperatur wurden aus ihren Röntgendiffraktogrammen ermittelt. Wie bei den Ceraten und Zirkonaten wird auch bei Cerat-Zirkonat-Mischkristallen das orthorhombische Kristallsystem aufrechterhalten. Tabelle 4-7 enthält als Ergänzung zu Tabelle 4-1 die Ergebnisse der Verfeinerung. Die Daten für die undotierten Stammverbindungen sind zum Vergleich mit aufgeführt.

Die Zellkonstanten von $\text{SrCe}_{0.225}\text{Zr}_{0.725}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ konnten wegen ungenügend aufgelöster Reflexe, die auf eine schlechte Kristallisation der Keramik zurückzuführen waren, nicht präzise bestimmt werden.

Tabelle 4-7. Zellparameter von Cerat-Zirkonat-Mischkristallen.

Verbindung	Gitterkonstanten			Zellvolumen V/nm^3	theor. Dichte $\rho_{\text{th}}/\text{g cm}^{-3}$
	a/nm	b/nm	c/nm		
SrCeO_3	0.6147	0.8585	0.6006	0.31697	5.77
$\text{SrCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	0.6069	0.8498	0.5962	0.30746	5.69
$\text{SrCe}_{0.725}\text{Zr}_{0.225}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	0.6061	0.8487	0.5951	0.30613	5.77
$\text{SrCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$	0.5984	0.8398	0.5906	0.29683	5.62
$\text{SrCe}_{0.475}\text{Zr}_{0.475}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$	0.5983	0.8404	0.5911	0.29716	5.67
$\text{SrCe}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$	0.5889	0.8291	0.5845	0.28566	5.56
SrZrO_3	0.5817	0.8204	0.5799	0.27675	5.44

4.6 Diskussion

Die genaue Kenntnis der Kristallstruktur einer Reihe von Ceraten und Zirkonaten, wie sie durch die kombinierte Messung von Röntgen- und Neutronendiffraktometrie gelang, ist eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchung der Leitfähigkeitsmechanismen. Die aus Röntgenmessungen erhaltenen kristallographischen Daten wurden durch die Neutronenmessungen verfeinert. Weiterhin ist klar, daß Cerate im für eine Anwendung interessanten Temperaturbereich bis 1000°C keine Phasenumwandlung zeigen. Der aus temperaturabhängigen Messungen der Gitterkonstanten bestimmte thermische Ausdehnungskoeffizient bestätigt die Ergebnisse der dilatometrischen Untersuchungen. In trockenem Wasserstoff oder bei erhöhten Wasserdampfdrücken findet Zersetzung statt.

Die Zellparameter und Atomkoordinaten werden vom Einbau von Protonen und Sauerstoffionen in das Perowskitgitter nicht meßbar beeinflusst. Aussagen bezüglich der Sauerstoffleerstellen sind nicht möglich, denn unterstöchiometrische Abweichungen werden durch die B-Faktoren kompensiert, ohne daß Rückschlüsse auf die Konzentration gezogen werden können.

In Abbildung 4-5 ist das Zellvolumen von Strontiumceraten gegen die Dotierkonzentration an Yb aufgetragen. Die Gitterparameter nehmen innerhalb des einphasigen Bereichs mit zunehmender Dotierkonzentration linear ab, d.h. sie gehorchen der Regel von Vegard. Die beginnende Zweiphasigkeit gibt sich bei der 15% dotierten Verbindung an einer Zunahme des scheinbaren Zellvolumens zu erkennen.

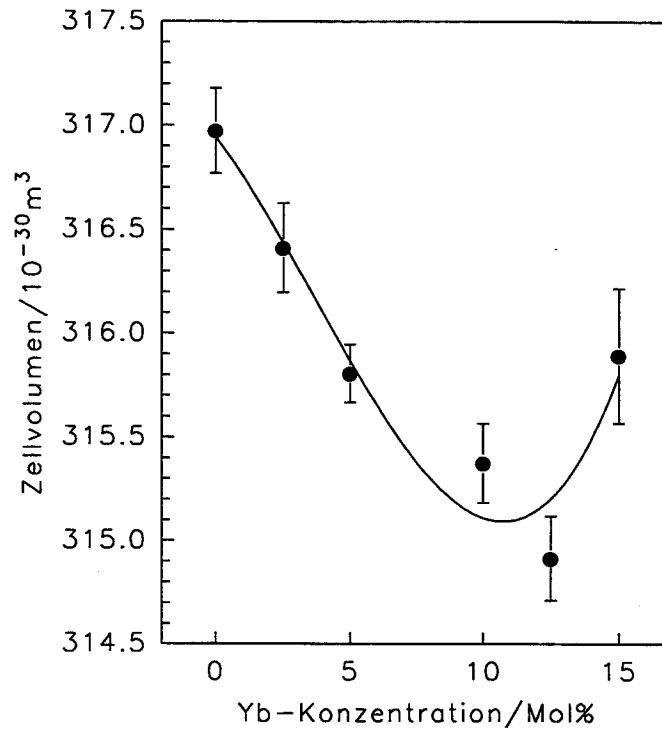


Abbildung 4-5. Volumen der Elementarzelle von Strontiumcerat in Abhängigkeit von der Yb-Dotierkonzentration.

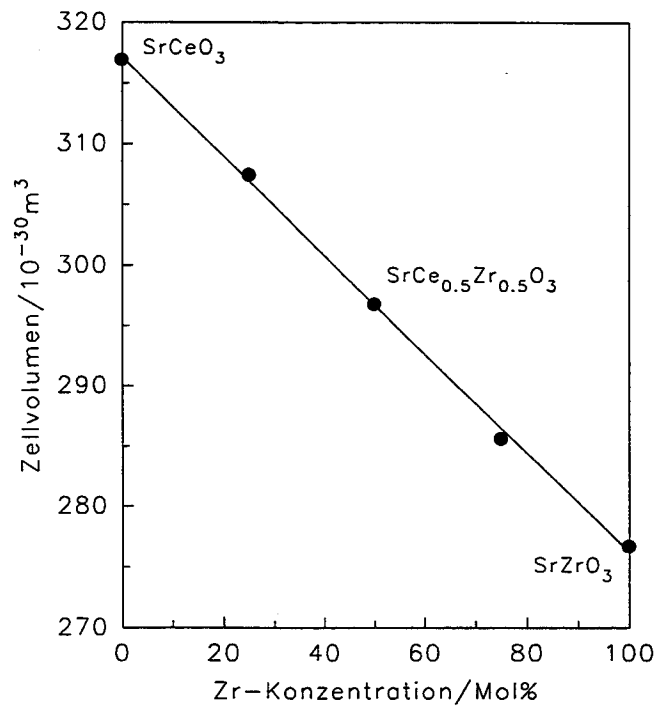


Abbildung 4-6. Volumen der Elementarzellen von Cerat-Zirkonat-Mischkristallen.

Die Zellkonstanten der Mischkristalle folgen einer ähnlichen Gesetzmäßigkeit. Aus Abbildung 4-6 ist die lineare Abnahme des Zellvolumens mit steigendem Zirkongehalt ersichtlich. Die Kontraktion ist für gleiche Anteile an Fremdionen etwa doppelt so groß wie beim Yb-Cerat. Mit zunehmendem Zirkongehalt werden die Abweichungen von der kubischen Ideal-Struktur geringer. Die strenge Befolgung der *Vegardschen* Regel deutet auf eine statistische Verteilung der Cer- und Zirkonionen auf den 4b-Positionen hin, ohne daß eine Ordnung der Ionen zu beobachten ist.

Die Materialien gehören zur Klasse der Substitutionsmischkristalle. Cer und Zirkon können sich als vierwertige Ionen mit einem Radienunterschied von etwa 20% gegenseitig ersetzen. Der relativ große tolerierte Radienunterschied kann auf die gute Mischbarkeit der Systeme unter den Synthesebedingungen der hohen Temperaturen zurückgeführt werden. Treibende Kraft ist die große Bildungsentropie. Ein kontinuierlicher Verlauf der Serie der untersuchten Verbindungen läßt vermuten, daß im System SrCeO_3 - SrZrO_3 bei 1600°C vollständige Mischbarkeit besteht. Gestützt wird dies durch Resultate von *Longo et al.* [92], die eine vollständige Mischbarkeit im ähnlichen System SrCeO_3 - BaCeO_3 fanden.

Während die klassische Perowskitstruktur kubisch ist (Abb. 1-1), weisen die untersuchten Keramiken erhebliche Abweichungen von dieser Idealstruktur auf. Eine Richtzahl zur Abschätzung des Ausmaß der Verzerrung ist der Toleranzfaktor t . Er wird nach *Goldschmidt* [93] mit Hilfe der Ionenradien r_i der A-Ionen, B-Ionen und Sauerstoffionen berechnet und gilt deshalb nur für reine Ionenverbindungen:

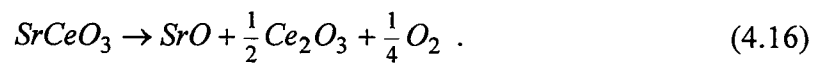
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (4.15)$$

Für eine kubische Struktur erhält man einen Wert von $t=1$. Je kleiner der Toleranzfaktor ist, desto niedriger ist die zu erwartende Symmetrie. Tatsächlich wird für Toleranzfaktoren bis 0.89 eine kubische Struktur beobachtet. Von verzerrten Perowskiten spricht man im allgemeinen, wenn $0.8 < t < 0.89$ ist. Der Toleranzfaktor gilt auch als Existenzkriterium für die Perowskitstruktur, Werte unter $t=0.8$ führen in der Regel zum Strukturtyp des Ilmenit (FeTiO_3).

Der Toleranzfaktor für SrCeO_3 beträgt unter Benutzung der *Shannon*-Tabellen $t=0.80$, für SrZrO_3 errechnet man $t=0.86$. Die Neutronenmessungen bestätigen die durch diese Abschätzung erwartete stärkere Verzerrung der Cerate im Vergleich zu den Zirkonaten. Die Kombination des großen Strontium-Ions mit dem kleinen Cer-Ion ergibt für SrCeO_3 einen sehr kleinen Toleranzfaktor an der Grenze der Stabilität der Perowskitstruktur. Nur die gemessene, sehr große Verkipfung und Verzerrung der CeO_6 -Oktaeder kann eine Anpassung an das große Sr-Ion bewerkstelligen und die Struktur aufrechterhalten. Für

Oxide mit perowskitartiger Struktur klassifizierte *Glazer* [94] mögliche Arten der Verzerrung in einer Typologie, die eine Verbindung der Zellgeometrie mit einer Verkipfung der BO_6 -Oktaeder berücksichtigt. Seiner Nomenklatur folgend besitzen die Sauerstoffoktaeder der Cerate und Zirkonate eine $a^-b^+a^-$ -Konfiguration.

Für die Zersetzung des Perowskits in trockenem Wasserstoff können zwei parallele Prozesse vorgeschlagen werden: einerseits die thermodynamische Zersetzung als Folge des sehr geringen O_2 -Partialdrucks, andererseits die chemische Zersetzung durch H_2 -Reduktion. Bei 800°C beträgt nach Berechnung von *Zheng* und *Zhen* [95] der Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht 10^{-25} atm. Bei einem niedrigeren Partialdruck ist Zersetzung möglich gemäß



Kapitel 5

Quasielastische Neutronenstreuung

5.1 Einleitung

Nach dem Selbstverständnis der Festkörperphysik muß die makroskopisch beobachtete Eigenschaft der Protonenleitung perowskitischer Oxide in ihrem Ursprung durch mikroskopische oder atomare Diffusions-Prozesse zu erklären sein. Das Neutron ist eine ideale Streusonde zum Studium atomistischer Eigenschaften kondensierter Materie, das heißt zur Untersuchung ihrer Struktur und ihrer Dynamik. Im vorhergehenden Kapitel wurde es bereits zur Strukturaufklärung eingesetzt. Zur Untersuchung von Diffusionsbewegungen, bei denen Protonen involviert sind, ist die Quasielastische Neutronenstreuung die Methode der Wahl. Protonen haben die einzigartige Eigenschaft, viel stärker inkohärent als kohärent zu streuen. Dabei ist die inkohärente Streuung ein bis zwei Größenordnungen stärker als die der anderen Atomkerne, bei denen meistens kohärente Streuung dominiert. Die Inkohärenz ist eine Spin-Inkohärenz, sie folgt aus der starken Spinabhängigkeit der Neutronen-Proton-Wechselwirkung. Diese Eigenschaft ermöglicht das Studium der Einzelteilchenbewegungen von Wasserstoff, die sich makroskopisch als Diffusion äußert. Die mikroskopischen Elementarschritte werden durch Sprungprozesse beschrieben. Aufgrund des für Neutronen besonders günstigen Zusammenhangs zwischen Energie und Wellenlänge lassen sie sich nicht nur hinsichtlich ihrer Energien und Zeiten, sondern gleichzeitig auch in ihrer räumlichen Bewegung charakterisieren.

Dieses Kapitel stellt die Ergebnisse des ersten quasielastischen Neutronenstreuexperimentes an einer protonenleitenden Oxidkeramik vor. Als Modellsystem wurde wasserdampfbehandeltes $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ ausgewählt. Bekanntermaßen ist diese Keramik derzeit einer der besten oxidischen Protonenleiter. Eine hohe Protonenleitfähigkeit kann von einer vergleichsweise hohen Protonenkonzentration

und/oder einer großen Mobilität herrühren. Beide Eigenschaften sind für ein Neutronenstreuexperiment wünschenswert, lassen sie doch eine ausreichende Streuintensität und eine deutliche energetische Verbreiterung der elastischen Linie erwarten. Alle oxidischen Protonenleiter besitzen maximale Protonenkonzentrationen im Prozentbereich. Für ein quasielastisches Neutronenstreuexperiment ist dies vergleichsweise wenig. Deshalb waren die Hauptbestandteile der Keramik so zu wählen, daß sie möglichst wenig inkohärent streuen, wie dies beim Strontiumcerat der Fall ist.

Vor der Präsentation der Messungen werden im anschließenden theoretischen Teil die im Hinblick auf die Interpretation der quasielastischen Spektren notwendigen Grundlagen der Diffusion in Festkörpern [96] und der Neutronenstreuung [97] referiert.

5.2 Theorie

5.2.1 Wasserstoff-Diffusion in Festkörpern

Die atomare Diffusion im Festkörper ist durch seine kristalline Struktur geprägt. Der ideale Festkörper läßt sich durch eine periodische Anordnung von Atomen auf Gitterplätzen, die Potentialminima sind, darstellen. Aufgrund der vollständigen Besetzung aller Plätze gibt es im idealen Festkörper keine Diffusion. Diffusion setzt Punktdefekte voraus. Neben der Leerstellendiffusion realer, Punktdefekte enthaltender Kristalle, bei denen Leerstellen thermisch aktiviert zwischen verschiedenen Gitterplätzen wechseln, gibt es die Diffusion von Fremdatomen. Sitzen die Fremdatome substitutionell auf regulären Gitterplätzen, diffundieren sie im allgemeinen über den Leerstellenmechanismus. Interstitielle Fremdatome, die sich auf Zwischengitterplätzen befinden, können sich auf einem Diffusionsgitter der Zwischengitterplätze bewegen. Die Platzwechsel verlaufen über klassische, thermisch aktivierte Sprünge oder bei leichten Atomen und tiefen Temperaturen auch quantenmechanisch über Tunnelprozesse. Die Fremdatom-Diffusion wird insbesondere an Metall-Wasserstoff-Systemen (mit Wasserstoff als Fremdatom) bereits seit Jahrzehnten untersucht. Hier bestehen die Diffusionsgitter aus den Oktaeder- und Tetraederplätzen in den dichtesten Kugelpackungen der Metallatome. Wasserstoff in Metallen kann als Gittergas angesehen werden, darunter wird ein Zwischengitter mit vielen Leerstellen verstanden. Als Folge seiner kleinen Masse und Größe ist die Diffusion von Wasserstoff außerordentlich schnell. In einigen Übergangsmetallen werden bei höherer Temperatur Werte von über $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erreicht, das entspricht der Größenordnung einer Ionendiffusion in Salzschnmelzen.

5.2.2 Diffusionskoeffizienten

Die Charakterisierung der Diffusion erfolgt über eine Reihe von Diffusionskoeffizienten, die in der Literatur uneinheitlich definiert werden, was bis heute zu Irrtümern führt. Deshalb werden in diesem Abschnitt die verschiedenen Koeffizienten definiert.

Makroskopisch ist Diffusion aus thermodynamischer Sicht durch die beiden *Fickschen* Gesetze definiert, die den Transport von Teilchen als Reaktion auf einen Gradienten im chemischen Potential beschreiben:

$$j_x = -D_{chem} \frac{\partial N}{\partial x} \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D_{chem} \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} . \quad (5.2)$$

Hiebei sind j_x der Teilchenfluß in x -Richtung, N die Teilchenzahldichte und D_{chem} der chemische oder *Ficksche* Diffusionskoeffizient.

Mikroskopisch wird Diffusion aus statistischer Sicht von der Wärmebewegung der Teilchen angetrieben. Sie läßt sich durch eine ungeordnete Abfolge von Sprungbewegungen charakterisieren (*random walk*). Mit l als Sprungweite, d als Dimensionalität der Bewegung und τ als Sprungdauer wird der Einzelteilchen- oder *Einsteinsche* Diffusionskoeffizient D_E nach *Einstein-Smoluchowski* durch

$$D_E = \frac{\langle l^2 \rangle}{2d\tau} \quad (5.3)$$

erhalten. Diese Gleichung ist das zentrale Bindeglied zwischen makroskopischen und mikroskopischen Parametern. Der Diffusionskoeffizient dieses klassischen Sprungprozesses über eine Barriere zwischen zwei Potentialmulden (Plätzen eines regelmäßigen Gitters) erfüllt ein *Arrhenius-Gesetz* [98]:

$$D_E = D_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B T}} . \quad (5.4)$$

Der prä-exponentielle ›Vorfaktor‹ D_0 ist im wesentlichen durch die Versuchsfrequenz gegeben. Die Exponentialfunktion ist ein *Boltzmann-Faktor* mit E_a als Sattelpunktsenergie der Energiebarriere.

Der Selbstdiffusionskoeffizient D_s ergibt sich aus D_E nach Einführung des sogenannten Blockierungsfaktors $(1-c)$ und des *Tracerkorrelationsfaktors* $f_t(c)$ zu

$$D_s = (1-c) f_t(c) D_E \quad (5.5)$$

wobei c die auf eins normierte Konzentration ist. $(1-c)$ berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen den diffundierenden Teilchen, $f_i(c)$ stellt die bevorzugte Tendenz von Rücksprüngen zum Ausgangsplatz bei höheren Konzentrationen in Rechnung. Beide Faktoren nehmen Werte zwischen Null und Eins an.

Nach Einführung des thermodynamischen Faktors

$$\gamma_{th} = \frac{c}{RT} \frac{\partial \mu}{\partial c} \quad (5.6)$$

der die treibende Kraft durch die Ableitung des chemischen Potentials μ nach der Konzentration erfaßt, gelangt man mit dem *mobility*-Korrelationsfaktor $f_m(c)$ zum Zusammenhang zwischen *Fickschem* und Einzelteilchen-Diffusionskoeffizienten:

$$D_{chem} = (1-c) \gamma_{th} f_m(c) D_E. \quad (5.7)$$

Mit kohärenter Neutronenstreuung wird der chemische Diffusionskoeffizient gemessen, da dieser eine kollektive Teilchenbewegung beschreibt. Inkohärente quasielastische Neutronenstreuung erlaubt die Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten. Im Grenzfall unendlicher Verdünnung $c \rightarrow 0$ gehen beide, wie aus den Gleichungen (5.5) und (5.7) ersichtlich, in den Einzelteilchen-Diffusionskoeffizienten über.

Die *Nernst-Einstein*-Beziehung zwischen dem Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizienten D_σ eines Ions i und seiner Leitfähigkeit σ_i lautet:

$$D_\sigma = \frac{\sigma_i k_B T}{N_i z^2 e_0^2} \quad (5.8)$$

Dabei ist z die Ladung des Ions. D_σ wird auch als Ionenselbstdiffusionskoeffizient bezeichnet. Er ist nach

$$D_\sigma = \frac{D_s}{H_R} \quad (5.9)$$

proportional zu D_s . Der Faktor H_R heißt *Haven*-Verhältnis. Er ist Ausdruck von Korrelationsphänomenen, die unter anderem bei Diffusionsbewegungen von mehr als einem Ladungsträger vorkommen können. Bei kleinen Konzentrationen gilt näherungsweise $H_R = 1$.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten sich bei niedrigen Konzentrationen der diffundierenden Teilchen nur wenig unterscheiden.

5.2.3 Neutronenstreuung

Die Wechselwirkung eines Neutrons mit einer Streuprobe setzt sich im wesentlichen aus zwei Anteilen zusammen, wie aus Kapitel 4 bekannt: Einer Wechselwirkung des Neutrons mit den Atomkernen aufgrund von Kernkräften, und einer Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Neutrons und den magnetischen Momenten der Elektronen. Eine dritte Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Neutrons und dem *Coulomb*-feld von Elektronen und Kern kann fast immer vernachlässigt werden. Ebenso spielt beim vorliegenden System die magnetische Wechselwirkung keine Rolle. Die Neutron-Kern-Wechselwirkung ist vergleichsweise schwach. Neutronen dringen tief in die Materie ein, so daß sie sich besonders gut zur Untersuchung von *Bulk*-Eigenschaften eignen. Innere und äußere Oberflächen spielen somit keine Rolle.

5.2.3.1 Kernstreuung und Korrelationsfunktionen

Bei einem Streuexperiment werden Neutronen an den Streuzentren in einer Probe sowohl kohärent als auch inkohärent gestreut. Die kohärente Streuung entsteht aus der Interferenz der Streuung an verschiedenen Zentren aufgrund ihrer festen Phasenbeziehungen und der Korrelation zwischen den Positionen des gleichen Kerns zu unterschiedlichen Zeiten, dem sogenannten ›Selbstanteil‹. Sie liefert Informationen über kollektive Prozesse. Die zur Strukturuntersuchung im vorherigen Kapitel angewandte Neutronenbeugung ist eine kohärente Streuung. Die inkohärente Streuung ist der ›Selbstanteil‹. Sie entsteht aus der Interferenz eines singulären Neutrons, das an einem bewegten Streuzentrum gestreut wurde, mit sich selbst. Als Folge seiner Wellennatur wird der hintere Teil des Wellenpakets eines Neutrons anders gestreut als der vordere. Entsprechend ihrer Ursache wird zwischen Spin-Inkohärenz und Isotopen-Inkohärenz differenziert. Mit inkohärenter Neutronenstreuung werden Einzelteilchenprozesse, das heißt Bewegungen individueller Streuzentren während des Streuprozesses untersucht.

Das Wechselwirkungspotential $V(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)$ zwischen einem Neutron am Ort $\mathbf{r}$ und einem Kern am Ort $\mathbf{r}_j$ wird mit einer δ -Funktion

$$V(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_N} b \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) \quad (5.10)$$

abgebildet, die *Fermi*-Pseudopotential heißt [99]. Dabei ist b die empirische Streulänge eines Kernes und m_N die Neutronenmasse. Die Herleitung des Pseudopotentials basiert auf *Fermis* ›goldener Regel‹.

Aus der Streulänge b eines Kernes i erhält man den kohärenten und den inkohärenten Kernstreuquerschnitt gemittelt über alle Isotope und Kernspins:

$$\begin{aligned}\sigma_{koh}^i &= 4\pi \langle b \rangle^2 \\ \sigma_{ink}^i &= 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2).\end{aligned}\quad (5.11)$$

σ_{koh}^i und σ_{ink}^i sind als Mittelwerte der natürlichen Isotopengemische der Elemente tabelliert [100]. Traditionell werden sie in der Einheit *Barn* angegeben ($1\text{ b}=100\text{ fm}^2$). Das Proton hat mit 79.91 b einen sehr großen inkohärenten und gleichzeitig mit 1.8 b einen kleinen kohärenten Streuquerschnitt. Eine Erklärung ist in der starken Abhängigkeit der Streuquerschnitte von der relativen Orientierung von Neutronen- und Protonenspin zu suchen. Da bereits bei sehr tiefen Temperaturen ($T > 1\text{ mK}$) die Protonenspins ungeordnet sind, haben von verschiedenen Protonen gestreute Neutronen eine zufällige Phasenbeziehung. Deshalb interferieren die Neutronen nicht, sondern werden inkohärent gestreut. Streuquerschnitte sind isotonenabhängig. Beim Deuterium sind beide Streuquerschnitte klein.

Zur Vermeidung von Mehrfachstreuung bei einem Neutronenstreuexperiment ist es wichtig, die Schichtdicke der Probe, bzw. ihre Teilchenzahldichte auf eine günstige Streuwahrscheinlichkeit auszurichten. Um eine ausreichende Intensität der gestreuten Neutronen bei einem geringen Anteil multipler Streuung zu erhalten, gilt ein Wert von 0.1 als günstig. Streuwahrscheinlichkeit W und Schichtdicke d sind über den makroskopischen Absorptionsquerschnitt Σ_{abs} und den makroskopischen inkohärenten Streuquerschnitt Σ_{ink} nach folgendem Zusammenhang verknüpft:

$$d = -\frac{1}{\Sigma_{abs} + \Sigma_{ink}} \ln \left[1 - \frac{W(\Sigma_{abs} + \Sigma_{ink})}{\Sigma_{ink}} \right]. \quad (5.12)$$

Σ_{abs} und Σ_{ink} erhält man aus den tabellierten Absorptionsquerschnitten σ_{abs}^i und den inkohärenten Streuquerschnitten σ_{ink}^i der einzelnen Atomsorten i nach

$$\Sigma_{abs} = \sum_i n_i \sigma_{abs}^i \quad \Sigma_{ink} = \sum_i n_i \sigma_{ink}^i. \quad (5.13)$$

Die inkohärente Streuintensität an einer Probe ist proportional zum sogenannten doppelt differentiellen inkohärenten Streuquerschnitt, dem Streuquerschnitt pro Raumwinkel-element $d\Omega$ und pro Energieintervall dE . Es gilt:

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{ink} = \frac{\sigma_{ink}}{4\pi} \sqrt{\frac{E_1}{E_0}} S_{ink}(\mathbf{Q}, \omega) . \quad (5.14)$$

Die dynamische Strukturfunktion oder Streufunktion $S_{ink}(\mathbf{Q}, \omega)$ hängt vom Impulsübertrag

$$\hbar \mathbf{Q} = \hbar (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1) \quad (5.15)$$

und vom Energieübertrag beim Streuprozess

$$\hbar \omega = E_0 - E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}_0^2 - \mathbf{k}_1^2) \quad (5.16)$$

ab, wobei E_0 , E_1 , $\mathbf{k}_0$ und $\mathbf{k}_1$ die Energien und Wellenvektoren vor und nach der Streuung und $\mathbf{Q}$ der Streuvektor sind. Für elastische Streuung ist $\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_1$. Die *de-Broglie*-Wellenlänge der Wellenzahl k ist gegeben durch:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} . \quad (5.17)$$

Die Streufunktion $S_{ink}(\mathbf{Q}, \omega)$ ist die Größe, die in einem Neutronenstreuexperiment an Protonen in Keramik bestimmt wird. Sie ist in klassischer *Fermi-Born*-Näherung proportional zur zweifach Fouriertransformierten (bezüglich Ortsvektor $\mathbf{r}$ und Zeit t) der Selbstkorrelationsfunktion $G_s(\mathbf{r}, t)$. Nach dem Konzept von *van Hove* [101] ergibt sich:

$$S_{ink}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar} \iint \exp[i(\mathbf{Q} \mathbf{r} - \omega t)] G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt . \quad (5.18)$$

Die Selbstkorrelationsfunktion ist in klassischer Näherung die bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte, daß ein Teilchen zur Zeit t am Ort $\mathbf{r}$ ist, wenn es zur Zeit $t=0$ am Ort $\mathbf{r}=0$ war. Mit Korrelationsfunktionen wird die Streuung in Raum und Zeit interpretiert.

Eine weitere wichtige Korrelationsfunktion ist der Selbstanteil der intermediären Streufunktion $I_s(\mathbf{Q}, t)$, die als Zeit-Korrelationsfunktion über eine Fouriertransformation bezüglich des Raumes mit der Selbstkorrelationsfunktion $G_s(\mathbf{r}, t)$ und über eine Fouriertransformation bezüglich der Zeit mit der Streufunktion

$$S_{ink}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar} \int \exp(-i\omega t) I_s(\mathbf{Q}, t) dt \quad (5.19)$$

verbunden ist. Die intermediäre Streufunktion ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Proton nach einem Zeitraum t noch auf demselben Platz aufzufinden, den es bei $t=0$ innehatte.

$S_{ink}(\mathbf{Q}, \omega)$ enthält die vollständige Information über die Bewegungsprozesse eines Streuzentrums. Zur Interpretation von Streudaten wird ein mathematisches Modell für die

Selbstkorrelationsfunktion auf der Basis von Diffusionsgleichungen aufgestellt. Die modellierte Funktion wird anschließend über zweifache Fouriertransformation

$$G_s(\mathbf{r}, t) \xrightarrow{FT} I_s(\mathbf{Q}, t) \xrightarrow{FT} S_{ink}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (5.20)$$

in die inkohärente Streufunktion überführt, die nach Faltung mit der Spektrometerauflösung die Spektren vollständig beschreibt.

5.2.3.2 Quasielastische Neutronenstreuung

Quasielastische (inkohärente) Neutronenstreuung (QENS) [102] ist eine schwach inelastische Spektroskopie. Als hochauflösende Neutronenspektroskopie arbeitet sie bei sehr niedrigen Energieüberträgen im μeV - und meV - Bereich. Die entsprechenden Zeitkonstanten decken in der Raumdomäne etwa den Bereich zwischen $0.1 \text{ \AA}$ und $50 \text{ \AA}$ ab. In einem Neutronenstreuxperiment wird ein Spektrum in Abhängigkeit vom Energieübertrag und vom Streuvektor analysiert. Quasielastische Streuspektren werden als Verbreiterungen der scharfen elastischen Linie erhalten, die für einen Streuprozess ohne Energieaustausch steht ($\hbar\omega = 0$). Für den dynamischen Strukturfaktor gilt: $S(\mathbf{Q}, \omega \approx 0) \neq \delta(\omega)$. Die Energieverbreiterung enthält Informationen über die zeitliche Dynamik der Streuzentren. Aus der $\mathbf{Q}$ -Abhängigkeit und der Linienform lassen sich Aussagen über den räumlichen Diffusionspfad gewinnen.

Gemessen wird bei $\mathbf{Q}$ -Werten (Streuwinkeln) zwischen den *Bragg*-Reflexen, die von der elastischen Streuung des Wirtsgitters herrühren. Im folgenden wird gezeigt, daß die bei quasielastischen Diffusionsmessungen auftretenden Streufunktionen sich aus Komponenten zusammensetzen, die durch *Lorentz*-Funktionen zu beschreiben sind.

Die Selbstkorrelationsfunktion für Diffusionsbewegungen, welche über einen klassischen Sprungprozeß ablaufen, gehorcht in der Kontinuumsbeschreibung langreichweitiger, makroskopischer Diffusion dem zweiten *Fickschen* Gesetz

$$\frac{\partial}{\partial t} G_s(\mathbf{r}, t) = D_s \nabla^2 G_s(\mathbf{r}, t) . \quad (5.21)$$

Diese Annahme gilt allgemein für Streuung bei kleinem Impulsübertrag $\hbar\mathbf{Q}$, da hier das von den Neutronen während des Streuprozesses abgetastete Volumen entsprechend groß ist.

Als Lösung dieser Differentialgleichung erhält man unter der Randbedingungen $G_s(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}_0)$ nach Normierung

$$G_s(\mathbf{r}, t) = (4\pi D_s t)^{-\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-r^2}{4 D_s t}\right). \quad (5.22)$$

Durch zweifache Fouriertransformation bezüglich Ort und Zeit wird die inkohärente Streufunktion in Form des sogenannten $\mathbf{Q}^2$ -Gesetzes

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{\Gamma(\mathbf{Q})/\pi}{\Gamma^2(\mathbf{Q}) + (\hbar\omega)^2} \quad (5.23)$$

erhalten. Es ist eine *Lorentzfunktion* mit der halben Halbwertsbreite (*Half Width at Half Maximum*, quasielastische Linienbreite)

$$\Gamma(\mathbf{Q}) = \hbar D_s \mathbf{Q}^2. \quad (5.24)$$

Für kleine $\mathbf{Q}$ -Werte ($\mathbf{Q} \leq 0.3 \text{ \AA}^{-1}$) ist die quasielastische Linienbreite proportional zu $\mathbf{Q}^2$. Unabhängig vom Diffusionsmechanismus kann man mit QENS auf diese Weise die makroskopische Selbstdiffusionskonstante D_s über mikroskopische Distanzen messen.

5.2.4 Sprungmechanismen der translatorischen Diffusion

In diesem Abschnitt werden die beiden zur Auswertung der Messungen angewandten Modelle vorgestellt. Sie beschreiben die Elementarschritte der Diffusion von Protonen im Yb:SrCeO_3 als Sprünge von Potentialmulde zu Potentialmulde. Die Erklärungsmodelle gehen von folgenden Annahmen aus:

- ◆ Die Wasserstoffdiffusion findet zwischen energetisch definierten Plätzen eines diskreten Gitters statt. Es gibt nur Sprünge auf nächste Nachbarplätze. Die mittlere Verweilzeit auf einem Platz ist lang gegenüber der Sprungzeit.
- ◆ Schwingungen und Diffusion der Protonen sind unabhängig.
- ◆ Die H-Konzentration ist niedrig genug, um Blockiereffekte und H-H-Wechselwirkungen ausschließen zu können. Aufeinanderfolgende Sprünge sind unkorreliert.

5.2.4.1 Chudley-Elliott-Modell

Das Modell von *Chudley* und *Elliott* [103] wurde ursprünglich für die Sprungdiffusion in Flüssigkeiten aufgestellt und seitdem häufig auf die Sprungdiffusion in Festkörpern angewandt. Charakteristika des originären CE-Modells sind eine konstante Sprunglänge,

eine Sprungrate und richtungszufällige Sprünge. Es wurde in der Folgezeit bereits sehr erfolgreich zur Deutung der Wasserstoffdiffusion in polykristallinen (inter)metallischen Hydriden adaptiert [104] und soll in dieser Form vorgestellt werden:

Die isoenergetischen Wasserstoffplätze bilden ein *Bravais*-Gitter. Die Wasserstoffdiffusion ist ein *Markoff*-Sprungprozeß auf einem Zufallsweg (*random walk*). Das Analogon zum *Fickschen* Transport-Gesetz für Kontinuumsprozesse ist im mikroskopischen Bereich ein System von Ratengleichungen, aus dem die Selbstkorrelationsfunktion abgeleitet wird. Unter den oben gemachten Voraussetzungen ist die bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\mathbf{r},t)$, daß ein Platz $\mathbf{r}$ besetzt ist, durch die *Mastergleichung*

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r},t) = \sum_{k=1}^z \Gamma [P(\mathbf{r} + \mathbf{s}_k, t) - P(\mathbf{r}, t)] \quad (5.25)$$

gegeben, wobei z die Koordinationszahl eines Platzes, $\mathbf{s}_k$ der Sprungvektor zum k -ten Nachbarplatz und Γ die Sprungrate ist. $P(\mathbf{r},t)$ ergibt sich aus den Wahrscheinlichkeiten für Zuspünge und Wegsprünge. Die mittlere Verweilzeit auf einem Platz folgt aus

$$\tau = \frac{1}{z\Gamma} . \quad (5.26)$$

Unter der Anfangsbedingung $P(\mathbf{r},0) = \delta(\mathbf{r})$ ergibt sich die Selbstkorrelationsfunktion

$$G_s(\mathbf{r},t) = P(\mathbf{r},t) . \quad (5.27)$$

Durch Fouriertransformation gelangt man zur inkohärenten Streufunktion

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \frac{\Gamma(\mathbf{Q})/\pi}{\Gamma^2(\mathbf{Q}) + (\hbar\omega)^2} \quad (5.28)$$

in Form einer *Lorentzfunktion* mit der halben Halbwertsbreite

$$\Gamma(\mathbf{Q}) = \sum_{k=1}^z \Gamma [1 - \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{s}_k)] . \quad (5.29)$$

Durch eine Reihenentwicklung wird diese Gleichung für kleine $\mathbf{Q}$ -Werte in das $\mathbf{Q}^2$ -Gesetz (5.24) der makroskopischen Diffusion überführt.

Sei l die effektive, mittlere Sprunglänge, dann führt die räumliche Mittelung von Gleichung (5.29) unter Benutzung der *Einstein-Smoluchowski*-Relation für die Sprungrate schließlich zu

$$\Gamma(\mathbf{Q}) = \frac{6\hbar D_s}{l^2} \left(1 - \frac{\sin \mathbf{Q}l}{\mathbf{Q}l} \right) . \quad (5.30)$$

Mit dieser Gleichung wird das CE-Modell in das zur Auswertung der Streuspektren entwickelte Fitprogramm integriert.

5.2.4.2 Zwei-Zustands-Modell

Das erste *random walk* Zwei-Zustands-Modell wurde von *Singwi* und *Sjölander* [105] im Jahr 1960 zum Verständnis der Protonendiffusion in Wasser entwickelt. *Richter* und *Springer* [106] klärten unter Anwendung dieses Modells den Diffusionsprozeß von Wasserstoff in Stickstoff-dotiertem Niob auf. *Hempelmann* [96] stellte zur Beschreibung der H-Diffusion in intermetallischen Verbindungen ein erweitertes Modell vor (Drei-Zustands-Modell).

Das Zwei-Zustands-Modell setzt voraus, daß in einem Medium, auf dem die Protonen auf einem Wasserstoffuntergitter Platzwechsel vollziehen, nicht alle Plätze energetisch äquivalent sind. Angenommen, ein Teil der H-Plätze ist gegenüber dem anderen Teil energetisch abgesenkt, dann wirken diese Plätze als Haftstellen (*traps*) für die diffundierenden Protonen. Das Modell erklärt den Diffusionsvorgang mit einem Zustand freier Diffusion über energetisch hohe Plätze und einem zweiten Zustand starker Bindung an den Haftstellen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein zum Zeitpunkt $t=0$ an einer Haftstelle sitzendes Proton nach der Zeit t immer noch dort sitzt, lautet in Form eines exponentiellen Abfalls

$$p(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right). \quad (5.31)$$

Dabei ist τ_0^{-1} die mittlere Entkommrate von der Haftstelle. Ist das Proton aus der Haftstelle entkommen, diffundiert es im freien Zustand über die energetisch höheren Plätze, bis es erneut eingefangen wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Proton sich nach der Zeit t noch im freien Zustand befindet, ist

$$q(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (5.32)$$

wobei τ_1 die mittlere Zeit zwischen zwei Einfängen ist. Der reziproke Wert ist dementsprechend die Einfangrate τ_1^{-1} . Das Proton wechselt bei seiner Diffusion kontinuierlich und stochastisch zwischen gebundenem und freiem Zustand. Die Selbstkorrelationsfunktion für den gebundenen Zustand ist einfach, wenn von Schwingungen abgesehen wird:

$$G_s^t(\mathbf{r}, t) = p(t) \cdot \delta(\mathbf{r}). \quad (5.33)$$

Die Selbstkorrelationsfunktion des freien Zustands $G_s^f(\mathbf{r}, t)$ ist das Produkt aus $q(t)$ und der CE-Selbstkorrelationsfunktion. Sie wird an dieser Stelle nicht explizit analytisch angegeben. Für ihre Herleitung wäre einzusetzen:

$$G_s^f(\mathbf{r}, t) = \left(4\pi D_{frei} t\right)^{-\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-r^2}{4D_{frei} t}\right) \quad (5.34)$$

D_{frei} ist der Diffusionskoeffizient für die freie Bewegung.

Um die vollständige Selbstkorrelationsfunktion des Zwei-Zustands-Modells zu veranschaulichen, beobachten wir gedanklich den Diffusionspfad eines einzelnen Protons: Zur Zeit $t=0$ beginnt es seinen Weg entweder im freien oder im gebundenen Zustand. Zum Zeitpunkt t hat den Ort $\mathbf{r}$ erreicht, wobei es in unbekannter Zahl vom freien in den gebundenen Zustand und umgekehrt wechselte. Dann kann es sich ebenfalls im freien Zustand oder an den Haftstellen befinden. Die Selbstkorrelationsfunktion setzt sich deshalb aus vier Termen zusammen:

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{\tau_0}{\tau_0 + \tau_1} \left[G_s^{tt}(\mathbf{r}, t) + G_s^{tf}(\mathbf{r}, t) \right] + \frac{\tau_1}{\tau_0 + \tau_1} \left[G_s^{ft}(\mathbf{r}, t) + G_s^{ff}(\mathbf{r}, t) \right] \quad (5.35)$$

wobei die Vorfaktoren die ursprüngliche thermische Aufteilung eines Protonenensembles auf die zwei Zustände beschreiben. Innerhalb der Zeit t kann ein Proton $0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ Zustandsänderungen erfahren. Analog zu *Feynman*-Diagrammen lassen sich die hieraus ergebenden vier Terme aus Gleichung (5.35), die unendliche Reihen der denkbaren Zustandskombinationen repräsentieren, graphisch darstellen:

$$G_s^{tt} = \text{---} + \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} + \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} + \dots \quad (5.36)$$

$$G_s^{tf} = \text{---} \otimes \text{---} + \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} + \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} + \dots \quad (5.37)$$

$$G_s^{ft} = \text{---} \otimes \text{---} + \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} + \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} + \dots \quad (5.38)$$

$$G_s^{ff} = \text{---} + \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} + \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} \otimes \text{---} + \dots \quad (5.39)$$

In diesen Diagrammen steht eine gerade Linie (—) für $G_s^t(\mathbf{r}, t)$ und eine geschlängelte Linie (~~~~) für $G_s^f(\mathbf{r}, t)$. Das häufig vorkommende Symbol $\otimes$, es bedeutet mathematische Faltung in Raum und Zeit und Multiplikation mit der Einfang-/Entkommrate, läßt die hohe Komplexität und Unhandlichkeit von $G_s(\mathbf{r}, t)$ erkennen. Die vielen Faltungsoperationen werden durch eine *Laplace*-Transformation elegant umgangen, so daß man die Selbstkorrelationsfunktion als eine Folge von Multiplikationen in Form einer unendlichen geometrischen Reihe erhält.

Beispielsweise ergibt sich:

$$G_s^{tt} = \text{---} + G_s^{tf} \otimes \text{---} \quad (5.40)$$

Aus der Selbstkorrelationsfunktion errechnet man durch zweifache Fouriertransformation die gesuchte Streufunktion

$$S_{ink}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{w_1}{\pi} \frac{\lambda_1}{\lambda_1^2 + (\hbar\omega)^2} + \frac{w_2}{\pi} \frac{\lambda_2}{\lambda_2^2 + (\hbar\omega)^2} \quad (5.41)$$

als Überlagerung von zwei *Lorentzfunktionen* mit den halben Halbwertsbreiten

$$\lambda_{1,2} = \frac{\hbar}{2} \left[\tau_0^{-1} + \tau_1^{-1} + \Gamma(\mathbf{Q}) \pm \sqrt{(\tau_0^{-1} + \tau_1^{-1} + \Gamma(\mathbf{Q}))^2 - 4\Gamma(\mathbf{Q})\tau_0^{-1}} \right] \quad (5.42)$$

und den Gewichten

$$w_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \frac{\Gamma(\mathbf{Q}) \frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_1 + \tau_0} - \tau_0^{-1} - \tau_1^{-1}}{\sqrt{(\tau_0^{-1} + \tau_1^{-1} + \Gamma(\mathbf{Q}))^2 - 4\Gamma(\mathbf{Q})\tau_0^{-1}}} . \quad (5.43)$$

Dabei ergibt sich $\Gamma(\mathbf{Q})$, die Linienbreite der Streufunktion für die Diffusion im freien Zustand, nach Gleichung (5.30) aus dem *Chudley-Elliott-Modell*, das in das Zwei-Zustands-Modell integriert ist.

Das vorgestellte Modell enthält als mikroskopische Parameter die Sprungrate τ^{-1} , die Entkommrate τ_0^{-1} , die Einfangrate τ_1^{-1} und die Sprunglänge l .

Zum Abschluß des theoretischen Teils wird nun kurz auf die $\mathbf{Q}$ -Abhängigkeit der Streufunktion (5.41) eingegangen, die sich aus einer schmalen und einer breiten *Lorentz*-förmigen Komponente zusammensetzt. Bei kleinen $\mathbf{Q}$ -Werten mittelt die Streuintensität über einen großen Raumbereich und die schmale Komponente, deren halbe Halbwertsbreite proportional zu $\mathbf{Q}^2$ ist, bestimmt die Gestalt der Streufunktion. Bei großem $\mathbf{Q}$ sondiert die Streufunktion die Einzelsprungereignisse. Die schmale Komponente zeigt die Entkommssprünge aus den Haftstellen, die breite Komponente reflektiert die Sprünge im freien Zustand. Mit wachsendem $\mathbf{Q}$ gewinnt die breite Funktion an Intensität, während die schmale verliert.

5.3 Experimentelles

Gegenstand der beiden Unterkapitel sind experimentelle Details zur Probe und ihrer Küvette, zur Erzeugung von Neutronen und zum benutzten Spektrometer.

5.3.1 Probe

Da die Neutronenstreuung relativ intensitätsschwach ist, mußte ein verhältnismäßig großer, rund 106 g schwerer keramischer Sinterkörper aus $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ präpariert werden. Er hatte eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 28 mm und einer Höhe von 30 mm. Die Dichte betrug 5.75 g cm^{-3} . Die Probendimension ergab sich aus der Abschätzung einer günstigen Streuwahrscheinlichkeit von 10 %. Die Keramik wurde bei 600°C für 120 h in einer Gasatmosphäre aus 21 % O_2 in Argon mit einem Wasserdampfpartialdruck von 5 kPa mit Protonen beladen. Aus der Gewichtszunahme ließ sich ein Protonengehalt von 2 % abschätzen.

Um zu vermeiden, daß die Probe während der temperaturabhängigen Messungen ausgast, war sie in einer Küvette zu versiegeln. Üblicherweise werden in Neutronenstreuexperimenten neutronentransparente Fenstermaterialien mit möglichst geringen Absorptions- und inkohärenten Streuquerschnitten wie Aluminium oder Niob verwendet. Diese Standardmaterialien waren für das Experiment ungeeignet, sie erlauben keine Hochtemperaturmessungen oder sind empfindlich gegen feuchte Gasatmosphäre. Nach entsprechenden Vorversuchen ergab sich Platin ($\sigma_{\text{ink}}=0.13 \text{ b}$, $\sigma_{\text{abs}}=10.3 \text{ b}$) als bester Kompromiß. Die Küvette bestand aus einem die Probe paßgenau umschließenden Platintiegel der Wandstärke 0.5 mm mit Stahldeckel. Tiegel und Deckel wurden durch eine bis 950°C stabile Hartlötung verbunden. Der Deckel hatte eine zentrierte Öffnung, an die als Verschuß eine *Swagelok*-Verschraubung angeschweißt war. Der befüllte Probenbehälter wurde in feuchter Atmosphäre gasdicht verschlossen, so daß die Neutronenstreuung quasi *in-situ* erfolgen konnte. Damit sich beim Erhitzen der Probe kein zu hoher Druck aufbaut, wurde vor Verschließen der Küvette kurz ein Wasserstrahlvakuum angelegt.

Für die Bestimmung des Untergrundes wurde eine baugleiche Küvette angefertigt und leer belassen.

5.3.2 Neutronenquelle und Neutronenspektrometer

Zur Erzeugung von thermalisierten Neutronen für Streuversuche wird neben der Kernspaltung in Forschungsreaktoren eine zweite, effizientere Methode eingesetzt, die Kernspallation in Spallationsquellen. Die leistungsfähigste, gepulste Spallationsquelle ist *ISIS*. Dort, am *Rutherford Appleton Laboratory (RAL)* in Oxfordshire (England), wurden die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen durchgeführt.

Primärteilchen der Spallationsreaktion sind hochenergetische Protonen, die auf ein Schwermetalltarget (Uran-238, Tantal, Blei) geschossen werden. Die Protonen dringen einige Millimeter tief in das Target ein und führen dabei den Atomkernen so viel Energie zu, daß sie zur Emission von Neutronen und anderen Sekundärteilchen angeregt werden. Pro Proton wird eine hohe Ausbeute von durchschnittlich 30 Neutronen bei einer vergleichsweise niedrigen Wärmeproduktion erreicht. Die Primärprotonen werden in einem Protonen-Synchrotron auf Kreisbahnen mit einem Durchmesser von rund 50 m auf eine Energie von 800 MeV beschleunigt. Anschließend werden sie als Teilchenpakete mit einer zeitlichen Länge von 1-100 μs und einer Frequenz von 50 s^{-1} auf das Target geschossen, so daß die Spallationsquelle einen zeitlich gepulsten Neutronenstrahl liefert. Er ist durch ein energetisch breites Energiespektrum der Neutronen mit einer hohen Intensität sogenannter epithermischer Neutronen im energiereichen eV-Bereich charakterisiert. Die Erhöhung des Neutronenflusses bei geringerer Energie, d.h. die Bereitstellung thermischer Neutronen, erfolgt durch Abbremsen in temperierten, wasserstoffhaltigen Moderatoren, den kalten Quellen. Hier macht man sich den hohen Streuquerschnitt von Wasserstoff zunutze, um einen Energieverlust der Neutronen durch Stöße herbeizuführen. Verwendet werden Wasser bei 316 K, flüssiges Methan bei 100 K und flüssiger Wasserstoff bei 25 K [107].

Die Vorteile der Spallationsquelle gegenüber den weniger komplizierten und weniger teuren Forschungsreaktoren liegen in der höheren Ausbeute energiereicher Neutronen, der niedrigeren Abwärme und der erhöhten Sicherheit. Außerdem sind insbesondere Flugzeitspektren an einer Spallationsquelle untergrundarm.

Neutronenspektrometer dienen zur Messung der dynamischen Strukturfunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$, welche die Eigenschaften der Probe beschreibt. Im Unterschied zu Neutronendiffraktometern führen sie eine Energieanalyse durch. In der quasielastischen Neutronenstreuung wird dazu die Intensität der gestreuten Neutronen unter verschiedenen Streuwinkeln zwischen Bragg-Reflexen in der Umgebung der elastischen Linie ($\hbar\omega = 0$) in Abhängigkeit von der Energie aufgenommen.

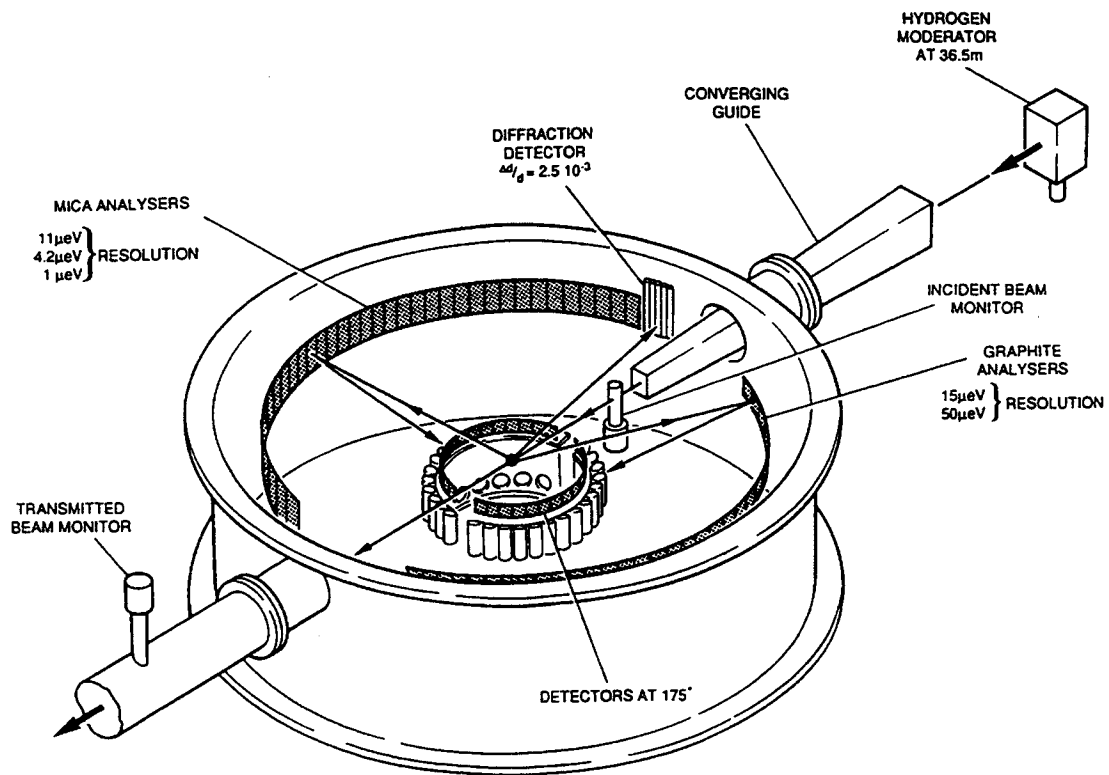


Abbildung 5-1. Schematische Ansicht des hochauflösenden IRIS-Flugzeitspektrometers mit inverser Geometrie der Kristallanalysatoren (Quelle: ISIS User Guide, Experimental Facilities, hrsg. von B. Boland, S. Whapham, Dez. 1992).

Das in Abbildung 5-1 schematisch gezeigte IRIS-Spektrometer ist ein hochauflösendes quasielastisches und inelastisches Flugzeit-Spektrometer mit inverser Geometrie der Kristall-Analysatoren. Es arbeitet mit gepulsten Neutronen. Die Energieanalyse der gestreuten Neutronen wird über eine Messung der Flugzeit für die sekundäre Flugstrecke vorgenommen. Aus dem vom Wasserstoff-Moderator kommenden weißen Einfallsstrahl werden durch zwei Scheiben-Chopper, die in Phase zur Spallationsquelle laufen, Neutronen mit Wellenlängen zwischen $9 \text{ \AA} < \lambda < 11 \text{ \AA}$ herausgefiltert. Der zweite Chopper unterdrückt den *frame-overlap* in den Analysatoren, also das Überholen von langsamen Neutronen eines Pulses durch schnelle Neutronen des nächsten. Die Neutronen werden vom Moderator durch einen evakuierten, Nickel-bedampften Glaskanal (*Neutronenleiter*) auf die Probe gelenkt, die 36.54 m vom Wasserstoff-Moderator entfernt positioniert ist. Der auftreffende Strahl ist 20 mm breit und 30 mm hoch. Die gestreuten Neutronen werden mit MICA-(004)-Kristallen (»Glimmer«) bei $\lambda = 9.9 \text{ \AA}$, bzw. 0.83 meV oder mit Kristallen aus hochorientiertem pyrolytischem Graphit (PGA) nahe den Rückstreu-bedingungen (175°) analysiert.

Beide Analysatoren sind etwa halbkreisförmig angeordnet, der Graphitanalysator hat die schlechtere Auflösung. Die vom Analysator reflektierten Neutronen werden von 51 Szintillationszählern pro Analysator registriert.

Das Spektrometer bietet bei Verwendung des MICA-Analysators eine Energieauflösung von $4\mu\text{eV}$ HWHM bei einem Energieübertrag von $\pm 80\mu\text{eV}$. Die quasielastischen Spektren wurden mit dem MICA-Analysator bei 51 verschiedenen Streuwinkeln zwischen 20° und 140° aufgenommen, die zur Auswertung in sechs Datenblöcke mit Q-Werten zwischen $0.29\text{ \AA}^{-1}$ und $1.21\text{ \AA}^{-1}$ eingeteilt wurden.

Gemessen wurde bei Raumtemperatur und fünf weiteren Temperaturen zwischen 673 K und 1073 K. Die Raumtemperaturmessung diente zur Bestimmung der Auflösungsfunktion des Spektrometers, da davon ausgegangen werden konnte, daß die Diffusionsbewegung der Protonen hier eingefroren war. Die leere Platinküvette wurde zur Untergrundkorrektur ebenfalls bei Raumtemperatur gemessen.

5.4 Datenauswertung

Mit dem *IRIS*-Spektrometer werden Flugzeitspektren erhalten, die zunächst in Energiespektren transformiert werden müssen. Die Zählrate im Energiekanal $\Delta N/\Delta E$ errechnet sich aus der Zählrate im Flugzeitkanal $\Delta N/\Delta t$ nach

$$\frac{\Delta N}{\Delta E} = \frac{\Delta N}{\Delta t} \frac{\Delta t}{\Delta E} \quad (5.44)$$

wobei N die Anzahl der Detektorimpulse ist. Aus der kinetischen Energie der Neutronen

$$E = \frac{1}{2} m_N \frac{L_2^2}{t^2} \quad (5.45)$$

mit $L_2=1.47\text{m}$ als sekundärer Flugstrecke erhält man nach Bildung von $\Delta t/\Delta E$ und Einsetzen in Gleichung (5.44)

$$\frac{\Delta N}{\Delta E} = - \frac{t^3}{m_N L_2^2} \frac{\Delta N}{\Delta t} \quad (5.46)$$

5.4.1 Numerische Anpassung

Ziel der Auswertung ist die bestmögliche Anpassung, der sogenannte ›Fit‹, einer Theoriefunktion an die experimentellen Daten. Wie schon bei der Auswertung von Diffraktogrammen und später bei den Impedanzspektren wird auch bei den Neutronenspektren die Methode der kleinsten Fehlerquadrate eingesetzt, bei der die statistisch gewichtete Summe der quadrierten Differenzen aus Meßwert und Theoriewert minimiert wird. Das *Fortran*-Unterprogramm *VA05AD* aus der *Harwell Subroutine Library* [108] führt diese Minimierung auf numerischem Weg durch. Das Kriterium der kleinsten Fehlerquadratsumme ist notwendig, aber nicht hinreichend für eine gute Anpassung. Stets müssen die Ergebnisse in einem zweiten Schritt auf ihre physikalisch-chemische Sinnhaftigkeit überprüft werden.

5.4.2 Analysenstrategie und Rechnerprogramme

Für die Auswertung eines quasielastischen Neutronenstreuversuchs gibt es kein Standardverfahren. Sie ist mit der Erstellung problemspezifischer Rechnerprogramme verbunden, die die individuelle Fragestellung modellieren. Es gibt zwei Varianten der modellabhängigen Auswertung:

- ◆ Die erste Möglichkeit besteht darin, die Datensätze der erhaltenen Spektren nacheinander einzeln zu fitten und die Güte des verwendeten Modells anschließend an der Änderung der interessierenden Größen zwischen den Einzelspektren zu beurteilen.
- ◆ Der zweite, elegantere und anspruchsvollere Weg, der in dieser Arbeit beschritten wird, ist die simultane Auswertung aller Spektren in einem Fit bei Vorgabe eines funktionalen Zusammenhangs für den Verlauf der Parameter. Das von *Karmonik* [109] weiterentwickelte Simultanfitprogramm leistet eine gleichzeitige Anpassung der theoretischen Streufunktion an sämtliche, bei verschiedenen Temperaturen und *Q*-Werten aufgenommenen Spektren.

Ein Schema der Architektur des Simultanfitprogramms zeigt Abbildung 5-2. Das Programm wurde in *Fortran* geschrieben. Auf die Verfahren zur Korrektur der Meßdaten wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

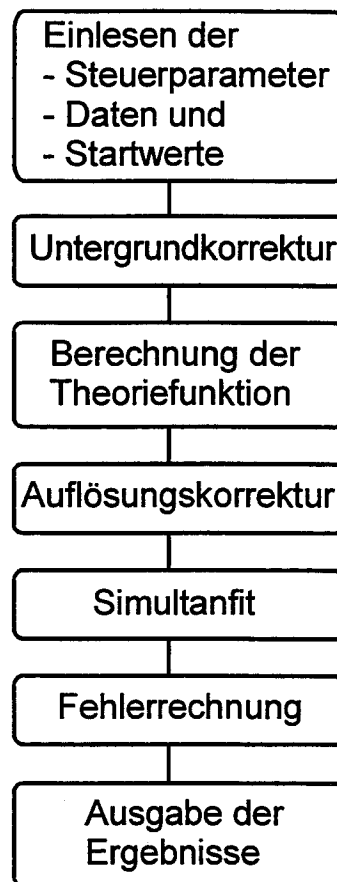


Abbildung 5-2. Flußdiagramm des Simultanfitprogramms zur Auswertung von quasielastischen Neutronenspektren.

Nach der Eingabe von Steuerparametern und Startwerten für die Fit-Parameter werden die gemessenen Streufunktionen eingelesen. Das Programm führt eine Untergrundkorrektur und die Faltung der vorgegebenen Theoriefunktion mit der Auflösungsfunktion durch. Zur Minimierung der Fehlerquadratsumme χ^2 in Bezug auf die Fitparameter wird die Routine *VA05AD* aufgerufen. Der Fit ist abgeschlossen, wenn χ^2 innerhalb einer vorgegebenen Bandbreite einen konstanten Wert annimmt. Schließlich werden eine Fehlerrechnung durchgeführt und die Ergebnisse ausgegeben.

5.4.3 Untergrundkorrektur

Zur Korrektur des Spektrometer- und Küvettenuntergrundes wurde das bei Raumtemperatur aufgenommene Referenzspektrum der Leerküvette kanalweise vom Probenspektrum subtrahiert.

5.4.4 Auflösungskorrektur

In dieser Arbeit wurde die Auflösungskorrektur nach der Umrechnung in Energieeinheiten vorgenommen.

Die Auflösung des Spektrometers bewirkt eine typische Linienform und führt zu einer zusätzlichen, mit keinem Energieübertrag verbundenen Linienverbreiterung. Definiert ist die Auflösungsfunktion $A(\omega)$ als die Linienform, mit der eine Delta-Funktion in der Neutronenflugzeit als Streufunktion durch das Spektrometer abgebildet wird. Das gemessene Streusignal $I(\omega)$ ist also das Faltungsprodukt von Streufunktion $S(\omega)$ und Auflösungsfunktion $A(\omega)$:

$$I(\omega) = S(\omega) \otimes A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) A(\omega - \omega') d\omega' . \quad (5.47)$$

Die Auflösungsfunktion wird mit einer möglichst rein elastisch streuenden Probe bestimmt. Sehr häufig wird für diese Zwecke Vanadium benutzt, denn es streut praktisch nur inkohärent. Bei unseren Messungen erschien es sinnvoll, die Probe bei Raumtemperatur zu vermessen, da aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen angenommen werden konnte, daß alle zur Linienverbreiterung beitragenden dynamischen Prozesse der Protonen dann eingefroren sind. Dies hatte den Vorteil, daß gleichzeitig eine Referenzmessung für die Gesamtintensität erhalten wurde, die zur Bestimmung der Konzentration an Protonen in der Probe notwendig war. Um die reale Linienform des Neutronenspektrums zu simulieren, wurde die experimentelle Auflösungsfunktion mit der Theoriefunktion in einem Auswerteprogramm numerisch gefaltet.

5.4.5 Mehrfachstreuokorrektur

Die im theoretischen Teil betrachteten Streufunktionen gingen implizit von der kinematischen Näherung aus, daß jedes gestreute Neutron die Probe direkt verläßt. Je nach Streuwahrscheinlichkeit einer Probe sind durchaus Mehrfachstreuungen der Neutronen möglich. Im Detektor werden in diesem Fall zwei-, drei- oder vielfach gestreute Neutronen nachgewiesen. In der Regel führt dies besonders bei kleinen Q -Werten zu einer Verbreiterung der Linienform. Experimentell läßt sich der Anteil an multipler Streuung durch Messung stark verdünnter Proben gering halten. Da die Protonenkonzentration in der untersuchten Keramik mit etwa 2 % hinreichend verdünnt war, konnte auf eine Mehrfachstreuokorrektur verzichtet werden.

5.5 Ergebnisse

Die Vorstellung der Ergebnisse erfolgt in zwei Abschnitten. Zunächst werden die Resultate der modellunabhängigen Auswertung behandelt, dann werden die Messungen im Rahmen des Zwei-Zustands-Modells betrachtet. Im Anschluß erfolgt ein Vergleich mit den Ergebnissen der elektrochemischen Messungen.

5.5.1 Modellunabhängige Auswertung

Da es sich um die ersten Messungen an einem oxidischen Protonenleiter handelt und es bisher keine Information über den mikroskopischen Leitungsmechanismus gibt, werden die Spektren zunächst modellunabhängig ausgewertet, um vorläufige Indizien zur Art der Bewegungen zu erhalten.

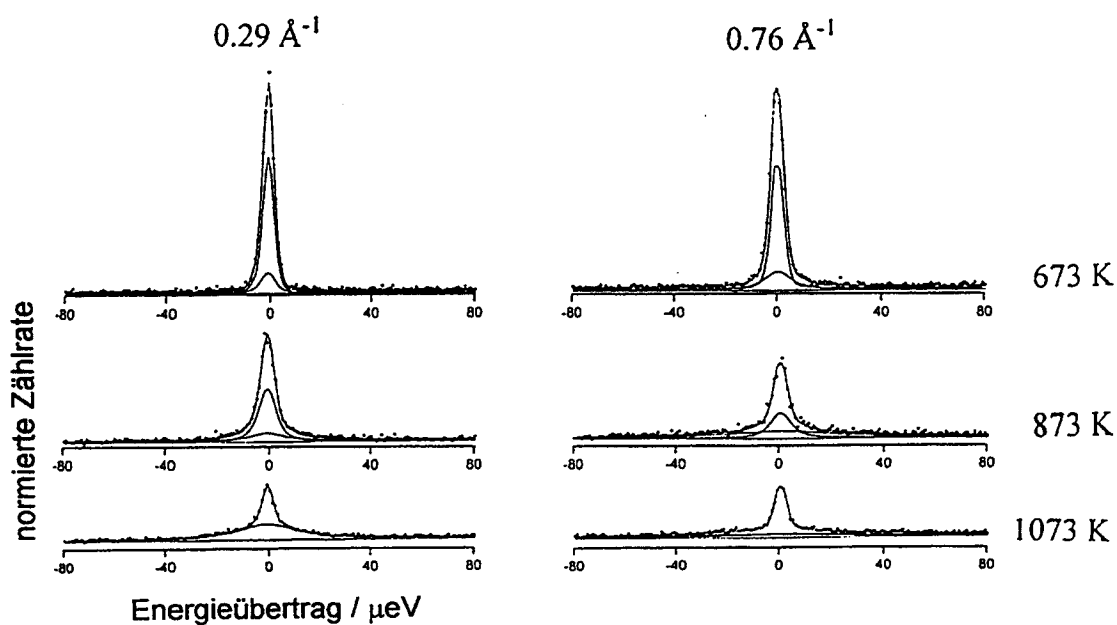


Abbildung 5-3. QENS-Spektren für drei Temperaturen bei den Streuvektoren $Q=0.29\text{Å}^{-1}$ und $Q=0.76\text{Å}^{-1}$.

Abbildung 5-3 zeigt einige bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Spektren. Aufgetragen sind für zwei Streuvektoren die normierten Zählraten in Abhängigkeit vom Energieübertrag. Schon per Augenschein ist eine deutliche Verbreiterung der Kurven mit zunehmender Temperatur zu erkennen, die als sicherer Hinweis auf die Bewegung von Protonen zu werten ist. Beim größeren Impulsübertrag ($Q=0.76 \text{ \AA}^{-1}$) haben die Spektren ebenfalls eine breitere Gestalt. Die Q -Abhängigkeit birgt - wie im theoretischen Teil erläutert - Informationen über die räumliche Art der Bewegung.

Da die Untergrundkorrektur lediglich mit einer leeren Platinküvette erfolgte, besteht die Gesamtstreuintensität aus einem quasielastischen Anteil der Streuung an den Protonen und einem parasitären Anteil des Wirtsgitters, hervorgerufen durch Streuung an Sr, Ce, Yb, und O. Die Zusammensetzung der Probe war so ausgewählt, daß die inkohärente, elastische Streuung sehr gering war. Cer und Sauerstoff streuen nicht inkohärent ($\sigma_{ink}^{Ce} = \sigma_{ink}^O = 0.00 \text{ b}$), Strontium streut sehr wenig ($\sigma_{ink}^{Sr} = 0.04 \text{ b}$). Yb hat einen inkohärenten Streuquerschnitt von $\sigma_{ink}^{Yb} = 3.0 \text{ b}$, es ist aber als Dotierion nur in einer Konzentration von 5 mol% vorhanden. Die gesamte inkohärente, elastische Streuung des Wirtsgitters ist deshalb sehr gering, sie errechnet sich zu 0.19 b pro Formeleinheit. Aufgrund der statistischen Verteilung der Yb-Dotierionen auf dem Cer-Untergitter gibt es jedoch einen zweiten, nicht zu vernachlässigenden Beitrag zum parasitären Anteil, der von *Laue*-Streuung [110] herrührt. Für den gesamten elastischen Streubeitrag erhält man

$$\begin{aligned} 4\pi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Gitter}} &= \sum_n v_n \sigma_i^n + 4\pi x (1-x) (b_{Yb} - b_{Ce})^2 \\ &= (0.19 + 0.34) \text{ b} \end{aligned} \quad (5.48)$$

wobei v_n für die stöchiometrischen Faktoren und x für den Dotiergehalt ($x_{Yb}=0.05$) stehen. Der differentielle Streuquerschnitt wird pro Formeleinheit angegeben.

Bei der Betrachtung der Spektren in Abbildung 5-3 fällt ein flacher Untergrund, der mit zunehmender Temperatur stark ansteigt, als weiteres Merkmal auf. Für seine Herkunft sind mehrere Quellen denkbar:

- ◆ Der Untergrund kann ein Artefakt des *IRIS*-Spektrometers sein. Der für die temperaturabhängigen Messungen benutzte Ofen wärmt die MICA-Analysatorkristalle auf. Falls sie geringe Mengen Wasserstoff oder Wasser enthalten, gäbe dies Anlaß zu einem inkohärenten MICA-Streubeitrag.
- ◆ Er kann von der mit zunehmender Temperatur steigenden Zahl an Phononen herrühren.

- ♦ Oder er kann als breite quasielastische Komponente den Protonen der Probe zugeordnet werden. In diesem Fall wird er von einer schnellen Bewegung verursacht, die außerhalb des Energie- und Zeitfensters des Spektrometers liegt. Dies könnte unter anderem eine lokale Rotationsbewegung sein.

Die Korngrenzen des polykristallinen Materials beeinflussen die Messungen aufgrund ihres geringen Volumenanteils nicht.

Bei einer einfachen, modellunabhängigen Auswertung wurden die korrigierten Streukurven mit einem rein elastischen Beitrag (Delta-Funktion) für das Wirtsgitter und einer einzelnen *Lorentz*-Funktion mit variabler Breite und Intensität für die quasielastische Komponente angepaßt. Die hierbei erzielten Fitergebnisse waren sehr schlecht. Sie motivierten eine Analyse mit einem elastischen Beitrag und zwei *Lorentz*-Kurven, die mit den Faktoren w_1 und w_2 gewichtet wurden (vgl. (5.41)).

Ein Vergleich der beiden Auswertungen ist in Abbildung 5-4 dargestellt. Die Güte der Fits ist anhand der *residuals*, d.h. der Abweichungen zwischen Theorie und Experiment, oberhalb und unterhalb der Spektren visualisiert. Der Verlauf der *residuals* für den Ein-*Lorentz*-Kurven-Fit weist eine systematische Struktur auf, während die Abweichungen für den Zwei-*Lorentz*-Kurven-Fit statistisch verteilt sind, was eine gute Anpassung beweist. Alle Spektren wurden deshalb einzeln mit zwei *Lorentz*-Funktionen, einem elastischen Beitrag und dem flachen Untergrund gefittet. Dabei betrug der elastische Anteil etwa ein Viertel der gesamten Streuintensität. Einschränkend ist zu bemerken, daß dieses Verfahren nur halbquantitative Ergebnisse liefert, denn die hohe Anzahl an Variablen beeinträchtigt die Zuverlässigkeit der Fitroutine. Es führt jedoch zu einem qualitativen Verständnis der wesentlichen Aspekte und Trends der Protonendiffusion und ebnet den Weg zur Entwicklung eines geeigneten Modells.

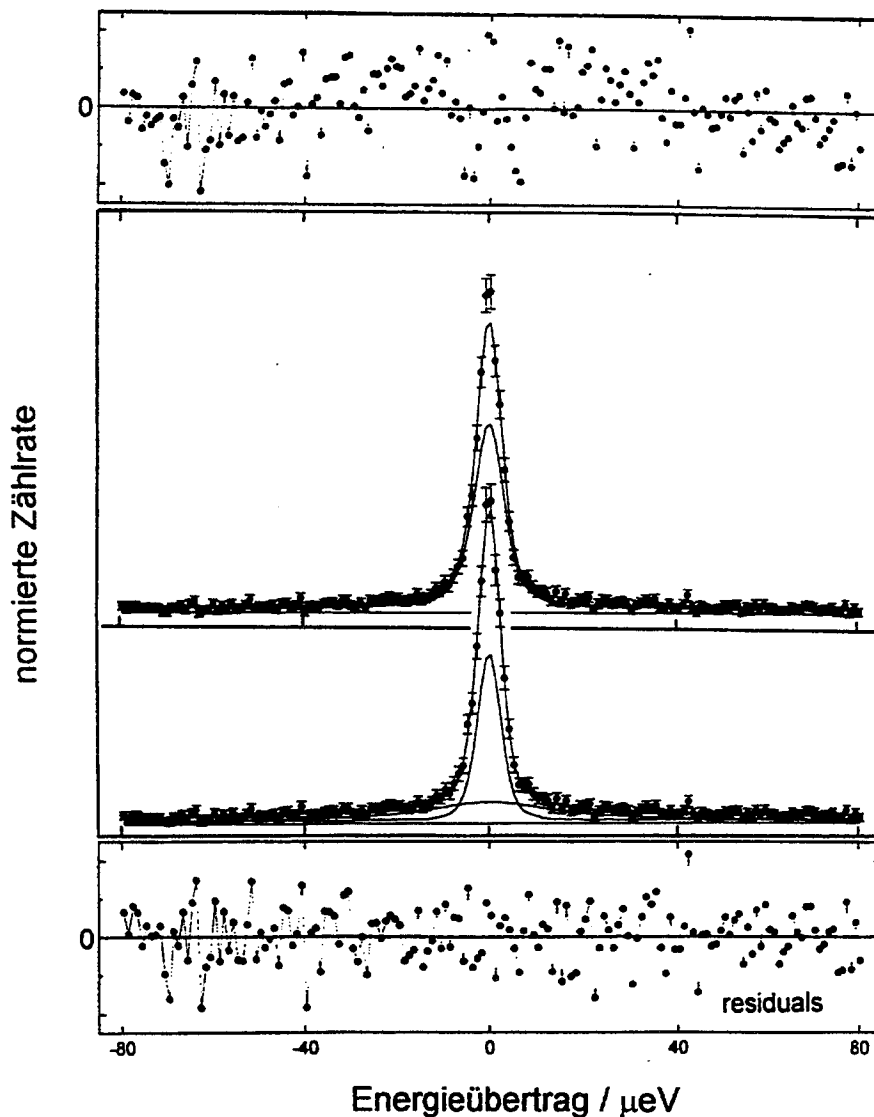


Abbildung 5-4. Vergleich der beiden modellunabhängigen Auswertungen mit einer Lorentzfunktion (oberer Teil) und mit zwei Lorentzfunktionen (unterer Teil) bei 500°C und $Q=1.21\text{\AA}^{-1}$. Die »residuals« sind die mit dem Meßfehler gewichteten Differenzen zwischen Experiment und Theorie. Der obere Fit zeigt systematische Abweichungen, im unteren sind die Abweichungen statistisch verteilt, wie es für einen guten Fit gefordert wird.

Abbildung 5-5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten der beiden Lorentzkurven im Bereich zwischen 400°C und 800°C bei einem Q -Wert von $0.54\text{\AA}^{-1}$. Beide Kurven gehorchen dem Arrhenius-Gesetz, die Linienbreiten werden mit ansteigender Temperatur größer. Die breite Komponente mit einer Linienbreite von etwa $100\mu\text{eV}$ hat eine wesentlich kleinere Aktivierungsenergie als die schmale Komponente mit einer Linienbreite von $1\text{--}20\mu\text{eV}$. Die eindeutige Identifizierung von zwei quasielastischen Komponenten mit unterschiedlichen Linienbreiten und Aktivierungsenergien zeigt, daß im Yb-SrCeO_3 besetzte Wasserstoffplätze mit unterschiedlicher Energie existieren und der Diffusionsprozeß mehrere unterscheidbare Protonensprünge umfaßt.

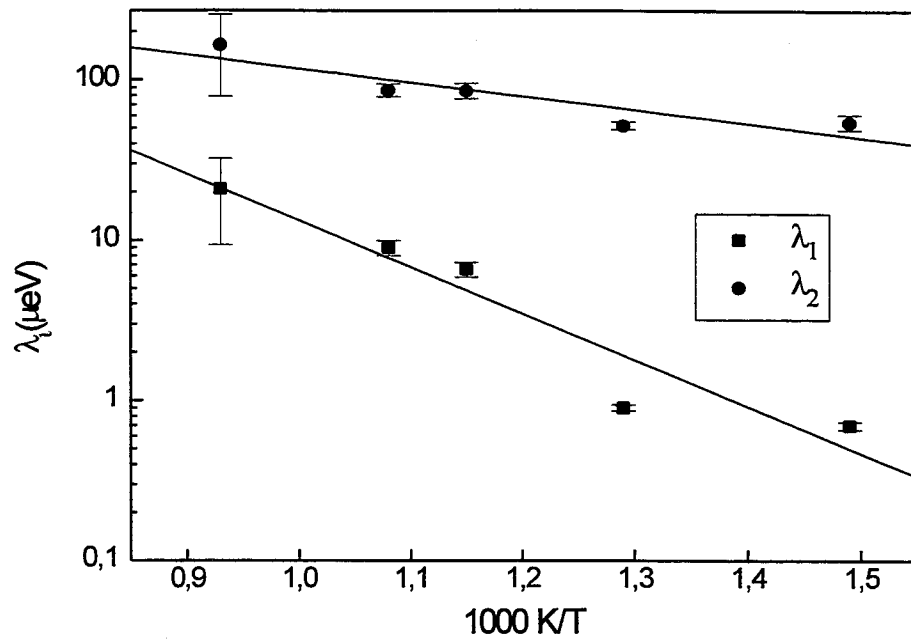


Abbildung 5-5. Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienbreiten (HWHM) aus der Auswertung mit zwei Lorentzkurven bei dem Streuvektor $Q=0.54\text{\AA}^{-1}$.

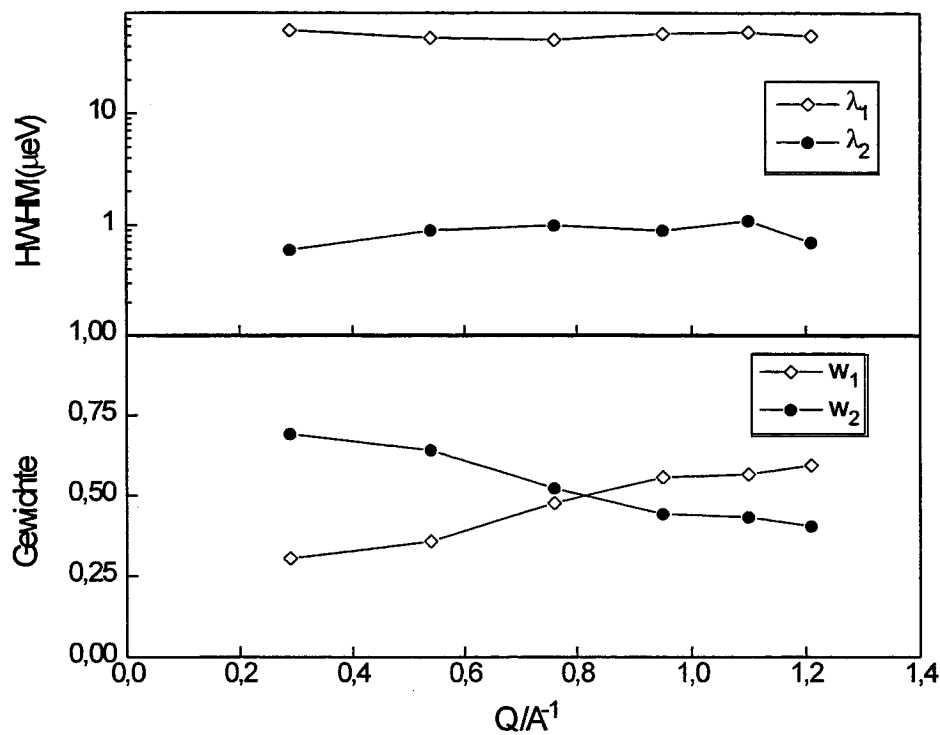


Abbildung 5-6. Q -Abhängigkeit der Linienbreiten und der relativen Gewichte der beiden spektralen Komponenten der modellunabhängigen Datenauswertung bei $T=500^\circ\text{C}$. Der Kurvenverlauf ist typisch für ein Zwei-Zustands-Modell.

Die Q -Abhängigkeit der Linienbreiten und der Gewichtungen $w_{1,2}$ der beiden *Lorentzfunktionen* bei konstanter Temperatur (500 °C) werden in Abbildung 5-6 gezeigt. Im gesamten Q -Bereich werden beide *Lorentzanteile* beobachtet. Das für kleine Impulsüberträge universell geltende Q^2 -Gesetz (5.24), nach dem die Streufunktion jedes beliebigen Diffusionsprozesses durch eine einzelne *Lorentzfunktion* beschrieben wird, ist selbst bei dem sehr kleinen Wert $Q=0.29 \text{ \AA}^{-1}$ nicht erfüllt. Da man sich außerhalb des Gültigkeitsbereichs dieses Gesetzes befindet, ist es mit der modellunabhängigen Auswertung nicht möglich, den Selbstdiffusionskoeffizienten der Protonen zu bestimmen. Weitere Spektralanalysen verdeutlichten, daß die Abhängigkeit der Spektren hinsichtlich Energieübertrag, Impulsübertrag und Temperatur ein für das vorgestellte Zwei-Zustands-Modell typisches Verhalten zeigt. Der Verlauf der Kurven in Abbildung 5-6 ist ein weiteres Indiz und regt deshalb zur Interpretation der Spektren im Licht eines Zwei-Zustands-Modells an.

5.5.2 Auswertung im Rahmen des Zwei-Zustands-Modells

Bevor ein Zwei-Zustands-Modell in Form mathematischer Gleichungen zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse angewendet werden kann, muß eine Vorstellung entwickelt werden, wie die Protonendiffusion ablaufen könnte und welche Parameter physikalisch-chemisch sinnvoll in das Modell einfließen können. Diese Vorstellung ist in Abbildung 5-7 für den eindimensionalen Fall veranschaulicht. Demnach diffundieren die Protonen auf einem Zufallsweg über reguläre Plätze eines Gitters. Die Gitterplätze repräsentieren lokale Minima des effektiven Einzelteilchenpotentials der Protonen. Sie befinden sich in nächster Nähe zu den Plätzen des Sauerstoffuntergitters, die Ce^{4+} -Ionen benachbart sind. Die Bewegung hat die Transport-Sprungrate τ^{-1} . Der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten H-Positionen ist die Sprunglänge l . Diese Vorstellung von einem *random walk* soll ›freie Diffusion‹ genannt werden. Der zugehörige ›freie Diffusionskoeffizient‹ ergibt sich aus der *Einstein-Smoluchowski*-Gleichung

$$D_{\text{frei}} = \frac{l^2}{6\tau} . \quad (5.49)$$

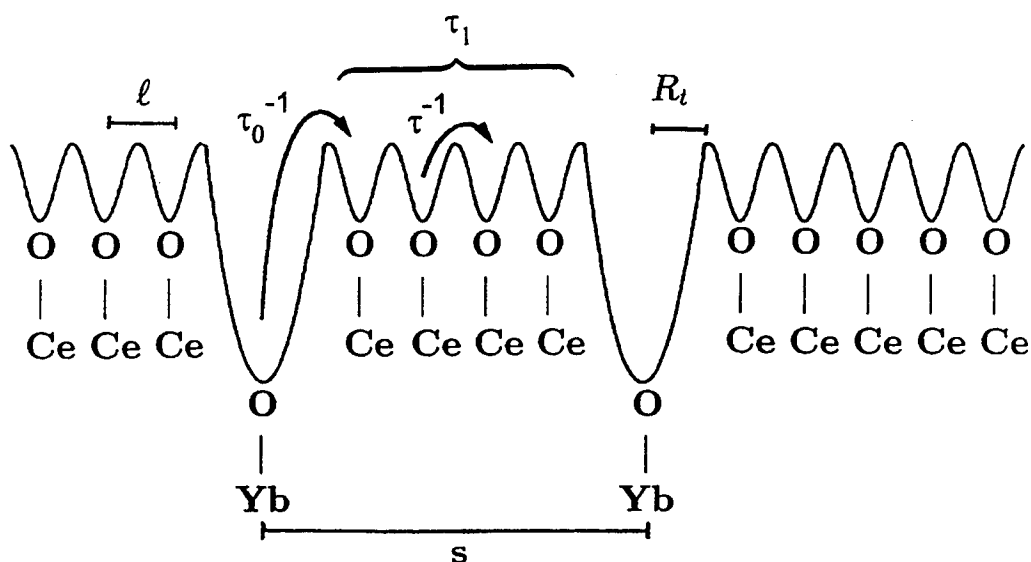


Abbildung 5-7. Eindimensionale Schemazeichnung des Zwei-Zustands-Modells. Die zeitlichen Parameter sind die Sprungrate im freien Zustand τ_1^{-1} , die Entkommrate aus der Haftstelle τ_0^{-1} und die Einfangrate τ_1^{-1} , bzw. die Zeit zwischen zwei Einfangereignissen τ_1 . Die räumlichen Parameter des Modells sind die Sprunglänge im freien Zustand l , der mittlere Abstand zwischen zwei Haftstellen s und der Radius der Haftstellen R_l .

In dem mit 5% dotierten Oxid ist ein Zwanzigstel der Cerionen regellos durch Ytterbiumionen substituiert. Wie die magnetischen Untersuchungen gezeigt haben (Kapitel 3), liegen beide im $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ als Ce^{4+} und Yb^{3+} vor. Die dotierten Positionen tragen eine negative effektive Ladung Yb'_{Ce} . Sie üben auf die Protonen eine starke *Coulomb*-Anziehung aus. Der Dotierung direkt benachbarte Protonenplätze sind gegenüber den übrigen energetisch abgesenkt - mit anderen Worten - Yb wirkt als Protonen-Haftstelle. Bei seinen regellosen Diffusionssprüngen trifft ein Proton, nachdem es eine mittlere Zeitspanne τ_1 im freien Zustand über energetisch höhere Plätze diffundiert, auf eine Haftstelle. Hier bleibt es fest gebunden, bis es im Mittel nach der Zeit τ_0 thermisch angeregt entkommen kann. Der mittlere Abstand zwischen zwei Haftstellen wird mit s bezeichnet. Das Abstandsquadrat s^2 korrespondiert mit dem Quadrat der mittleren freien Weglänge im freien Zustand. Einfangrate und Entkommrate sind die reziproken Zeiten τ_1^{-1} und τ_0^{-1} . Die beiden Distanzparameter, nämlich die mittlere Einzel-Sprunglänge l und die mittlere freie Weglänge s , die ein Proton zwischen zwei Einfangereignissen innerhalb τ_1 zurücklegt, sind über Gleichung (5.50) verbunden:

$$\frac{l^2}{6\tau} = \frac{s^2}{6\tau_1} \quad (5.50)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Transport-Sprungrate, der Einfangrate und der Entkommrate wird - gestützt auf die Ergebnisse der modellunabhängigen Auswertung - ein *Arrhenius*-Verhalten angenommen:

$$\begin{aligned}\tau^{-1} &= \tau_0^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{u}{k_B T}\right) \\ \tau_1^{-1} &= \tau_{01}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{u_1}{k_B T}\right) \\ \tau_0^{-1} &= \tau_{00}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{u_0}{k_B T}\right)\end{aligned}\tag{5.51}$$

Dabei beschreiben die Aktivierungsenergien u , u_1 und u_0 die Höhe der Energiebarrieren für den Einzelsprung, den Einfangsprung und den Entkommprung. Die Bindungsenergie der Haftstelle ergibt sich als Differenz $u_0 - u$. Nach Ergebnissen von *Waite* [111] über die Kinetik von Punktdefekten ist die Einfangrate mit dem freien Diffusionskoeffizienten nach

$$\tau_1^{-1} = 4\pi R_t N_t D_{\text{frei}}\tag{5.52}$$

verknüpft, wobei R_t der Radius der Haftstelle und N_t ihre Konzentration ist. Da N_t durch die Einwaagestöchiometrie vorgegeben ist und R_t im betrachteten Temperaturbereich als konstant angenommen werden kann, sind u und u_1 identisch. Dieses Ergebnis gibt einem die Möglichkeit, das Zwei-Zustands-Modell auf seine interne Widerspruchsfreiheit zu prüfen.

Der effektive Selbstdiffusionskoeffizient für die langreichweitige Propagation ist infolge der retardierenden Haftstellenaufenthalte gegenüber dem Koeffizienten der freien Diffusion reduziert:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_0} \cdot D_{\text{frei}}.\tag{5.53}$$

Hierbei ist τ_1 der Zeitanteil, in der das Proton innerhalb der Zeitspanne $\tau_1 + \tau_0$ frei über ungestörte Gitterbereiche diffundiert.

Die inkohärente Streufunktionen für das Zwei-Zustands-Modell wurde mit den Gleichungen (5.41) bis (5.43) bereits angegeben. Um eine hohe statistische Zuverlässigkeit zu erreichen, wurde die ω -, Q - und T -Abhängigkeit aller 30 Spektren (6 Q -Werte bei jeweils 5 Temperaturen) simultan gefittet. Für die Q -Abhängigkeit wurde das CE-Modell angesetzt (Gl. (5.30)). Der flache Spektrenuntergrund wurde temperaturabhängig gefittet, eine Abhängigkeit von Q wurde nicht unterstellt. Die so erhaltene theoretische Streufunktion ist in Abbildung 5-3 als durchgezogene Linie eingetragen.

Die Q -Abhängigkeiten der halben Halbwertsbreiten und der Gewichtungen der beiden in $S_{ink}(Q, \omega)$ enthaltenen *Lorentz*-Komponenten bei $T=800^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 5-8 dargestellt. Die durchgezogenen Linien geben den errechneten Verlauf und die Punkte und Kreise die für den Simultanfit benutzten Q -Werte an. Wie erwartet dominiert die schmale *Lorentz*-funktion bei kleinen Impulsüberträgen und die breite *Lorentz*-funktion bei großen.

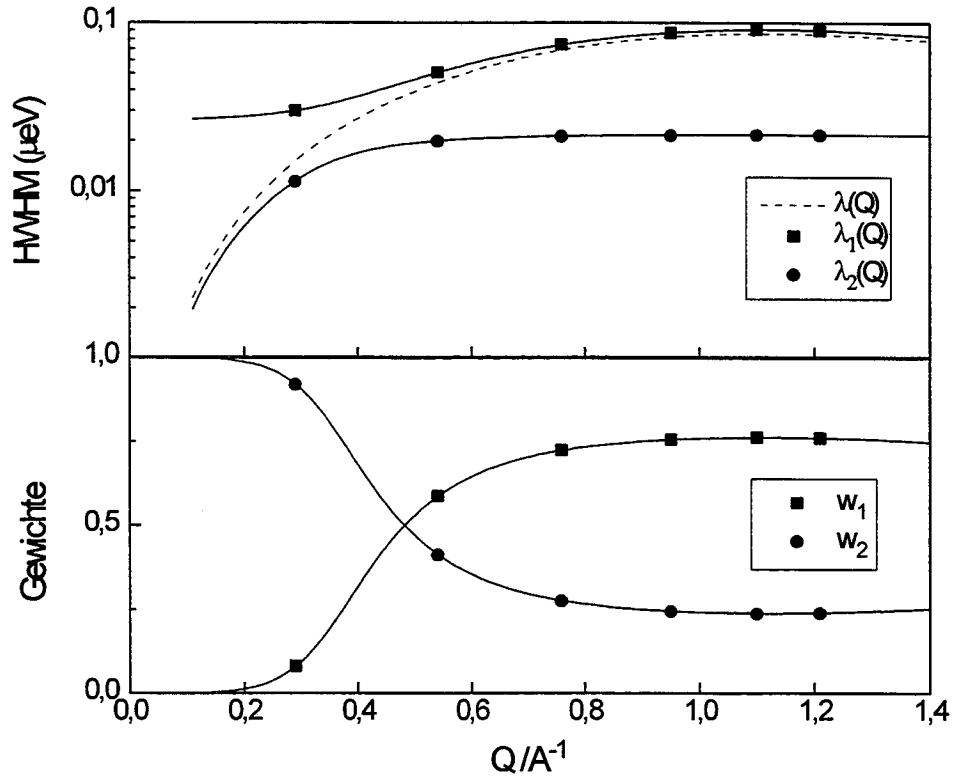


Abbildung 5-8. Q -Abhängigkeit der Linienbreiten und Gewichtungen der beiden *Lorentz*-Funktionen, aus denen sich die Streufunktion aus der Sicht des Zwei-Zustands-Modells zusammensetzt, bei 800°C . Die Resultate wurden aus einem Simultanfit von 5 Temperaturen mit je 6 Q -Werten erhalten.

Für die Vorfaktoren und Aktivierungsenergien der zeitlichen Parameter werden folgende Ergebnisse erhalten:

$$\begin{aligned}
 \tau_0^{-1} &= (2.6 \pm 1.9) \cdot 10^{14} \cdot \exp \left[\frac{-(824 \pm 57) \text{ meV}}{k_B T} \right] \text{ s}^{-1} \\
 \tau_1^{-1} &= (4.8 \pm 4.7) \cdot 10^{11} \cdot \exp \left[\frac{-(413 \pm 73) \text{ meV}}{k_B T} \right] \text{ s}^{-1} \\
 \tau^{-1} &= (1.2 \pm 0.4) \cdot 10^{13} \cdot \exp \left[\frac{-(436 \pm 21) \text{ meV}}{k_B T} \right] \text{ s}^{-1}
 \end{aligned} \tag{5.54}$$

Die Aktivierungsenergien für die Sprungrate und die Einfangrate stimmen im Rahmen des Fehlers überein, wie es das Modell vorsieht. Die räumlichen, mikroskopischen Parameter betragen $l=3.3\pm0.2\text{ \AA}$ für die Einzelsprungdistanz und $s=15.6\pm0.1\text{ \AA}$ für den mittleren Abstand zwischen zwei Haftstellen.

Abbildung 5-9 legt die Temperaturabhängigkeit der Raten in einer *Arrhenius*-Auftragung dar. Mit zunehmender Temperatur steigt die Entkommensprungrate deutlich schneller an als die Einfangsprungrate. Bei höherer Temperatur geht die Effektivität der Haftstellen zurück. Da die Protonen eine höhere Energie besitzen, wirken die Potentialminima der Haftstellen dann nicht mehr diffusionshemmend. Aus dem Verhältnis der mittleren Zeit zwischen zwei Einfangereignissen τ_1 und der Zeit für einen einzelnen Transportsprung τ ergibt sich, daß ein Proton nach etwa 20 Sprüngen im freien Zustand von einer Haftstelle eingefangen wird. Die Bindungsenergie der Haftstelle, die der Differenz der Aktivierungsenergien der Entkommrate und der Sprungrate gleichkommt, beträgt 388 meV.

Der flache Spektrenuntergrund gehorcht einem *Arrhenius*-Gesetz. Auf seine mögliche Herkunft wurde bereits eingegangen.

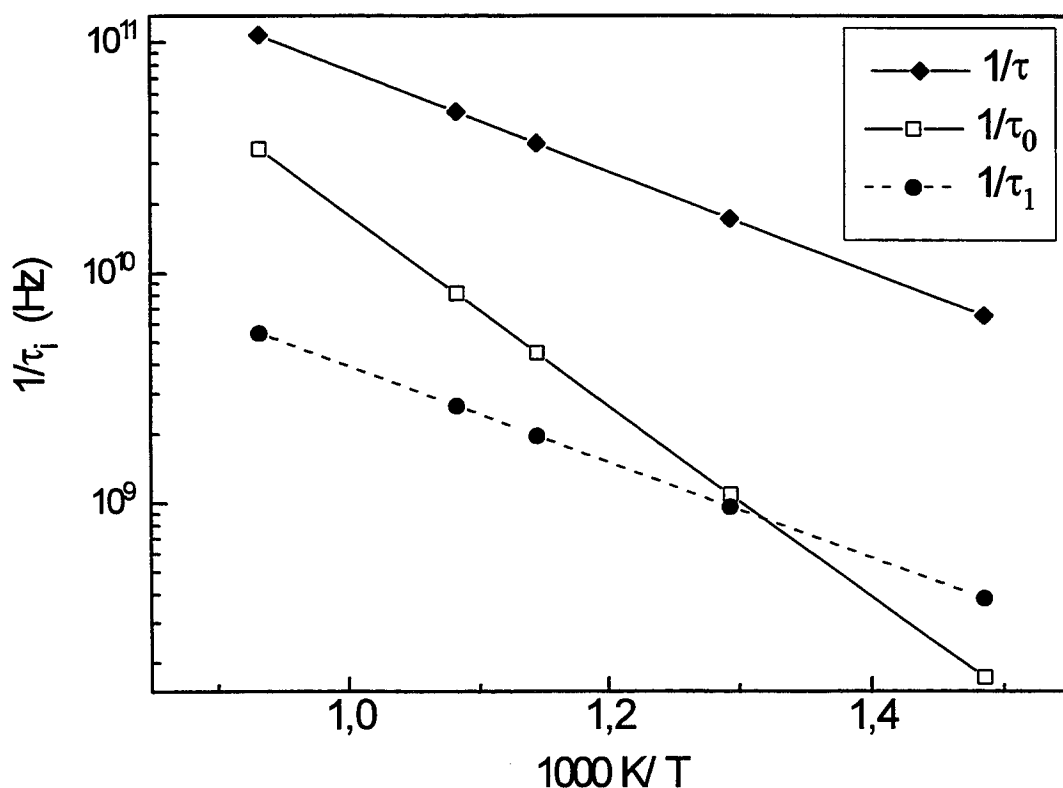


Abbildung 5-9. Temperaturabhängigkeit der Entkommrate τ_0^{-1} , Einfangrate τ_1^{-1} und Sprungrate τ^{-1} bei der Auswertung im Rahmen des Zwei-Zustands-Modells.

Der effektive Koeffizient für die langreichweitige Diffusion ergibt sich aus Gleichung (5.53). Obwohl seine Temperaturabhängigkeit strenggenommen keinem *Arrhenius*-Gesetz gehorchen kann, weil die Werte als Überlagerung von zwei *Arrhenius*-Gleichungen erhalten werden und das Gesetz nur für einen klassischen Elementarsprungprozeß gilt, ist

$$D_{eff} = 19.5 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{-605 \text{ meV}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (5.55)$$

im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 800 °C eine gute Näherung.

Unter Verwendung der Integraleigenschaft der Streufunktion

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega = 1 \quad (5.56)$$

wird aus dem Verhältnis von quasielastischer und elastischer Intensität, also aus den separierten Streubeiträgen für die Protonen und für das Wirtsgitter, eine H-Konzentration von 1.95 Molprozent bestimmt. Dieser Wert bestätigt ausgezeichnet den aufgrund der Beladungsbedingungen erwarteten Wert von 2 Molprozent.

5.5.3 Vergleich mit den elektrochemischen Ergebnissen

Ein wichtiges Ergebnis der Neutronenstreustudie ist die Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten. In Abbildung 5-10 sind die sich für die fünf Meßtemperaturen ergebenden Werte eingetragen (D_{QENS}). An scheibenförmigen Sinterproben, die aus dem gleichen Präparationsansatz stammten wie die QENS-Probe, wurden elektrochemische Messungen zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit durchgeführt.

Wie die Spannungsmessungen von Konzentrationszellen zeigen, die im nächsten Kapitel vorgestellt werden, ist das dotierte Strontiumcerat ein ausgeprägter Mischleiter. Da der elektronische Leitfähigkeitsbeitrag mit steigender Temperatur zunimmt, verhält sich das Material als Halbleiter.

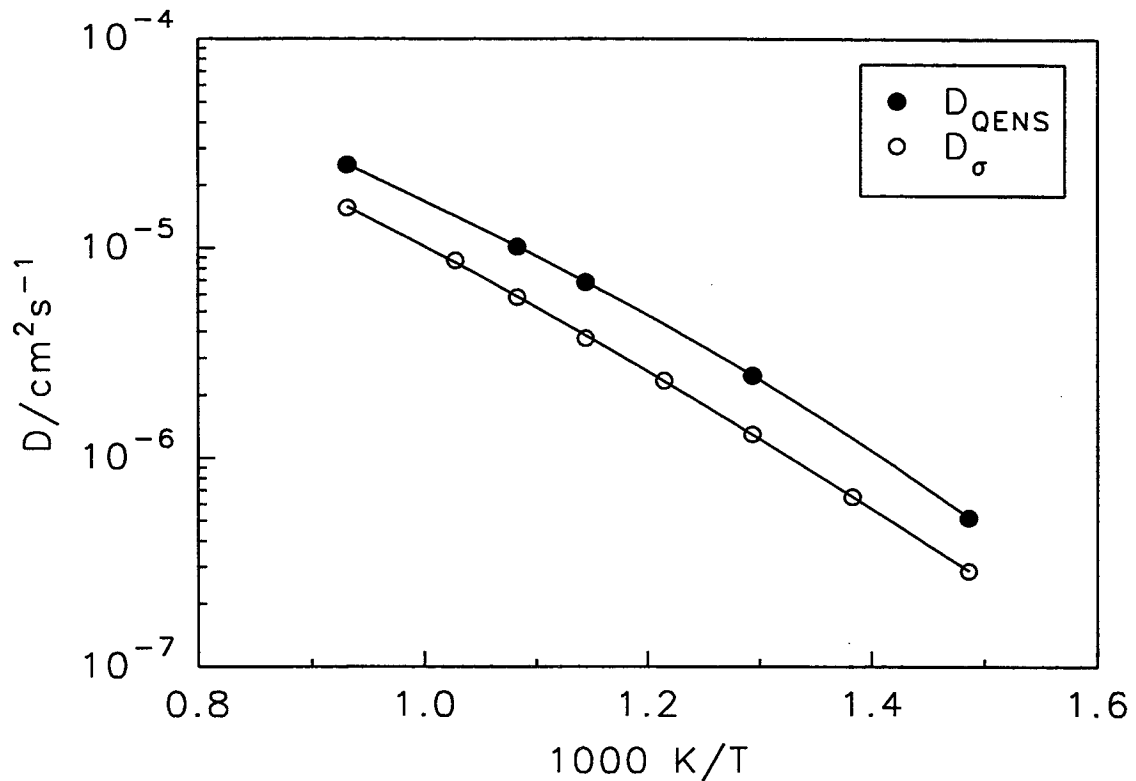


Abbildung 5-10. Arrhenius-Diagramm der Selbstdiffusionskoeffizienten von Protonen in 5%Yb:SrCeO₃. Zum Vergleich mit den aus der Neutronenstreustudie stammenden Werten sind die Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizienten eingetragen, die sich durch eine Kombination von Impedanz- und Transportzahlmessungen bestimmen ließen.

Die protonischen Überföhrungszahlen werden mit den *Bulk*-Gesamtleitfähigkeiten multipliziert, die aus Impedanzmessungen in entsprechend befeuchteter Gasatmosphäre stammen (Kapitel 7). Man erhält auf diese Weise die protonische Leitfähigkeit im Korninneren der Keramik:

$$\sigma_p(T) = \sigma_B(T) \cdot t_H(T) . \quad (5.57)$$

In Abbildung 5-11 werden die Gesamtleitfähigkeiten und die protonischen Teilleitfähigkeiten temperaturabhängig verglichen. Eine Korrektur der impedanzspektroskopischen Daten ist besonders bei Temperaturen oberhalb von 500°C unerlässlich. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Protonenleitung beträgt 610 meV.

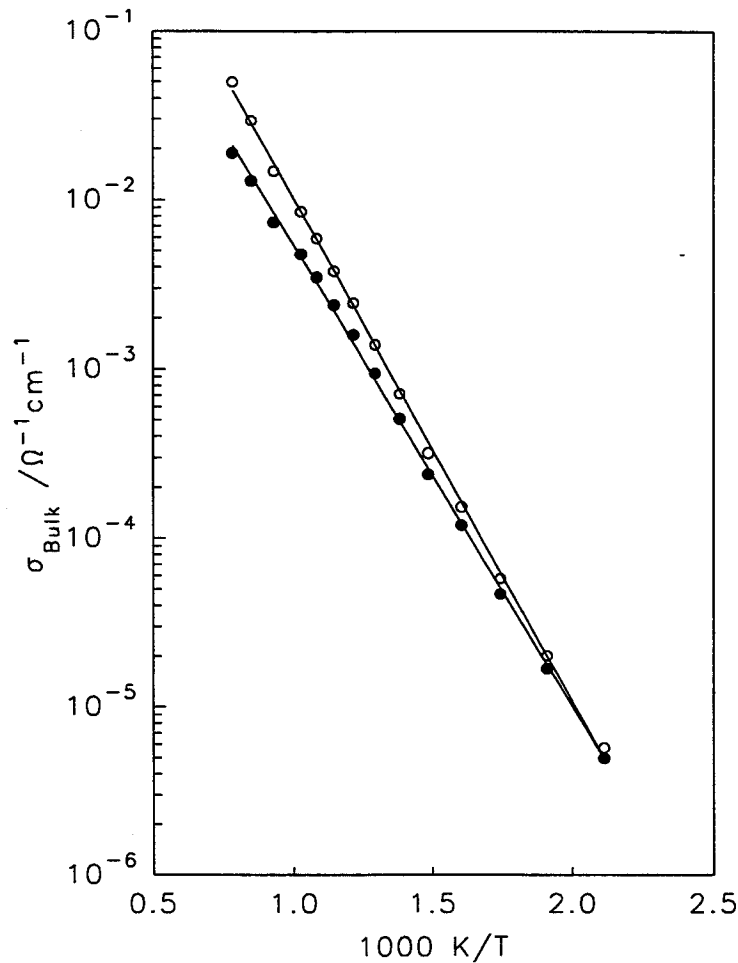


Abbildung 5-11. Bulk-Gesamtleitfähigkeit und Bulk-Protonenleitfähigkeit als Funktion der Temperatur. Wie die Darstellung nahelegt, ist zur Ermittlung der Protonenleitung eine Korrektur der Gesamtleitfähigkeit insbesondere bei hohen Temperaturen vonnöten. Dies steht im Einklang mit dem Halbleiterverhalten der Keramik, nach dem die elektronische Leitfähigkeit mit der Temperatur an Bedeutung gewinnt.

Die Beziehung zwischen der Leitfähigkeit σ_p und dem Selbstdiffusionskoeffizienten ist durch die *Nernst-Einstein*-Gleichung

$$D_\sigma = \frac{\sigma_p k_B T}{N_H e^2} \quad (5.58)$$

gegeben. Als Konsequenz zeigt eine Auftragung von $\ln(\sigma T)$ gegen $1/T$ dieselbe Temperaturabhängigkeit wie ein *Arrhenius*-Diagramm des Diffusionskoeffizienten. Zur Berechnung von D_σ wurden die Werte für die Protonen-Anzahldichte N_H aus den thermogravimetrischen Messungen von *Iwahara* [112] entnommen. In Abbildung 5-10 sind die so erhaltenen Koeffizienten mit Kreisen symbolisiert. Deutlich erkennt man eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den effektiven Selbst-Diffusionskoeffizienten, die der Auswertung im Rahmen des Zwei-Zustands-Modells entstammen. Im von der Neutronenstreuung überstrichenen Temperaturbereich sind die Aktivierungsenergien identisch. Lediglich die Vorfaktoren unterscheiden sich leicht, die QENS-Werte liegen um den Faktor 1.7 höher. Hierbei muß jedoch daran erinnert werden, daß die Protonenkonzentration zu D_s umgekehrt proportional ist und daher den entscheidenden Einfluß auf die absolute Größe des Koeffizienten ausübt. Die in der Literatur mitgeteilten Werte beziehen sich auf polykristalline, keramische Proben. Im Hinblick auf die Möglichkeit zur bevorzugten Aufnahme von Protonen an Korngrenzen können die Konzentrationen für Einkristalle oder *Bulk*-Proben mit einem niedrigeren Korngrenzenanteil geringer sein. Unter diesem Aspekt sind die Literaturdaten mit einem großen Unsicherheitsbereich behaftet. Aus einer niedrigeren, effektiv zur *Bulk*-Leitfähigkeit beitragenden Protonenkonzentration ergäbe sich eine weitere Konvergenz der Diffusionskoeffizienten.

5.6 Diskussion

Diese ersten QENS-Experimente an einem protonenleitenden Oxid zeigen die große Bedeutung der Neutronenstreuung für das grundlegende Verständnis der Protonenleitung in dieser Materialklasse. Als mikroskopische Methode eignet sich die QENS besonders gut zur Aufklärung des Leitungsmechanismus auf atomarer Ebene. Vom Mikrokosmos kann dann auf makroskopische Phänomene geschlossen werden.

Die in der beladenen Keramik vorhandenen Protonen sind die dominanten Streuzentren. Über die Korrelation eines einzelnen Protons zu verschiedenen Zeiten gelingt es, die makroskopische Protonendiffusion und somit den Leitfähigkeitsprozeß zu beobachten und simultan durch zeitliche und räumliche mikroskopische Parameter zu beschreiben. Bereits die modellunabhängige Auswertung zeigt, daß es in dem Protonenleiter zwei

energetisch verschiedene Gitterplätze gibt, auf denen sich die Protonen im Laufe des diffusiven Prozesses aufhalten. Die Diffusion bzw. Protonenleitung erweist sich als komplexer Prozeß, der sich mechanistisch aus einer Abfolge von freier translatorischer Diffusion, Einfang- und Entkommereignissen zusammensetzt. Die energetisch abgesenkten Gitterplätze sind Haftstellen, die das Proton einfangen und eine gewisse Zeit immobilisieren.

Der Selbstdiffusionskoeffizient kann nicht modellunabhängig mit dem Q^2 -Gesetz bestimmt werden, sondern erfordert die Analyse von zwei überlagerten Bewegungsprozessen in einem Zwei-Zustands-Modell. Das Modell liefert eine umfassende mikroskopische Beschreibung der Protonendynamik, die durch die Aktivierungsenergien der einzelnen Sprungprozesse, die charakteristischen Sprung- und Verweilzeiten sowie Sprungweite, Haftstellenabstand und -radius charakterisiert wird. Der mit QENS erhaltene Selbstdiffusionskoeffizient stimmt sehr gut mit dem aus Impedanzspektroskopie und Transportzahlmessungen berechneten Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizienten überein, das Haven-Verhältnis ist $H_R \approx 1$. Diese mit zwei unabhängigen Methoden erzielte Konsistenz bestätigt die Annahmen des mikroskopischen Sprungmodells.

Die Streuexperimente beweisen die Existenz von Haftstellen, können aber ihre Natur nicht identifizieren. Hierzu ist es hilfreich, die erhaltenen räumlichen Parameter mit interatomaren Abständen im $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ zu korrelieren:

$$\begin{aligned} \text{mittlere Sprunglänge } l &= 3.3 \pm 0.2 \text{ \AA} & \Leftrightarrow & \text{mittlerer Abstand } d_{(\text{O}-\text{O})} = 3.2 \text{ \AA} \\ \text{mittlerer Haftstellenabstand } s &= 15.6 \pm 0.1 \text{ \AA} & \Leftrightarrow & \text{mittlerer Abstand } d_{(\text{Yb}-\text{Yb})} = 12 \text{ \AA} \\ \text{Radius der Haftstelle } R_f &= 2.6 \text{ \AA} & \Leftrightarrow & \text{mittlerer Abstand } d_{(\text{Ce}-\text{O})} = 2.3 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Der mittlere Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand und der Cer-Sauerstoff-Abstand wurden aus den Atompositionen berechnet, die das Ergebnis der in Kapitel 4 vorgestellten Neutronen-Diffraktometrie waren. Der mittlere Ytterbium-Ytterbium-Abstand wurde aus der Dotierkonzentration abgeleitet. Der Haftstellenradius wurde mit Gleichung (5.52) berechnet. Als Konzentration der Haftstellen wurde die analytische Dotierkonzentration eingesetzt. Die Gegenüberstellung zeigt eine gute Übereinstimmung der Modellparameter mit den kristallographischen Daten. Damit ist es möglich, einen Vorschlag für die Lokalisierung der Protonenplätze zu machen und die Diffusion eingehender zu beschreiben:

- ♦ Im Zustand freier Diffusion springt das Proton von einem Sauerstoffion zum nächsten.
- ♦ Das Yb^{3+} -Ion trägt eine effektive negative Ladung. Aufgrund der anziehenden Proton-Ytterbium-Wechselwirkung bildet es für das Proton eine Haftstelle.

- ♦ Nach ungefähr 20 Sprüngen im freien Zustand wird das Proton von einer Yb-Haftstelle eingefangen. Die Bindungsenergie der Haftstelle beträgt 388 meV.

Die Validität der entwickelten Modellvorstellungen wird durch mehrere Ergebnisse gestützt:

- ♦ Die Aktivierungsenergie der Sprungrate und der Einfangrate wurden unabhängig voneinander gefittet, wobei eine gute Konsistenz erzielt wurde. Beide sollten übereinstimmen, wenn die Yb^{3+} -Ionen als Haftstellen wirken. Radius und Konzentration der Haftstellen sind dann temperaturunabhängig.
- ♦ Aus dem Verhältnis der quasielastischen Streuintensität, die den mobilen Protonen zugeordnet wird, und dem elastischen Streubeitrag, der auf das von Schwingungen abgesehen unbewegliche Gitter des $\text{Yb}:\text{SrCeO}_3$ zurückzuführen ist, wird der korrekte Wasserstoffgehalt der Probe erhalten.
- ♦ Der effektive Selbstdiffusionskoeffizient stimmt mit dem Leitfähigkeits-Diffusionskoeffizienten überein. Mikroskopische und makroskopische Meßmethode führen zum gleichen Ergebnis.

Die Besetzung der unterschiedlichen Energieniveaus der Protonenplätze am Sauerstoff und der in der Nähe der Ytterbiumionen erfolgt entsprechend einer *Boltzmann*-Verteilung. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Protonenbewegung eingefroren, alle vorhandenen Protonen besetzen eine Haftstelle. Dies wird durch die Ergebnisse von *Yugami et al.* [113] bestätigt, die kürzlich über Lumineszenz-Spektroskopie an $\text{Eu}:\text{SrCeO}_3$ berichteten. Sie fanden bei Raumtemperaturmessungen an wasserdampf-behandelten Proben die eingeführten Protonen in unmittelbarer Nachbarschaft der Europium-Ionen.

Kapitel 6

Konzentrationszellen-Experimente

6.1 Einleitung

Die Beladung der Cerate und Zirkonate mit Protonen erfolgt via dissoziativer Absorption von Wassermolekülen aus der Gasphase. Dabei füllt der aus dem Wasser stammende Sauerstoff als reguläres Anion eine Leerstelle des Sauerstoffuntergitters auf. Protoneneinbau und -transport müssen naturgemäß von Sauerstoffionentransport begleitet sein, denn für die Funktion des Beladungsmechanismus müssen ständig Leerstellen an die Keramikoberfläche diffundieren. Wie die Beladungsversuche in Kapitel 2 gezeigt haben, wird keine vollständige Auffüllung der Leerstellen erreicht. Die verbleibenden Defekte eröffnen die Möglichkeit zur Sauerstoffionenwanderung.

Um die impedanzspektroskopisch erhaltenen elektrischen Leitfähigkeiten der in verschiedenen Atmosphären mischleitenden Materialien, die im nächsten Kapitel vorgestellt werden, durch Aufspaltung in ionische und elektronische Teilleitfähigkeiten korrekt interpretieren zu können, wurden die stromlosen, »offenen« Zellspannungen von Konzentrationszellen temperaturabhängig gemessen. Der untersuchte Elektrolyt war $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$. Mit dieser erstmals von *Wagner* [114] an O^{2-} -Ionenleitern eingesetzten Methode wurden die Überföhrungszahlen der extrinsischen Protonen, Defektelektronen, Leitungselektronen und Sauerstoffionen bestimmt, so daß ihr partieller Leitfähigkeitsbeitrag separiert werden konnte.

6.2 Theorie

Die Überführungs- oder Transportzahl t_k einer ionischen oder elektronischen Ladungsträgerspezies k ist definiert als

$$t_k = \frac{\sigma_k}{\sigma_{tot}} \quad (6.1)$$

wobei σ_k die Leitfähigkeit von k und σ_{tot} die elektrische (Gesamt)-Leitfähigkeit ist.

Ein über einer Probe anliegender Gradient des chemischen Potentials μ der Spezies k ruft eine Spannung hervor. Bei der Konzentrationszellen-Methode wird die offene Zellspannung ΔU (*open circuit voltage*) gemessen, die sich infolge des Gradienten einer ionischen Spezies einstellt. Wenn beide Seiten der Probe mit gleichen, reversiblen Elektroden versehen sind, gleich temperiert sind und kein Strom im äußeren Leiterkreis fließt, beträgt die meßbare, offene Zellspannung:

$$\Delta U = \frac{1}{nF} \int_{\mu_k^I}^{\mu_k^{II}} t_k d\mu_k \approx \langle t_k \rangle \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_k^{II}}{a_k^I} \right). \quad (6.2)$$

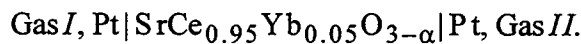
Dabei ist n die Elektronenzahl und F die Faraday-Konstante. Das Verfahren liefert eine mittlere Überführungszahl $\langle t_k \rangle$ zwischen den Aktivitätszuständen a^I und a^{II} . Nur für hinreichend kleine Gradienten kann von einer Konstanz der Transportzahl über das gesamte Volumen der Probe ausgegangen werden. Anstelle der Aktivitäten werden in der Praxis näherungsweise die Partialdrücke der vorhandenen Gase verwendet.

Die ionische Transportzahl t_i ist gegeben durch

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} = \frac{\Delta U}{\Delta U_0} \quad (6.3)$$

wobei σ_i , σ_e , ΔU_0 für die ionische Leitfähigkeit, die elektronische Leitfähigkeit und die sich aus der *Nernst*-Gleichung ergebende Grenzwert der Zellspannung des stromlosen Gleichgewichtszustands stehen.

Schematisch ist eine elektrochemische Konzentrationszelle (*Nernst-Zelle*) mit Strontiumceratelektrolyt und Platinelektroden folgendermaßen aufgebaut:



Ionenleitende Oxide weisen in vielen Fällen eine Mischung von nativer und protonischer Leitfähigkeit auf. Mit nativer Ionenleitung wird der Transport von Sauerstoffanionen und Metallkationen bezeichnet. Jeder Gradient der Sauerstoff-Aktivität ist mit einem Gradienten der Metallaktivität verknüpft. Die intrinsische Konzentration an Punktdefekten der Metallkationen V_M ist allerdings wegen des hohen Schmelzpunktes

vieler Oxidkeramiken bei Temperaturen unter $\approx 1300^\circ\text{C}$ sehr gering. Die Bildungsenergie der Metallionendefekte ist so hoch, daß die Metalle in guter Näherung im untersuchten Temperaturbereich als unbeweglich angesehen werden können.

Ein sogenannter innerer Kurzschluß im Elektrolyten führt zu einer Zellspannung, die um den Faktor $(1-t_i)$ kleiner ist die *Nernst*-Spannung ΔU_0 . Das Resultat läßt sich mit einem Ersatzschaltbild verstehen, bei dem der Gesamtwiderstand in parallele Pfade für den elektronischen inneren Verlustbeitrag und den ionischen Beitrag aufgespalten wird (Additivität der Leitfähigkeiten). Seriell zum »ionischen Widerstand« befindet sich noch eine Diffusionskapazität [115].

Für die untersuchten Konzentrationszellen lassen sich die drei folgenden Gleichungen zur Berechnung von Transportzahlen der nativen Ionen und der Protonen ableiten. Wenn angenommen wird, daß der Partialdruck p_k^{II} größer ist als p_k^{I} , erhalten die Zellspannungen für die OCC ein positives Vorzeichen und für die HCC und SCC ein negatives.

♦ Sauerstoff-Konzentrationszelle (OCC)

$$\Delta U = t_O \cdot \Delta U_0 = t_O \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{II}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{I}}} \quad (6.4)$$

♦ Wasserstoff-Konzentrationszelle (HCC)

$$\Delta U = -t_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{II}}}{p_{\text{H}_2}^{\text{I}}} \quad (6.5)$$

♦ Wasserdampf-Konzentrationszelle (SCC)

$$\Delta U = -t_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}} \quad (6.6)$$

Die Konzentrationszellen sind über das Wassergleichgewicht ($\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$) verknüpft, womit sich ergibt:

$$\Delta U = t_H \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}} \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}^{\text{II}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{I}}}} \right) \quad (6.7)$$

Besondere Erwähnung verdient der Umstand, daß ein Gradient des O_2 -Partialdrucks bei Protonenleitern zu einer Zellspannung führt, falls H_2 oder H_2O vorhanden sind. Die Spannung entspricht der beim Sauerstoff-Ionenleiter, wenn auf beiden Seiten der Probe der gleiche H_2O -Partialdruck eingestellt wird.

Norby [116] zeigte, daß native und Fremdspezies simultan betrachtet werden können. Näherungsweise gilt:

$$\Delta U = -\frac{RT}{2F}t_H \ln \frac{P_{H_2O}^{II}}{P_{H_2O}^I} + \frac{RT}{4F}(t_H + t_O) \ln \frac{P_{O_2}^{II}}{P_{O_2}^I} . \quad (6.8)$$

Zur Bestimmung der Protonen-Überföhrungszahl wird ein H_2O -Gradient bei äquivalentem O_2 -Partialdruck in beiden Gasräumen angelegt. Die Summe aus protonischer und nativer Überföhrungszahl, die ionische Überföhrungszahl ($t_i = t_H + t_O$), wird unter einem O_2 -Gradienten gemessen, ohne daß ein H_2O -Gefälle besteht. Durch Subtraktion ergibt sich die native Überföhrungszahl. Schließlich erhält man die elektronische Überföhrungszahl nach

$$t_e = 1 - (t_H + t_O) . \quad (6.9)$$

Die partiellen Leitfähigkeiten erhält man durch Multiplizieren der Transportzahlen mit der Gesamtleitfähigkeit in der entsprechenden Atmosphäre. Bestehen simultan mehrere Gradienten, verhalten sich die dadurch erzeugten Spannungen additiv.

Das Vorzeichen der in einem Wasserstoff-Aktivitätsgradienten gemessenen Spannung unterscheidet zwischen positiven und negativen Wasserstoff-Ladungsträgern. Es zeigt an, ob der Ladungstransport über H^+ oder OH^- verläuft. Denkbare andere Wasserstoffspezies mit gleicher Ladung wie H_3O^+ oder H^- können zwar prinzipiell nicht ausgeschlossen werden, sind aber für kristalline oxidische Perowskite sehr unwahrscheinlich und bisher in der Literatur unbekannt.

6.3 Bisherige Arbeiten

Bereits in ihrer ersten Veröffentlichung über Protonenleitung in gesintertem $5\%Yb:SrCeO_3$ im Jahr 1981 haben Iwahara *et al.* [5] die Konzentrationszellenmethode eingesetzt, um die Protonenleitung nachzuweisen. Seitdem haben sie dieses Verfahren sehr häufig angewandt und wiederholt zum Test neuer Materialien benutzt. Dennoch war es aus mehreren Gründen wünschenswert, für diese Arbeit Zellversuche mit den selbst hergestellten Keramiken durchzuführen, denn die meisten Messungen von Iwahara *et al.* decken nur den Hochtemperaturbereich zwischen 700 und 1000°C bei einem kleinen

Bereich des Spektrums möglicher Gasphasen ab. Außerdem unterscheidet sich die Mikrostruktur der unterschiedlich präparierten Materialien hinsichtlich Porosität, Korngröße und -formen. Da in der Literatur widersprüchliche Ergebnisse für bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung gleiche Keramiken erhalten wurden, ist zu vermuten, daß die Mikrostruktur einen meßbaren Einfluß auf die Überföhrungszahlen hat. Für uneinheitliche Ergebnisse verschiedener Autoren kommen daneben triviale Ursachen wie Gaspermeabilitäten oder undefinierte Atmosphären in Betracht.

Drei weitere Arbeitsgruppen haben ebenfalls $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ untersucht. Messungen an verschiedenen Konzentrationszellen von *Bonanos et al.* [74] ergaben Resultate, die denen von *Iwahara et al.* entgegenstehen. Letztere fanden unter den Bedingungen einer OCC keine Ionenleitung ($t_i=0$). *Bonanos et al.* bestimmten eine Transportzahl von $t_i=0.65$ für die OCC bei 800 °C und für die HCC erhielten sie $t_i=0.60$. Die Proben hatten allerdings mit 84 % d. Th. eine geringe Dichte.

Fukatsu et al. [117] bestimmten Transportzahlen in feuchter Luft. Bei 800 °C lauten die Werte für Protonen, Elektronenlöcher und Sauerstoff-Fehlstellen 0.4, 0.5 und 0.1.

Kürzlich fanden *Chiang et al.* [118] eine protonische Transportzahl von $t_H=0.50-0.98$ bei 700 °C, je nach Zusammensetzung der Gasphase.

6.4 Experimentelles

Die Experimente wurden an $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ durchgeführt. Es wurde eine elektrochemische Zwei-Kammer-Zelle benutzt, die die Messung unter den erforderlichen unsymmetrischen Bedingungen gestattete. Eine Schemazeichnung des experimentellen Aufbaus zeigt Abbildung 6-1 auf der folgenden Seite. Die detaillierte Funktionsbeschreibung wird im nächsten Kapitel anhand des ähnlich ausgestatteten Meßplatzes für die Impedanzspektroskopie gegeben.

Die gasdichten, scheibenförmig geschliffenen Sinterproben von 19.5 mm Durchmesser wurden zentriert mit kreisrunden, porösen Platinelektroden ($\varnothing 8-10$ mm) versehen. Sie wurden beidseitig mit Goldringen gegen die Al_2O_3 -Rohre der Zelle abgedichtet. Hierzu wurde die Zelle auf 1055 °C aufgeheizt, bei dieser Temperatur nah unterhalb des Schmelzpunktes von Gold (1065 °C) ermöglichte die hohe Duktilität des Goldrings eine gasdichte Trennung der beiden Gasräume. Insgesamt wurden für die Meßreihen neun Proben mit einer Dicke zwischen 0.5 und 1.7 mm verwendet. Die Elektroden waren mit Platinnetzen kontaktiert, von denen zwei elektrische Zuleitungen zu einem als hochohmigen Voltmeter arbeitenden elektrochemischen Interface *Schlumberger SI 1286* führten.

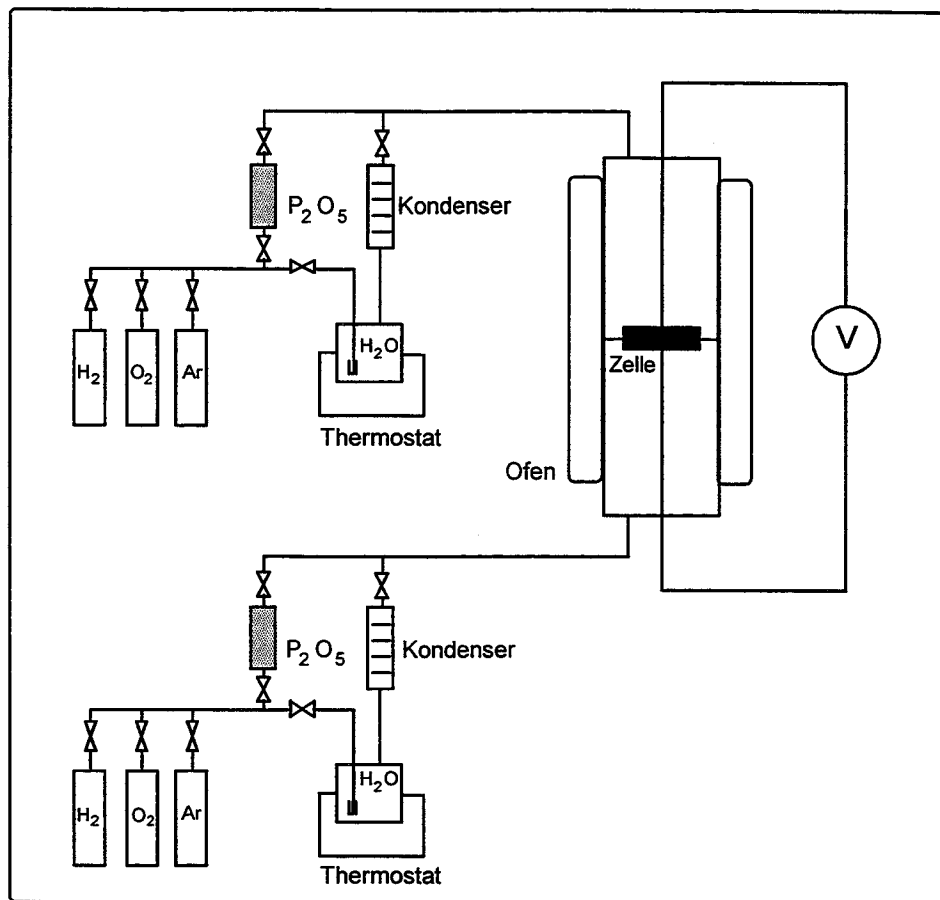


Abbildung 6-1. Schematischer Aufbau der Apparatur zur Messung von Überföhrungszahlen. In beiden Gasräumen der Zelle können unabhängig voneinander definierte Sauerstoff-, Wasserstoff- und Wasserdampf-Partialdröcke eingestellt werden.

Nach einem Gas- oder Temperaturwechsel wurden konstante Spannungswerte etwa nach einer halben Stunde erreicht. Bei einer Umstellung von ›trockenes‹ auf ›feuchtes‹ Gas dauerte die Stabilisierung ≈ 10 h. Die gemessenen offenen Zellspannungen wurden um ungewollte Spannungsbeiträge korrigiert, die z.B. von statischen Aufladungen oder Thermospannungen herröhren können. Die Gesamtkorrekturgröße war die unter symmetrischen Bedingungen gemessene Spannung, das heißt wenn die Probe keinem Gradienten ausgesetzt war. Alternativ wurde sie aus dem Spannungsunterschied abgeleitet, den man bei Umkehrung des Gradienten erhält.

Die offene Zellspannung wurde in Wasserstoff-, Sauerstoff- und Wasserdampf-Konzentrationszellen gemessen. Die Wasserstoff- und Sauerstoffzellen wurden ›trocken‹ und ›feucht‹, d.h. mit definierten Wasserdampf-Partialdröcken untersucht.

Die Temperaturabhängigkeit wurde im Bereich von 400-1000 °C betrachtet. Bei niedrigeren Temperaturen wurden keine stabilen Spannungswerte erzielt, da langsame

Grenzflächenprozesse die Gleichgewichtseinstellung erschwerten. Auch bei 400 °C sind derartige Einflüsse nicht völlig auszuschließen, so daß die bei dieser Temperatur erhaltenen Werte eventuell einen hohen Fehler aufweisen. Die Flußrate der Gasmischung wurde auf 100 ml min⁻¹ eingestellt. Bei Flußraten unterhalb von 50 ml min⁻¹ war in Vorversuchen eine Schwankung der erreichten Zellspannung beobachtet worden, die auf Instabilitäten der Gaszusammensetzung in Elektrodennähe aufgrund einer zu langsamen Ableitung der Abgase zurückgeführt wurde.

6.5 Ergebnisse

6.5.1 Wasserdampf-Konzentrationszelle (SCC)

Die bei 800 °C gemessenen, offenen Zellspannungen der Wasserdampf-Konzentrationszelle sind in Abbildung 6-2 gegen das logarithmische Verhältnis der H₂O-Partialdrücke im Anoden- und Kathodenraum aufgetragen. Die Kurve verläuft linear, aus der Steigung wird eine ionische Transportzahl von $t_i=0.36$ bestimmt. Bei dieser Temperatur ist nach der *Nernst*-Gleichung die Abhängigkeit der Zellspannung vom Quotienten der Wasserdampfpartialdrücke in den Halbzellen 106.4 mV/Dekade.

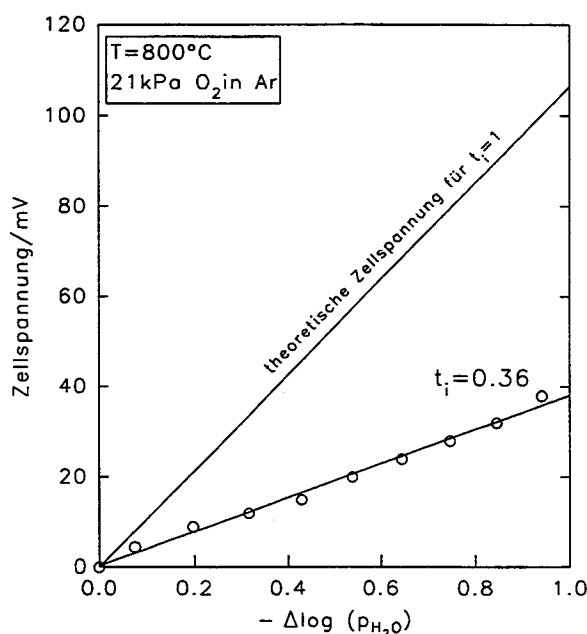


Abbildung 6-2. Offene Zellspannungen einer SCC bei 800 °C in Abhängigkeit vom Logarithmus des Partialdruckverhältnisses. Aus der Geradensteigung ergibt sich eine ionische Transportzahl von $t_i=0.36$.

Auf der Seite des höheren H_2O -Partialdrucks befindet sich die negative Elektrode. Bei Umkehr der Begasung wechselte die Polarität. Das Verhalten demonstriert die protonenleitende Eigenschaft der Keramik. Es wird folgende Elektrodenreaktion angenommen:

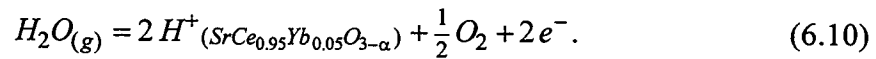


Abbildung 6-3 faßt das Verhalten der Transportzahlen der SCC im Temperaturbereich 600-1000°C bei Variation des symmetrischen Sauerstoffpartialdrucks zusammen. Mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck wird bei allen Temperaturen ein Anstieg von t_i beobachtet, der sich durch die Abnahme der Lochleitung bei Deoxygenierung der Probe entsprechend $O_O^\times + 2h \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 1/2 O_2$ erklären läßt. Bei 400°C liegt beinahe reine Ionenleitung vor, während bei hohen Temperaturen oberhalb von 700°C die elektronische Leitung überwiegt.

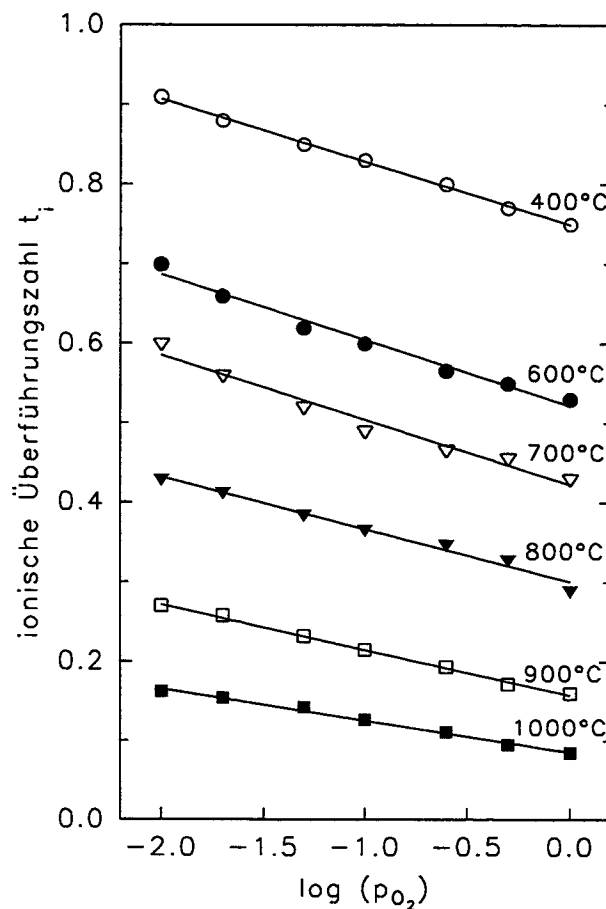


Abbildung 6-3. Ionische Überföhrungszahlen der SCC bei 800°C in Abhängigkeit vom symmetrischen Sauerstoff-Partialdruck für verschiedene Temperaturen. Die Wasserdampf-Partialdrücke in den Halbzellen unterscheiden sich um eine Größenordnung; sie betragen 3.1 kPa und 31 kPa.

6.5.2 Wasserstoff-Konzentrationszelle (HCC)

Mit der trockenen HCC kann die gemischte protonische/elektronische Leitfähigkeit untersucht werden. Eine Auftragung der Zellspannung gegen den Logarithmus des Verhältnisses der Wasserstoffpartialdrücke in den Halbzellen zeigt einen linearen Zusammenhang (Abbildung 6-4). Aus der Steigung erhält man die protonische Transportzahl $t_H=0.55$ bei 800°C. Unter diesen Bedingungen erfolgt der Ladungstransport etwa zu gleichen Teilen durch Protonen und (Defekt-)Elektronen.

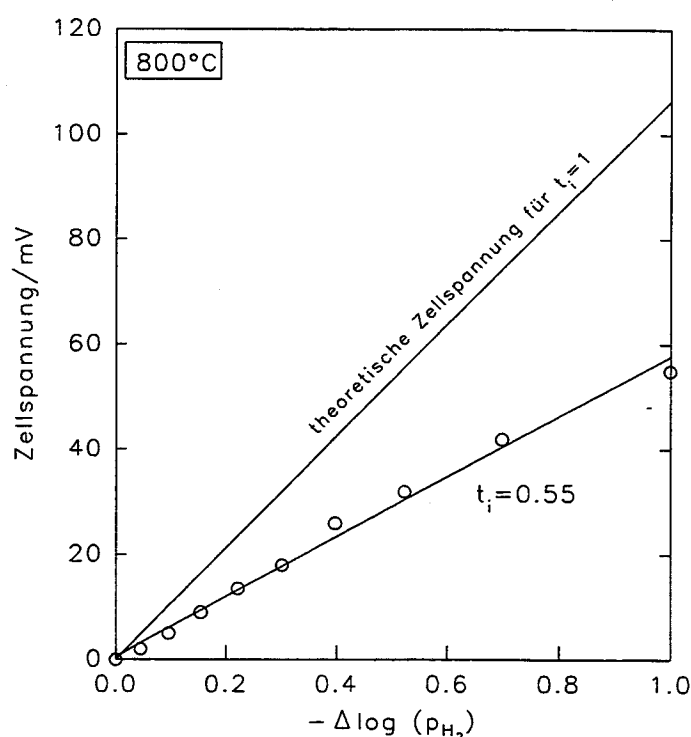


Abbildung 6-4. Offene Zellspannungen der HCC bei 800°C in Abhängigkeit vom Logarithmus des Partialdruckverhältnisses. Aus der Geradensteigung ergibt sich eine protonische Transportzahl von $t_H=0.55$.

Die in Abbildung 6-5 eingetragenen Temperaturverläufe der ionischen Transportzahlen der trockenen und feuchten HCC sind ebenfalls linear. Im Temperaturbereich zwischen 400°C und 1000°C nimmt die protonische Transportzahl mit steigender Temperatur von $t_H=0.75$ auf $t_H=0.43$ ab. Zur Bestimmung der Protonenleitung ist eine Korrektur der Gesamtleitfähigkeit, die mit Impedanzspektroskopie erhalten wird, demnach insbesondere bei höheren Temperaturen notwendig. Die Transportzahlen der feuchten Zelle sind gegenüber denen der trockenen um 0.2 bis 0.3 zu niedrigeren Werten verschoben. Erklären lässt sich der Abfall durch den höheren Sauerstoffpartialdruck der feuchten Zelle, der nach $V_O^{\cdot\cdot} + 1/2 O_2 \rightarrow O_O^{\times} + 2 h^{\cdot}$ zu einem größeren Beitrag der p-Leitung führt.

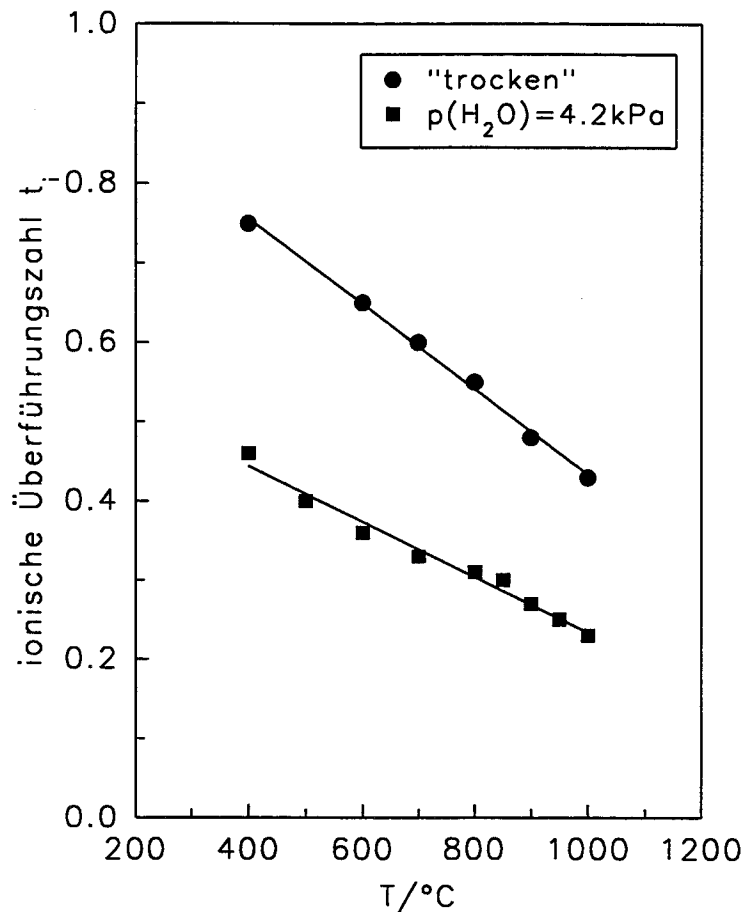


Abbildung 6-5. Temperaturabhängigkeit der ionischen Überföhrungszahlen der »trockenen« HCC und der »feuchten« HCC.

6.5.3 Sauerstoff-Konzentrationszelle (OCC)

Trockene OCC-Messungen unter Ausschluß von Protonenquellen erlauben Aussagen über die Mischleitung von (Defekt-)Elektronen und Sauerstoffionen. Die Meßergebnisse der offenen Zellspannungen bei 800°C in Abhängigkeit von der Sauerstoffpartialdruckdifferenz in den Halbzellen zeigt Abbildung 6-6. Es liegt wie bei der SCC und HCC ein lineares Verhalten vor. Aus der Geradensteigung ergibt sich eine ionische Überföhrungszahl von $t_i=0.18$ und eine elektronische von $t_e=0.82$. Da in der Zelle protonenfrei bei relativ hohem O_2 -Partialdruck gearbeitet wurde, kann die ionische Überföhrungszahl allein mit einem Ladungstransport durch Sauerstoffionen und die elektronische Überföhrungszahl mit einem Ladungstransport durch Defektelektronen erklärt werden.

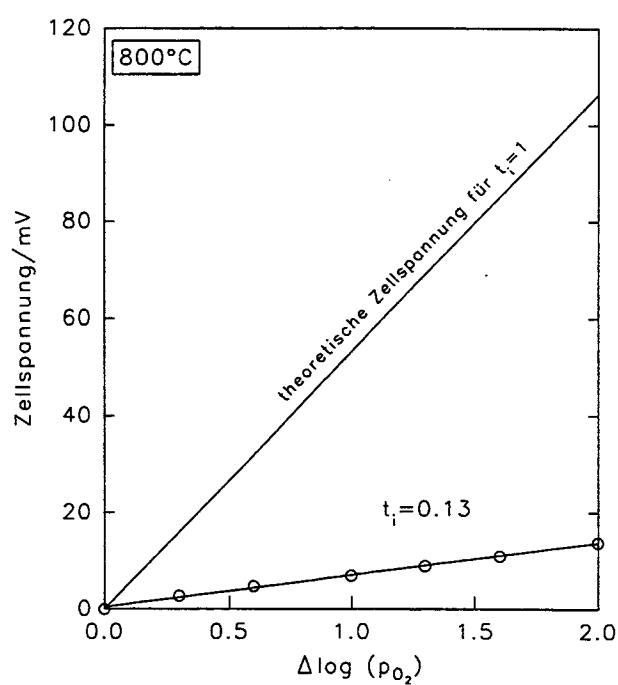


Abbildung 6-6. Offene Zellspannungen der OCC bei 800°C in Abhängigkeit vom Logarithmus des Partialdruckverhältnisses. Aus der Geradensteigung ergibt sich eine Transportzahl für O^{2-} von $t_O=0.18$.

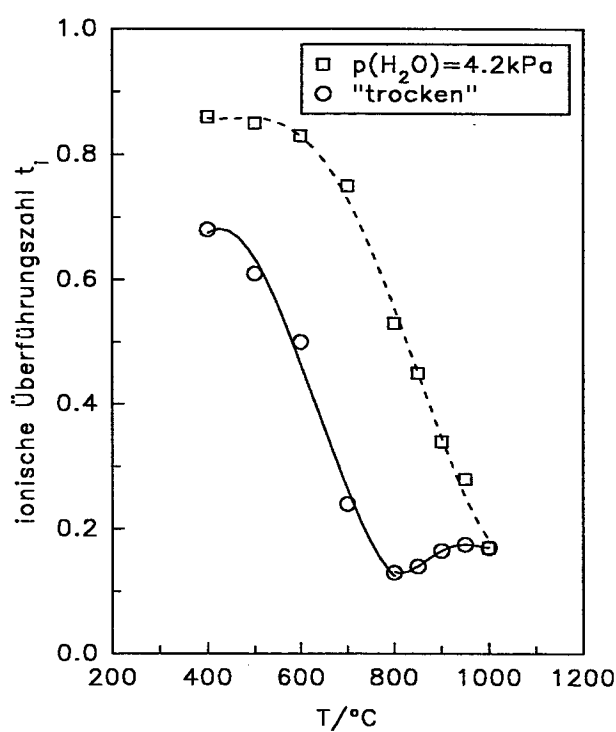


Abbildung 6-7. Temperaturabhängigkeit der ionischen Transportzahlen der 'trockenen' OCC und der 'feuchten' OCC.

In Abbildung 6-7 sind die Temperaturabhängigkeiten von t_i für die trockene OCC und die feuchte OCC mit einem beidseitig symmetrischen H_2O -Partialdruck von 4 kPa aufgetragen. Wie im theoretischen Teil erläutert wurde, erhält man mit einer feuchten OCC die Summe von protonischer und nativer ionischer Transportzahl. Die Meßwerte der trockenen Zelle sind oberhalb von 800°C mit $t_O=0.13-0.17$ annähernd konstant. Da die entsprechenden Absolutwerte der Zellspannungen sehr klein sind, liegen die Schwankungen innerhalb der Fehlergrenze. Unterhalb dieser Temperatur steigt die Überföhrungszahl der Sauerstoffionen in erster Näherung linear an und erreicht bei 400°C einen Wert von $t_O=0.68$. Die Transportzahlen der feuchten Zelle sind deutlich höher. Bei Temperaturen unterhalb von 600°C liegen sie auf einem Plateau bei $t_i=0.85$. Im Bereich zwischen 700 und 1000°C nehmen die Transportzahlen - wie bei der trockenen OCC - annähernd linear ab. Aus der Differenz der t_i -Werte der beiden Zellen bei gleicher Temperatur erhält man zwischen 600°C und 800°C eine konstante protonische Überföhrungszahl von $t_H \approx 0.4$.

6.6 Diskussion

Das Vorzeichen der gemessenen Zellspannungen beweist den Netto-Transport von Protonen durch die Probe. In Übereinstimmung mit *Bonanos* und *Fukatsu* und im Gegensatz zu *Iwahara* wird zusätzlich ein Ladungstransport über Sauerstoffionen beobachtet, wie die Messungen der protonenfreien OCC eindeutig belegen.

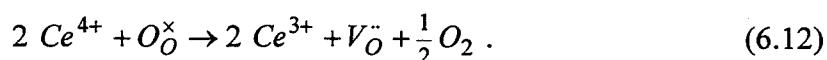
Unter allen Meßbedingungen sind die ionischen Transportzahlen kleiner als eins. Es werden gleichzeitig Leitfähigkeitsbeiträge von elektronischen und ionischen Defekten gemessen, die Keramik ist mischleitend. Die Transportzahlen hängen stark von der jeweiligen Temperatur und der Zusammensetzung der Gasphase ab. Bei konstanter Temperatur zeigen die gemessenen Zellspannungen in Abhängigkeit vom Logarithmus der Partialdrücke $p(O_2)$, $p(H_2)$ und $p(H_2O)$ innerhalb einer Partialdruckvariation von zwei Größenordnungen ein lineares *Nernst*-Verhalten, obgleich die Geradensteigung unter dem Theoriewert liegt. Je nach Gasphase sind Leitungselektronen, Defektelektronen, Protonen oder Sauerstoffleerstellen die dominanten Defekte, die den Ladungstransport vollziehen. Für ihre relativen Anteile gilt die Elektroneutralitätsbeziehung:

$$[Yb'_{Ce}] + [e'] = [h'] + [H_i] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (6.11)$$

Die ionischen Überföhrungszahlen nehmen mit der Temperatur stark linear ab. Da die elektronische Leitfähigkeit entsprechend bei steigender Temperatur zunimmt, verhält sich das Material als Halbleiter. Bei hohen Temperaturen dominiert die elektronische Leitung, bei niedriger Temperatur Protonenleitung oder Sauerstoffionenleitung. Ein Vergleich der absoluten Leitfähigkeitsbeiträge ist mit Hilfe der Gesamtleitfähigkeit möglich. Dies ist Inhalt des nächsten Kapitels.

Die im Schrifttum übliche - und auch im Titel dieser Arbeit verwendete - Bezeichnung Protonenleiter darf also nicht so verstanden werden, als ob ausschließlich Protonenleitung aufträte. Korrekter benannt wird die Keramik als »partieller Protonenleiter«, wobei Protonen naturgemäß nur am Ladungstransport beteiligt sein können, wenn eine Zeitlang Kontakt zu einer H-haltigen angrenzenden Gasphase bestand.

Bei sehr niedrigen O_2 -Partialdrücken und hohen Temperaturen bestimmen Leitungselektronen das Leitfähigkeitsverhalten. Die Magnetisierungsmessungen (Kapitel 3) haben die Anwesenheit von Ce^{3+} unter diesen Bedingungen gezeigt. Ihre Bildung läßt sich durch folgende Reduktionsreaktion als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks verstehen:



Zur Erklärung der elektronischen Leitung kommt außer dem Leitungsbandmechanismus bei höheren Ce^{3+} -Konzentrationen ein *Hopping*-Mechanismus zwischen Ce^{3+} und Ce^{4+} auf benachbarten Cer-Gitterplätzen in Frage. Eine weitere Betrachtung erfolgt ebenfalls im folgenden Kapitel.

In Argon und sauerstoffreicher Atmosphäre sind Elektronenlöcher und Sauerstoffionen-Fehlstellen die mobilen Ladungsträger. Bei hohen Temperaturen ist die ionische Überföhrungszahl, die in der OCC-Anordnung gemessen wird, mit $t_O=0.13-0.18$ sehr klein. Der Elektrolyt ist unter diesen Bedingungen ein elektronischer Halbleiter vom p-Typ mit Elektronenlöchern als überwiegenden Ladungsträgern. Bei niedrigeren Temperaturen erfolgt dagegen überwiegend Ionenleitung.

In Wasserstoff und in feuchter Atmosphäre erfolgt der Ladungstransport bei niedrigeren Temperaturen über Protonen, wie die HCC- und SCC-Messungen zeigen. In Wasserstoff ist t_H bei allen Temperaturen in H_2 größer als in H_2O .

Konzentration und Beweglichkeit der ionischen Defekte sind eine Funktion der Dotierung und der Partialdrücke der H- und O-haltigen Gase. Das Verhältnis von ionischer und elektronischer Transportzahl bzw. Leitfähigkeit ist im gesamten gemessenen Temperaturbereich verschieden. Die Beweglichkeit der ionischen Defekte steigt mit der Temperatur. Die Konzentration der Protonen nimmt ab, die Sauerstoff-Fehlstellenkonzentration nimmt demgegenüber mit der Temperatur zu. Die

Temperaturabhängigkeit der Überföhrungszahl ist ein Maß für den Gesamteffekt des Verhältnisses von ionischem zu elektronischem Ladungstransport. Wenn die ionische Überföhrungszahl mit der Temperatur abnimmt, muß die Konzentration von Löchern im Valenzband oder Elektronen im Leitungsband ansteigen.

In Mischleitern mit Leitfähigkeitsbeiträgen verschiedener Spezies ist die Bedingung, daß bei der Spannungsmessung kein Strom fließt, nicht streng erfüllt, denn es sind Ströme im Inneren der Probe denkbar. Es könnte zu einem Ionenfluß kommen, der die Elektroden polarisiert. Die Zellspannung würde durch die Überspannung verringert, die gemessene Überföhrungszahl wäre in diesem Fall zu niedrig. Es wird deshalb davon ausgegangen, daß die scheinbare Überföhrungszahl eine Mindestüberföhrungszahl ist.

Bei der Beurteilung der in den Konzentrationszellen-Experimenten erhaltenen Überföhrungszahlen sind außerdem die generellen Stärken und Schwächen dieser Methode zu bedenken. Die Technik hat den Vorteil der Direktheit. Eine gute Trennung von ionischer und elektronischer Leitfähigkeit gelingt dann, wenn beide in ähnlichen Anteilen vorliegen [119]. Die Nachteile liegen darin, daß gasdichte Proben und über den gesamten Temperaturbereich reversible Elektroden benötigt werden. Sind diese Bedingungen nicht perfekt erfüllt, werden zu niedrige ionische und zu hohe elektronische Transportzahlen ermittelt. In diesem Sinne liefert die Methode eine Untergrenze der t_i -Werte. Eine weitere Auftrennung der partiellen Leitfähigkeit bezüglich Konzentrationen der einzelnen Spezies und ihrer Mobilität ist mit Konzentrationszellen-Spannungsmessungen nicht möglich.

Kapitel 7

Impedanzspektroskopie und Dielektrische Relaxation

7.1 Einleitung

Die bisher vorgestellten Ergebnisse haben bereits die Bedeutung von Defekten für die Eigenschaften der Perowskite verdeutlicht. Eine Größe, die sehr sensitiv auf Defekte in Gestalt von überschüssigen, fehlenden sowie fremden Ionen oder Elektronen reagiert, ist die Leitfähigkeit. Sie ist die makroskopische Konsequenz der Vorgänge im Festelektrolyten. Allgemein ist die elektrische Leitfähigkeit ein Tensor, der über das *Ohmsche* Gesetz das anliegende elektrische Feld $\mathcal{E}$ mit der Stromdichte j in Beziehung setzt:

$$j = \sigma \mathcal{E} . \quad (7.1)$$

In polykristallinen Oxiden ist die Leitfähigkeit isotrop und kann durch eine Skalargleichung angegeben werden. Sind verschiedene Spezies am Ladungstransport beteiligt, ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \sum_i n_i z_i e \mu_i . \quad (7.2)$$

Dabei bedeutet n_i die Anzahl der Ladungsträgerspezies i , $(z_i \cdot e)$ ihre Ladung und μ_i ihre Beweglichkeit. Reguläre Gitterbausteine sind, von Schwingungen und Rotationen um die Gleichgewichtsposition abgesehen, unbeweglich, nur die Mobilität der Punktdefekte trägt zur Leitfähigkeit bei. Der in der Leitfähigkeit enthaltene kinetische Parameter ist die Beweglichkeit. Ist nur eine Defektart für die Ionenleitung verantwortlich, so ist die ionische Leitfähigkeit nach Gleichung (7.2) deren Konzentration und Beweglichkeit proportional.

Die Impedanzspektroskopie (IS) ist eine wichtige elektrochemische Meßmethode zum Studium der elektrischen Eigenschaften und Transportphänomene elektrochemischer Systeme. Sie benutzt sinusförmige Wechselspannungen oder -ströme mit kleiner Amplitude (üblich sind 10-50 mV), deren Frequenz in einem weiten Bereich variiert wird. Die Impedanz ist der komplexe Wechselstromwiderstand, unter Impedanzspektroskopie versteht man die frequenzabhängige Messung der Impedanz. Besonders häufig wird sie zur Bestimmung von Leitfähigkeiten eingesetzt. IS ist derzeit die wohl leistungsfähigste elektrochemische Methode für *in-situ*-Untersuchungen von Festelektrolyten bei hohen Temperaturen.

Inhalt dieses Kapitels ist die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften einer Reihe von unterschiedlich dotierten Ceraten, Zirkonaten und Mischkristallen. Da alle Untersuchungen bei Normaldruck stattfanden, resultieren aus der *Gibbsschen*-Phasenregel als verbleibende Freiheitsgrade die Temperatur und die Zusammensetzung der Gasphase. Entsprechend wurden zur vollständigen Beschreibung des jeweiligen Systems temperaturabhängige Impedanzmessungen in Atmosphären mit definiertem Wasserstoff-, Sauerstoff- und Wasserdampf-Partialdruck durchgeführt.

Kürzlich stellte *Zimmermann* [120] die ersten Messungen der ›inneren Reibung‹ an Ceraten und Zirkonaten mit Yttrium- und Ytterbiumdefekten vor. Er beobachtete Dämpfungsspektren mit mehreren Dämpfungsmaxima, die auf Protonen-Defekte und Sauerstoffleerstellen-Defekte zurückgeführt wurden. Bei dieser mechanischen Relaxationsspektroskopie werden elastische Dipole mit einem periodisch variierenden mechanischen Spannungsfeld untersucht. Es war eine interessante Fragestellung, ob eine der mechanischen Relaxation analoge dielektrische Relaxation beobachtet wird.

Nach der Beschreibung des Meßplatzes und der Meßdurchführung wird eine Übersicht über die durchgeführten Messungen gegeben. Dann werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Allem vorangestellt ist ein kurzer Abriß der Theorie.

7.2 Theorie

Ein elektrisches Feld kann mit kondensierter Materie prinzipiell auf zwei Arten in Wechselwirkung treten. Einerseits führt es zur Translationsbewegung von Ladungsträgern, die meistens einfache Punktdefekte sind. Andererseits ruft es eine Reorientierung von - zumeist komplexen - Defekten hervor, die ein elektrisches Dipolmoment aufweisen. Die erste Wechselwirkung äußert sich makroskopisch in einer langreichweitigen Leitfähigkeit, die zweite in einer Polarisierung.

7.2.1 Impedanzspektroskopie

Die Impedanz beschreibt das Strom-Antwortsignal auf eine Spannungs-Anregung oder vice versa die Spannungs-Antwort auf eine Strom-Anregung. Die Amplitude des Erregersignals ist so klein zu wählen, daß der lineare Strom-Spannungs-Bereich nicht verlassen wird. Es kann dann konventionell nach dem *Ohmschen* Gesetz ausgewertet werden. Die Frequenz der Anregung wird bei kommerziellen Meßsystemen zwischen Mikrohertz und Megahertz variiert, entsprechend einer Zeitskala von Mikrosekunden bis zu etwa einem Tag. Bei der üblichen Sinuswellenanregung

$$U_{(\omega)} = U_0 \sin(\omega t) = U_0 e^{i\omega t} \quad (7.3)$$

mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ und erhält man als Sinuswellenantwortsignal

$$I_{(\omega)} = I_0 \sin(\omega t + \varphi) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (7.4)$$

U_0 , I_0 , f und φ stehen für die Spannungsamplitude, die Stromamplitude, die Frequenz und die Phasenverschiebung. Die Impedanz ist definiert als

$$Z_{(\omega)} = \frac{U_{(\omega)}}{I_{(\omega)}} \quad (7.5)$$

Einsetzen von Gleichung (7.3) und (7.4) liefert

$$\begin{aligned} Z_{(\omega)} &= \frac{U_0}{I_0} \cdot \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} = \frac{U_0}{I_0} \frac{e^{i\omega t}}{e^{i(\omega t + \varphi)}} = |Z| e^{-i\varphi} \\ &= |Z| \cos \varphi - i |Z| \sin \varphi = Z' - i Z'' \end{aligned} \quad (7.6)$$

Z' steht für den Realteil und Z'' für den Imaginärteil der Impedanz. Für einen ohmschen Widerstand mit $\varphi = 0$ ist die Impedanz

$$Z_{(\omega)} = Z'_{(\omega)} = R \quad (7.7)$$

und für eine Kapazität ($\varphi = 90^\circ$) ist $Z_{(\omega)} = \frac{1}{i\omega C}$. (7.8)

Die Impedanzspektroskopie ist eine der wenigen Methoden, die sich zur Charakterisierung innerer Grenzflächen eignen. Bei einem polykristallinen Material ist die Volumenleitfähigkeit (Gesamtleitfähigkeit) σ_{tot} gleich der Summe aus der *Bulk*-Leitfähigkeit (Korn-, Gitterleitfähigkeit) σ_B und der Korngrenzenleitfähigkeit (Randschichtleitfähigkeit) σ_{GB}

$$\sigma_{tot} = \sigma_B + \sigma_{GB} \quad (7.9)$$

Beide Anteile können impedanzspektroskopisch getrennt werden, wenn die Zeitkonstante $\tau = R \cdot C$ des einen Prozesses sich ausreichend von der des anderen unterscheidet.

Die ersten Impedanzmessungen an einem Festelektrolyten stammen aus dem Jahr 1969. Damals untersuchte *Bauerle* [121] die Impedanz von kubisch stabilisiertem Zirkonoxid. Diese Keramik wurde seitdem oft als Modell verwendet, denn aufgrund der großen Unterschiede der Zeitkonstanten gelingt hier die Auftrennung in den Kornanteil, den Korngrenzenanteil und die Impedanz der Elektrodengrenzfläche sehr gut.

Die Interpretation eines Impedanzspektrums erfolgt meistens mit elektronischen Ersatzschaltbildern. Sie bilden ein plausibles, physikalisch sinnhaftes Modell mathematisch ab. Die Formulierung von Ersatzschaltbildern erfolgt durch Kombination von Impedanzelementen, zum Beispiel ohmschen Widerständen, Kondensatoren, Induktivitäten und *Constant-Phase-Elementen* (CPE). Sie repräsentieren die verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften des elektrochemischen Systems. Ohmsche Widerstände beschreiben Leitungspfade, während Kapazitäten im allgemeinen für Relaxations- und Polarisationsprozesse stehen. Jeder Festelektrolyt hat eine geometrische Kapazität und einen im Ersatzschaltbild parallelgeschalteten *Bulk*-Widerstand. Als Impedanz dieses RC-Gliedes erhält man die Gleichung eines (Halb-)Kreises:

$$Z_{(\omega)} = \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C} = \frac{R - i\omega C R^2}{1 + (\omega C R)^2} \quad (7.10)$$

$$\text{mit} \quad Z' = \frac{R}{1 + (\omega C R)^2} \quad \text{und} \quad Z'' = -\frac{\omega C R^2}{1 + (\omega C R)^2} \quad (7.11)$$

Fast alle festen Materialien zeigen Abweichungen vom idealen Kondensatorverhalten, die sich im komplexen Diagramm als deformierte, flache Halbkreise zu erkennen geben. Sie werden durch CP-Elemente simuliert. Diese allgemeinen Impedanzelemente, für die es keine generelle physikalische Interpretation gibt, sind folgendermaßen definiert:

$$Z_{(\omega)} = Z_0 (i\omega)^{-n} = Z_0 \omega^{-n} \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + i \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] \quad -1 \leq n \leq 1 \quad (7.12)$$

Der Definition ist zu entnehmen, daß das CPE für $n=0$ die Impedanz eines Gleichstromwiderstands simuliert, für $n=1$ die einer Kapazität und für $n=-1$ die einer Induktivität. Das CPE kann als Verteilungsfunktion überlappender Zeitkonstanten angesehen werden. Der ›Kunstgriff‹ seiner Einführung bringt eine Schwäche der Simulation elektrochemischer Systeme mit elektronischen Bauteilen zu Tage.

Zur Auftragung aller Komponenten einer Impedanzmessung (Realteil, Imaginärteil, Frequenz) ist eine dreidimensionale Darstellung erforderlich. Aus Gründen der

Übersichtlichkeit werden jedoch zweidimensionale Diagramme bevorzugt. Eine Auftragung des negativen Imaginärteils gegen den Realteil ist die *Nyquist*-Darstellung oder Ortskurve. Eine doppeltlogarithmische Auftragung der Impedanz und des Phasenwinkels gegen die Frequenz heißt *Bode*-Diagramm.

7.2.2 Dielektrische Relaxation

Dielektrische Relaxationsspektroskopie benutzt als Sonden elektrische Dipole. Durch ein elektrisches Wechselfeld werden thermisch aktivierte Reorientierungen der Dipole induziert, die sich in Form von Verlustmaxima äußern. Dabei zeigt die Systemantwort auf das anregende Feld eine Verschiebung um den Winkel Φ . Der dielektrische Verlust ist der Verlust an elektrischer Energie in Form von *Joulescher* Wärme. Gemessen wird der »dielektrische Verlustwinkel« $\tan \Phi$ als Funktion der Frequenz bei konstanter Temperatur oder als Funktion der Temperatur bei konstanter Frequenz. Die Messungen können Information über die kurzreichweitige, sogenannte lokale Bewegung von anisotropen, atomaren Defekten geben, wenn diese elektrische Dipole bilden. Häufig ist dies bei Defektpaaren oder Assoziaten der Fall. Die Methode wurde vielfach erfolgreich angewendet, unter anderem zur Untersuchung von Sauerstofffehlstellen in einigen niedervalent dotierten Oxiden mit Fluoridstruktur wie ThO_2 [122], CeO_2 [123] und ZrO_2 [124]. Die gemessenen dielektrischen Verlustmaxima wurden in diesen Arbeiten lokalisierten Sprüngen von Sauerstofffehlstellen eines Dotierion-Fehlstellen-Assoziats zugeordnet. Diese Bewegungen bedeuten keinen Massen- oder Ladungstransport. Um zur Leitfähigkeit beizutragen, müssen die Assoziate thermisch gespalten werden.

Aus Lage und Höhe der Verlustmaxima erhält man die Dipolstärke, die Konzentration und die Sprungrate. Der Verlustwinkel wird für einfache atomare Defekte durch ein *Debye*-Maximum beschrieben:

$$\tan \Phi = \Delta \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (7.13)$$

wobei Δ für die Relaxationsstärke und τ für die Relaxationszeit steht, die proportional zum Dipolmoment und zur Defektkonzentration ist.

Die Relaxationsstärke wird durch

$$\Delta = \frac{c_d \mu^2}{3 \epsilon_0 \epsilon_r v k_B T} \quad (7.14)$$

gegeben, wobei ε_0 die elektrische Feldkonstante, ε_r die Dielektrizitätszahl, c_d der Dipol-Molenbruch, v das Volumen pro Formeleinheit und μ das effektive Dipolmoment sind. Das Maximum von $\tan \Phi$ befindet sich bei $\omega \tau = 1$ und hat die Höhe $\Delta/2$.

Beruhend auf der Frequenzganganalyse kann auch eine Auswertung im Sinne der dielektrischen Relaxation erfolgen. Aus einem Impedanzspektrum berechnet sich der Verlustwinkel als

$$\tan \Phi = \frac{|Z'|}{|Z''|}. \quad (7.15)$$

Bei thermisch aktivierten *Debye*-Reorientierungen läßt sich die Relaxationszeit durch einen *Arrhenius*-Ansatz

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (7.16)$$

mit τ_0 als Relaxationszeit für den Grenzfall $T \rightarrow \infty$ beschreiben.

7.3 Bisherige Arbeiten

Keine Methode wurde bisher an den protonenleitenden Strontiumceraten und -zirkonaten häufiger angewandt als die Impedanzspektroskopie. Es ist naheliegend, daß fast jede Veröffentlichung über Protonenleiter eine Leitfähigkeitsmessung enthält. Allerdings weisen die bisherigen Berichte Mängel auf, die eigene Messungen auch an den Keramiken geboten erscheinen lassen, die bereits in der Literatur untersucht wurden. Die Autoren begnügten sich in den meisten Fällen damit, die spezifische Leitfähigkeit der Keramiken in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Hierbei bleibt vielfach offen, ob die Kornleitfähigkeit oder die Volumenleitfähigkeit untersucht wurde. Der Einfluß von Korngrenzen wurde bisher nicht betrachtet. Der einbezogene Temperaturbereich umfaßte oft nicht mehr als einige hundert Grad. Systematische Messungen in Abhängigkeit variierter Gaspartialdrücke gibt es wenig. Weiterhin ist es unbefriedigend, daß eine vollständige Spektralanalyse mit Angabe aller Impedanzelemente in keinem Fall mitgeteilt wurde. Teile der Literaturergebnisse sind zudem widersprüchlich. Dies liegt wahrscheinlich nur zum Teil an Unterschieden der Proben-Mikrostruktur. Hauptursache dürfte die unterschiedliche - und oftmals vernachlässigte - Vorbehandlung der Proben vor den Impedanzmessungen sein. Interessanterweise sind die Keramiken auf der Basis von Bariumcerat, obwohl sie später entdeckt wurden, mittlerweile systematischer und vollständiger untersucht. Es wird nun detaillierter auf die bisherigen Arbeiten zu den einzelnen Stoffklassen eingegangen.

Strontiumcerate

Bis 1988 wurden Wechsellspannungs-Leitfähigkeitsmessungen nur bei einer festen Frequenz (10 kHz) und bei Temperaturen zwischen 600°C und 1000°C durchgeführt. Alle in diesem Zeitraum publizierten Daten stammen aus dem Arbeitskreis von *Iwahara* [5,125]. Sie konzentrieren sich auf Ytterbium dotiertes Material. Die elektrischen Leitfähigkeiten liegen bei 1000°C mit etwa $0.01 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ um eine Größenordnung niedriger als beim yttriumstabilisierten Zirkonoxid [126]. Bei 600°C werden spezifische Leitfähigkeiten im Bereich $0.001 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ erzielt, wobei die Temperaturabhängigkeit ein *Arrhenius*-Verhalten zeigt. Die in verschiedenen Gasphasen gemessenen Werte unterscheiden sich maximal um den Faktor Drei. In Sauerstoff werden höhere Leitfähigkeiten gemessen als in Wasserstoff. Aktivierungsenergien werden nicht explizit angegeben. Aus den veröffentlichten Diagrammen errechnet man $E_a=0.96\text{ eV}$ in Sauerstoff und $E_a=0.63\text{ eV}$ in Wasserstoff. Es handelt sich dabei um scheinbare Aktivierungsenergien, weil sich die Konzentrationen der Ladungsträger mit der Temperatur ändern.

Seit 1988 werden die Cerate auch von anderen Arbeitskreisen erforscht. Impedanzspektroskopie wurde vorwiegend an $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ betrieben. Die ersten frequenzabhängigen Impedanzmessungen im Temperaturbereich 200-600°C an dieser Keramik stammen von *Bonanos et al.* [74]. Sie erhielten in Luft eine Aktivierungsenergie von 0.65 eV. Gleichzeitig stellten *Scherban et al.* [55b,127] Impedanzmessungen bei tieferen Temperaturen vor (25-400°C). Die mit 85% der theoretischen Dichte schlecht gesinterten Proben wurden bei 900°C mit H_2O und D_2O beladen und anschließend wurde *ex-situ* im »eingefrorenen Zustand« ihre *Bulk*-Leitfähigkeit gemessen. Es wurde ein großer Isotopeneffekt gefunden, bei Raumtemperatur war das Verhältnis σ_H/σ_D etwa 2.5. Für mit Wasserdampf vorbehandelte Proben erhielten sie die Aktivierungsenergie $E_a=0.63\text{ eV}$, übereinstimmend mit den Messungen in Wasserstoff von *Bonanos et al.* Zur Vorgehensweise von *Scherban et al.* ist kritisch anzumerken, daß erstens die Probenbeladung bei einer sehr ungünstigen, zu hohen Temperatur erfolgte, und zweitens das Postulat des eingefrorenen Zustands nicht zutrifft. Es wurde bereits dargestellt, daß bei niedrigeren Beladungstemperaturen höhere Protonenkonzentrationen erreicht werden und eigene Proben bereits bei 250°C merklich Protonen mit der Gasphase austauschten.

Yajima und *Iwahara* [91] haben die Leitfähigkeitswerte in feuchtem Sauerstoff, die sie in früheren Veröffentlichungen angaben, nach der Durchführung eigener Impedanzmessungen um den Faktor zwei nach oben korrigiert. Sie fanden im Bereich 600-1000°C ein Leitfähigkeitsmaximum bei 900°C. *Luyten et al.* [128] untersuchten die Leitfähigkeit in einer Kohlegasatmosphäre. Aus der *Arrhenius*-Auftragung ergab sich $E_a=0.66\text{ eV}$. Später erhielten sie bei Untersuchungen in Wasserstoff und Luft übereinstimmende *Bulk*-

Leitfähigkeiten ($E_a=0.64\text{ eV}$) [129]. Dem widersprechend erhielten *Kosacki et al.* [130] in Luft wesentlich kleinere Leitfähigkeiten als in Wasserstoff, und in Argon und Wasserstoff identische Werte.

Die einzige Erwähnung über Auswertungen von Impedanzmessungen ($T<400^\circ\text{C}$) im Rahmen der dielektrischen Relaxation findet sich ebenfalls bei *Kosacki et al.* [131]. Bis 300°C werden zwei Relaxationspeaks beobachtet, bei höheren Temperaturen nur einer. Die Autoren ordnen sie einem komplexen Defekt zu, bei dem eine Sauerstoffleerstelle eine lokale Bewegung ausführt.

Strontiumzirkonate

Die Leitfähigkeit von dotiertem Strontiumzirkonat wurde bereits 1976 gemessen. *Browall und Muller* [132] schlugen seinerzeit als Ladungsträger Sauerstoffionen und Defektelektronen vor. Die Protonenleitung der Zirkonate wurde erst knapp 15 Jahre später entdeckt, als *Shin et al.* [133] und kurz darauf *Huang et al.* [134] den Isotopeneffekt der Leitfähigkeit von $\text{SrZr}_{0.94}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{3-\alpha}$ in H_2O und in D_2O untersuchten. Bei Temperaturen oberhalb von 600°C war die Leitfähigkeit atmosphärenunabhängig, bei tieferen Temperaturen war sie in H_2O etwa um den Faktor $\sqrt{2}$ größer. Die Autoren folgerten daraus, daß bei hohen Temperaturen die Leitfähigkeit vorwiegend durch den Transport von Defektelektronen und bei niedrigen Temperaturen vorwiegend durch klassische, thermisch aktivierte Sprungprozesse von Protonen im Gitter erklärt werden kann. *Yajima et al.* [135] bestätigten die Protonenleitung durch Konzentrationszellen-Experimente. Sie erhielten für die scheinbare Aktivierungsenergie der Protonenbewegung Werte zwischen 0.4 und 0.6 eV. Mit IR-Spektroskopie zeigte die gleiche Arbeitsgruppe, daß die Protonen schwach an ein Sauerstoffion des Zirkonatgitters gebunden sind. Bei Untersuchung des H/D-Isotopeneffekts betrug die Aktivierungsenergie in Wasserstoff 0.75 eV und in Deuterium 0.69 eV [136]. Vor kurzem untersuchten *Shashidhara Pandit et al.* [137] die partiellen Leitfähigkeiten von SrZrO_3 bei niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken (10^{-5} - 10^{-25} bar) und hohen Temperaturen (1000 - 1600°C). Oberhalb von $p(\text{O}_2)=10^{-15}$ bar fanden sie eine große ionische Transportzahl. Übereinstimmend haben alle Messungen gezeigt, daß die spezifische Leitfähigkeit der Strontiumzirkonate unter identischen Bedingungen etwa eine Größenordnung unter der spezifischen Leitfähigkeit der Strontiumcerate liegt.

7.4 Experimentelles

7.4.1 Meßplatz für die *in-situ*-Impedanzspektroskopie

Zur Durchführung der Messungen wurde ein Impedanzmeßplatz aufgebaut, der die *in-situ*-Untersuchung in definierten Gasphasen bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 1000°C ermöglichte. Die Materialien wurden in Form von Pellets und Folien in der Plattenkondensatorgeometrie gemessen. Die Impedanzen der Proben überstreckten den Bereich von Megaohm (200°C) bis Ohm (1000°C). Da die Messung der Temperaturabhängigkeit sich über mehrere Tage erstreckte, wurde eine Steuersoftware in *Turbo-Pascal* geschrieben, welche die Anlage mit Hilfe eines mit einer *GPiB*-Schnittstellenkarte (*National Instruments NI-488*) ausgestatteten Personal-Computers automatisiert. Vor den Netzanschlüssen der Geräte waren Netzfilter geschaltet. Eine schematische Darstellung des Meßplatzes gibt Abbildung 7-1.

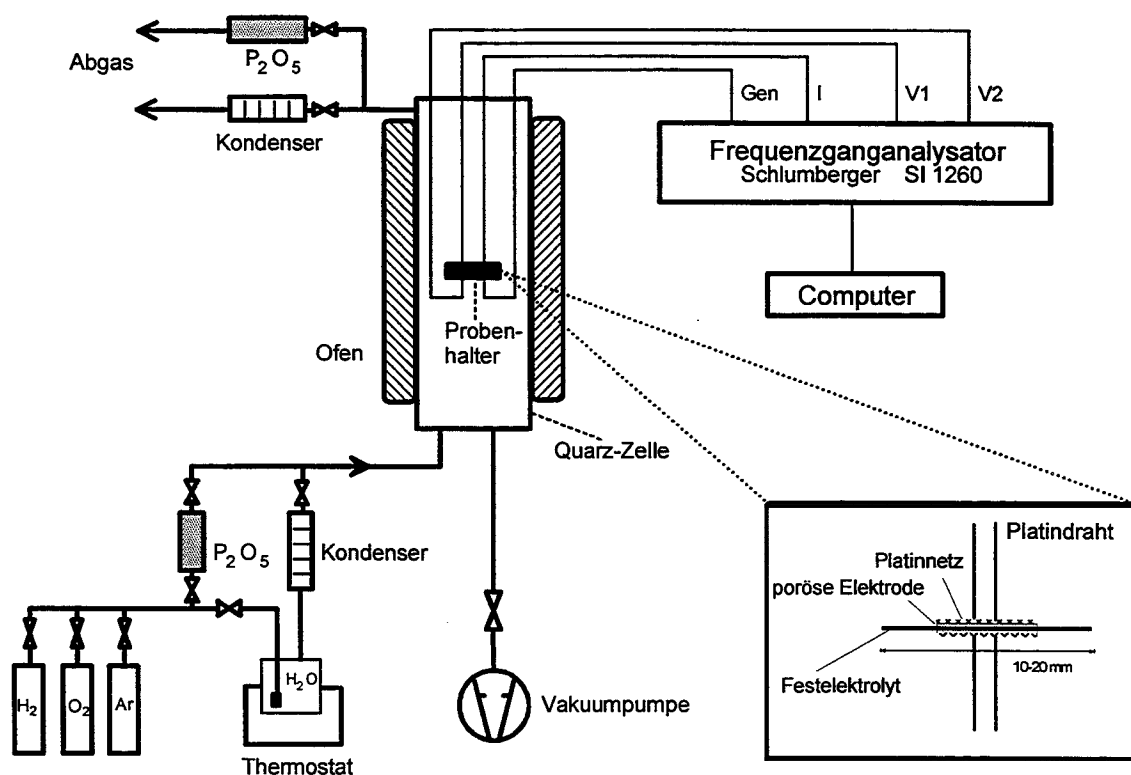


Abbildung 7-1. Schemazeichnung des Meßplatzes für die Impedanzspektroskopie.

Ein horizontal platzierter Rohrofen (*Heraeus ROK/A 6/60*) mit einer 60 cm langen beheizten Zone diente zur Thermostatisierung der Probe und ihrer Umgebung. Die maximale Stromaufnahme des Ofens wurde von 16 A auf 10 A begrenzt. Um hochfrequente Störungen der Impedanzmessungen - insbesondere durch die Ofenheizwindungen - abzuschirmen, war das Ofeninnere mit einem geerdeten Nickelblech ausgekleidet. Das Temperaturprogramm wurde in einen PID-Regler (*Eurotherm 818*) programmiert. Seine Steuerung erfolgte durch eine Temperaturmessung unmittelbar an der Probe mit einem NiCr-Ni Thermoelement, das an ein Temperaturmeßgerät (*Mawitherm Saturn 8000*) angeschlossen war. Ein zweites Thermoelement maß die Temperatur außerhalb der Meßzelle in der Nähe der Heizdrähte. Zur Anbindung an die Steuerungssoftware wurden die Temperaturwerte an ein Digitalmultimeter (*Keithley 199*) ausgegeben und der aktuelle Wert alle zwei Sekunden über ein *IEEE*-Interface an den Computer übertragen. Der zeitliche Temperaturverlauf wurde von einem Schreiber (*Linseis 7020*) aufgezeichnet.

Die Meßapparatur war mit Notabschaltungssystemen ausgestattet, so daß sie auch unbeaufsichtigt kontinuierlich betrieben werden konnte. Bei Überhitzung der Flanschdichtungen, Verlust von Kühlwasser oder Ausfall eines Thermostaten wurde die Ofenheizung abgeschaltet.

7.4.2 Einstellung der Gaszusammensetzung

Die Herstellung der Atmosphäre in der Meßzelle erfolgte durch die Gase Argon (99.999%), Sauerstoff (99.998%) und Wasserstoff (99.999%). Restsauerstoff wurde dem Flaschen-Argon durch eine *Oxisorb*-Deoxygenierungspatrone (*Messer Griesheim*) entzogen. Die Gasmischung wurde an gasartspezifischen Massendurchflußreglern (*Brooks, Mass Flow Controller 5850 E*) eingestellt, die durch eine Elektronikeinheit (*Brooks, Control Equipment 5878*) analog angesteuert wurden. Für die Messungen mußten trockene und feuchte Gase bereitgestellt werden. Die Meßzelle wurde mit einem Gasvolumen von 100 ml min^{-1} gespült.

Bei Messungen unter Feuchtigkeitsausschluß wurden die Gase durch zwei Trockenrohre mit einer Länge von je einem Meter geführt, die mit Phosphorpentoxid gefüllt waren. Der nach Trocknung verbleibende Wasserdampfpartialdruck lag unterhalb von 10^{-2} Pa .

Die Regulierung des Wasserdampfpartialdrucks der Gasmischung erfolgte in drei Stufen nach der Sättigungsdampfdruckmethode: Das verwendete Wasser entstammte einer Reinstwasseranlage (*Millipore Milli-Q plus 185*). Zunächst wurde das Gas durch eine Glasfritte in eine Waschflasche geleitet, die mit raumtemperiertem Wasser gefüllt war.

Das vorbefeuchtete Gas wurde anschließend in einen wassergefüllten Rundkolben geleitet, der mit einem Thermostaten (*Horst HRTM1*) auf einer Temperatur gehalten wurde, bei der der Wasserdampfpartialdruck, der sich in der angrenzenden Gasphase einstellt, etwas oberhalb des gewünschten Drucks lag. Das Gas trat am Kolbenboden durch eine feinporige Filterkerze ein und perlte durch das Wasser an die Oberfläche. Die Feineinstellung des Partialdrucks erfolgte in der dritten Stufe in einem Intensiv-rückflußkühler. Dieser Kondenser wurde mittels eines Thermostaten (*Lauda RCS6*) auf die dem gewünschten Wasserdampfdruck entsprechende Temperatur eingestellt. Durch die Vorbehandlung vorhandene, überschüssige Feuchtigkeit kondensierte aus. Es bildete sich eine gut beobachtbare, scharfe Kondensationsgrenze aus. Damit war ein Gasgemisch mit definiertem Wasserdampf-Partialdruck hergestellt.

Am Ende des Kondensers wurde das angefeuchtete Gas in eine Edelstahlrohrleitung überführt, die zur Vermeidung von Kondensation mit einem Heizband thermostatisiert wurde. Von dort trat das Gas in ein Quarzrohr ein, das die Meßzelle darstellte. Beide Enden der Meßzelle wurden von Stahlflanschen verschlossen, die mit *Viton*-O-Ringen abgedichtet wurden. Auf den Flanschen waren zur Temperierung Kühlschlangen aus Kupfer gelötet.

Gegenüber den bei ähnlichen Anlagen üblichen Aluminiumoxidrohren bringt die Quarzkonstruktion entscheidende Vorteile. Sie erleichtert den Probenwechsel durch die besseren Beobachtungsmöglichkeiten des Innenraums der Zelle und gewährleistet die Möglichkeit zur Einstellung einer Gasatmosphäre mit geringerem Restwasser-Partialdruck. Durch Al_2O_3 -Keramikrohre kann bei hohen Temperaturen Wasserstoff oder Wasser in geringer Menge hindurchdiffundieren. Der niedrigstmögliche Wasserdampf-Partialdruck bei ihrer Verwendung wird von *Norby* und *Kofstad* mit 3 Pa angegeben [138]. Wie die eigenen Messungen zeigten, ist diese Konzentration bereits ausreichend, um Cerate signifikant mit Protonen zu beladen.

Die aus dem Rohrfen ragenden Enden der Meßzelle waren von einer Thermostatisierungsschlange aus Quarz umgeben. Um Wasserkondensation in der Meßzelle auszuschließen und die Flanschdichtungen nicht zu überhitzen, wurde mit Wasser aus einem Umlaufthermostaten (*Haake F3*) temperiert. In der Meßzelle befanden sich gelöcherte Quarzscheiben, die das eingetragene Gas durchwirbelten und für eine gute Wärmeankopplung sorgten.

Die keramische Probe befand sich in der Zone maximaler Temperatur in der Mitte der Meßzelle. Im Bereich der Probe wurde kein Temperaturgradient des Ofens gemessen. Am Ende der Meßzelle gelangte das Gas in die Abluftleitung. Bevor es an die Umgebungsluft abgegeben wurde, schied sich überschüssige Feuchtigkeit in zwei Waschflaschen ab. Erfolgte eine Messung mit getrockneten Gasen, so war die Meßzelle

gegen die Luftfeuchtigkeit durch ein mit P_2O_5 gefülltes Trockenrohr in der Abluftleitung geschützt.

Das vakuumfeste System konnte nach Schließen der Abgasleitung mit der angeschlossenen Vakuumpumpe (*Leybold Trivac D8B*) evakuiert werden. Zur Druckmessung in der Meßzelle kam eine Vakuumsonde mit Anzeigegerät zum Einsatz (*Leybold-Heraeus Thermovac TM 201 S2*). Bei der Umstellung von feuchter auf trockene Gasmischung wurde die Meßzelle durch Ausheizen im Vakuum bei 1000°C getrocknet. Wegen der undefinierten Gas-Partialdrücke wurde die Vakuumeinrichtung nicht bei Impedanzmessungen eingesetzt.

7.4.3 Probe und Probenhalter

Die scheibenförmigen Proben mit einem Durchmesser zwischen 10mm und 20mm wurden mit SiC-Papier naß geschliffen und mit Diamantpaste poliert. Auf den Kreisflächen wurden poröse Platinelektroden aufgebracht. Dies geschah durch Ionensputtern oder durch Verwendung einer Platinpaste (*Demetron 308A*). Sie wurde mit einem weichen Pinsel aufgetragen und eingebrannt, indem die Proben mit 1°C pro Minute auf 1050°C aufgeheizt und nach einer Haltezeit von 1h mit der gleichen Rate abgekühlt wurden. Die Dicke der aufgespritzten Elektroden betrug ungefähr $1\mu\text{m}$, die der gesputterten $0.3\mu\text{m}$. In der Regel betrug die geometrische Elektrodenfläche 1cm^2 .

Bei beiden Verfahren wurden Elektroden erhalten, die eine gute Adhäsion auf dem Elektrolyten aufwiesen und auch bei langen Meßzeiten nicht zusammensinterten. Der Vergleich von REM-Aufnahmen des Querschliffs Elektrode/Elektrolyt einer Probe nach der Präparation und nach 5 Wochen Meßzeit bewies die innige Haftung an der Grenzfläche und die zeitliche Hochtemperaturstabilität.

Der Probenhalter war vollständig aus Quarz gefertigt. Er bewerkstelligte die elektrische Kontaktierung der Probe im Ofen und mußte thermische Spannungen durch Ausdehnungen während der Heizzyklen kompensieren. Um auch die Messung sehr bruchempfindlicher, dünner Folien zu ermöglichen, wurde ein Federmechanismus entwickelt.

Den äußeren Teil des Probenhalters bildete ein längsseitig aufgesägtes Rohr. Ein Ende war am Stahlflansch befestigt, der die Meßzelle im hinteren Teil abdichtete. Am anderen Ende des Probenhalters war eine gasdurchlässige Fritte eingeschmolzen. Im Rohr befand sich ein in Längsrichtung verschiebbarer Stempel mit einer weiteren Fritte an seinem Ende. Durch eine am Stahlflansch befestigte weiche Feder ließen sich die beiden Fritten durch Bewegung des Stempels gegeneinander drücken. Auf jeder Fritte war ein federnder

Zirkonfilz (*Zircar Fibrous Ceramics ZYF 50*) angebracht, auf dem ein Platinnetz (*Heraeus*) lag. Durch den Federmechanismus wurde die mit Elektroden versehene Probe zwischen den Netzen eingespannt. Gemessen wurde nach einer Vier-Draht-Methode. Jedes Platinnetz war mit zwei Platindrähten (*Heraeus* $\varnothing 0,5\text{mm}$) verpunktet. Die Platindrähte wurden durch Glasrohre geschützt an das Ende der Meßzelle geführt und endeten an *BNC*-Durchführungen, die in den Flansch am Rohrende eingeschweißt waren. Im anderen Flansch, am Anfang der Meßzelle, war die Durchführung für das Thermoelement eingeschweißt.

7.4.4 Prinzip und Ablauf der Messungen

Die Impedanz wurde mit einem kommerziellen Impedanzanalysator (*Schlumberger SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer*) gemessen und die Meßdaten über ein *IEEE*-Bus an den Computer überspielt. Die Anschlüsse des Analysators waren über *BNC*-Kabel mit den Flanschsteckern an der Meßzelle verbunden. Der Frequenzganganalysator arbeitet nach dem Prinzip der Sinuswellen-Korrelation. Er besteht im wesentlichen aus einem Generator und drei Analysatoren, von denen einer zur Strom- und die beiden anderen zur Spannungsanalyse vorgesehen sind. Der Generator regt das zu untersuchende System aus dem Ruhezustand mit einer digital synthetisierten, sinusförmigen Spannung an. Die Analysatoren multiplizieren die resultierende Antwort des Systems mit jeweils zwei synchronen Referenzsignalen, das heißt einem In-Phase-Signal ($\sin(i\omega t)$) und einem um 90° phasenverschobenen ($\cos(i\omega t)$). Der In-Phase Vergleich schaltet harmonische Überlagerungen aus. Die Produkte werden über eine vorgegebene Zyklenzahl integriert. Aus der In-Phase Integration wird der Realteil der Impedanz erhalten, aus dem phasenverschobenen Signalvergleich der Imaginärteil. Ein Analysator mißt die Spannung, ein anderer den Strom, der dritte bleibt unbelegt. Der komplexe Quotient der beiden Analysator-Meßwerte ist die Impedanz. Analysiert wird in der Frequenzdomäne.

Um den Widerstand der Zuführungen aus der Messung zu eliminieren, wurde die bereits erwähnte Vier-Draht-Methode angewandt. Zwei Drähte dienten zum stromlosen Abgriff der Spannung, die anderen beiden Drähte waren an den Generatorausgang und den Stromeingang des Impedanzanalysators angeschlossen. Bei anfänglichen Versuchen wurde die Probenschmalseite mit einem geerdeten Schutzring umwickelt, um eventuelle Oberflächenleitung zu unterdrücken. Der Vergleich geerdeter und nicht-geerdeter Messungen zeigte jedoch, daß die Messungen nicht von Leitfähigkeitsbeiträgen dieser Art beeinträchtigt wurden.

Der Meßablauf wurde durch die *Pascal*-Software folgendermaßen gesteuert: Die Proben­temperatur wurde im Sekundenabstand mit dem in der Soll-Temperaturdatei vorgegeben Wert verglichen. Stimmte der Istwert mit dem Sollwert auf 0.5°C überein, wurde im Abstand von 3 Minuten die Temperatur gemessen und mit dem Sollwert verglichen. Nach 40 derartigen Temperaturmessungen, das heißt einer Temperaturkonstanz ($\pm 1^\circ\text{C}$) über einen Zeitraum von 2 Stunden, wurde die Messung (*sweep*) ausgelöst. Gemessen wurde im Frequenzbereich 10^{-2} Hz bis 10^7 Hz von hohen zu niedrigen Frequenzen. Angeregt wurde mit einer Wechselspannungsamplitude von 10mV. Im niedrigen Temperaturbereich unterhalb von 350°C wurde mit 50mV angeregt, um ein ausreichendes Strom-Antwortsignal zu erhalten. Pro Dekade wurden logarithmisch 10 Meßwerte aufgenommen, so daß jedes Spektrum insgesamt 90 Werte enthielt. Eine Messung dauerte etwa 35 Minuten. Am Ende eines Frequenzdurchgangs wurde die aktuelle Proben­temperatur kontrolliert. Bei Sollwertübereinstimmung wurden die Meßdaten abgespeichert.

Das Standardtemperaturprogramm für die Impedanzmeßreihen sah so aus, daß die Probe zunächst auf 900°C aufgeheizt wurde und zur Gleichgewichtseinstellung mit der Proben­umgebung für 20h bei dieser Temperatur belassen wurde. Die Zusammensetzung der Gasphase entsprach bereits derjenigen bei Durchführung der Impedanzmessungen. Zur Kontrolle der Stabilisierung wurde innerhalb dieses Zeitraums im stündlichen Abstand ein Impedanzspektrum aufgenommen. Anschließend wurde auf 1000°C aufgeheizt. Von hier an wurden in Temperaturintervallen von 50°C bis zur tiefsten Meßtemperatur (200°C) Impedanzspektren aufgenommen. Geheizt und abgekühlt wurde jeweils mit einer Rate von 1°C min^{-1} . Ein Durchlauf des Programms benötigte rund vier Tage.

7.5 Datenauswertung

Die Auswertung erfolgte durch Simulation der einzelnen Impedanzspektren mit einem Ersatzschaltbild. Ausgewertet wurden die Messungen mit der *Equivalent Circuit*-Software *Version 4.51* von Boukamp [139]. Das Programm paßt die Parameter eines Ersatzschaltbildes simultan mit der *Nonlinear-least-square-fit*-Methode nach Marquardt an [140]. Dabei wird das Auswertungsmodell dem Programm mit einem *Circuit Description Code* zur Verfügung gestellt.

Bei Meßtemperaturen unterhalb von 400°C lieferte das in Abbildung 7-2.a wiedergegebene Ersatzschaltbild für die meisten Spektren eine gute Anpassung. Es besteht aus Widerständen (R) und CP-Elementen (Q). Wie ersichtlich ist, werden die Elektroden-

prozesse durch RQ -Glieder simuliert. Da auf beiden Seiten der Probe identische Elektroden aufgebracht waren, gilt:

$$R_{EI} = R_{EII} \quad \text{und} \quad Q_{EI} = Q_{EII} . \quad (7.17)$$

Das Verhalten der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt wird im Impedanzspektrum bei niedrigen Frequenzen sichtbar. $R_{EI,II}$ wird als Durchtrittswiderstand interpretiert und $Q_{EI,II}$ als Doppelschichtkapazität der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche.

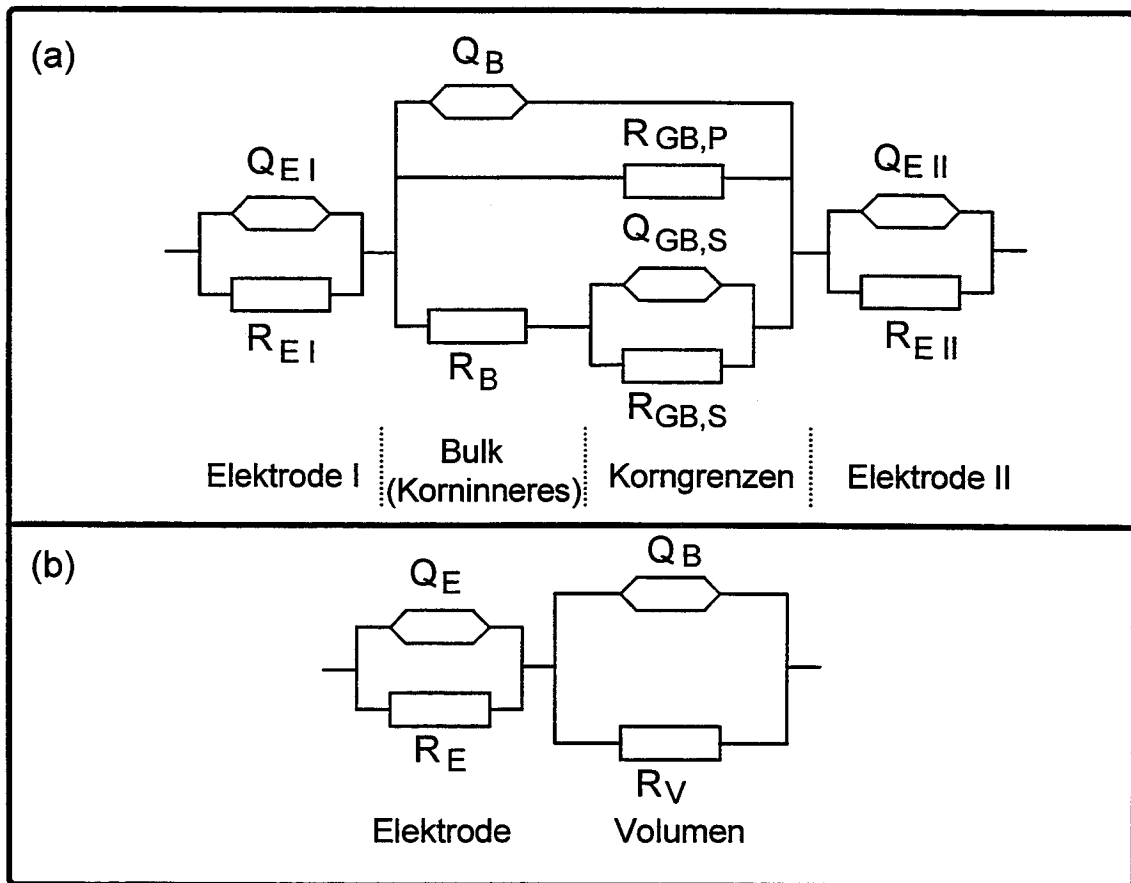


Abbildung 7-2. Ersatzschaltbilder zur vollständigen (a) und zur vereinfachten (b) Spektreninterpretation.

Der Bulk-Widerstand des Elektrolyten ist durch den ohmschen Widerstand R_B gegeben. Die sogenannte »geometrische Kapazität«, die vom Volumen des Dielektrikums abhängt, wird durch die Pseudokapazität Q_B berücksichtigt. Die Korngrenzen des polykristallinen Materials können zwei Effekte zeigen: Sie können sehr gut ionenleitend oder stark blockierend sein. Erstens kann es einen Leitungspfad für die Ionenwanderung parallel zum Korninneren entlang der Korngrenzen geben ($R_{GB,P}$), zweitens gibt es die Möglichkeit zum Ladungstransport von einem Korn in ein benachbartes über die

Korngrenzen hinweg ($R_{GB,S}$ und $Q_{GB,S}$). Die Korn-parallele *by-pass*-Leitung über Korngrenzenpfade führt zu einem Kurzschluß der Korn-Leitfähigkeit, sie erscheint im Impedanzspektrum in der hohen Frequenzdomäne des *Bulk*-Halbkreises. Die Korn-serielle Leitung beschreibt einen Volumentransport, der durch Überqueren der Korngrenzen unterbrochen wird. Sie erscheint bei mittleren Frequenzen als eigener, zumeist deformierter Halbkreis.

Getrennte Korn- und serielle Korngrenzenwiderstände waren nur im unteren Temperaturbereich meßbar. Oberhalb von 400°C lag die Zeitkonstante des *Bulk*-Halbkreises jenseits des Frequenzfensters des Analysators. Da die geometrische Kapazität schwach temperaturabhängig ist, konnte der *Bulk*-Anteil bei höheren Temperaturen durch einen Fit bestimmt werden. Ab 400°C wird der Korngrenzenhalbkreis schnell kleiner und etwa ab 550°C verschwindet er. Die Auswertung erfolgte dann durch das vereinfachte Ersatzschaltbild in Abbildung 7-2.b, das die gesamte Elektrolytimpedanz des Volumens zwischen den Elektroden (Volumenimpedanz) durch ein (RQ)-Element modelliert. Da die Korngrenzenwiderstände bei höherer Temperatur sehr klein sind, ist dieser kombinierte *Bulk*- und Korngrenzenwiderstand [141] mit guter Näherung als »wahrer« *Bulk*-Widerstand anzusehen.

Bei Frequenzen oberhalb von $5 \cdot 10^5$ Hz wurde häufig eine parasitäre Induktivität der zuführenden Drähte gemessen, die dann im Fit mit einer in Serie geschalteten Induktivität von $L \approx 1 \cdot 10^{-6}$ H berücksichtigt wurde.

Die spezifische Leitfähigkeit wurde aus den entsprechenden Widerständen und den geometrischen Maßen der Probe berechnet nach

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad (7.18)$$

wobei d die Probendicke und A die elektrodenbedeckte Fläche einer Probenseite ist.

Scheinbare Aktivierungsenergien wurden durch einen Fit der *Arrhenius*-Auftragung ($\ln(\sigma T)$ versus $1/T$) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit einem Absolutfehler von ± 0.02 eV erhalten.

7.6 Ergebnisse

Aus den Impedanzmessungen wurden Aussagen über die elektrischen Eigenschaften undotierter und dotierter Cerate, Zirkonate und Cerat-Zirkonat-Mischkristalle erhalten. Bei den Messungen wurden die Parameter Temperatur, Gasphase, Dotierion und Dotierkonzentration variiert. Nach einer kurzen Übersicht der verwendeten Gasmischungen werden die Ergebnisse nach Stoffklassen gegliedert vorgestellt. Die weiteren Unterkapitel innerhalb der Stoffklassen stellen jeweils die Meßergebnisse bei Variation eines Parameters dar. Das zugrundeliegende Datenmaterial ist sehr umfangreich. Um die Übersichtlichkeit zu wahren und Redundanz zu vermeiden, wird die in den übrigen Kapiteln erfolgte Trennung von Ergebnisteil und Diskussion teilweise aufgehoben. Im Abschnitt Diskussion erfolgt nur noch eine zusammenfassende Betrachtung, während die Einzelergebnisse unmittelbar diskutiert werden.

7.6.1 Übersicht der Meßreihen

Sämtliche in Abbildung 1-7 aufgeführten Keramiken wurden impedanzspektroskopisch charakterisiert. Die Eigenschaften der Folien unterschieden sich im weiten Spektrum der untersuchten Gasphasen nicht von denen der Pellet-Proben. Pro Material wurden mit zwei Proben unterschiedlicher Dimension zumindest in den drei folgenden Gasphasen temperaturabhängige Meßreihen durchgeführt:

- ◆ O_2 (›trockener Sauerstoff‹)
- ◆ 2.3 kPa H_2O in Argon (›Wasserdampf‹)
- ◆ 5 kPa H_2 , 2.3 kPa H_2O in Argon (›feuchter Wasserstoff‹).

Messungen in trockenem Wasserstoff waren nur unterhalb 800°C möglich, da höhere Temperaturen, wie die Konzentrationszellenversuche gezeigt hatten, zur reduktiven Zersetzung führen. Mit den drei Meßreihen wurde ein weiter Bereich der Sauerstoff-Partialdruck-Skala überspannt. Einerseits geschah dies zum Test der Keramiken im Hinblick auf ihren möglichen Einsatz als Festelektrolyten in SOFCs, bei denen sie gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff ausgesetzt sind, andererseits zur Separierung der einzelnen Leitfähigkeitsbeiträge. Die protonenfreie erste Meßreihe diente zur Untersuchung der elektronischen p-Leitung, während die Messungen in Wasserdampf bei einem $p(O_2)$ mit vorwiegend ionischer Leitfähigkeit erfolgten. Die Messungen in feuchtem Wasserstoff, also bei extrem niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, hatten die Untersuchung einer zusätzlichen elektronischen n-Leitung zum Zweck.

Weitere Gasphasenvariationen wurden beim $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ untersucht:

- ♦ Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit, 2 kPa O_2 in Argon - 100 kPa O_2
- ♦ Wasserstoffpartialdruckabhängigkeit, 5 kPa H_2 in Argon, 20 kPa H_2 in Argon
- ♦ Wasserdampfpartialdruckabhängigkeiten, 0.7 kPa H_2O - 20 kPa H_2O in Argon, in 2 kPa O_2 /Argon, in O_2 und in 5 kPa H_2 /Argon.

Für die dielektrische Relaxation wurden mit 5% Yttrium dotierte Strontiumceratproben verwendet, die dem gleichen Sprühtrocknungsansatz entstammen wie die von *Zimmermann* [120] verwendeten Folien.

7.6.2 Cerate

Der Einfluß der Temperatur auf die Impedanz eines keramischen Oxids, das mit der umgebenden Gasphase im Gleichgewicht steht, kann selbstverständlich nicht abstrahiert von dieser Gasphase betrachtet werden. Insofern bilden die nächsten beiden Abschnitte eine Einheit. Zunächst steht das Temperaturverhalten im Vordergrund, anschließend wird die Atmosphärenabhängigkeit beschrieben.

7.6.2.1 Einfluß der Temperatur

Impedanzspektren von 5%Yb:SrCeO₃ bei verschiedenen Temperaturen zeigen die Abbildungen 7-3 bis 7-5. Die *Nyquist*-Diagramme bestehen im niederen Temperaturbereich ($T < 350^\circ\text{C}$) aus drei aufeinanderfolgenden Halbkreisbögen (Abb. 7-3). Von hohen zu niedrigen Frequenzen werden sie dem *Bulk*, den Korngrenzen und den Prozessen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zugeordnet. Der *Bulk*-Halbkreis nähert sich bei Frequenzen im MHz-Bereich dem Ursprung, er ist durch ein *RC*-Glied anzupassen. Gestützt wird die Zuordnung der drei Bögen durch die Größe und Temperaturabhängigkeit der Impedanzelemente. Im zugehörigen *Bode*-Diagramm erkennt man die drei Phänomene an den Stufen des Frequenzverlaufs der Impedanz und den Maxima der Phasenverschiebung. Bei Erhöhung der Temperatur verschieben sich die Spektren zu höheren Frequenzen und niedrigeren Impedanzwerten, wie Abbildung 7-4 erkennen läßt. Alle Halbkreise werden kleiner und flachen ab, oberhalb von 500°C verschwinden die beiden linken Halbkreise. Dann wird der Korngrenzenwiderstand im Vergleich zum Widerstand R_E so klein, daß er nicht mehr aufgelöst wird. In der zugehörigen *Bode*-Auftragung verschmelzen die beiden hochfrequenten Dispersionen zu einem Plateau. Die Impedanz der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt nimmt mit weiter ansteigender Temperatur stark ab, bei 1000°C ist sie kaum noch frequenzabhängig (Abb. 7-5).

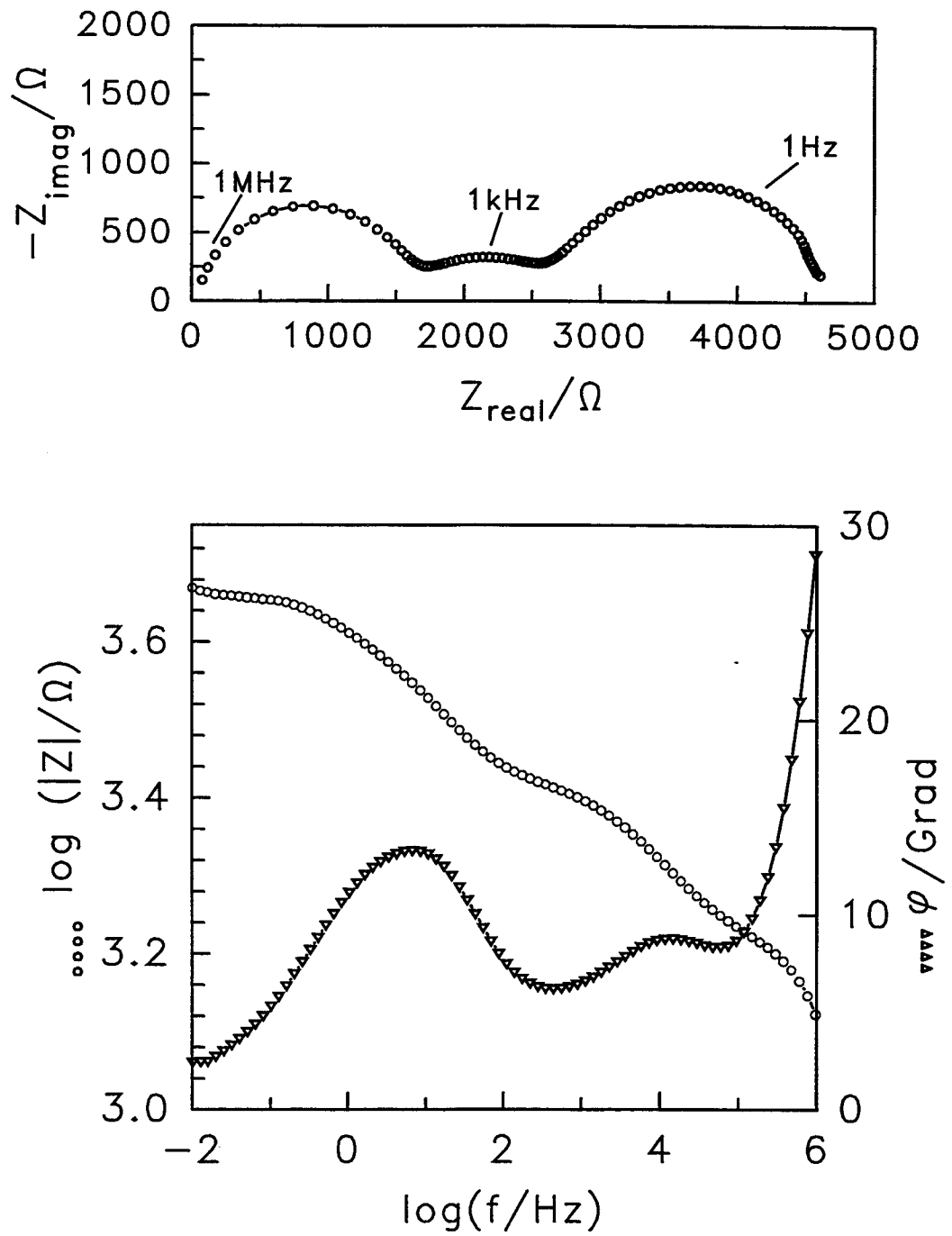


Abbildung 7-3. Nyquist- und Bode-Diagramm von 5%Yb:SrCeO₃ in feuchter Luft bei $T=300^\circ\text{C}$.

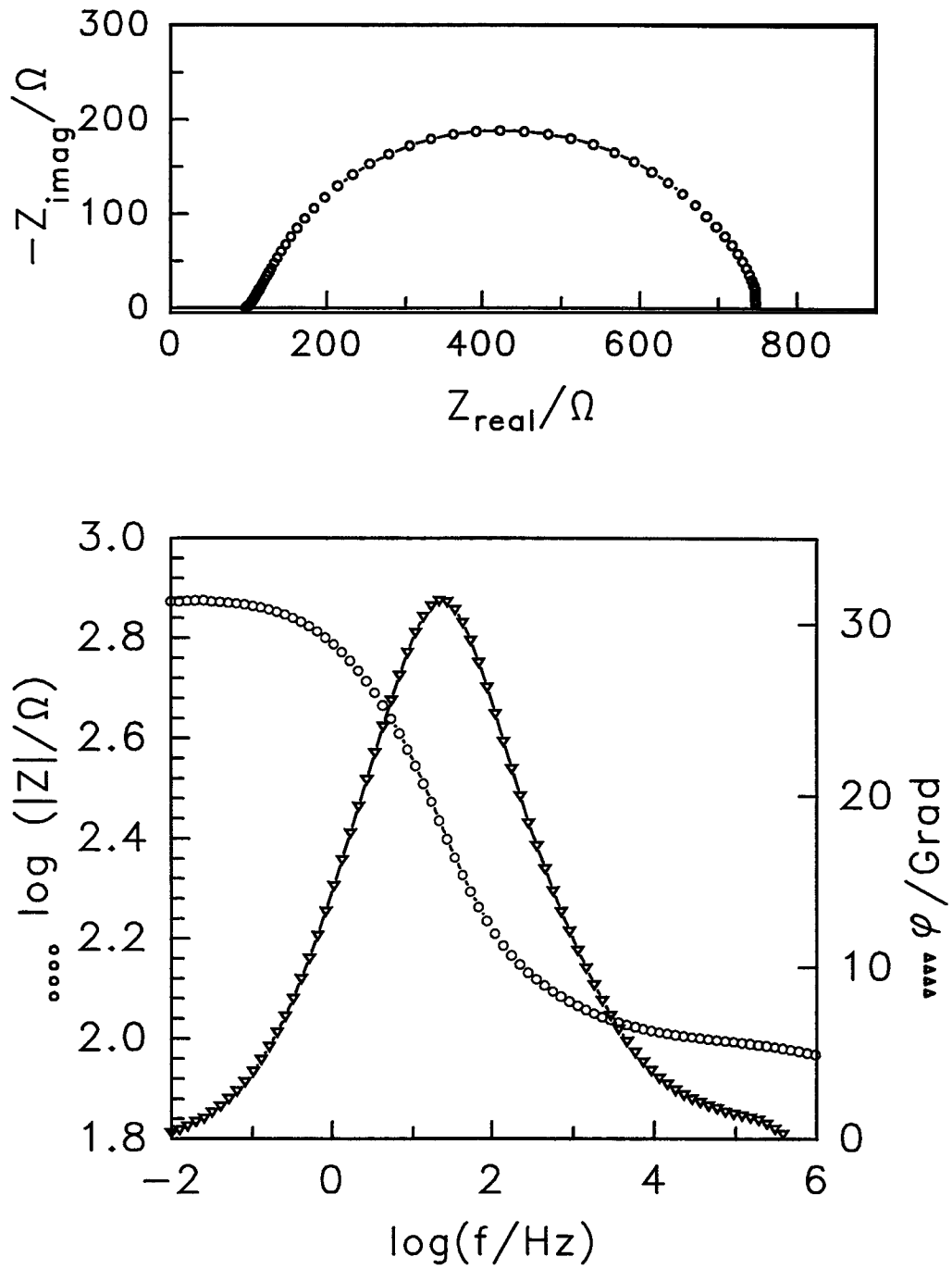


Abbildung 7-4. Nyquist- und Bode-Diagramm von 5%Yb:SrCeO₃ in feuchter Luft bei $T=500^\circ\text{C}$.

Die »wahre« *Bulk*-Leitfähigkeit ist also bei höheren, für Anwendungsaspekte wichtigen Temperaturen nicht impedanzspektroskopisch meßbar, weil die Dispersion außerhalb des zugänglichen Frequenzbereichs liegt. Strenggenommen wird dann eine kombinierte Korn/Korngrenzen-Leitfähigkeit gemessen, aus der die Kornleitfähigkeit nur durch einen Fit des Ersatzschaltbildes oder bei Vernachlässigung der Korngrenzenwiderstände näherungsweise zu erhalten ist. Die Aussagekraft der Ergebnisse wird hierdurch herabgesetzt.

Es ist offensichtlich, daß die Identifikation der aus temperaturabhängigen Messungen erhaltenen Aktivierungsenergien mit der Aktivierungsenergie für die Protonendiffusion auf atomarer Ebene, d.h. der Migrationsenergie als Energiedifferenz zwischen dem regulärem Platz und dem Sattelpunkt des Sprungprozesses, nur in einem engen Temperaturbereich möglich ist, da die Defekt- und Ladungsträgerkonzentrationen signifikant von der Temperatur abhängen. Dabei ist auch zu beachten, daß die spezifische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen starke elektronische Anteile enthält. Diese Erschwerung bei der Interpretation von Impedanzmessungen ist auch ein Grund für in der Literatur zu findende kontroverse Resultate.

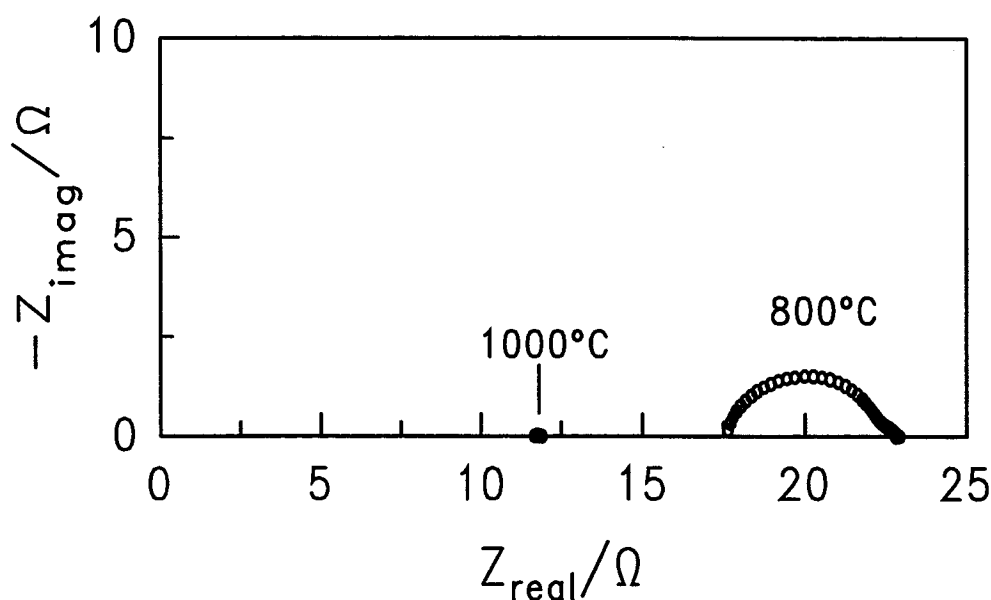


Abbildung 7-5. Nyquist-Diagramme von 5%Yb:SrCeO₃ in feuchter Luft bei 800 und 1000°C.

Im Bereich zwischen 200 und 1000 °C läßt sich die Gesamtleitfähigkeit in Sauerstoff in drei Bereiche unterschiedlicher Kurvensteigung unterteilen. Wie es in Abbildung 7-6 für 5%Yb:SrCeO₃ gezeigt wird, liegen die Leitfähigkeiten oberhalb von 600 °C sehr gut auf einer Geraden. Gleiches gilt für die Werte bei niedriger Temperatur ($T < 400$ °C), wobei die Kurve etwas steiler verläuft. Im mittleren Temperaturbereich steigt die Gesamtleitfähigkeit besonders stark an. Dort verschwindet die sehr hohe serielle Korngrenzenleitfähigkeit und die Korn-Leitfähigkeit geht in die Gesamtleitfähigkeit über. Die scheinbare Aktivierungsenergie ist bei niedrigen Temperaturen größer als bei hohen Temperaturen. Zur Erklärung sei daran erinnert, daß bei niedriger Temperatur Defektassoziate entstehen. Damit assoziierte Defekte, deren Ladungsträger sich quasi in einem eingefrorenen Zustand befinden, zur Leitfähigkeit beitragen können, ist zusätzlich die Assoziat-Bindungsenergie aufzuwenden.

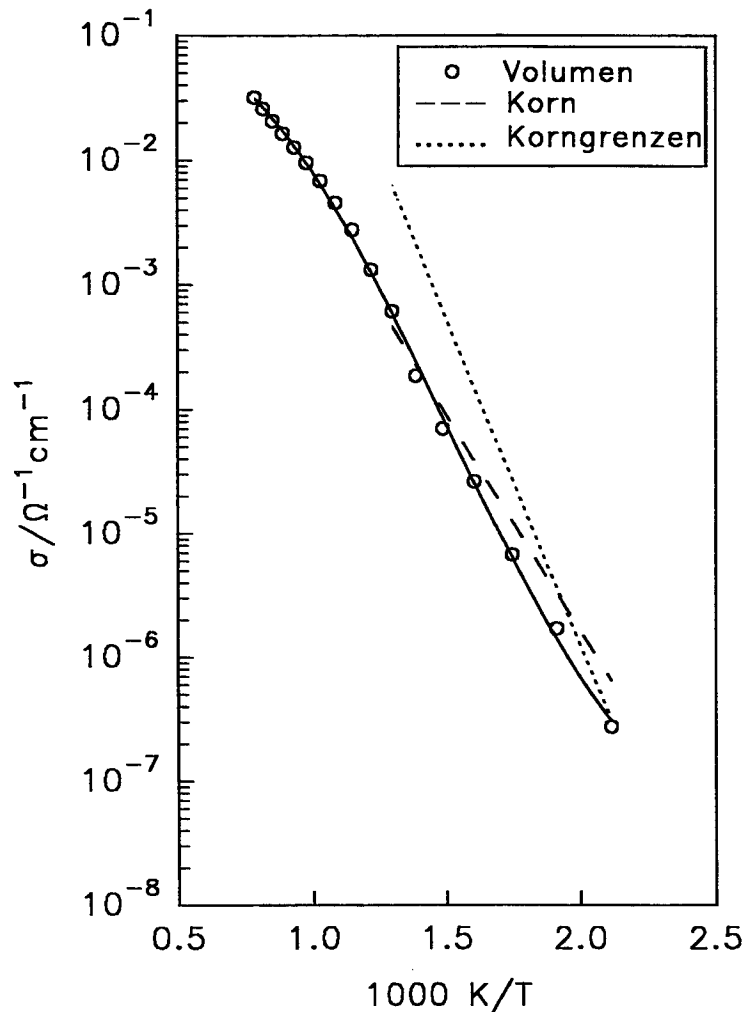


Abbildung 7-6. Korn-, Korngrenzen- und Volumenleitfähigkeit von 5%Yb:SrCeO₃ in Sauerstoff.

In Tabelle 7-1 sind die - für die Temperaturabhängigkeit aller untersuchten Materialien typischen - Werte dieser Messung angegeben. Die CP-Elemente der Elektrolytimpedanz werden als Pseudokapazitäten angegeben, da ihre Exponenten $n > 0.8$ sind. Die Pseudokapazitäten liegen in der erwarteten Größenordnung.

Tabelle 7-1. Typische Werte für die Temperaturabhängigkeit der Impedanzelemente des Systems $\text{Ln}:\text{SrCeO}_3/\text{Pt}$ am Beispiel von $5\%\text{Yb}:\text{SrCeO}_3/\text{Pt}$ in O_2 , ($d/A = 0.078\text{ cm}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	R_B/Ω	C_B/F	R_{GB}/Ω	C_{GB}/F	R_E	Q_E
200	101000	$1.35 \cdot 10^{-10}$	186000	$1.85 \cdot 10^{-7}$	560000	$1.56 \cdot 10^{-5}$
300	7200	$3.08 \cdot 10^{-10}$	4350	$3.95 \cdot 10^{-7}$	41000	$2.05 \cdot 10^{-5}$
400	1050	$5.18 \cdot 10^{-10}$	110	$8.47 \cdot 10^{-7}$	4800	$6.33 \cdot 10^{-5}$
500	110	$5.63 \cdot 10^{-10}$	15	$2.43 \cdot 10^{-6}$	1200	$1.61 \cdot 10^{-4}$
600	28	$5.74 \cdot 10^{-10}$	*	*	200	$4.83 \cdot 10^{-4}$
700	11.4	*	*	*	20	$7.86 \cdot 10^{-4}$
800	6.2	*	*	*	3	$1.14 \cdot 10^{-3}$
900	3.8	*	*	*	0.5	$2.14 \cdot 10^{-3}$
1000	2.5	*	*	*	0.1	$5.04 \cdot 10^{-3}$

* Werte können nicht aus dem experimentellen Impedanzspektrum evaluiert werden, da das Impedanzelement von den übrigen überdeckt wird.

Eine Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von gleicher Art wird auch bei den protonenhaltigen Proben angetroffen. Abbildung 7-7 auf der folgenden Seite zeigt Ergebnisse der Messungen in Wasserstoff (oberes Diagramm) und in Wasserdampf (unteres Diagramm). Auch hier fällt die scheinbare Aktivierungsenergie der Gesamtleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ab. Allerdings tritt hier nur eine Zweiteilung zutage, d.h. bei mittleren Temperaturen wird kein steiler Kurvenabschnitt beobachtet.

Werden die scheinbaren Aktivierungsenergien der Volumenleitfähigkeit des Hochtemperaturbereichs ($T \geq 550^\circ\text{C}$) und des Niedertemperaturbereichs ($T \leq 500^\circ\text{C}$) für die drei Gasphaseneinflüsse, die in den Abbildungen 7-6 und 7-7 gezeigt werden, separat mittels einer Auftragung von $\ln(\sigma T)$ versus $1/T$ analysiert, so ergeben sich die Werte der Tabelle 7-2.

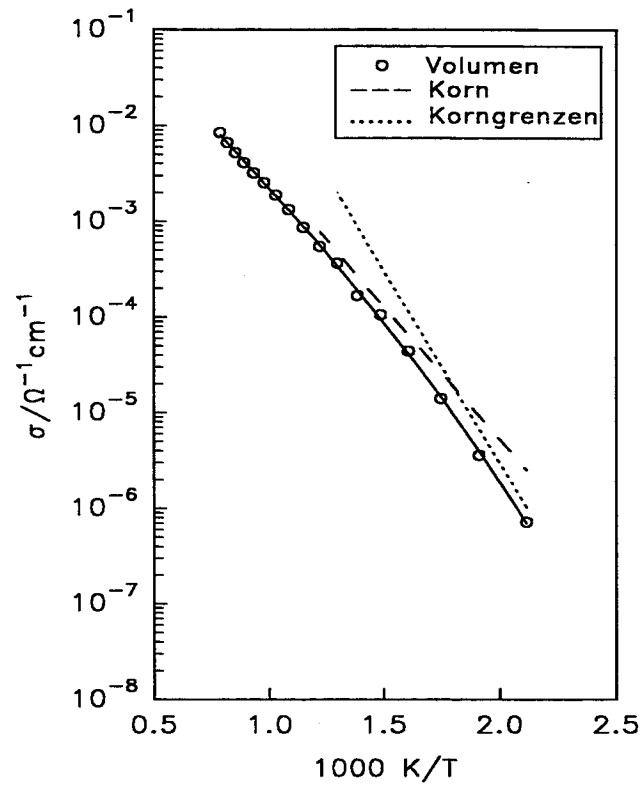
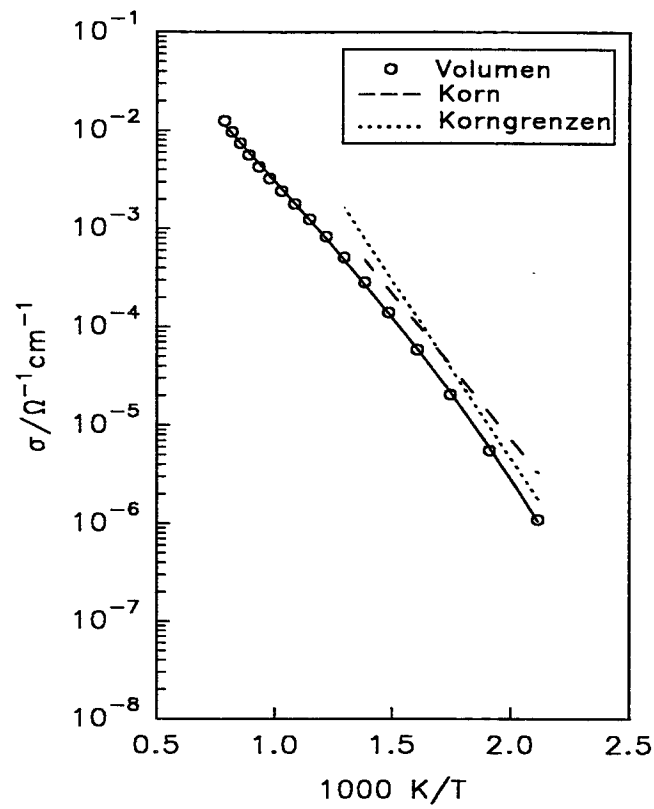


Abbildung 7-7. Korn-, Korngrenzen- und Volumenleitfähigkeit von 5%Yb:SrCeO₃ in Wasserstoff (oben) und Wasserdampf (unten).

Tabelle 7-2. Scheinbare Aktivierungsenergien der Hochtemperatur-Volumenleitfähigkeit und der Niedertemperatur-Volumenleitfähigkeit von 5%Yb:SrCeO₃.

Gasphase	Niedertemperatur	Hochtemperatur
	E_a/eV	E_a/eV
O ₂	0.81	0.65
H ₂ O/Ar	0.74	0.61
H ₂ /H ₂ O/Ar	0.71	0.61

Korn- und Korngrenzenleitfähigkeit lassen sich gut durch Regressionsgeraden anpassen. Das Verhältnis dieser beiden Leitfähigkeitsbeiträge, welches weitgehend unabhängig ist von der Gasphase und der Dotierung, ist in Abbildung 7-8 als Funktion der Temperatur eingetragen. Es handelt sich dabei um Mittelwerte verschiedener Proben. Für nach dem Nitratverfahren präparierte Proben ergeben sich etwa die gleichen Quotienten wie für Proben, die nach dem Karbonat/Oxid-Verfahren hergestellt wurden. Bei niedrigen Temperaturen ist die Leitfähigkeit der Korngrenzen geringer als die des Korninneren, bei höheren Temperaturen ist sie kleiner. Im Bereich von $300 \pm 30^\circ\text{C}$ sind beide Leitfähigkeitsbeiträge gleich groß. Dort schneiden sich die Regressionsgeraden in den Abbildungen 7-6 und 7-7. Da die Schichtdicke der Korngrenzen im Vergleich zum mittleren Korndurchmesser sehr klein ist, kann gefolgert werden, daß die »mikroskopische« serielle Korngrenzenleitung bei niedrigen Temperaturen bedeutend geringer ist als die aus den Probendimensionen erhaltenen makroskopischen Werte. Zur Abschätzung der Größenordnung kann die Mikrostruktur der Keramik mit einem *brick layer*-Modell beschrieben werden, das auf *van Dijk* und *Burggraaf* [142] zurückgeht. Für die Körner wird eine kubische Form mit der Kantenlänge l angenommen. Benachbarte Körner sind durch Korngrenzen getrennt, die eine durchschnittliche Schichtdicke d aufweisen. Mit $l=5\text{ }\mu\text{m}$ und $d=5\text{ nm}$ (vgl. Abb. 2-6) ergibt sich für die mikroskopische Korngrenzenleitfähigkeit:

$$\sigma_{GB,mic} = \sigma_{GB,mac} \frac{d}{l} = \sigma_{GB,mac} \cdot 10^{-3} . \quad (7.19)$$

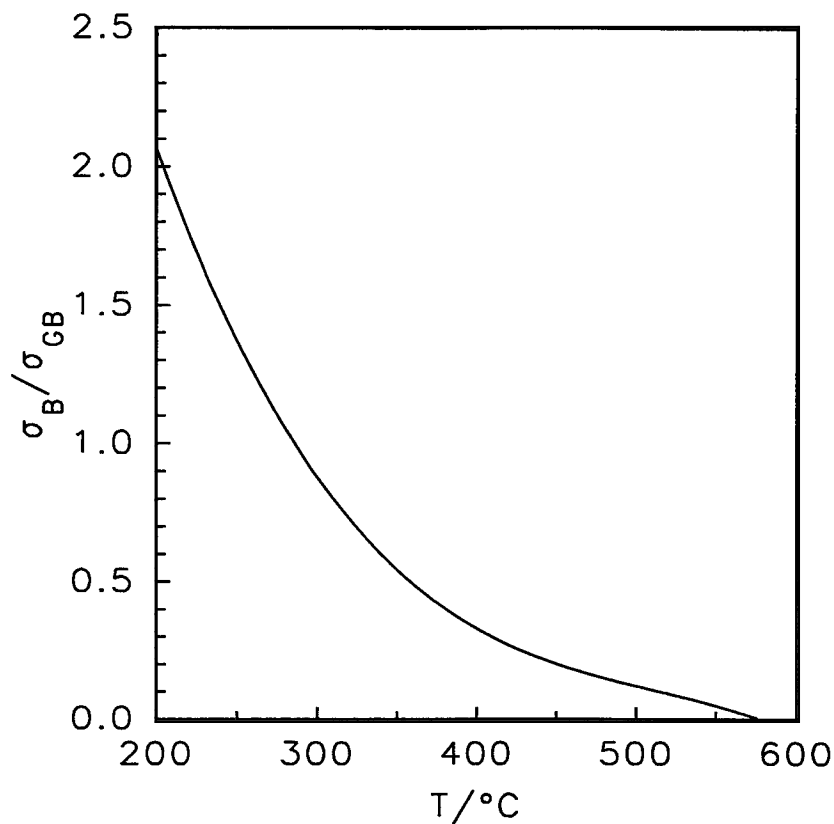


Abbildung 7-8. *Verhältnis von Korn- und Korngrenzen-Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.*

Die Aktivierungsenergie der Korngrenzenleitung ist im gesamten Meßbereich erheblich größer als die Aktivierungsenergie der *Bulk*-Leitfähigkeit. Die *Arrhenius*-Parameter sind in Tabelle 7-3 aufgelistet. In protonenfreier Atmosphäre, d.h. für die Sauerstoffionenleitung und Defektelektronenleitung, ist die Aktivierungsenergie der Korngrenzenleitung 0.35 eV größer, in protonenhaltiger Atmosphäre beträgt die Differenz 0.15-0.23 eV.

Tabelle 7-3. *Aktivierungsenergien und prä-exponentielle Faktoren der Bulk-Leitfähigkeit und der Korngrenzenleitfähigkeit von 5%Yb:SrCeO₃.*

Gasphase	Bulk		Korngrenzen	
	E_a/eV	$\log A$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}$)	E_a/eV	$\log A$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}$)
O ₂	0.74	4.4	1.09	7.8
H ₂ O/Ar	0.61	3.8	0.85	5.7
H ₂ /H ₂ O/Ar	0.61	4.0	0.77	5.1

7.6.2.2 Einfluß der Gasphase

Die Impedanzspektren gleicher Proben, die in verschiedenen Gasumgebungen gemessen werden, geben im *Nyquist*-Diagramm für Korn- und Korngrenzeneffekte qualitativ das gleiche Erscheinungsbild. Unterschiede treten bei niedrigen Frequenzen, also im Bereich elektrochemischer Prozesse an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt auf. Abbildung 7-9 verdeutlicht die Differenzen in Argon, Sauerstoff und Wasserstoff. Eine eingehende Betrachtung der Elektrodenkinetik erfolgt im nächsten Kapitel. In Argon ist das Impedanzverhalten der Grenzfläche durch ein *Warburg*-Diffusionselement (CPE mit $n=0.5$) zu beschreiben. In Wasserstoff ist der Durchtritts-Widerstand vergleichsweise klein und in Sauerstoff geben sich zwei Elektrodenprozesse zu erkennen, von denen der niederfrequente durch ein Diffusionselement zu simulieren ist.

Bei Temperaturen oberhalb von 700 °C unterscheiden sich die Gesamtleitfähigkeiten in verschiedenen Atmosphären nur wenig, da nur eine niedrige Protonenkonzentration vorliegt und der elektronische Leitfähigkeitsbeitrag überwiegt. Im Bereich niedriger Temperaturen werden in H-haltigen Atmosphären höhere Leitfähigkeiten gemessen als in trockenen Atmosphären. Der Anstieg wird auf die Protonenleitung zurückgeführt.

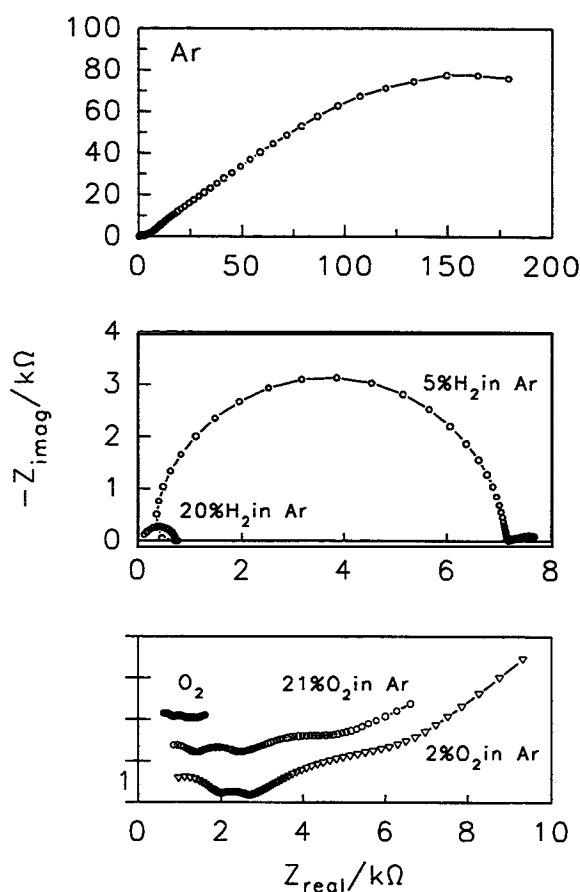


Abbildung 7-9. Impedanzspektren von 5%Yb: SrCeO₃ in Argon, Wasserstoff/Argon und Sauerstoff/Argon. - Die Spektren in 21%O₂ und O₂ sind um 1 bzw. 2 Einheiten auf der Imaginärachse verschoben.

Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit

Ionische und elektronische Teilleitfähigkeiten können aus den vorgestellten Meßergebnissen auf zweierlei Weise erhalten werden. Eine Methode, die bereits beim Vergleich von Neutronenstreu- und Leitfähigkeitsdaten benutzt wurde, ist die Kombination von Impedanzspektroskopie und Konzentrationszellenmessungen. Die zweite Methode besteht darin, Impedanzmessungen in einem weiten Sauerstoff-Partialdruckbereich durchzuführen und die Gesamtleitfähigkeit mit folgender Gleichung zu analysieren, wobei σ_i , σ_p und σ_n für die ionische, p-Typ und n-Typ elektronische Leitfähigkeit stehen [143]:

$$\sigma_{tot} = \sigma_i + \sigma_p^0 p(O_2)^{\frac{1}{4}} + \sigma_n^0 p(O_2)^{-\frac{1}{4}}. \quad (7.20)$$

Die Beziehung folgt unmittelbar aus den Defektbilanzen für kleine Wasserdampfpartialdrücke, da in diesem Fall die Sauerstoffleerstellenkonzentration durch den Dotiergehalt festgelegt ist. Die ionische Domäne ist der $p(O_2)$ -Bereich, in dem die Gesamtleitfähigkeit sich bei einer Variation des O_2 -Partialdrucks nicht ändert. Bei höheren und niedrigeren Drücken steigt die Gesamtleitfähigkeit durch die zusätzliche elektronische Leitung an. Im Unterschied zur ersten Methode können allerdings nur ionische und elektronische Leitfähigkeitsbeiträge getrennt werden. Die weitere Unterscheidung von Protonen- oder Sauerstoffionen-Transport ist nicht möglich.

Eine Auftragung der Gesamtleitfähigkeits-Isothermen gegen den Logarithmus des O_2 -Partialdrucks für 5% Yb: SrCeO₃ wird in Abbildung 7-10 gezeigt. Die Meßwerte für die hohen Sauerstoffpartialdrücke entstammen aus den Meßreihen mit trockenen Argon/Sauerstoffmischungen, während die Werte für niedrige Partialdrücke aus den Meßreihen mit feuchtem Wasserstoff entnommen sind. Es handelt sich also um indirekte Sauerstoff-Partialdrücke, die aus den Wassergleichgewichtskonstanten berechnet wurden. Da die Keramik in trockenem Wasserstoff innerhalb kurzer Zeit durch Reduktion zerstört wird, ist das Diagramm eine Gegenüberstellung von protonenfreien und protonenhaltigen Proben. Die ionische Domäne ist bei niedrigen Temperaturen am ausgedehntesten. Im oberen Partialdruckbereich wird sie von p_p begrenzt, dem $p(O_2)$, bei dem zwischen Ionenleitung und p-Typ elektronischer Leitung Gleichheit besteht ($t_i=0.5$). Die Untergrenze befindet sich bei p_n , hier stimmen ionische und n-Typ elektronische Leitfähigkeit überein. p_p befindet sich weitgehend unabhängig von der Temperatur oberhalb von $p(O_2)=1$ Pa, aber p_n ist stark temperaturabhängig. Bei 1000 °C dominiert die n-Leitung bereits bei $p(O_2) \approx 10^{-15}$ bar, bei 500 °C erst beim extrem niedrigen O_2 -Partialdruck von etwa 10^{-30} bar (1 bar = 10^5 Pa). Messungen zwischen 10^{-5} und 10^{-12} bar waren technisch nicht realisierbar, entsprechend unscharf ist die Interpolation der Gesamtleitfähigkeit in diesem Partialdruckabschnitt. Deshalb kann die Datenzusammenstellung

nicht zur genauen Bestimmung der Transportzahlen dienen. Lediglich eine Abschätzung ist für die Aktivierungsenergie der n-Typ elektronischen Leitung $E_{a,n}$ möglich, da für einen zuverlässigen Fit eines *Arrhenius*-Ansatzes für die Teilleitfähigkeiten unter Benutzung von Gleichung (7.20) Messungen bei Temperaturen oberhalb von 1000°C und unterhalb von $p(\text{O}_2)=10^{-20}$ bar notwendig sind. Abgeschätzt ergibt sich für $E_{a,n}$ ein Wert von 2.5 eV. Um bei hohen Temperaturen, bei denen die Elektrolytwiderstände klein sind, die zusätzlichen elektronischen Komponenten präziser messen zu können, schlägt Bonanos [144] die *van der Pauw*-Meßtechnik vor [145].

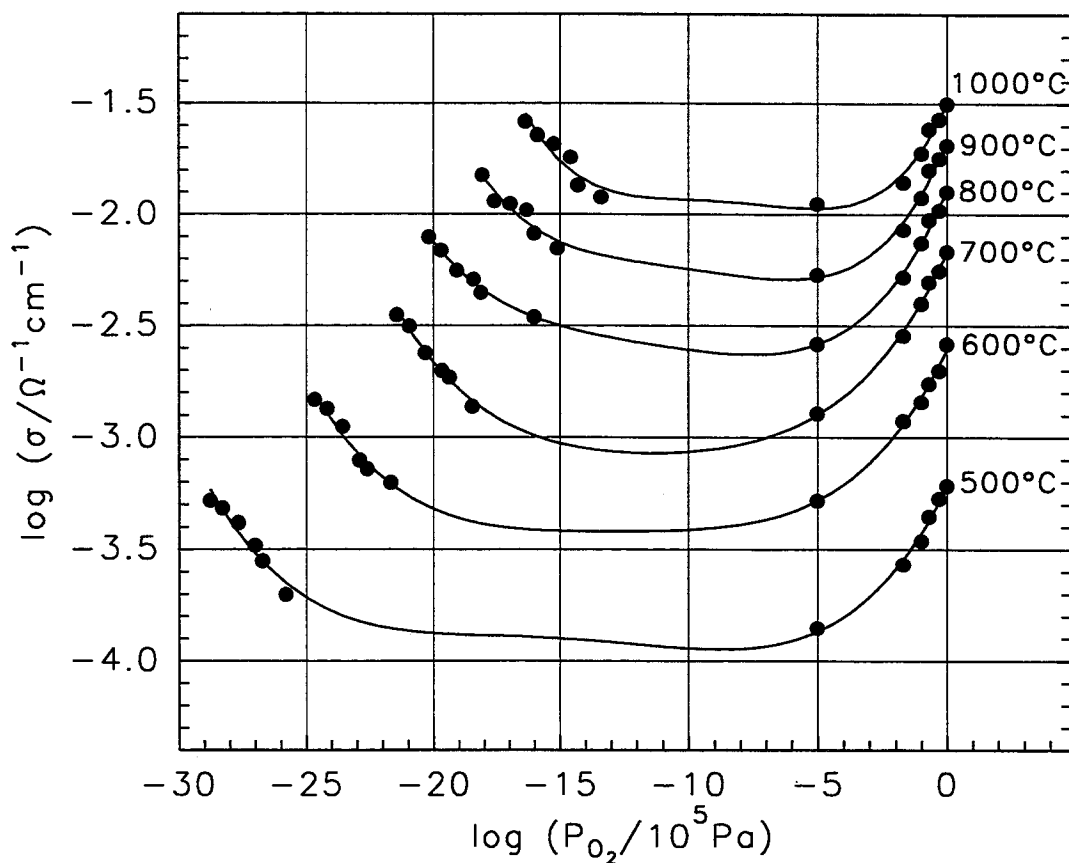
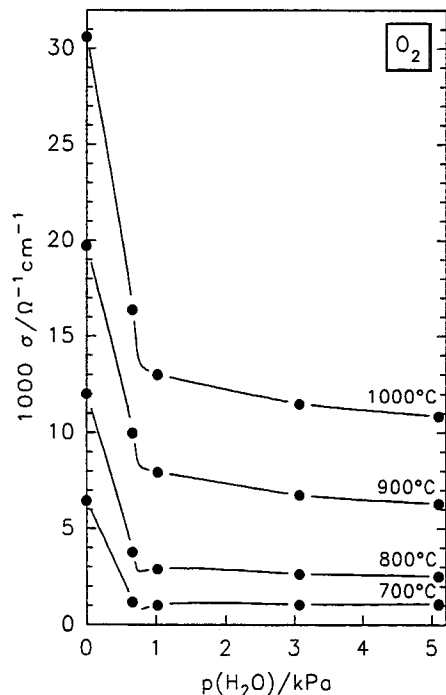


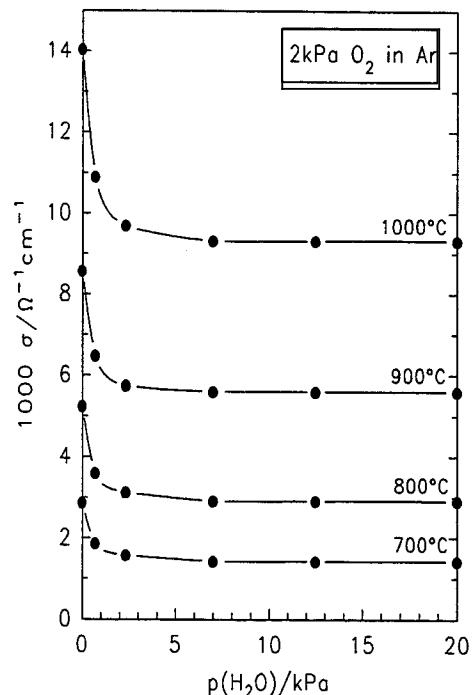
Abbildung 7-10. Isothermen der Gesamtleitfähigkeit von 5%Yb:SrCeO₃ als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks.

Wasserdampf-Partialdruckabhängigkeit

Abbildung 7-11 gibt den Verlauf der Gesamtleitfähigkeit von 5%Yb:SrCeO₃ in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck in Sauerstoff (a) und in 2% Sauerstoff/Argon (b) wieder. Beide Diagramme dokumentieren das Zusammenspiel von Lochleitung und Protonenleitung (vgl. Abb. 1-4). Aus (a) ist zu entnehmen, daß die Leitfähigkeit beim Übergang von trockener zu feuchter Atmosphäre abfällt und bereits bei $p(\text{H}_2\text{O})=3\text{ kPa}$ den Sättigungswert erreicht. Auch bei sehr hohen Wasserdampfpartialdrücken wird keine weitere Leitfähigkeitsänderung beobachtet, wie (b) zu entnehmen ist.



(a)



(b)

Abbildung 7-11. Gesamtleitfähigkeit von 5%Yb:SrCeO₃ in Abhängigkeit vom Wasserdampf-Partialdruck in Sauerstoff (a) und Ar/2 kPa O₂ (b).

Wird die H₂O-Partialdruckabhängigkeit in einer sauerstoffarmen Gasphase untersucht, in der Lochleitung - wie Abbildung 7-10 verdeutlicht - unbedeutend ist, so resultiert aus der Beladung mit Protonen eine Zunahme der Gesamtleitfähigkeit. Die Ergebnisse sind in logarithmierter Form für einen weiten Temperaturbereich in Abbildung 7-12 eingetragen.

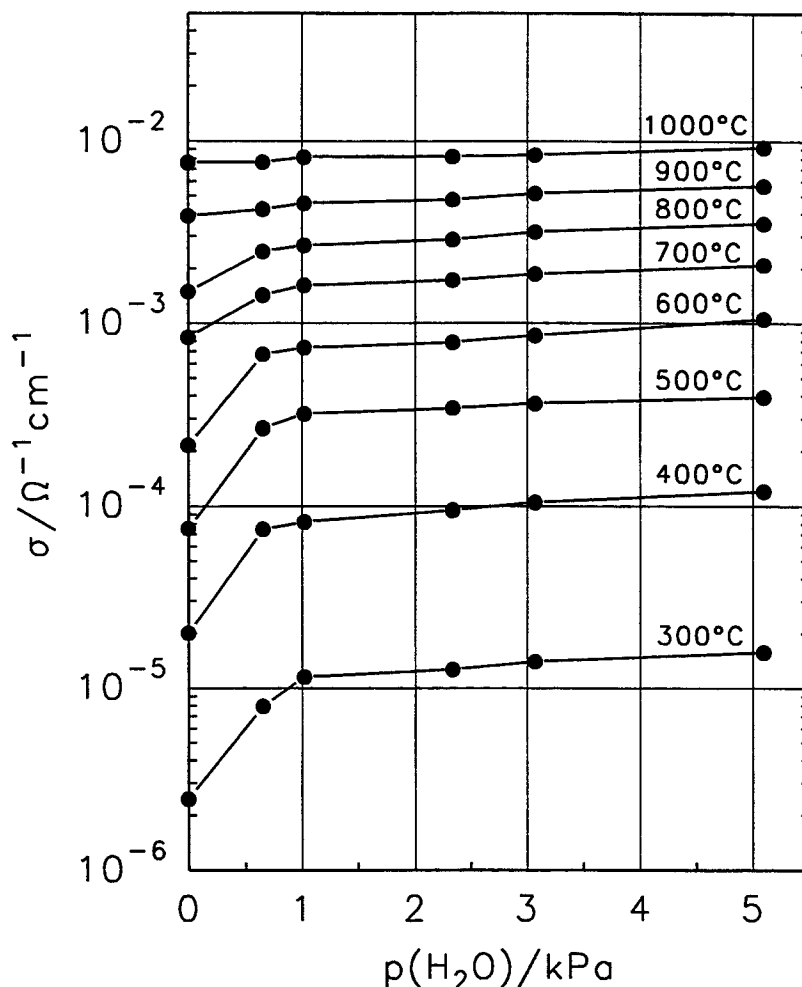


Abbildung 7-12. Gesamtleitfähigkeit von 5%Yb:SrCeO₃ in Abhängigkeit vom Wasserdampf-Partialdruck in Argon.

Bei kleinen Wasserdampfpartialdrücken stellen die Protonen in der Keramik Minoritätsdefekte dar. Unter Zugrundelegung von Gleichung (1.14) ist zu erwarten, daß ihre Löslichkeit einem Sievertsschen Gesetz folgt [146]. Die Konzentration an Protonen wäre demnach proportional zur Wurzel des Wasserdampfpartialdrucks. Die theoretische, maximale Sättigungskonzentration wird erreicht, wenn die Protonenkonzentration in der Keramik der Dotierkonzentration von 5% entspricht. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1-5.a schematisiert dargestellt. Da die Proben in feuchter, sauerstoffreicher Gasphase bereits bei einem Wasserdampfpartialdruck von 3 kPa mit Protonen gesättigt sind (Abb. 7-11), ist der Gültigkeitsbereich des Gesetzes auf kleine Partialdrücke beschränkt, die im Bereich der natürlichen Luftfeuchtigkeitswerte liegen.

7.6.2.3 Einfluß des Dotierions

Zur Untersuchung des Einflusses der Dotierionen Yttrium, Europium, Gadolinium und Ytterbium auf die *Bulk*-Leitfähigkeit, also im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 500 °C, wurden Proben mit einer Dotierkonzentration von 5% in Sauerstoff und feuchtem Wasserstoff gemessen. Die Unterschiede zwischen den Materialien sind gering, wie in Abbildung 7-13 gezeigt wird. In feuchtem Wasserstoff werden für alle Materialien höhere Werte gemessen als in Sauerstoff. In Sauerstoff stimmen die *Bulk*-Leitfähigkeiten aller Proben überein, in Wasserstoff ergibt die Ytterbiumdotierung nur bei niedrigen Temperaturen eine ungefähr doppelt so hohe Leitfähigkeit wie die übrigen Dotierungen, die sich ihrerseits im Rahmen des Meßfehlers nicht unterscheiden. Ihre *Bulk*-Leitfähigkeit weist in feuchtem Wasserstoff eine - gegenüber dem Yb-Material geringfügig erhöhte - Aktivierungsenergie von 0.65 eV auf. Dies Verhalten führt bereits bei 450 °C zu vergleichbaren Leitfähigkeiten aller Materialien. Die Gesamtleitfähigkeit zeigt ebenfalls keine signifikante Abhängigkeit von der Ionenart.

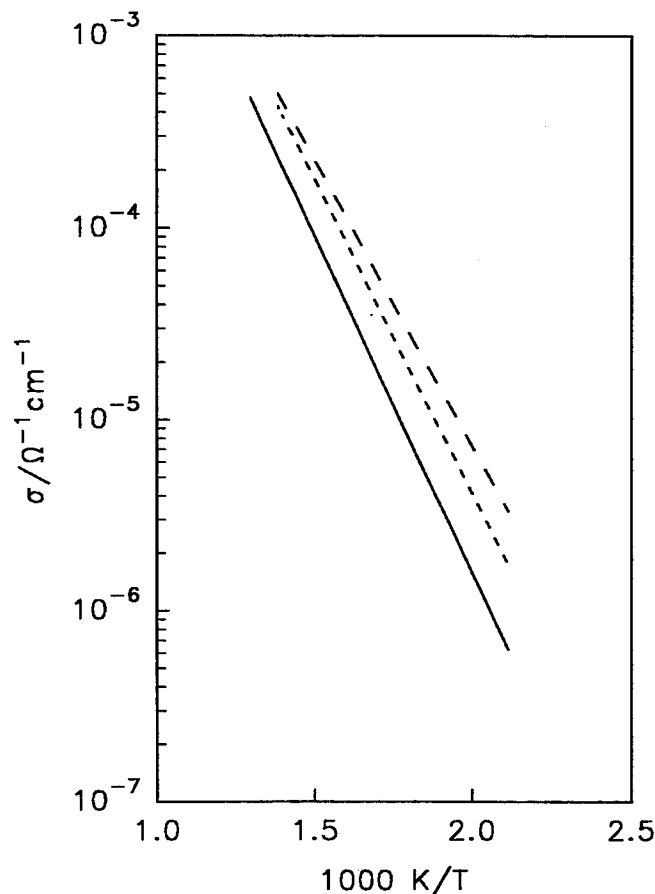


Abbildung 7-13. Bulk-Leitfähigkeiten von Strontiumceraten, dotiert mit 5% niedervalenter Ionen (Y, Eu, Gd, Yb) in Sauerstoff (durchgezogene Linie: alle) und in feuchtem Wasserstoff (lang gestrichelt: Yb, kurz gestrichelt: Y, Eu, Gd).

Es wurde bereits gezeigt, daß die Dotierionen dreiwertig vorliegen und Ce^{4+} substituieren. Unterschiedliche Ionenarten gleicher Ladung bewirken gleichartige Punktdefekte auf dem Sauerstoffgitter, wie es Abbildung 1-5.c veranschaulicht. Die Proben weisen deshalb in Sauerstoff identische Leitfähigkeiten auf. Die beobachtete Differenz in protonenhaltiger Umgebung ist wahrscheinlich auf einen Größeneffekt zurückzuführen. Nach *Shannon* [64] sind Cer- und Yb-Ionen bei sechsfacher Koordination größengleich (87 pm). Die anderen Substituenten sind etwas größer (Y: 90 pm, Gd: 94 pm, Eu: 95 pm), passen dadurch nicht so perfekt und verursachen geringfügige Kristallgitterverzerrungen, die den Ladungstranport behindern können. Die quasielastischen Neutronenstreueresultate im fünften Kapitel haben gezeigt, daß die Dotierionen als Haftstellen für Protonen diffusionshemmend wirken. Unter diesem Blickwinkel ist Yb von den untersuchten Ionen die schlechteste Haftstelle, also zur Erzielung einer möglichst hohen protonischen Leitfähigkeit am besten geeignet. Deutlich niedrigere Leitfähigkeiten sind zu erwarten, wenn viel kleinere oder viel größere Substituenten untersucht werden, wie beispielsweise die Ionen Ga^{3+} (62 pm) oder Pr^{3+} (99 pm).

7.6.2.4 Einfluß der Dotierkonzentration

Während die Art des Dotierions für größenkompatible Ionen keinen entscheidenden Einfluß auf die Höhe der Leitfähigkeit hat, sollte die Dotierkonzentration infolge ihrer Beeinflussung der Ladungsträgerkonzentration durch die Steuerung der Sauerstoff-Fehlstellenkonzentration und der Möglichkeit zur Protonenbeladung sich erheblich auf die Leitfähigkeit auswirken. Die mit 0-20% Yb dotierten Cerate zeigen in Wasserdampf, d.h. unter Bedingungen mit vorwiegend protonischer Leitfähigkeit, im gesamten Temperaturbereich ein Leitfähigkeitsmaximum bei einer Yb-Konzentration von 5%. In Abbildung 7-14 sieht man die isotherme Änderung der Gesamtleitfähigkeit mit der Dotierung. Bis zu einer Konzentration von 5% führt die Dotierung zu einem rapiden Anstieg der Leitfähigkeit und bei höheren Konzentrationen zu einem gemächlichen Abfall. Aus den diffraktometrischen Phasenuntersuchungen ist bekannt, daß die Materialien etwa bei 15% Ytterbiumionen mehrphasig werden und es zur Ausscheidung von Yb_2O_3 kommt. Offensichtlich bringt der geringe Fremdphasenanteil keinen blockierenden Effekt mit sich, denn die Leitfähigkeit nimmt zwischen 10 und 20% Yb in guter Näherung linear ab.

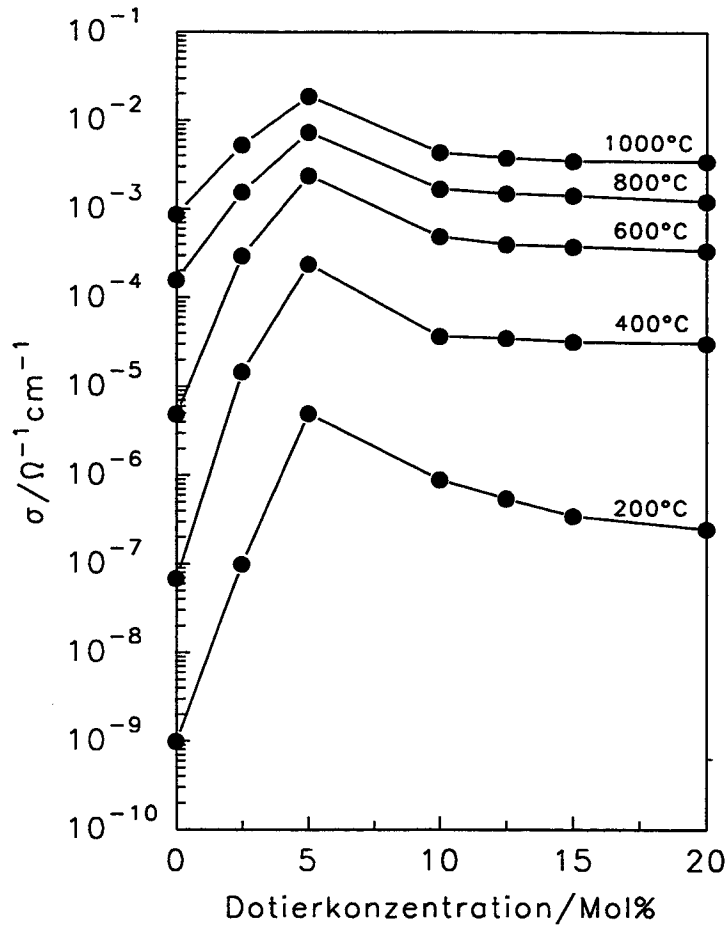


Abbildung 7-14. Isothermen der Volumenleitfähigkeit von SrCeO_3 in Wasserdampf für verschiedene Dotierkonzentrationen an Ytterbium.

Die Aktivierungsenergien der Protonenleitung der Yb-haltigen Keramiken, die aus den Bulk-Leitfähigkeiten erhalten werden, sind abhängig von der Dotierkonzentration. Tabelle 7-4 ist zu entnehmen, daß größere Konzentrationen höhere Werte ergeben. Dies steht im Einklang mit dem Zwei-Zustands-Modell der Protonendiffusion. Nach Gleichung (5.52) ist die Einfangrate der Protonen in den immobilisierten Haft-Zustand der Dotierkonzentration proportional. Es ist offensichtlich, daß die Bewegung der Protonen in den unterschiedlich dotierten Materialien demselben Mechanismus folgt. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von nominell reinem SrCeO_3 beträgt 1.03 eV. Das undotierte Material kann aufgrund der geringen Anzahl vakanter Sauerstoffplätze nur wenig Wasser aufnehmen, Protonenleitung spielt nur eine untergeordnete Rolle. Daher trägt die Leitfähigkeit vorwiegend elektronischen Charakter.

Tabelle 7-4. Aktivierungsenergien der protonischen Bulk-Leitfähigkeit von 0-15%Yb:SrCeO₃. - Die Mehrphasigkeit von 20%Yb:SrCeO₃ verhindert eine Auftrennung der Gesamtleitfähigkeit.

Yb-Konzentration/Mol%	E_a /eV
0	1.03
2.5	0.58
5	0.61
10	0.68
12.5	0.71
15	0.73

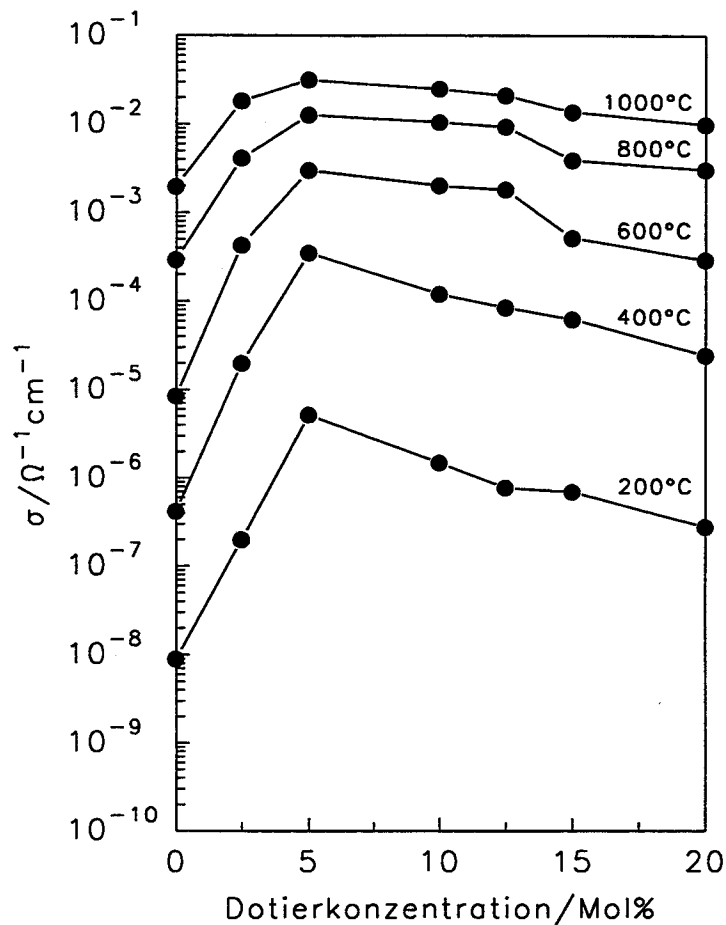


Abbildung 7-15. Isothermen der Volumenleitfähigkeit von SrCeO₃ in Sauerstoff für verschiedene Dotierkonzentrationen an Ytterbium.

Messungen in Sauerstoff geben ein sehr ähnliches Bild, wie aus Abbildung 7-15 ersichtlich. Allerdings ist bei Temperaturen ab 600°C zwischen 12.5% und 15% Dotierkonzentration ein etwas größerer Sprung zu beobachten, der wohl die beginnende Zweiphasigkeit der Keramik indiziert.

Die höheren Dotierkonzentrationen oberhalb von 5% liegen außerhalb des Bereichs für verdünnte Punktdefektzustände, so daß Wechselwirkungen der Defekte nicht mehr zu vernachlässigen sind. Höhere Defektanteile setzen zwar die Konzentration der Ladungsträger herauf, behindern aber als Haftstellen und durch die Verzerrung des perowskitischen Gitters gleichzeitig ihre Mobilität, deshalb wird insgesamt kein weiterer Anstieg der Leitfähigkeit gemessen. Aufgrund der Fremdphase ist davon auszugehen, daß die Konzentration der Sauerstoff-Fehlstellen im vollständig protonenfreien 20%Yb:SrCeO₃ unterhalb der stöchiometrisch geforderten 10% bei etwa 7-8% liegt.

7.6.2.5 Dielektrische Relaxation

Abbildung 7-16 gibt die Abhängigkeit des dielektrischen Verlustwinkels von der Frequenz für 5%Y:SrCeO₃ in Sauerstoff wieder. Bei Temperaturen unterhalb von 300°C werden zwei dielektrische Relaxationspeaks registriert, wobei der höherfrequente sich nur als Schulter des niederfrequenten zu erkennen gibt. Bei höheren Temperaturen ist einzig der niederfrequente Peak vorhanden. Wie erwartet verschiebt sich sein Maximum mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen. Da es sich um eine protonenfreie Probe handelt, lassen die Ergebnisse den Schluß zu, daß die Relaxation einem dipolaren Defekt zuzuordnen ist, in den O-Leerstellen involviert sind. Der einfachste derartige Defekt ist ein Assoziations-Komplex von Leerstelle und Dotierion $V_{\text{O}}^{\bullet} - \text{Yb}'_{\text{Ce}}$, eine sogenannte Hantel. Die bewegliche Leerstelle vollzieht eine lokale Reorientierungsbewegung um das immobile Ytterbium, die einem Platzwechsel auf dem Sauerstoff-oktaeder entspricht, der das Yb umgibt. Diese These wird durch das Ergebnis gestützt, daß nicht dotiertes SrCeO₃ im gleichen Temperatur- und Frequenzbereich keine dielektrische Relaxation zeigt. Nowick *et al.* [147] haben bei Messungen an dotiertem KTaO₃ Relaxationsmaxima erhalten, die sie durch derartige Reorientierungen von $V_{\text{O}}^{\bullet} - \text{Dotieratom}$ -Hanteln erklären.

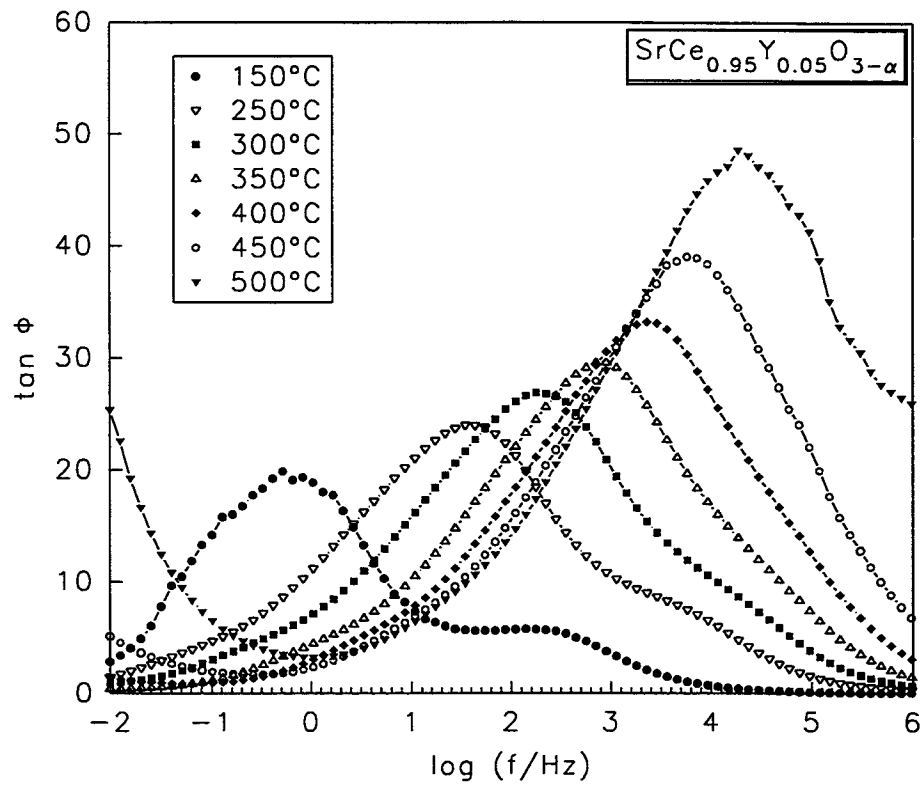


Abbildung 7-16. Dielektrischer Verlust von 5%Yb:SrCeO₃ in trockenem Sauerstoff.

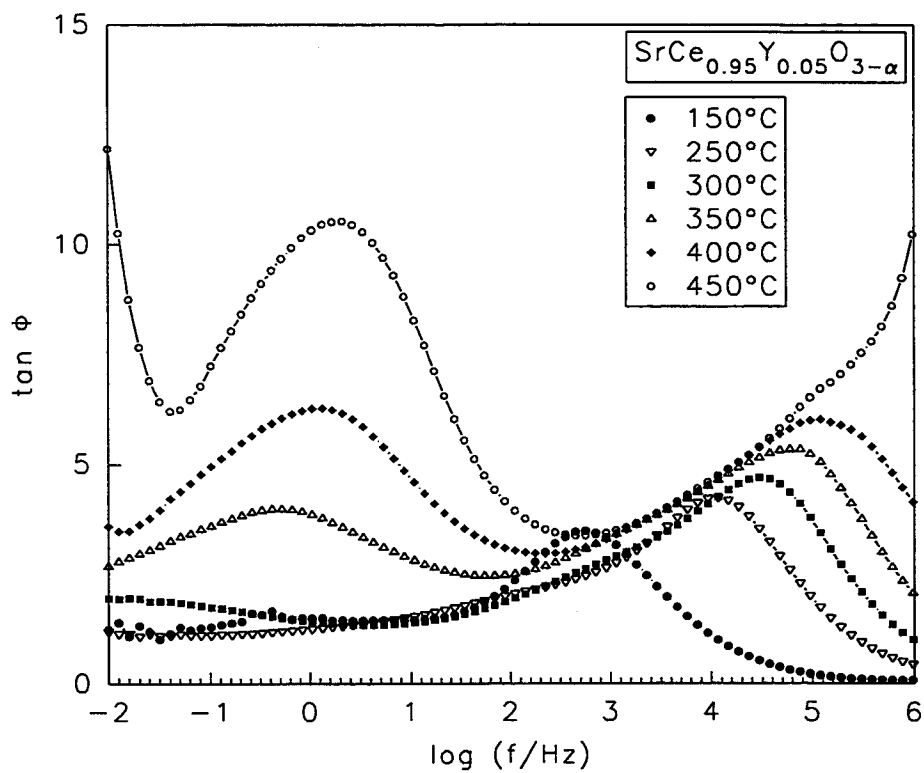


Abbildung 7-17. Dielektrischer Verlust von 5%Y:SrCeO₃ in feuchtem Sauerstoff.

Werden in die Keramik durch Behandlung mit feuchtem Sauerstoff Protonen eingeführt, erhält man ein deutlich verschiedenes Relaxationsspektrum. In Abbildung 7-17 sind im gesamten Temperaturbereich zwei Relaxationen zu erkennen. Beide Maxima sind im Vergleich zur Relaxation der protonenfreien Probe durch wesentlich kleinere Verlustwinkel charakterisiert. In Übereinstimmung mit der Messung in Sauerstoff wandern die Relaxationsmaxima bei Temperaturanstieg zu höheren Frequenzen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxation der protonenfreien und den beiden Relaxationen der beladenen Probe ergibt sich die *Arrhenius*-Auftragung in Abbildung 7-18. Die Aktivierungsenergien der Relaxationsphänomene werden in Tabelle 7-5 aufgeführt. Da die Kurvenform der Peaks gegenüber einer idealen *Debye*-Relaxation verbreitert ist, handelt es sich um Mittelwerte.

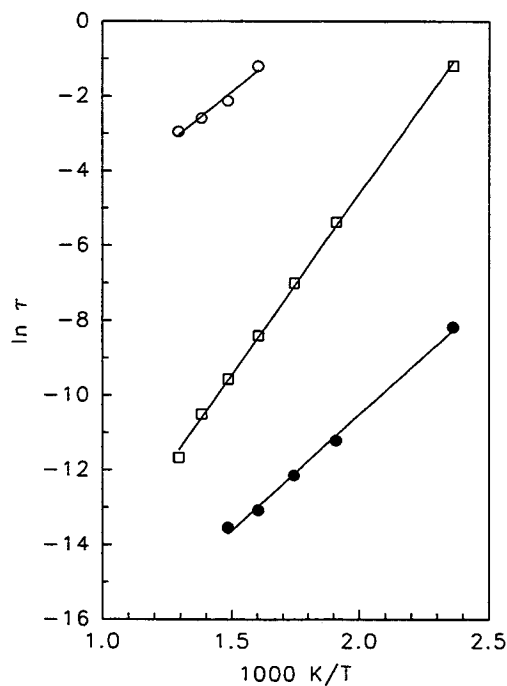


Abbildung 7-18. Arrhenius-Diagramm der dielektrischen Relaxation von 5%Y:SrCeO₃. Die durch Quadrate symbolisierten Werte wurden in trockenem Sauerstoff gemessen, die übrigen in feuchtem Sauerstoff.

Tabelle 7-5. Aktivierungsenergien und Vorfaktoren der dielektrischen Relaxation von 5%Y:SrCeO₃.

Gasphase	E_a / eV	τ_0 / s
O ₂	0.83	$3.7 \cdot 10^{-11}$
5 kPa H ₂ O in O ₂	0.48	$3.5 \cdot 10^{-5}$
	0.53	$1.1 \cdot 10^{-10}$

Die erste Relaxation in feuchter Gasumgebung hat einen sehr niedrigen τ_0 -Wert. Er liegt im Frequenzbereich, der im Impedanzspektrum der Elektrodengrenzfläche zugeordnet wird. Deshalb darf angenommen werden, daß der Peak keinen Bezug zu den *Bulk*-Eigenschaften der Keramik hat.

Die Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der mechanischen Relaxationspektroskopie. Dort wurden für das trockene Material eine scheinbare Aktivierungsenergie von 0.81 eV und für das befeuchtete zwei Dämpfungsmaxima mit $E_a=0.46$ eV und $E_a=0.55$ eV erhalten. Man kann schlußfolgern, daß beide Methoden die gleichen Defekte detektieren, also die elektrischen Dipole elastische Dipole aufweisen. Aussagen über die Art der Defekte bei protonenhaltigem Material bleiben spekulativ. Analog zur Dotierion-Fehlstellenhantel, die zur Interpretation der Meßergebnisse in Sauerstoff herangezogen wurde, könnte ein Assoziat zwischen OH⁻- und Dotierion vorliegen. Die Reorientierungsbewegung wäre dementsprechend eine lokale Sprungbewegung des Protons von einem Sauerstoffion zu einem nächst benachbarten innerhalb eines Oktaeders.

7.6.3 Zirkonate

Die *Bulk*-Leitfähigkeit von undotiertem SrZrO₃ in Sauerstoff und Wasserstoff wird in Abbildung 7-19 gezeigt. In Sauerstoff werden ungefähr eine Größenordnung höhere Werte erzielt. Die Messungen am undotierten Material wurden von der Fragestellung geleitet, ob sich analog zum undotierten SrCeO₃ Hinweise auf einen Protoneneinbau finden. Dieser führte bei den Ceraten zu einer Leitfähigkeitszunahme im Nieder-temperaturbereich beim Übergang von Sauerstoff zu Wasserstoff (Abb. 7-13). Ursächlich war neben dem Ausgasen von Sauerstoff die Reduktion der Cerionen, die eine Erhöhung der Elektronenleitung mit sich brachte. Dreiwertiges Zirkon ist ein Exot. Das sehr instabile Ion bildet sich nur unter drastischen, reduzierenden Bedingungen [148]. Ohne Dotierung ist daher, wie die Messungen belegen, keine signifikante Protonenbeladung zu bewerkstelligen.

Die Ergebnisse der Messungen an dotierten Zirkonaten lassen sich knapp zusammenfassen: Die Leitfähigkeiten sind bei höheren Temperaturen bis zu einer Größenordnung niedriger als bei den entsprechenden Ceraten. Andererseits ergeben sich auch niedrigere scheinbare Aktivierungsenergien, wobei bei niedrigen Temperaturen ebenfalls höhere Aktivierungsenergien der Volumenleitfähigkeit erhalten werden als bei hohen Temperaturen.

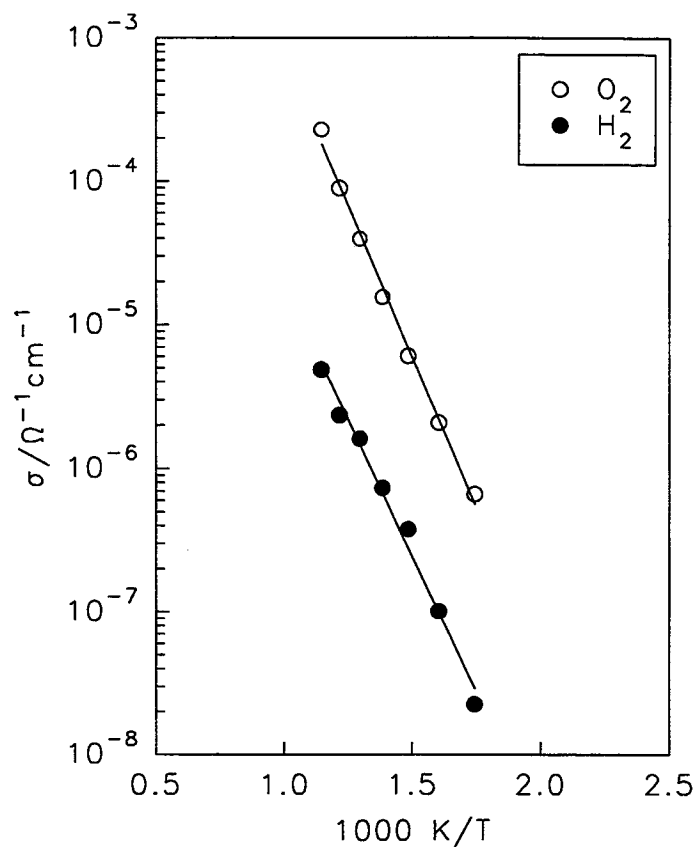


Abbildung 7-19. Bulk-Leitfähigkeit von SrZrO_3 in Sauerstoff und feuchtem Wasserstoff.

Die in den verschiedenen Gasphasen erhaltenen *Bulk*-Aktivierungsenergien für 0-5%Yb:SrZrO₃ sind Tabelle 7-6 zu entnehmen. In Wasserdampf und feuchtem Wasserstoff wurden im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Leitfähigkeiten bzw. Aktivierungsenergien erhalten. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß unter diesen Bedingungen keine elektronische Leitfähigkeit in Zirkonaten auftritt, Zirkonionen also nicht von Wasserstoff reduziert werden.

Tabelle 7-6. Aktivierungsenergien der Bulk-Leitfähigkeit von 0-5%Yb:SrZrO₃.

Keramik	Gasphase	E_a/eV
SrZrO ₃	O ₂	0.89
	H ₂ /Ar (H ₂ O/Ar)	0.82
2.5%Yb:SrZrO ₃	O ₂	0.76
	H ₂ /Ar (H ₂ O/Ar)	0.50
5%Yb:SrZrO ₃	O ₂	0.79
	H ₂ /Ar (H ₂ O/Ar)	0.56

7.6.4 Cerat-Zirkonat-Mischkristalle

Die erstmalig präparierten, mit 5% Ytterbium dotierten Mischkristalle besitzen in den drei untersuchten Atmosphären Leitfähigkeiten, die zwischen denen der Cerate und Zirkonate liegen. Bei temperaturabhängigen Messungen in Sauerstoff, Wasserdampf und feuchtem Wasserstoff sieht man das von den Ceraten und Zirkonaten gewohnte Verhalten. Bei hohen Temperaturen gibt es in den drei untersuchten Atmosphären nur geringe Unterschiede.

Abbildung 7-20 faßt die Ergebnisse der Volumenleitfähigkeiten der neuartigen Keramiken in Wasserdampf zusammen. Gestützt auf Messungen in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck können die Gesamtleitfähigkeiten als vorwiegend protonisch angesehen werden. Entsprechend der Erwartung steigen sie mit zunehmendem Cergehalt an. Wie die eingezeichneten Isothermen nahelegen, besitzt bereits die 75 Molprozent Cer enthaltene Keramik im oberen Temperaturbereich eine spezifische Leitfähigkeit, die der von 5% Yb:SrCeO₃ vergleichbar ist.

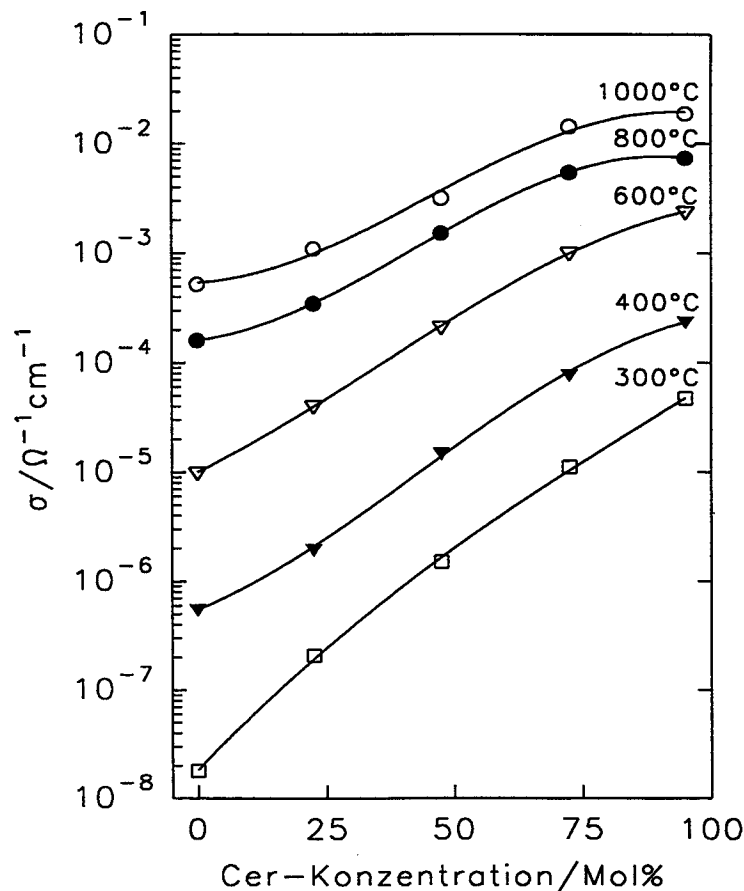


Abbildung 7-20. Isothermen der spezifischen Leitfähigkeit von Cerat-Zirkonat-Mischkristallen, die mit 5% Yb dotiert sind, in Wasserdampf.

Die Aktivierungsenergien der Gesamtleitfähigkeit sind im oberen Temperaturbereich niedriger als im unteren und zeigen somit qualitativ das gleiche Verhalten wie es bei den Ceraten und Zirkonaten bereits beschrieben wurde. Die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit des Korninneren sind in Abbildung 7-21 abzulesen. Ausgehend vom 5%Yb:SrZrO₃ ist in Wasserdampf mit zunehmender Cer-Konzentration ein kontinuierlicher Anstieg zu erkennen, in Sauerstoff dagegen ein Abfall.

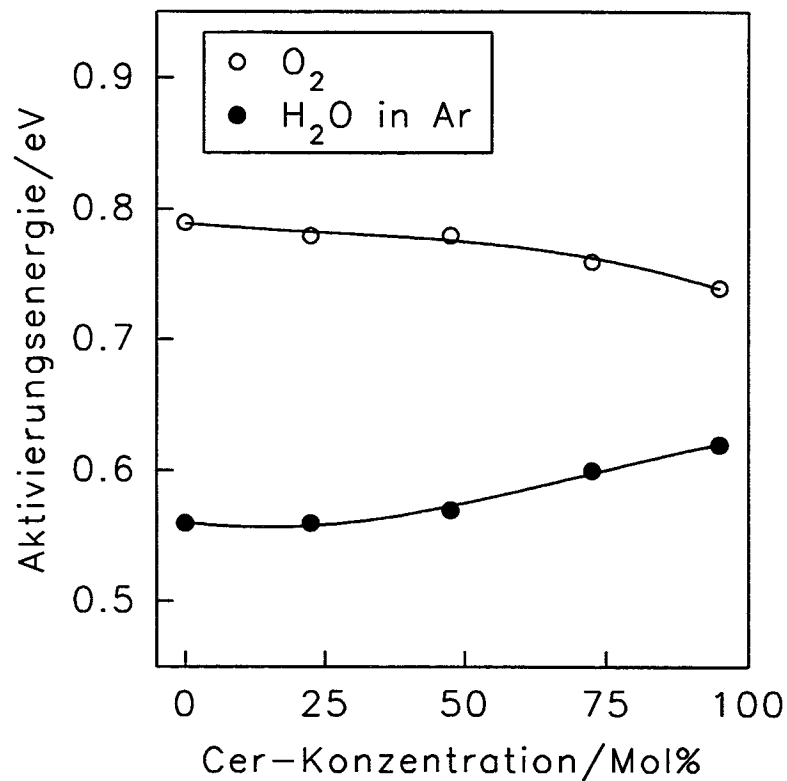


Abbildung 7-21. Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit des Korninneren in Abhängigkeit vom Cergehalt der Mischkristalle.

7.7 Diskussion

Die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit in trockener und feuchter Atmosphäre unterscheiden sich erstaunlich wenig. Assoziiert man sie mit den Ladungsträgern, so bedeutet dies, daß Protonen-, Loch- und Sauerstoffionenleitung in den Keramiken in gleichem Ausmaß möglich sind, wobei der dominante Ladungsträger von der Defektstruktur abhängt, die bei einem vorgegebenen Material von der umgebenden Gasphase und der Temperatur bestimmt wird. Protonen führen insbesondere bei niedriger Temperatur und niedrigem Sauerstoff-Partialdruck (<1 Pa) zu hohen Leitfähigkeitsbeiträgen. Die Übereinstimmung der Energien für die Wanderung der großen Sauerstoffionen, die über einen Leerstellenmechanismus verläuft, und der viel kleineren Protonen ist zufällig. Wie die Neutronenstreuexperimente gezeigt haben, ist die Aktivierungsenergie für ein frei diffundierendes Proton deutlich geringer.

Das zur Auswertung der Streuspektren entwickelte Zwei-Zustands-Modell sagt für den Niedertemperaturbereich infolge von *Trapping*-Effekten eine höhere Aktivierungsenergie der Protonendiffusion voraus. Die Aktivierungsenergie der Volumenleitfähigkeit sämtlicher dotierter Keramiken folgt dieser Modellvorstellung. Allerdings befinden sich bei der tiefsten Meßtemperatur (200 °C) anscheinend noch genügend Protonen im freien Zustand, so daß nicht die Situation realisiert wird, in der die Diffusion vollständig durch die Entkommrate aus den Haftstellen bestimmt wird. Zuverlässige Impedanzmessungen bei noch tieferer Temperatur scheitern an der sehr großen Frequenzdispersion der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, die eine Auflösung der Korn- und Korngrenzenimpedanz hindert. Darüberhinaus ist eine Berechnung von Diffusionskonstanten im Niedertemperaturbereich nicht durchführbar, denn es liegen keine adäquaten Daten zur Konzentration der Protonen vor. Gleichermäßen wird bei hohen Temperaturen nicht der Bereich erreicht, in dem die Haftstellen die freie Diffusion über das Sauerstoffuntergitter nicht mehr merklich behindern.

Unter Benutzung der im vorhergehenden Kapitel enthaltenen Überföhrungszahlen ist es möglich, die impedanzspektroskopisch erhaltenen Gesamtleitfähigkeiten in den partiellen protonischen, oxidischen und elektronischen Beitrag aufzuspalten. Eine derartige Analyse zeigt Abbildung 7-21. Die Protonenleitfähigkeit übertrifft im gesamten Temperaturbereich die oxidische Leitfähigkeit. Unterhalb von 500 °C ist der elektronische Beitrag vernachlässigbar gering ($<1\%$), bei 1000 °C entspricht er bereits dem protonischen. Im Niedertemperaturbereich konnten erstmals an Ceraten die elektrischen Eigenschaften der Korngrenzen von den *Bulk*-Eigenschaften getrennt untersucht werden. In diesem Temperaturbereich ist der Einfluß von Protonen auf die Leitfähigkeit am größten. Insbesondere bei niedrigen Sauerstoff-Partialdrücken wird die gemessene Leitfähigkeit überwiegend durch Protonen verursacht.

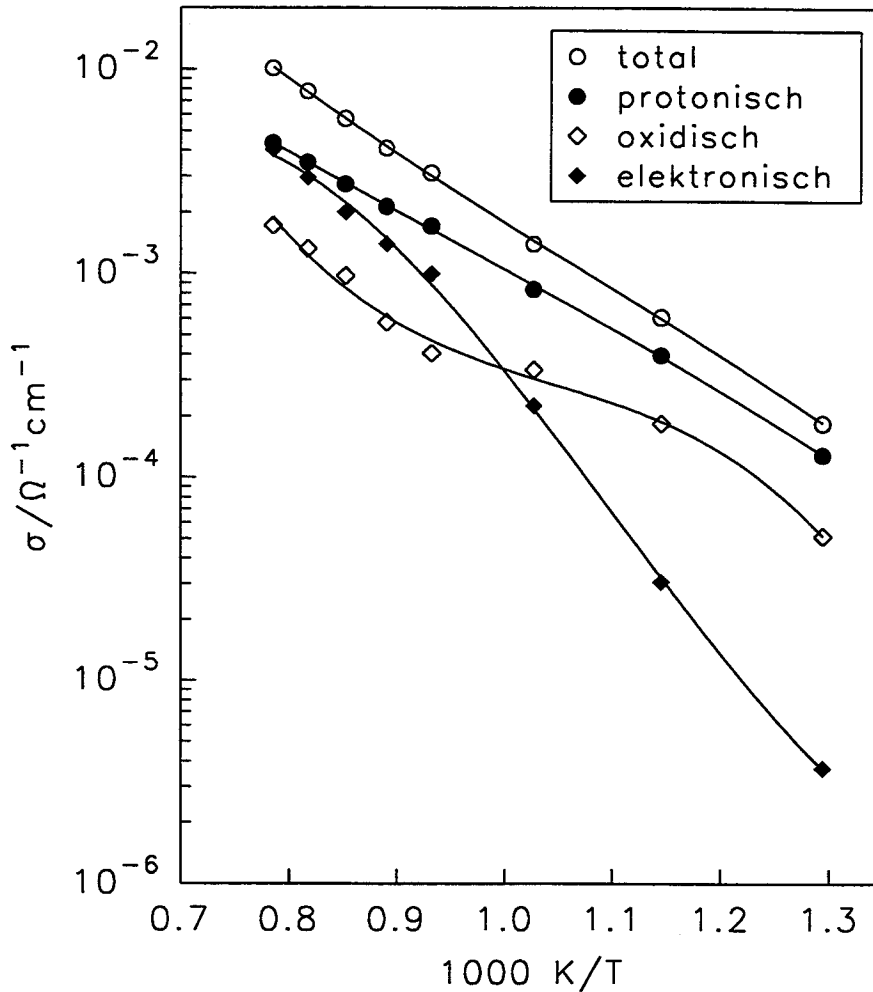


Abbildung 7-22. Leitfähigkeitsbeiträge vs. Temperatur für 5%Yb:SrCeO₃ in 20 kPa O₂/4.2 kPa H₂O in Argon.

Für gleichartig dotierte Materialien nehmen die Aktivierungsenergien der Protonenleitung von den Ceraten über die Mischkristalle zu den Zirkonaten ab. Aufgrund des in dieser Richtung abnehmenden Sauerstoff-Sauerstoff-Abstands bedeutet dies eine geringere Aktivierungsenergie für Sprünge der Protonen über eine kleinere Distanz, bzw. eine schwächere Bindung der Protonen an den Gittersauerstoff. In Ceraten beträgt der mittlere O-O-Abstand 3.2 Å gegenüber 2.95 Å bei Zirkonaten, wie die Strukturverfeinerung durch Neutronendiffraktometrie ergab. Hieraus könnte die Schlußfolgerung gezogen werden, daß eine Perowskit-Keramik mit noch kleinerem Abstand der Sauerstoffionen eine weitere Erniedrigung der Aktivierungsenergie ermöglicht. Dem entgegen stehen experimentelle Ergebnisse von *Scherban et al.* [55b,127], die eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit ansteigenden Gitterkonstanten in der Reihe Fe:TaO₃, Yb:SrCeO₃ und Yb:BaCeO₃ fanden und theoretische

Ergebnisse von *Mitsui et al.* [149], die dieses mit einer statischen Gittersimulation auf der Basis eines einfachen *Born*-Modells vorhersagten. Eine mögliche Begründung für die nicht in diese Reihe passende, niedrigere Aktivierungsenergie der Zirkonate ist die höhere Symmetrie ihrer Struktur, d.h. der geringere Unterschied des Abstands benachbarter Sauerstoffionen in Zirkonaten im Vergleich zu den stark verzerrten Ceraten.

Bariumcerate zeichnen sich nicht nur durch einen größeren O-O-Abstand als Strontiumcerate aus, sondern sie besitzen auch eine höhere Symmetrie, bei hohen Temperaturen ($T > 900^\circ\text{C}$) sind sie sogar kubisch [150].

Da die Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der mischkristallinen Keramiken zwischen denen der Basismaterialien liegen, ist es möglich, durch Variation des Cer/Zirkon-Verhältnisses diese Eigenschaften so einzustellen, daß ein Kompromiß zwischen der hohen Leitfähigkeit der Cerate mit den vorteilhaften mechanischen Eigenschaften und der besseren chemischen Stabilität der Zirkonate eingegangen wird. Aus dem Blickwinkel einer Maximierung der Leitfähigkeit bei einer gleichzeitig notwendigen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Cerate erscheint ein Zirkongehalt bis etwa 30% besonders aussichtsreich.

Kapitel 8

Elektrochemische Untersuchungen zur Elektrodenvkinetik

8.1 Einleitung

Die Leistung einer Brennstoffzelle wird nicht nur vom Transport der Ladungen durch den Elektrolyten, sondern ebenso von der Geschwindigkeit der Elektrodenreaktionen determiniert. Um eine möglichst hohe Leistung zu erreichen, gilt es, die ohmschen Verluste durch den Widerstand der Elektrolytmembran und die Polarisationsverluste durch die Elektrodenwiderstände zu minimieren. Dies ist sowohl durch eine Verbesserung des Elektrolyten als auch der Elektrode erreichbar. Das erstgenannte Kriterium wurde am Beispiel des 5% Yb:SrCeO₃ durch Leitfähigkeits- und Transportzahlmessungen untersucht, die Gegenstand der vorangehenden beiden Kapitel sind. In diesem Kapitel stehen die Grenzflächeneigenschaften des Elektrode-Elektrolyt-Verbunds im Mittelpunkt, die für die Reaktionsgeschwindigkeit des Energieumsatzes von Bedeutung sind. Eine leistungsfähige Elektrode soll eine hohe elektronische Leitfähigkeit, eine für den ungehinderten Gaszutritt ausreichende Porosität und gute elektrokatalytische Eigenschaften aufweisen. Gerade die Zusammensetzung und die Mikrostruktur der Elektrode und ihr Kontakt zur Oberfläche des Elektrolyten haben einen entscheidenden Einfluß auf die Zelleistung. Diese Parameter bestimmen die Dimensionen der reaktiven Drei-Phasen-Kontaktzone (Gasphase/Elektrode/Elektrolyt), in der die Ladungsübertragungsreaktion stattfindet. Im Zusammenhang mit der Entwicklung alternativer Festelektrolyte, die eine niedrigere Betriebstemperatur von SOFCs unterhalb von 800 °C erlauben, mußte bei einer ganzheitlichen Betrachtung daher auch eine Charakterisierung der Elektroden und Elektrodenprozesse erfolgen.

Als Modellelektrode zur Untersuchung der Reaktionen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt unter elektrochemischen Bedingungen diente Platin. Es wurden die Elektrodenreaktionen und die elektrokatalytische Aktivität sowohl als Brennstoff- als auch als Sauerstoff-Elektrode analysiert. Zur elektrochemischen Charakterisierung der Grenzfläche Cerat/Pt wurde die potentialkontrollierte, dynamische Impedanzspektroskopie mit quasistationären Strom-Spannungs-Messungen unter potentiostatischer Kontrolle kombiniert. Gemessen wurde in verschiedenen wasserstoffreichen und sauerstoffreichen Atmosphären mit definiertem Wasserdampfanteil bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C. Für grundlegende mechanistische Untersuchungen der kathodischen Sauerstoffreduktion und Wasserstoffentwicklung sowie der anodischen Wasserstoffoxidation und Sauerstoffentwicklung war es notwendig, die Messungen in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential, der Temperatur und den Partialdrücken der elektrochemisch aktiven Spezies durchzuführen.

8.2 Theorie

Die Klemmenspannung einer elektrochemischen Zelle ist infolge ohmscher- und nichtohmscher Verluste unter Stromfluß kleiner als die lastfreie, offene Zellspannung. Die ohmschen Verluste gehen auf die Gleichstromwiderstände der Zellkomponenten zurück, die nichtohmschen Verluste werden durch die kinetische Hemmung der elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden verursacht. Die Klemmenspannung ΔU hängt mit den Abweichungen des Elektrodenpotentials vom jeweiligen Gleichgewichtspotential, den sogenannten Überspannungen, zusammen nach:

$$\Delta U = I R_{\Omega} + \eta_A + \eta_K \quad (8.1)$$

wobei I die Stromstärke, R_{Ω} der ohmsche Zellwiderstand, η_K die Überspannung an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt und η_A die Überspannung an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt ist. Im Falle stationärer Messungen wird die Stromdichte bei verschiedenen, konstant eingestellten Potentialen registriert. Wird das Potential als Funktion der Zeit langsam linear erhöht, mißt man quasistationär.

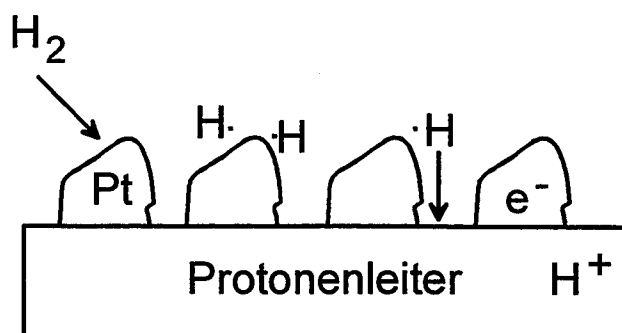
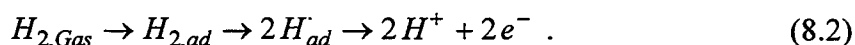


Abbildung 8-1. Vorschlag des Mechanismus der Wasserstoff-Oxidation in der Drei-Phasen-Zone.

Protonenbildung an der Anode ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) und Wasserbildung an der Kathode ($2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$) sind die bei einer Brennstoffzelle zur Erreichung einer Protonenleitung ablaufenden Reaktionen. Dabei verläuft die Oxidation von Wasserstoff zu Protonen möglicherweise über die in Abbildung 8-1 gezeigten Schritte [151]. Ein Wasserstoffmolekül wird im ersten Reaktionsschritt auf der Platinoberfläche adsorbiert. Es dissoziiert zu Wasserstoff-Radikalen, die auf der Platinoberfläche zur Drei-Phasen-Zone diffundieren und dort jeweils ein Elektron auf das Metall übertragen:



Der zweite Elektrodenprozeß, die Reduktion des Sauerstoffs unter Wasserbildung, könnte folgende Reaktionsfolge aufweisen [151]:

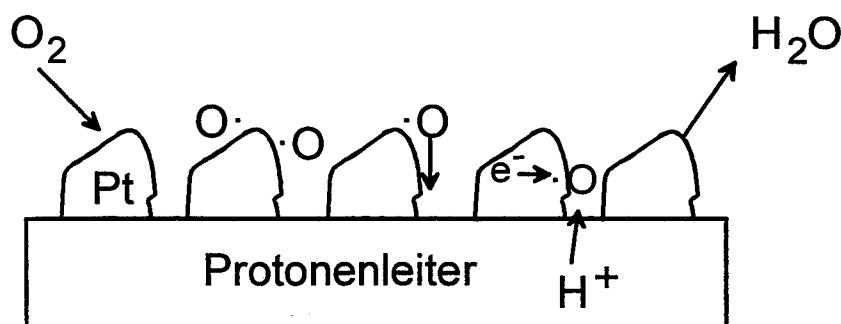
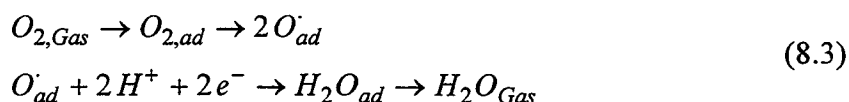


Abbildung 8-2. Vorschlag des Mechanismus der Sauerstoffreduktion in der Drei-Phasen-Zone.

Sie wird in Abbildung 8-2 visualisiert. Atomarer Sauerstoff diffundiert an elektrochemisch aktive Plätze, wo er mit zwei Protonen und zwei Elektronen zu Wasser reagiert. Dieses unwahrscheinliche ›Fünfertreffen‹ besteht sicherlich seinerseits aus mehreren Elementarschritten.

Einer oder mehrere Elementarschritte der jeweiligen Elektrodenreaktionen sind bestimmend für ihre Geschwindigkeit. Anhaltspunkte für den langsamsten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kann eine stationäre I/U -Charakteristik bieten. Ein Grenzstromverhalten deutet auf geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktionen hin, die der Ladungsdurchtrittsreaktion vor- oder nachgelagert sind, zum Beispiel Diffusions-, Adsorptions- oder chemische Reaktionsvorgänge. Wird die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion vom Ladungsdurchtritt bestimmt, steigt die Strom-Spannungs-Kurve exponentiell an.

Die Abhängigkeit der Gesamtstromdichte j von der Überspannung η ist für durchtrittsbestimmte Reaktionen durch die *Butler-Volmer*-Gleichung gegeben:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_+ n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_- n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (8.4)$$

wobei j_0 die Austauschstromdichte, α_+ der anodische und α_- der kathodische Durchtrittsfaktor sind. Die Austauschstromdichte ist ein Maß für die katalytische Aktivität der Elektrode und die Reversibilität der Elektrodenreaktion, die beiden Durchtrittsfaktoren ($0 < \alpha_{+,-} < 1$) beschreiben den Einfluß einer Potential- bzw. Energieänderung auf die Aktivierungsenergien der kathodischen und anodischen Teilreaktionen [152]. Läuft eine Ladungsdurchtrittsreaktion über mehr als einen Teilschritt ab, addieren sich der anodische und der kathodische Durchtrittsfaktor nur dann zum Wert eins, wenn in der Hin- und Rückreaktion jeweils der gleiche Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist.

Für große Überspannungen ($|\eta| \gg RT/nF$) kann einer der beiden Exponentialterme in Gleichung (8.4) vernachlässigt werden und es ergibt sich nach Logarithmieren die *Tafel*-Gleichung:

$$\log j = \log j_0 + \frac{1}{b} \cdot \eta \quad (8.5)$$

Dabei ist b die *Tafel*-Neigung

$$b = \frac{RT \ln 10}{\alpha'_{+,-} F} = \frac{d \eta}{d \log j} \quad (8.6)$$

mit den Ladungsübertragungskoeffizienten

$$\alpha'_{+,-} = \alpha_{+,-} \cdot n \quad (8.7)$$

Bei wachsendem Potential steigt die Stromdichte exponentiell an. Nach der Theorie nimmt bei einer ladungsdurchtrittskontrollierten Reaktion die Aktivierungsenergie mit steigender Überspannung ab, während der prä-exponentielle Faktor unabhängig von der Überspannung ist.

Eine Auftragung des dekadischen Logarithmus der Stromdichte gegen die Überspannung heißt *Tafel*-Auftragung. Die Steigung der Kurven bei höheren Überspannungen und die Extrapolation auf das Gleichgewichtspotential liefern die *b*-Faktoren und die Austauschstromdichten. Bei ladungsdurchtrittsbestimmten Reaktionen ergibt sich ein linearer Verlauf (*Tafel*-Verhalten).

Aus der Partialdruckabhängigkeit lassen sich nach *Vetter* [153] die elektrochemischen Reaktionsordnungen z_o und z_r , der an der Ladungsübertragungsreaktion beteiligten Spezies S_{ox} und S_{red} bestimmen. Für Sauerstoff gelten die Identifizierungsgleichungen

$$S_{ox} = z_{o,O_2} \cdot O_2 + z_{o,O^{2-}} \cdot O^{2-} \quad (8.8)$$

$$S_{red} = z_{r,O_2} \cdot O_2 + z_{r,O^{2-}} \cdot O^{2-} \quad (8.9)$$

Hohe Stromdichten sind unter folgenden Bedingungen zu erwarten:

- ◆ die Teilreaktionen des Bruttoprozesses werden durch das Elektrodenmaterial hinreichend katalysiert,
- ◆ die Haftung der Elektrode auf dem Elektrolyten ist gut, das heißt es kommt zur Ausbildung einer möglichst großen Drei-Phasen-Zone, in der die elektrochemische Reaktion stattfinden kann,
- ◆ die Grenzfläche Platin/Cerat weist eine feine Mikrostruktur auf, so daß die Reaktionszone groß ist,
- ◆ zwischen Elektrode und Elektrolyt entstehen durch Hochtemperaturreaktion der beiden Phasen keine isolierenden Zwischenphasen, die den Grenzflächenwiderstand deutlich erhöhen würden.

Elektrodenprozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten können mit Impedanzspektroskopie separiert werden. Die Beschreibung physikalischer und chemischer Prozesse mit elektrischen Analoga im Rahmen eines Ersatzschaltbildes erlaubt es, Hinweise auf Reaktionsmechanismen zu erhalten.

8.3 Bisherige Arbeiten

Zur Kinetik der Grenzfläche Pt/5%Yb:SrCeO₃ sind erst wenige - teilweise widersprüchliche - Arbeiten erschienen. Sie zeichnen noch kein vollständiges Bild der Elektrodenprozesse. *Uchida et al.* [154] untersuchten die Polarisierung der Platinanode an einer elektrochemischen Wasserstoffpumpe. Der Grenzstrom wird nach ihren Ergebnissen durch die Diffusion von adsorbiertem, molekularem Wasserstoff kontrolliert ($E_a = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$). Für die kathodische Wasserstoffentwicklung wurde keine Diffusionsbegrenzung mitgeteilt. Im Gegensatz hierzu stehen die Ergebnisse von *Kosacki et al.* [130], nach denen die Oberflächendiffusion von dissoziiertem, atomarem Sauerstoff geschwindigkeitsbestimmend ist. Zum gleichen Ergebnis kamen *Chiang et al.* [155] bei Untersuchungen an einer porösen Silberelektrode.

Der Mechanismus der Sauerstoffreduktion unter Wasserbildung an der Kathode ist spekulativ. *Uchida et al.* [156] fanden eine Abhängigkeit des linearen Polarisationswiderstandes in einer Brennstoffzelle von $p(\text{O}_2)^{-\frac{1}{4}}$ mit einer Aktivierungsenergie von 0.99 eV. Auch hier wurde die Diffusion von adsorbiertem, atomarem Sauerstoff auf der Platinoberfläche als geschwindigkeitsbestimmender Schritt vermutet.

8.4 Experimentelles

Die Messungen wurden mit der elektrochemischen Zwei-Kammer-Zelle durchgeführt, die bereits bei den Konzentrationszellen-Experimenten zum Einsatz gekommen war. Probenvorbereitung, -einbau und Einstellung der Gasmischungen wurden bereits in den beiden vorhergehenden Kapiteln ausführlich beschrieben. An dieser Stelle sei nur kurz auf Besonderheiten und den Meßablauf eingegangen.

Abbildung 8-3 zeigt schematisch einen Querschnitt der Zellgeometrie. Auf den scheibenförmigen, polierten Elektrolyten aus SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} wurden beidseitig nach der in Kapitel 7.4.3 beschriebenen Methode Platinelektroden mit einem Durchmesser von 7-10 mm aufgebracht. Sie dienten als Arbeitselektrode und als Gegenelektrode. Die ringförmige Referenzelektrode bestand ebenfalls aus Platin. Die Elektroden wurden mit Platinnetzen und -drähten elektrisch kontaktiert. Die beiden Gaskammern wurden mit Goldringen auf beiden Seiten des Elektrolyten gegeneinander abgedichtet.

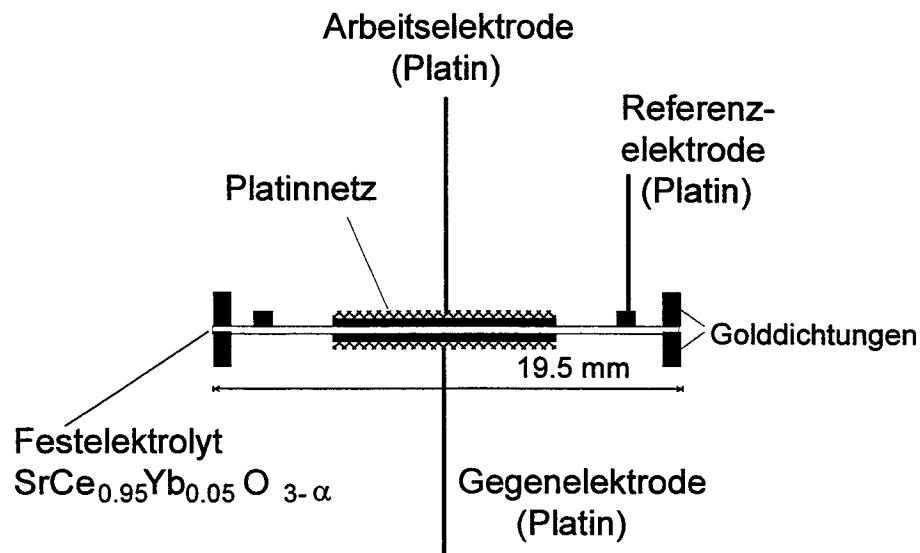


Abbildung 8-3. Schemazeichnung der Zellgeometrie.

Die quasistationären Strom-Spannungs-Kurven wurden mit einem *Schlumberger Solartron 1286 Electrochemical Interface* in einer modifizierten Drei-Elektroden-Anordnung aufgenommen, bei der das Potential der Arbeitselektrode stromlos mit einer eigenen Zuleitung abgegriffen wurde, um einen Spannungsabfall an den zu- und ableitenden Drähten zu vermeiden. Zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode wurde die Spannung eingestellt und zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode wurde der quasistationäre Strom gemessen. Die Vorschubrate der angelegten Spannung betrug 0.5 mVs^{-1} . Die vom Gleichgewichtspotential bis zum Endpotential (›Hinlauf‹) und umgekehrt (›Rücklauf‹) gemessenen Strom-Spannungskurven zeigten keine Hysterese. Bei Einstellung eines beliebigen Potentials wurden zeitlich stabile Ströme gemessen. Nach jeder Aufnahme einer Strom-Spannungskurve wurden die ohmschen Widerstandsbeiträge mittels Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Überspannungen bestimmt. Die Spektren wurden im Frequenzbereich 100 mHz-100 kHz mit 10 Frequenzen pro Dekade aufgenommen. Vor der Auswertung wurde an den Strom-Spannungskurven eine *IR*-Korrektur, d.h. eine Eliminierung der ohmschen Spannungsverluste, vorgenommen.

Die Messungen erfolgten unter unsymmetrischer Begasung. Die Gegenelektrode wurde bei den Experimenten in Sauerstoffatmosphären mit reinem Sauerstoff umspült, bei denen in Wasserstoffatmosphären mit 50% Wasserstoff in Argon. In beiden Gasräumen wurde dabei der gleiche Wasserdampfpartialdruck eingestellt. Bei den Messungen in Wasserdampf wurde die Gegenelektrode mit 3% H_2O in Argon begast.

Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Gasphase an der Arbeitselektrode für die temperaturabhängigen Messungen waren:

- ◆ 10% O₂ in Ar (›trockener Sauerstoff‹)
- ◆ 10% O₂, 4% H₂O in Ar (›feuchter Sauerstoff‹)
- ◆ 5% H₂, 4% H₂O in Ar (›feuchter Wasserstoff‹).

In trockenem Wasserstoff konnte die Temperaturabhängigkeit nicht untersucht werden, da die perowskitische Struktur des Cerats - wie die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Untersuchungen gezeigt hatten - bei hohen Temperaturen reduktiv zerstört wird.

Die Partialdruckabhängigkeiten wurden bei $T=800^{\circ}\text{C}$ untersucht. An der Arbeitselektrode fanden folgende Variationen der Partialdrücke Berücksichtigung:

- ◆ 1%-100% O₂ in Ar (›trockener Sauerstoff‹)
- ◆ 1%-50% O₂, 4% H₂O in Ar (›feuchter Sauerstoff‹)
- ◆ 5%-50% H₂ in Ar (›trockener Wasserstoff‹)
- ◆ 5%-50% H₂, 4% H₂O in Ar (›feuchter Wasserstoff‹)
- ◆ 3%-38% H₂O in Ar (›Wasserdampf‹).

Vor Beginn jeder Messung wurden die Proben 24 h bei 800°C in der entsprechenden Atmosphäre getempert.

Wie die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit im Bereich von 200°C bis 1000°C zeigte, war unterhalb von 800°C aufgrund des hohen Elektrolytwiderstands eine genaue Korrektur der quasistationären Strom-Spannungs-Kurven nicht möglich. Die Auswertung beschränkt sich deshalb auf den für Hochtemperatur-Brennstoffzellen praxisrelevanten Temperaturbereich von $800\text{-}1000^{\circ}\text{C}$, so daß eine vergleichende Gegenüberstellung möglich ist.

Von der Mikrostruktur der Grenzfläche wurden rasterelektronenmikroskopische Querschliffaufnahmen angefertigt.

8.5 Ergebnisse

Nach der Präsentation einer REM-Aufnahme werden die Resultate der elektrochemischen Messungen vorgestellt, und zwar getrennt nach Temperaturabhängigkeit und Partialdruckabhängigkeit.

8.5.1 Mikrostruktur

Mit Hilfe von Querschliffaufnahmen der Kontaktfläche Strontiumcerat/Platin läßt sich aus der Anzahl und Dicke der Kontakte pro Längeneinheit der Kontaktfläche unter der vereinfachenden Annahme kreisförmiger Kontakte die Länge der Drei-Phasen-Zone pro Flächeneinheit abschätzen. Abbildung 8-4 zeigt eine typische Aufnahme. Die offene Porosität der Elektrode beträgt ungefähr 30%. Es wird eine Zahl von $3 \cdot 10^6$ Kontaktstellen pro cm^2 mit einem mittleren Durchmesser von $3 \mu\text{m}$ bestimmt. Daraus resultiert eine Länge der Drei-Phasen-Zone von $3 \cdot 10^3 \text{ cm}$ pro cm^2 Elektrodenfläche. Dieser Wert ist niedrig und bedeutet eine vergleichsweise grobe Mikrostruktur.

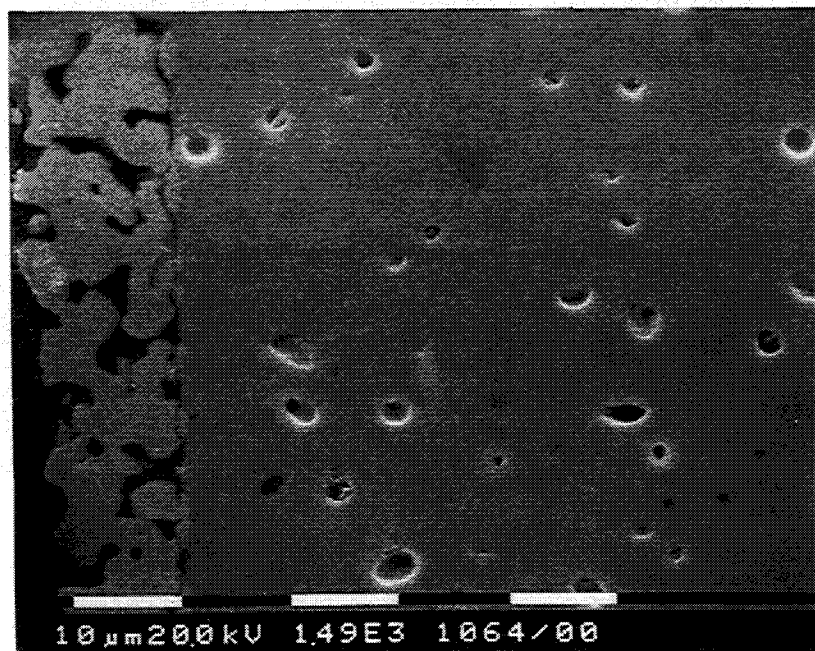


Abbildung 8-4. REM-Aufnahme eines Querschliffs Pt-Elektrode/Cerat-Elektrolyt in 1490facher Vergrößerung. Die Probe befand sich zuvor einen Monat im Zellbetrieb.

8.5.2 Einfluß der Temperatur

Messungen in trockenem Sauerstoff

Beispiele der in Sauerstoff erhaltenen Strom-Spannungs-Kurven der Sauerstoffreduktion bei kathodischen Überspannungen und der Sauerstoffentwicklung bei anodischen Überspannungen sind in Abbildung 8-5 wiedergegeben. Abbildung 8-6 veranschaulicht den Einfluß der Temperatur in einem *Tafel*-Diagramm. Ein linearer Zusammenhang zwischen $\log j$ und η wird erst bei Überspannungen $|\eta| > 200 \text{ mV}$ beobachtet. Aus der linearen Regression der Geraden wurden die b -Faktoren und Austauschstromdichten berechnet, die in Tabelle 8-1 zusammengestellt sind.

Tabelle 8-1. *Tafel-Neigungen und Austauschstromdichten in trockenem Sauerstoff.*

$T/^{\circ}\text{C}$	b_-/mV	b_+/mV	$j_{0,-}/\text{A cm}^{-2}$	$j_{0,+}/\text{A cm}^{-2}$
800	684	459	0.17	0.16
850	634	523	0.21	0.20
900	590	425	0.27	0.26
950	542	349	0.33	0.29

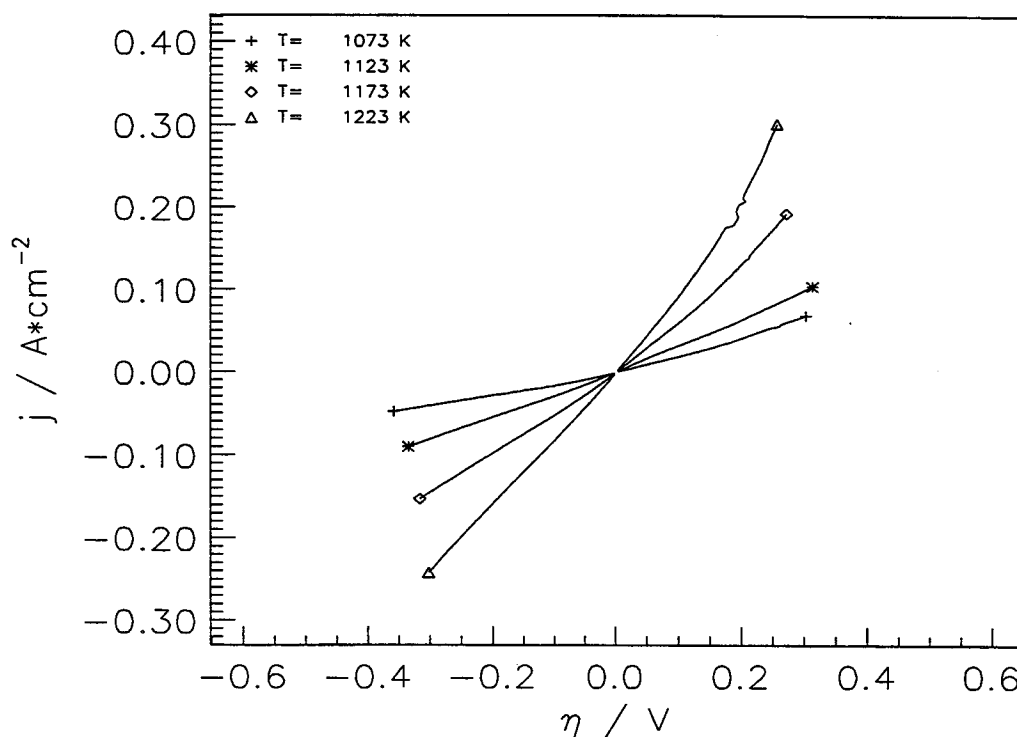


Abbildung 8-5. *Strom-Spannungskurven der Sauerstoffreduktion und -entwicklung in trockenem Sauerstoff für verschiedene Temperaturen.*

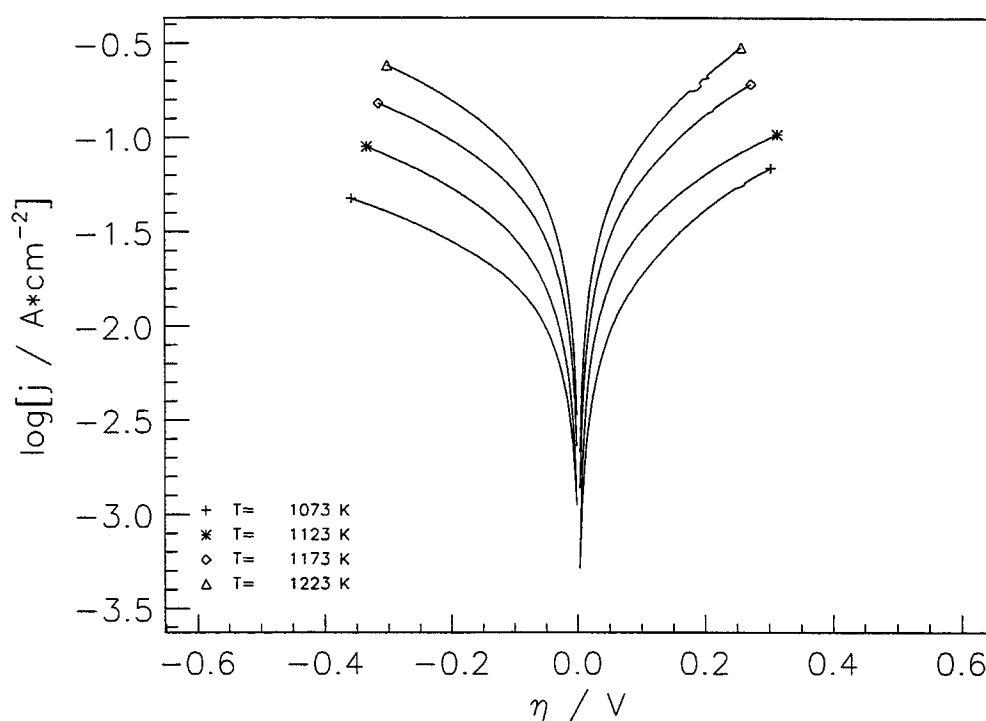


Abbildung 8-6. Tafel-Auftragung der Daten aus Abbildung 8-5.

Die erhaltenen *Tafelfaktoren* für die kathodische Teilreaktion liegen deutlich höher als die *Tafelfaktoren* für die anodische Teilreaktion, während für die anodischen und kathodischen Austauschstromdichten annähernd gleiche Werte erhalten werden. Mit zunehmender Temperatur nehmen die *b*-Faktoren ab, entgegen der Erwartung einer linearen Zunahme. Die Austauschstromdichten steigen im untersuchten Temperaturbereich lediglich um den Faktor 2 von $\approx 0.16 \text{ A/cm}^2$ bei 800°C auf $\approx 0.3 \text{ A/cm}^2$ bei 950°C an.

Aus den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Strom-Spannungs-Kurven werden *Arrhenius*-Geraden der Teilstromdichten bei verschiedenen Überspannungen erhalten (Abbildung 8-7). Ihre Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren sind in Abbildung 8-8.a in Abhängigkeit vom Potential aufgetragen. Der Kurvenverlauf für die Sauerstoffreduktion ähnelt dem der Sauerstoffentwicklung. Die Aktivierungsenergien sind vergleichsweise klein. Mit zunehmendem Betrag der Überspannung nehmen sie von 118 kJmol^{-1} (1.2 eV) auf 128 kJmol^{-1} (1.3 eV) leicht zu. Entsprechend der Theorie der Durchtrittsreaktion sollten sie dagegen abnehmen. Ein drastischer Anstieg von über einer Größenordnung wird beim prä-exponentiellen Faktor beobachtet. Hier fordert die Theorie Potentialunabhängigkeit. Aus der parallelen Zunahme der Aktivierungsenergie und des prä-exponentiellen Faktors mit steigender Überspannung resultiert ein exponentieller Anstieg der Stromdichte mit der Überspannung, wie er erwartet wird. Beide Anomalien deuten auf einen komplexen Reaktionsmechanismus hin.

Für eine durchtrittsbestimmte Reaktion ergibt sich aus Gleichung (8.4):

$$\frac{d E_a}{d |\eta|} = -\alpha_{+,-} n F \quad (8.10)$$

Der potentialabhängige Verlauf der Aktivierungsenergie sollte demnach eine Gerade mit einer negativen Steigung sein. Eine lineare Regression der Meßwerte ist nicht möglich, da die Kurvensteigungen mit zunehmendem Potential abnehmen.

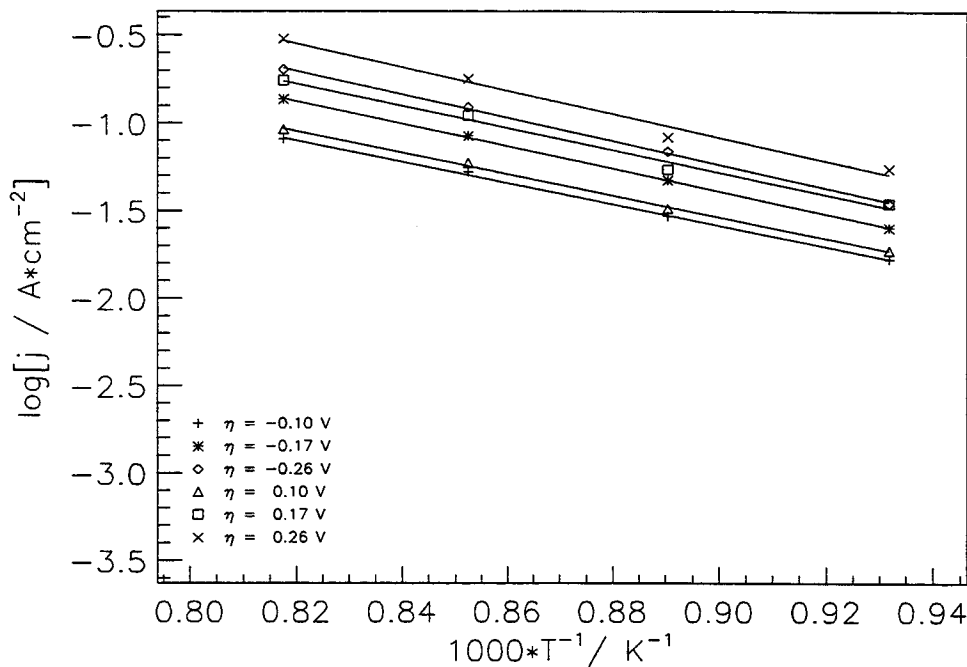


Abbildung 8-7. Arrhenius-Diagramm der Teilstromdichten für verschiedene Überspannungen.

Messungen in feuchtem Sauerstoff

Bei Anwesenheit eines an beiden Elektroden gleichen Wasserdampfpartialdrucks ändern sich die Potentialabhängigkeiten der Aktivierungsenergien und der prä-exponentiellen Faktoren in unterschiedlicher Weise. Wie aus Abbildung 8-8.b ersichtlich, liegen die Aktivierungsenergien der Sauerstoffentwicklung mit Werten zwischen 120 kJ/mol und 135 kJ/mol etwas höher als in trockener Atmosphäre. Bei niedrigen Potentialen steigen sie mit dem Potential an, bei höheren fallen sie ab und bei 130 mV weisen sie ein Maximum auf. Bei gleichem Potential zeigt auch die $\log A$ versus η Kurve ein Maximum. Die Aktivierungsenergien der Sauerstoffreduktion variieren zwischen 105 kJ/mol und 115 kJ/mol. Sie sind etwas kleiner als bei Feuchtigkeitsausschluß und nehmen mit dem Potential zu.

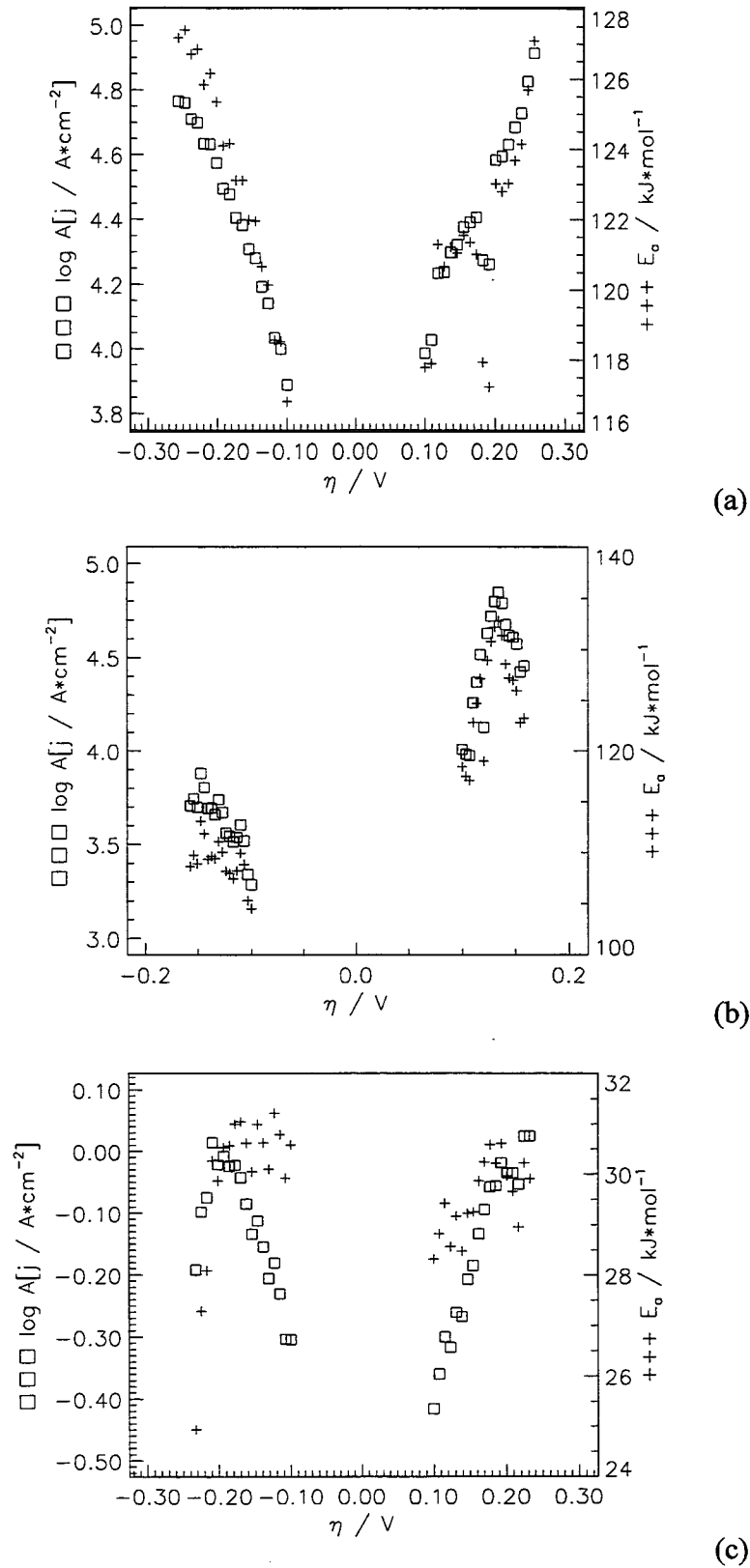


Abbildung 8-8. Aktivierungsenergien und prä-exponentielle Faktoren als Funktion der Überspannung in trockenem Sauerstoff (a), feuchtem Sauerstoff (b) und feuchtem Wasserstoff (c). Die Daten wurden aus Arrhenius-Diagrammen im Temperaturbereich $800^{\circ}C \leq T \leq 950^{\circ}C$ erhalten.

Erhebliche Differenzen erhält man auch für die prä-exponentiellen Faktoren. Bei anodischen Potentialen liegen sie im gleichen Bereich wie bei den Messungen in trockenem Sauerstoff, bei kathodischen Potentialen sind sie etwa eine Größenordnung kleiner und besitzen kein Maximum.

Messungen in feuchtem Wasserstoff

Beim Übergang zur Wasserstoffzelle fallen die Aktivierungsenergien drastisch auf etwa ein Viertel ab. Sie liegen mit 26 bis 31 kJ/mol extrem niedrig und sind schwach potentialabhängig, wobei anodischer und kathodischer Teil einen gleichartigen Verlauf zeigen (Abbildung 8-8.c).

Der prä-exponentielle Faktor liegt um ungefähr vier Größenordnungen niedriger und beträgt $A = 0.5 - 1 \text{ A cm}^{-2}$. Im Bereich der Wasserstoffoxidation steigt $\log A$ linear mit dem Potential an, im Bereich der Wasserstoffentwicklung nimmt $\log A$ bis $\eta = -200 \text{ mV}$ vergleichbar zu, um bei höheren Potentialen etwas abzufallen. Die Steigungen der linearen Abschnitte sind bei anodischer und kathodischer Kurve betragsmäßig vergleichbar, man erhält $|d \log A / d\eta| = 3.5 \text{ V}^{-1}$.

8.5.3 Einfluß der Gasphase

Messungen in trockenem Sauerstoff

Abbildung 8-9 enthält in trockenem Sauerstoff gemessene Strom-Spannungskurven für die Sauerstoffreduktion und die Sauerstoffentwicklung. Da das Gleichgewichtspotential vom Sauerstoff-Partialdruck abhängt, ist bei dieser *Tafel*-Auftragung die logarithmierte Stromdichte als Funktion des Elektrodenpotentials aufgetragen, wobei das Gleichgewichtspotential der Luft-Elektrode als Referenz ($U_{(\text{Luft})} = 0 \text{ V}$) dient. Mit abnehmendem $p(\text{O}_2)$ verschieben sich die *Nernstschen* Gleichgewichtspotentiale in Richtung kathodischer Potentiale. Die Sauerstoffionen- und die Fehlstellenkonzentration bleiben innerhalb des untersuchten $p(\text{O}_2)$ -Bereichs konstant.

Wie die Grafik erkennen läßt, fallen die anodischen Äste zusammen, während die kathodischen Stromdichten mit sinkendem $p(\text{O}_2)$ abnehmen. Für die Austauschstromdichten erhält man Werte zwischen $j_{0,-} = 2 \text{ mA cm}^{-2}$ bei $p(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$ und $j_{0,-} = 13 \text{ mA cm}^{-2}$ bei $p(\text{O}_2) = 25 \text{ kPa}$. Aus der doppelt-logarithmischen Auftragung von j versus $p(\text{O}_2)$ in Abbildung 8-10 lassen sich die elektrochemischen Reaktionsordnungen der kathodischen und anodischen Teilreaktion berechnen. Die Sauerstoffentwicklung hat die Reaktionsordnung $z_{\text{r}, \text{O}_2} = 0$, sie ist unabhängig vom Sauerstoff-Partialdruck. Für die

Sauerstoffreduktion wird $z_{o,O_2}=0.5$ erhalten. Diese Werte gelten für konstantes Potential.

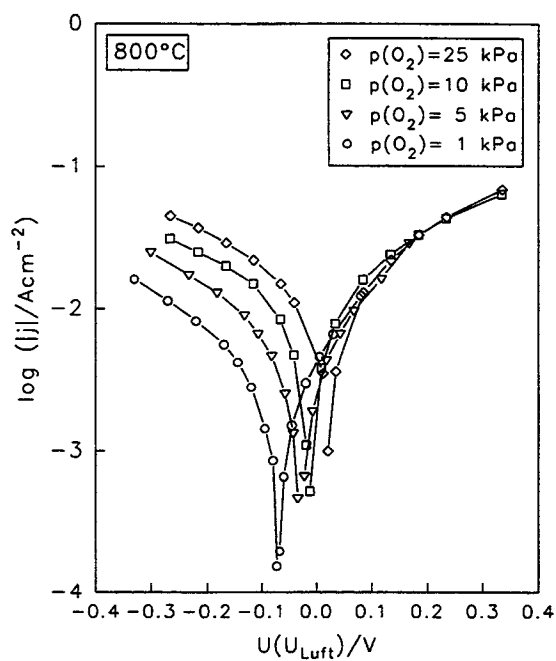


Abbildung 8-9. Tafel-Auftragung der Sauerstoffreduktion und -entwicklung bei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken, $T=800^\circ\text{C}$.

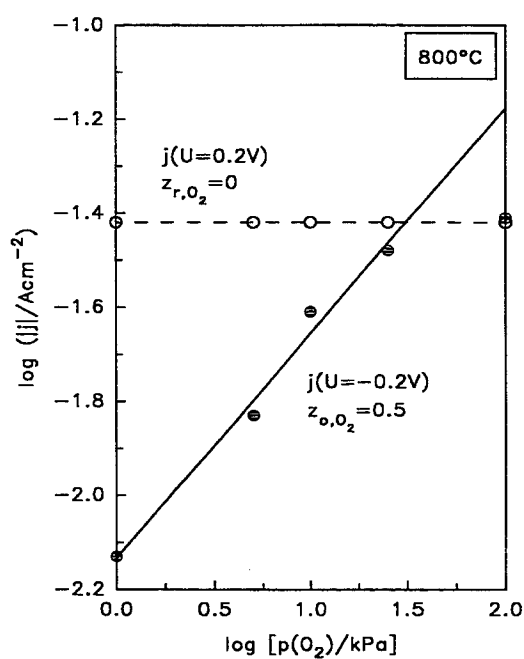


Abbildung 8-10. Doppelt-logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen den Sauerstoff-Partialdruck in trockenem Sauerstoff.

Messungen in feuchtem Sauerstoff

Wie man in Abbildung 8-11 sieht, liefert die Analyse der bei Übergang von trockenem zu feuchtem Sauerstoff erhaltenen Strom-Spannungskurven das gleiche Ergebnis bezüglich der elektrochemischen Reaktionsordnung.

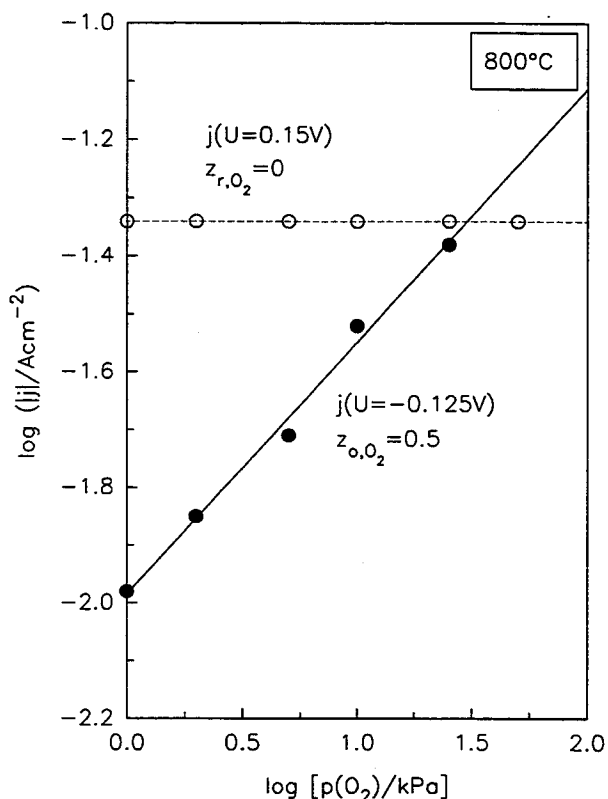


Abbildung 8-11. Doppelt-logarithmische Auftragung der Stromdichte gegen den Sauerstoff-Partialdruck in feuchtem Sauerstoff.

Messungen in Wasserstoff und Wasserdampf

Die Partialdruckabhängigkeit der Wasserdampfmessungen ergibt eine negative Reaktionsordnung. Auch für die übrigen sauerstoffarmen Systeme führt die Auswertung nach Vetter zu keinem sinnvollen Ergebnis. Die gemessenen I/U -Charakteristiken verlaufen linear. Der hohe Grad an Reversibilität der elektrochemischen Reaktionen im Bereich der Elektrodengrenzfläche zeigt sich ebenfalls in ergänzenden Impedanzmessungen, bei denen keine meßbare Elektrodenimpedanz auftrat.

8.5.4 Impedanzspektroskopie

Polarisierte Grenzfläche

Abbildung 8-12 gibt den niederfrequenten Bereich (0.1-1000Hz) der Impedanzspektren bei Potentialen zwischen +700mV und -700mV wieder. Gemessen wurde bei 400°C unter symmetrischen Bedingungen in trockener, synthetischer Luft. Gezeigt wird also das Verhalten der Grenzfläche Pt/Cerat bei Sauerstoffreduktion und -entwicklung. Der nicht eingezeichnete hochfrequente Bereich ist potentialunabhängig, er wird der Impedanz des Elektrolyten zugerechnet. Die Elektrodenimpedanz gibt sich als zwei abgeflachte Kreisbögen zu erkennen, die im gesamten Potentialbereich beträchtlich überlappen.

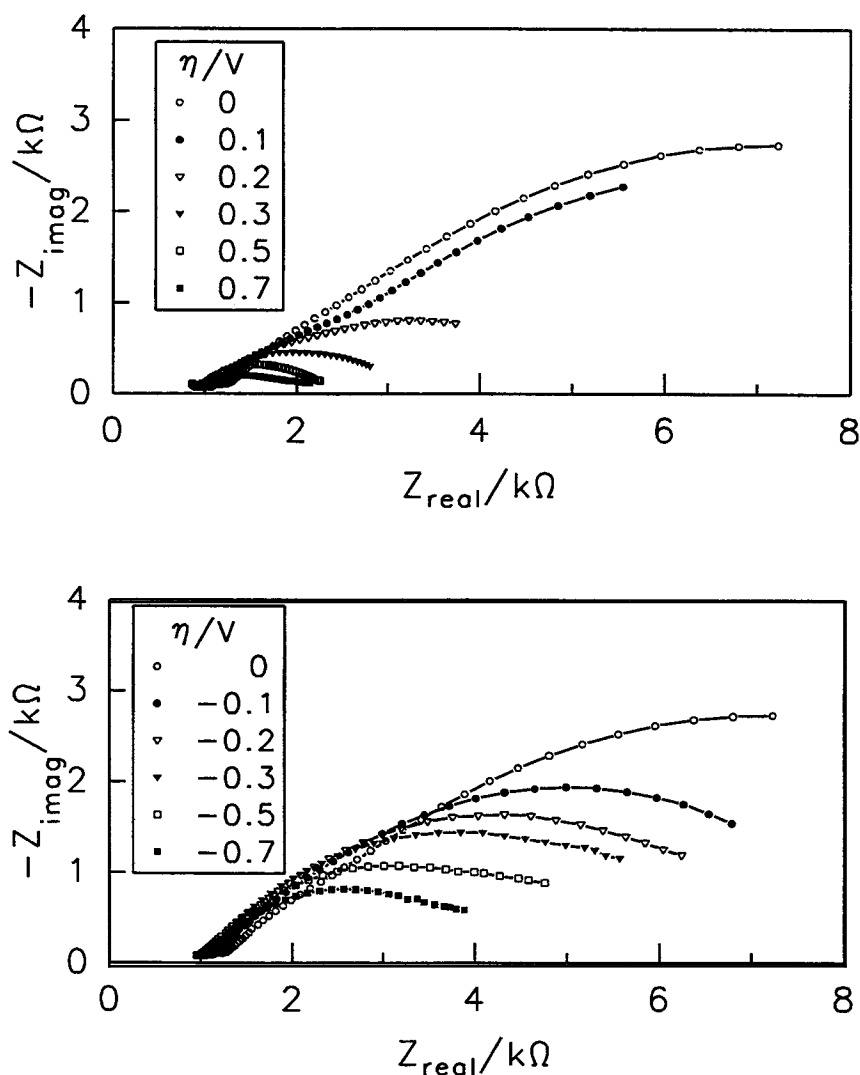


Abbildung 8-12. Niederfrequenter Teil (0.1-1000Hz) des Impedanzspektrums in trockenem Sauerstoff bei 400°C als Funktion der Überspannung.

Wie dem Schaubild qualitativ zu entnehmen ist, werden die Elektrodenimpedanzen mit zunehmendem anodischem oder kathodischem Potential kleiner. Zunächst wurde versucht, die Spektren - wie es die Gestalt der Nyquist-Diagramme nahelegt - mit zwei in Reihe geschalteten (RQ) -Kombinationen zu fitten. Insbesondere bei größeren Überspannungen wurden hiermit nur mäßige Anpassungen erzielt. Eine sehr gute Simulation der Spektren wird für $\eta \geq -100\text{ mV}$ mit dem in Abbildung 8-13 gezeigten Ersatzschaltbild erhalten. In diesem Potentialbereich werden zwei Prozesse mit verschiedenen Zeitkonstanten separiert. Der gesamte ohmsche Elektrodenwiderstand ergibt sich als $R=R_1+R_2$. Im Bereich negativerer Potentiale wird das Impedanzverhalten durch ein einzelnes (RQ) -Glieder beschrieben.

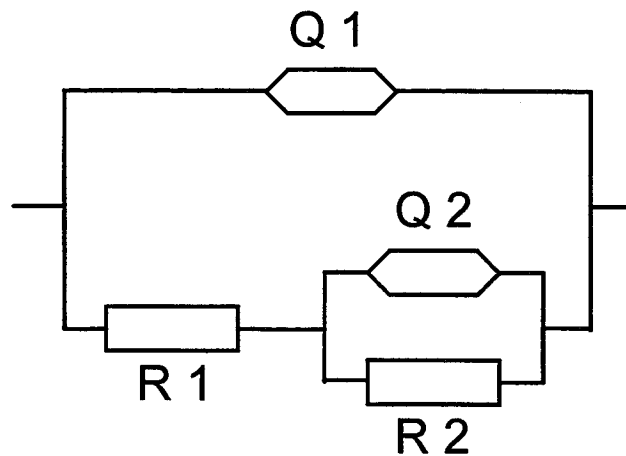


Abbildung 8-13. Ersatzschaltbild zur Simulation der niederfrequenten Impedanzspektren.

Abbildung 8-14 zeigt die Potentialabhängigkeit der Widerstände R_1 , R_2 und R . Der Gesamtwiderstand R ist für positive Potentiale höchstens halb so groß wie für entsprechende negative Potentiale. Oberhalb von 300 mV ist er praktisch konstant. Dabei wird er im wesentlichen vom Widerstand R_1 determiniert. Bei negativen Potentialen wird ein linearer Abfall beobachtet.

Die CP-Elemente erweisen sich als unabhängig vom Potential. Sie werden im nächsten Abschnitt betrachtet.

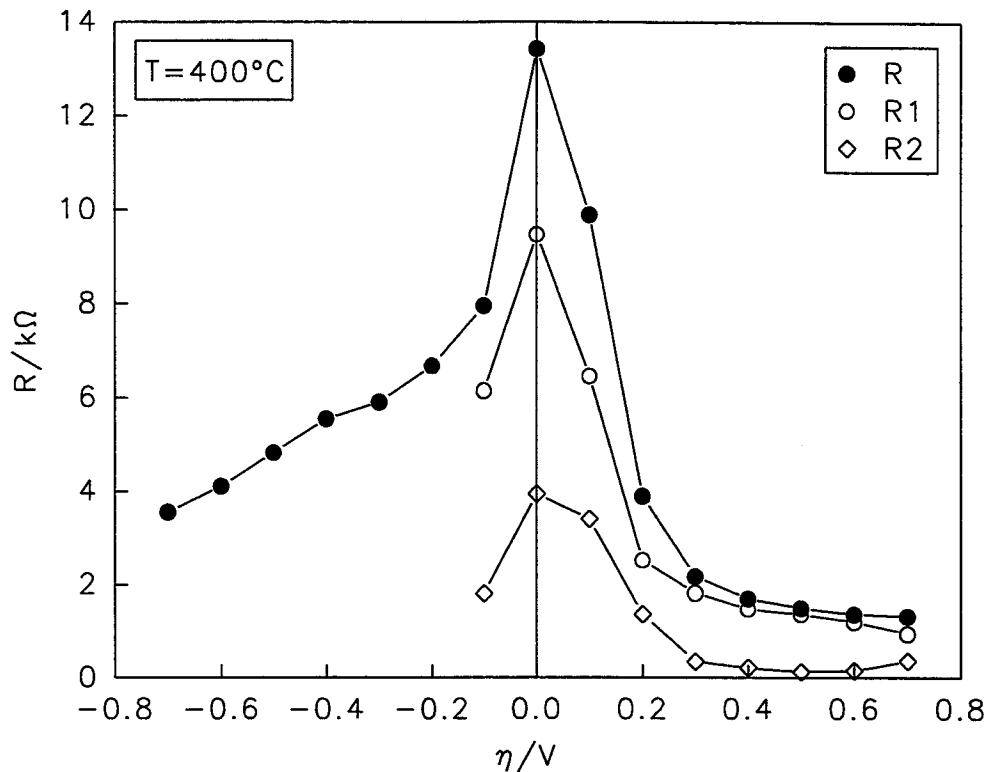


Abbildung 8-14. Potentialabhängigkeit der Widerstände $R1$, $R2$ und $R=R1+R2$ in Sauerstoff bei 400°C.

Unpolarisierte Grenzfläche

Die Messungen an der unpolarisierten Grenzfläche ($\eta=0V$) wurden temperaturabhängig zwischen 400 und 950°C durchgeführt. Abbildung 8-15 zeigt ein *Arrhenius*-Diagramm der drei Widerstandsbeiträge, multipliziert mit der Elektrodenfläche A . Die lineare Regression ergibt scheinbare Aktivierungsenergien von 116kJ/mol (1.20eV) für $R1$ und 111 kJ/mol (1.15 eV) für $R2$. Die gemittelte Aktivierungsenergie für die Gesamtimpedanz R stimmt hervorragend überein mit dem Resultat der quasistationären Strom-Spannungs-Messungen (vgl. Abb. 8-8).

Im gesamten Temperaturbereich wird in wasserstoffhaltiger Atmosphäre keine separate Elektrodenimpedanz beobachtet, so daß die entsprechenden Impedanzmessungen in feuchtem Sauerstoff und Wasserstoff keine zusätzlichen Informationen liefern.

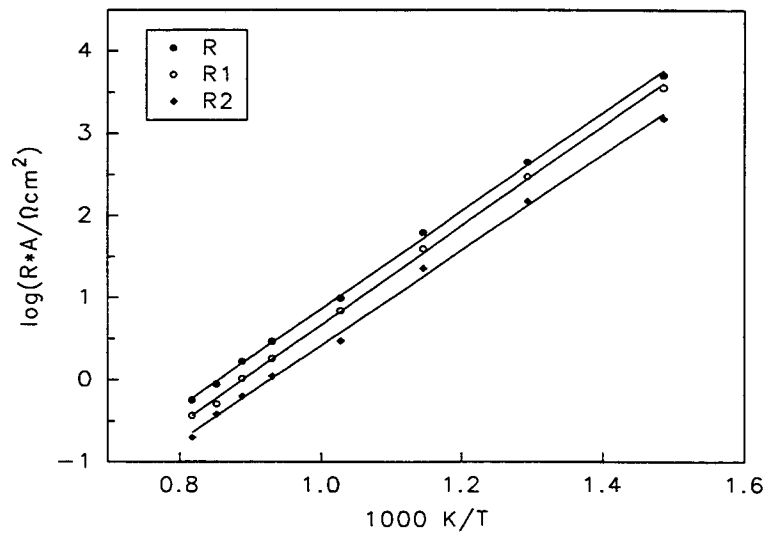


Abbildung 8-15. R_1 , R_2 und R als Funktion der inversen Temperatur.

Die temperaturabhängige Analyse der konstanten Phasenelemente ergibt die in Abbildung 8-16 gezeigten Ergebnisse. Beide CPE werden bei steigender Temperatur größer, wobei dieser Effekt bei CPE2, dem Element bei niedriger Frequenz, mit einem Anstieg über etwa drei Größenordnungen wesentlich ausgeprägter ist. Den abgeflachten Ortskurven wird durch die CPE-Exponenten Rechnung getragen, die sich oberhalb von 600°C bei beiden Elementen kaum ändern. Für CPE1 liegen sie bei $n_1=0.68$ und für CPE2 ist $n_2=0.53$.

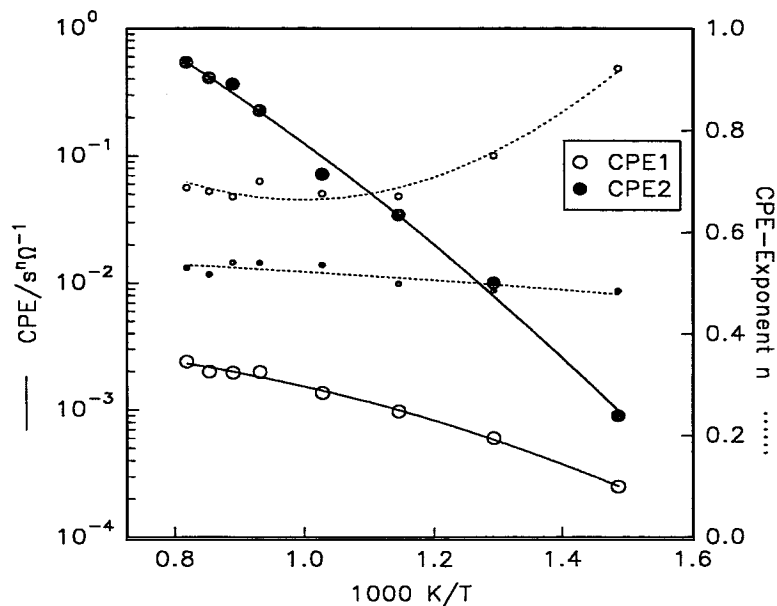


Abbildung 8-16. Temperaturabhängigkeit der konstanten Phasenelemente.

8.6 Diskussion

Es werden zunächst die Ergebnisse der quasistationären Strom-Spannungs-Messungen diskutiert, anschließend die der potentialkontrollierten Impedanzspektroskopie. Die Messungen in trockenem Sauerstoff geben einen weiteren Beweis für die Sauerstoffionenleitung im 5%Yb:SrCeO₃. Es wird im untersuchten Temperaturbereich kein Diffusionsgrenzstrom beobachtet. Die Mobilität der adsorbierten Sauerstoffspezies ist so groß, daß die Sauerstoffaustauschreaktionen zwischen Cerat und Gasphase nicht durch einen Transportprozeß begrenzt werden.

Aus der Temperaturabhängigkeit lassen sich die scheinbaren Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren der elektrochemischen Gesamtreaktionen bestimmen. Ist die angrenzende Gasphase sauerstoffreich, werden Aktivierungsenergien von 1.1-1.2 eV erhalten. In wasserstoffreichen Gasen werden mit 0.4 eV wesentlich niedrigere Werte gemessen. Ein Vergleich der berechneten scheinbaren Aktivierungsenergien mit den Literaturdaten ist problematisch, da es sich bei dem hier verwendeten Festelektrolyten um einen Mischleiter handelt, dessen ionische Teilleitfähigkeit von der Temperatur und von den Gaspartialdrücken abhängt. Außerdem ist zu beachten, daß aufgrund der elektronischen Teilleitfähigkeit des Cerats der Ladungsdurchtritt auch an seinen freien Oberflächenplätzen direkt vonstatten gehen könnte. Die elektronenleitende Eigenschaft der Elektrode wird gar nicht benötigt, wenn der Elektrolyt selbst ein partieller Elektronenleiter ist. Die Reaktion läuft dann nicht nur in der Drei-Phasenzone ab, sondern auch in der Zwei-Phasenzone Gas/Elektrolyt. Der Elektrode kommt dann nur die Rolle eines Strom-Kollektors zu. Gestützt wird diese These durch Ergebnisse von *Velle und Norby* [157]. Sie fanden bei einer Pt-5%Yb:SrCeO₃-Mischelektrode auf YSZ8 eine Aktivierungsenergie für den Durchtrittswiderstand der Sauerstoffreduktion von 1.3 eV, die deutlich unter der Aktivierungsenergie lag, die mit einer reinen Platinelektrode ($E_a=2\text{ eV}$) erzielt wurde. Eine Reaktion in der Zwei-Phasen-Zone Gas/Cerat würde auch die hier erhaltenen relativ niedrigen scheinbaren Aktivierungsschwellen von 0.4-1.1 eV erklären.

Aus der Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck werden die Reaktionsordnungen und die chemische Natur der Spezies erhalten, die in die Ladungsübertragungsreaktion involviert sind. Die Analyse führt zu einem Vorschlag für den Reaktionsmechanismus. In trockenem, protonenfreiem Sauerstoff ist die Reaktionsgleichung der elektrochemischen Gesamtreaktion durch



gegeben. Der molekulare Sauerstoff in der Gasphase $O_{2,Gas}$ steht mit den Sauerstoffionen im Ceratgitter O_{Gitter}^{2-} im Gleichgewicht.

Wenn für die elektrochemische Reaktionsordnung der Sauerstoffionen im Cerat-Gitter $z_{o,O^{2-}} = 0$ und $z_{o,O^{2-}} = 1$ angenommen wird, ergibt die Anwendung der Gleichungen (8.8) und (8.9):

$$\begin{aligned} S_{ox} &= 0.5 \cdot O_2 + 0 \cdot O^{2-} = O \\ S_{red} &= 0 \cdot O_2 + 1 \cdot O^{2-} = O^{2-} \end{aligned}$$

Wie die Rechnung zeigt, verläuft die Ladungsübertragung über atomar adsorbierten Sauerstoff. Messungen von *Divisek et al.* [158] mit dem Elektrodenmaterial $La_{0.86}Sr_{0.14}MnO_3$ und mit yttriumstabilisiertem Zirkondioxid als Elektrolyt ergaben kürzlich ähnliche Ergebnisse für Sauerstoff-Partialdrücke bis 20 kPa.

Die Beobachtung einer mit der Temperatur zunehmenden Steigung der *Tafel*-Geraden widerspricht der Erwartung. Prä-exponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien steigen mit der Überspannung an. Nach der ›klassischen‹ Theorie der Ladungsübertragungs-Reaktion wird der prä-exponentielle Faktor nicht vom Potential beeinflusst. Demnach sollten die Aktivierungsenergie der Sauerstoffreduktion in Richtung eines zunehmenden kathodischen Potentials und die Aktivierungsenergie der Sauerstoffentwicklung mit steigendem anodischem Potential abnehmen.

Die Potential- und Temperaturabhängigkeiten in den unterschiedlichen Gasphasen geben Fingerzeige auf komplexe Reaktionsmechanismen. Sie lassen vermuten, daß die Reaktionsmechanismen nicht allein durch den Ladungsdurchtritt bestimmt sind, sondern weitere Elementarschritte die Kinetik beeinflussen. Dies könnten vor- oder nachgelagerte Adsorptions-/Desorptions-, Dissoziations-/Assoziations- sowie Diffusionsprozesse sowohl an der Elektroden- als auch an der Elektrolytoberfläche sein.

Insbesondere für den Sauerstoffaustausch geben die Ergebnisse der potential-kontrollierten Impedanzspektroskopie weitere Informationen. Es werden zwei Prozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten und Aktivierungsenergien beobachtet. Die Exponenten der zugehörigen CP-Elemente weichen vom Wert $n=1$ für eine ideale Kapazität ab. $Q1$ könnte eine nicht-ideale, frequenzabhängige Doppelschichtkapazität sein. Die Frequenzabhängigkeit deutet auf eine inhomogene Ladungsverteilung im Bereich der Oberflächen von Elektrolyt und Elektrode oder ihrer Grenzfläche hin. Zumindest bei niedrigeren Temperaturen nähern sich die n -Werte dem einer reinen Kapazität an, für die $n=1$ gilt. Bei dieser Interpretation ergibt sich eine Kapazität von etwa 1 mF. $R1$ wird dann als Durchtrittswiderstand angesehen.

Die Aktivierungsenergie der Ladungsdurchtrittsreaktion beträgt 116 kJ/mol. Da R_1 im gesamten Temperaturbereich größer ist als R_2 und somit den gesamten Elektrodenwiderstand in größerem Maße festlegt, hat er auch einen größeren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Austauschreaktionen. Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität ist unter der Prämisse eines einzelnen geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes dieser für Hin- und Rückreaktion identisch. Da R_2 im Bereich der Sauerstoffreduktion nur bis maximal $\eta = -100$ mV auftritt, ist dies ein Hinweis darauf, daß die Ladungsdurchtrittsreaktion die Geschwindigkeit bestimmt. Die Größe von n_2 deutet darauf hin, daß Q_2 eine Warburg-Impedanz ($n=0.5$) verkörpert [159], die mit einem Diffusionsprozeß von Sauerstoffspezies verbunden ist ($E_a=111$ kJ/mol). R_2 ist dann der Realteil der Diffusionsimpedanz. Die Kombination der beiden Impedanz-elemente ergibt im Nyquist-Diagramm einen Viertelkreis.

Kapitel 9

Brennstoffzelle

9.1 Einleitung

Nach den Grundlagenuntersuchungen zu den Transportprozessen im Elektrolyt und den elektrochemischen Prozessen an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche wird in diesem Kapitel der Test einer $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Hochtemperatur-Brennstoffzelle im Labormaßstab beschrieben. Sie enthält 5% Yb:SrCeO₃ als Elektrolytmembran und Platin als Elektroden.

Derartige SOFCs mit protonenleitenden, perowskitartigen Festelektrolyten stießen bisher auf vergleichsweise wenig Beachtung. Sie wurden beinahe ausschließlich von *Iwahara* und Mitarbeitern studiert.

9.2 Theorie

Die Funktionsweise einer SOFC mit protonenleitendem Festelektrolyten ist in Abschnitt 1.3.4 dieser Arbeit beschrieben. Die theoretischen Grundlagen der elektrochemischen Messungen sind bereits in den Abschnitten 6.2 und 8.2 abgehandelt. Daher ist an dieser Stelle nur eine knappe Ergänzung bezüglich der speziellen Verhältnisse im Brennstoffzellenbetrieb notwendig.

Die *Nernst*-Spannung einer $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle ist gegeben durch

$$\Delta U_0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9.1)$$

wobei K die Gleichgewichtskonstante der Zellreaktion $H_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons H_2O$ ist. Bei 800°C ist $\ln K = 21.198$, bei 1000°C ist der Wert auf $\ln K = 16.804$ gesunken, da die Reaktion stark exotherm verläuft [160]. Für den Fall eines Protonenleiters als Elektrolyt ist der Wasserdampf-Partialdruck an der Kathode in die Gleichung einzusetzen, für einen Sauerstoff-Ionenleiter der Wasserdampf-Partialdruck an der Anode.

Damit eine SOFC ökonomisch effizient betrieben werden kann, muß sie gewissen Leistungsanforderungen genügen. Neben einer hohen Lebensdauer von über 40000 h [161] und einem Leistungsabfall infolge Materialalterung von weniger als 20 % im Verlauf der Nutzungsdauer wird eine Mindestleistungsdichte von 200 mW/cm^2 bei einer Zellspannung von 700 mV gefordert. Da ΔU_0 bei Brennstoffzellenbegasung ungefähr 1 V beträgt, wird somit für den Elektrolyten und jede Elektrode ein Spannungsabfall von etwa 100 mV akzeptiert [162].

9.3 Bisherige Arbeiten

In Tabelle 9-1 sind die von *Iwaharas* Arbeitsgruppe in den letzten Jahren erzielten Stromdichten für verschiedene Brennstoffzellen mit $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ als Elektrolyt in chronologischer Reihenfolge zusammengefaßt.

Mit Ausnahme der Ethan-Brennstoffzelle wurden Platinelektroden verwandt. Beim Vergleich der Zellen mit Wasserstoff als Brenngas fällt die Erhöhung der Stromdichte auf das Dreifache in der Dekade von 1982-1992 auf, obwohl die Zellen hinsichtlich Zusammensetzung und Geometrie des Elektrolyten, der Elektroden und der Gasphasen nominell äquivalent waren. Offensichtlich ist es hier durch die jahrelange Erfahrung gelungen, die Mikrostruktur der Keramik und der Platinelektroden auf eine Maximierung der Stromdichte anzupassen.

Bonanos et al. [74] geben für eine $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle mit dem gleichen Elektrolyten und Platinelektroden bei 800°C eine offene Zellspannung von 933 mV an. Die Stromdichte bei 700 mV erreichte für eine 1.5 mm dicke Probe 2 mA cm^{-2} .

Tabelle 9-1. Stromdichten für Brennstoffzellen mit $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ als Elektrolyt.
(700 mV Zellspannung, 0.5 mm Elektrolytdicke)

Anode	Kathode	Brenngas	Oxidans	Betriebstemp./°C	j/mAcm^{-2}	Referenz
Pt	Pt	Wasserstoff	Luft	800	13	[163] 1982
				900	22	
				1000	29	
Pt	Pt	Wasserstoff	Luft	800	23	[164] 1982
				900	35	
				1000	48	
Pt	Pt	Wasserstoff	Luft	800	34	[165] 1983
				900	42	
				1000	60	
Pt	Pt	Ethan	Luft	800	21	[166] 1986
				900	54	
Ni	Pt	Ethan	Luft	800	25	
				900	38	
Pt	Pt	Ethanol Wasser (1:1)	Luft	800	14	[166] 1986
				900	21	
Pt	Pt	Methanol Wasser (4:1)	Luft	800	30	[167] 1989
				900	38	
				1000	53	
Pt	Pt	Methan Wasser (1:0.65)	Luft	900	28	[167] 1989
				1000	49	
Pt	Pt	Wasserstoff	Luft	800	37	[168] 1992
				900	60	
				1000	80	

9.4 Experimentelles

Es kam folgende Zellkonfiguration zum Einsatz:

5-50 kPa H_2 , 4.2 kPa H_2O , Ar | Pt | $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ | Pt | 20 kPa O_2 , 4.2 kPa H_2O , Ar

Der Aufbau der Apparatur und die Probenvorbereitung sind in den Abschnitten 6.4 und 8.4 beschrieben. Die minimale Dicke des Elektrolyten betrug 1.1 mm. Dünnere Proben zerbrachen durch die mechanische Belastung der Goldring-Abdichtung. Wie die anfänglichen Versuche gezeigt hatten, wurde bei Temperaturen oberhalb von 800 °C die

Perowskitstruktur bei Verwendung trockener Gase innerhalb weniger Stunden auf der Wasserstoffseite reduziert. Dabei färbten sich die Proben schwarz und zerkrümelten. Gegenüber auf beiden Seiten angefeuchteten Gasen war das Material auch bei 1000°C stabil. Dementsprechend wurde die Zelle anodenseitig mit wasserstoffhaltigem Gas und kathodenseitig mit 20 kPa O₂ in Argon beaufschlagt, wobei der symmetrische Wasserdampfpartialdruck 4.2 kPa betrug. Der Brenngasgehalt wurde zwischen 5 und 50 kPa variiert. Untersucht wurden die Zellspannungen in Abhängigkeit vom H₂-Partialdruck und von der Temperatur. Weiterhin wurden die zeitliche Stabilität und das Verhalten unter Stromfluß geprüft. Zur Ermittlung der Leistungsdaten wurden die ionische Überföhrungszahl und die Strom/Spannungs-Charakteristik des Systems temperaturabhängig gemessen.

9.5 Ergebnisse

Da die Messungen der Brennstoff-Zellspannungen so durchgeführt wurden, daß $p(\text{H}_2\text{O})$ an beiden Elektroden äquivalent war, ist die gemessene Zellspannung unabhängig von der Art des ionischen Ladungsträgers im Elektrolyt. Die offenen Zellspannungen der Brennstoffzelle liegen, wie aus Abbildung 9-1 ersichtlich ist, in trockener Gasumgebung ($p(\text{H}_2\text{O}) \leq 0.01 \text{ Pa}$) je nach H₂-Brenngasanteil 30-40 mV über denen in feuchten Gasen ($p(\text{H}_2\text{O}) = 4200 \text{ Pa}$).

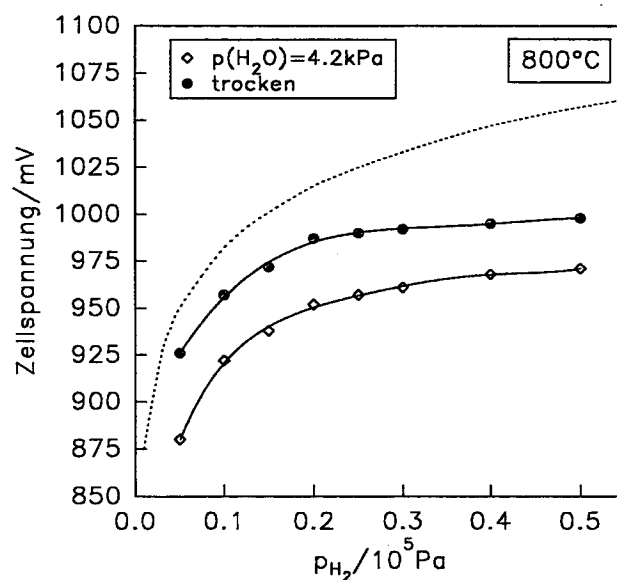


Abbildung 9-1. Offene Zellspannungen der Brennstoffzelle
 5-50 kPa H₂ in Ar | Pt | SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} | Pt | 20 kPa O₂ in Ar.
 Die Theoriekurve für feuchte Begasung ist gestrichelt eingezeichnet.

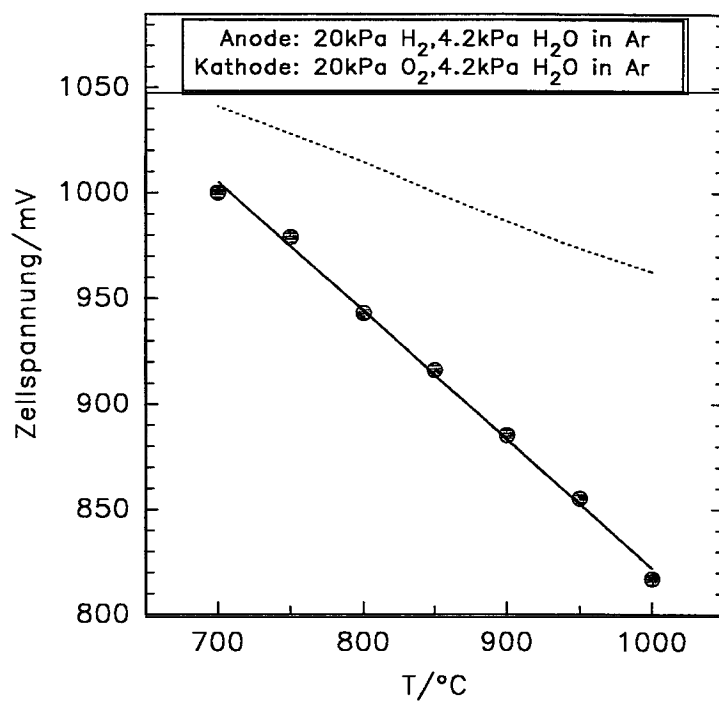


Abbildung 9-2. Temperaturabhängigkeit der offenen Zellspannungen der Brennstoffzelle. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf der Theoriewerte wieder.

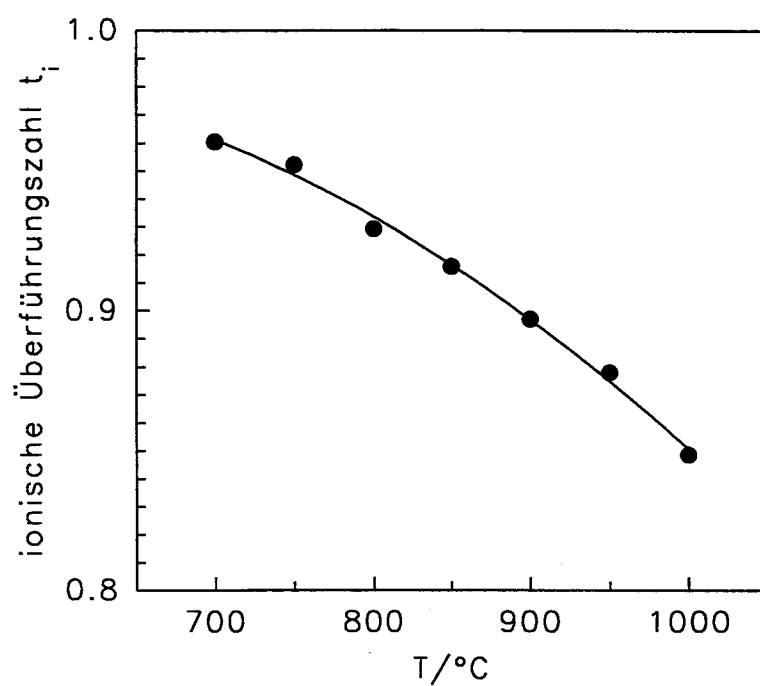


Abbildung 9-3. Ionische Überföhrungszahlen der Brennstoffzelle in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wie die Konzentrationszellen-Experimente bereits gezeigt haben, sind die realen Zellspannungen aufgrund der elektronischen Leitfähigkeitsbeiträge geringer als die theoretischen *Nernst*-Spannungen. Aus dem Vergleich mit der gestrichelt eingetragenen Theoriekurve für die feuchte Zelle ergibt sich eine durchschnittliche Überföhrungszahl von $t_i=0.93$.

Die Änderung der offenen Zellspannung der feuchten Zelle mit der Temperatur, wenn die Reaktionsgase in 20 %-iger Verdünnung zugeführt werden, zeigt Abbildung 9-2. Mit Hilfe der theoretischen Spannungswerte, die wiederum gestrichelt eingetragen sind, folgt die in Abbildung 9-3 zu sehende Temperaturabhängigkeit der ionischen Überföhrungszahl. Zwischen 700 und 1000 °C fällt sie progressiv von $t_i=0.96$ auf $t_i=0.85$ ab.

Das Spannungsverhalten unter Stromfluß, die ›*Performance*‹ der Brennstoffzelle, zeigt Abbildung 9-4. Die Zelle bringt eine stetige Leistung, die über mehrere Tage stabil bleibt. Zwischen Spannung und Stromdichte besteht bei hohen Temperaturen nahezu eine lineare Beziehung, was auf den großen Einfluß des ohmschen Elektrolytwiderstands auf die Zellen-Charakteristik hinweist, d.h. die Grenzflächenimpedanz ist im gesamten Temperaturbereich vergleichsweise niedrig. Dies ist auch daran zu erkennen, daß der Flächenwiderstand, den man aus Abbildung 9-4 berechnen kann, bei allen Meßtemperaturen gut mit dem aus den Impedanzmessungen erhaltenen spezifischen Elektrolytwiderstand korrespondiert. Bei 900 °C wird bei 700 mV Zellspannung eine Stromdichte von 16 mA cm^{-2} erzielt. Der Wert wurde an einem mit 1.15 mm sehr dicken Elektrolyten in verdünntem Wasserstoff gemessen. Im Vergleich erhält man mit einem YSZ8-Elektrolyten und Platinelektroden oder an einer $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Kathode nur eine Stromdichte von 1 bzw. 1.6 mA cm^{-2} [169,158].

Aus Abbildung 9-5 kann die Leistungsdichte als Funktion der Spannung für verschiedene Temperaturen abgelesen werden. Die maximale Leistungsdichte von 17 mW cm^{-2} wird bei 1000 °C erreicht. Die gegenüber konventionellen SOFCs mit YSZ8-Elektrolyten geringe Leistung bei dieser Temperatur erklärt sich durch den vergleichsweise großen ohmschen Widerstand des Cerat-Elektrolyten.

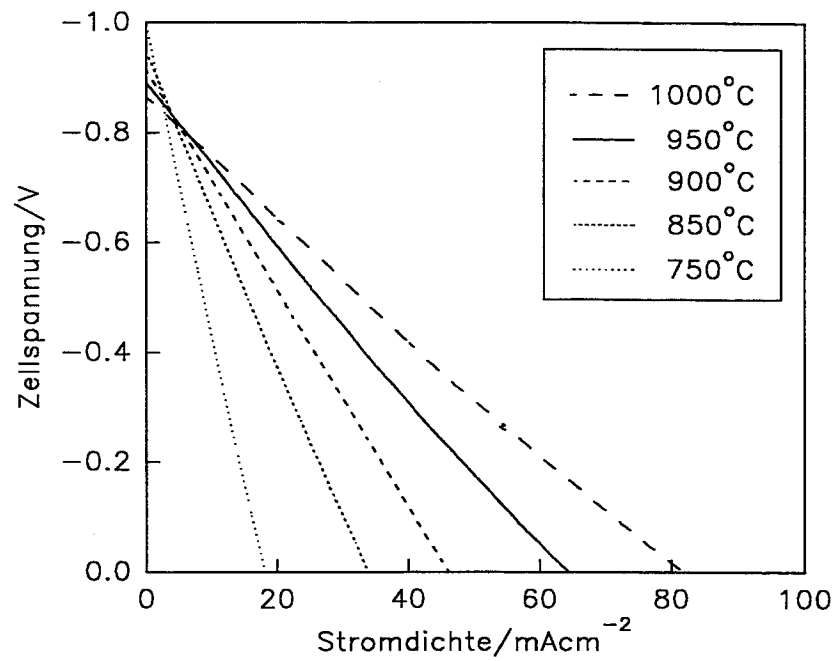


Abbildung 9-4. Strom-Spannungs-Kennlinien der Brennstoffzelle im Temperaturbereich zwischen 750 und 1000°C.

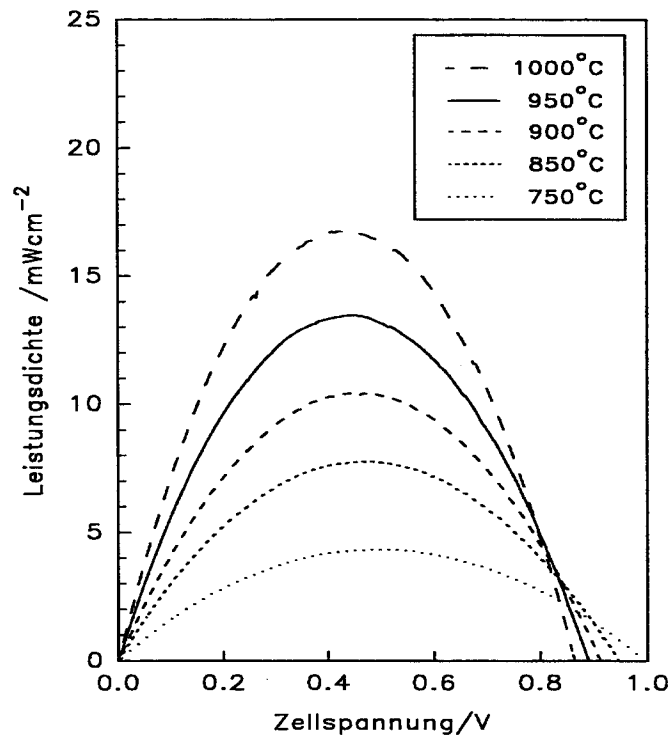


Abbildung 9-5. Leistungsdichte der Brennstoffzelle in Abhängigkeit von der Zellspannung zwischen 750 und 1000°C.

9.6 Diskussion

Der Test von 5%Yb:SrCeO₃ in einer Brennstoffzelle zeigt die prinzipielle Verwendbarkeit der Keramik als protonenleitenden Festelektrolyt. Bei den unter Stromfluß durchgeführten Messungen wandern die an der Anode gemäß der Bruttoreaktion $H_2(\text{Gas}) \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ aus dem Brenngas gebildeten Protonen durch die Keramik und reagieren an der Kathode mit O²⁻-Ionen, die durch Reduktion von Sauerstoff gebildet werden, zum Reaktionsprodukt H₂O. Allerdings sind die erreichten Leistungswerte gering. Dies läßt sich damit begründen, daß die ungenügende mechanische und thermische Belastbarkeit einen vergleichsweise dicken Elektrolyten erforderlich macht.

Es werden offene Zellspannungen gemessen, die nur wenig unter den Theoriewerten liegen. Die ionischen Überföhrungszahlen fallen mit zunehmender Temperatur nur leicht ab, bei 900°C erfolgen noch 90% des Ladungstransports über Protonen oder Sauerstoffionen. Dieser Wert wurde von *Takahashi et al.* als notwendiges Kriterium für Festelektrolyten vorgeschlagen [170]. Zusammenfassend ist festzuhalten, daß sich die unter symmetrischen Bedingungen in sauerstoffreichen Gasphasen gemessene hohe Lochleitung und die in wasserstoffreichen Gasphasen gemessene elektronische Leitung unter den gewählten Begasungsbedingungen im Brennstoffzellenbetrieb nur schwach bemerkbar machen. Sie scheinen vom großen Sauerstoffgradienten, der über dem Elektrolyten anliegt, unterdrückt zu werden.

Im Leistungsbetrieb ergeben sich aus der niedrigen Leitfähigkeit, die von der notwendigen Dicke der mechanisch labilen Keramik verursacht wird, allerdings nur kleine Stromdichten. Für die praktische Anwendung in einer Brennstoffzelle sollte die Stromdichte nach den eingangs aufgestellten Kriterien bei 700mV Zellspannung etwa 280mAcm⁻² betragen. Dieser Wert wird selbst bei 1000°C Betriebstemperatur nicht erreicht. Im Vergleich mit den Literaturdaten aus Abschnitt 9.3 liegen die Leistungsdaten der Zelle allerdings deutlich höher als die von *Bonanos et al.* für eine vergleichbare Elektrolytdicke mitgeteilten Werte und etwas niedriger als die zuletzt von *Iwahara* publizierten Werte für einen halb so dicken Elektrolyten.

Der Nachteil der im Vergleich zum YSZ 8 niedrigen Ionenleitfähigkeit kann nur durch die Verwendung extrem dünner Elektrolytschichten, die dennoch gasdicht sein müssen, wettgemacht werden. Konzeptionell ist daran zu denken, den Elektrolyt auf einem ausreichend stabilen Substrat, das gleichzeitig als Elektrode verwendet wird, als dünne Schicht von einigen Mikrometern abzuscheiden, beispielsweise durch einen Sol-Gel-Prozeß [8,171]. Nur bei Erfüllung dieser sehr hohen Materialanforderungen sind hohe Leistungsdichten zu erreichen, die eine Absenkung der Betriebstemperatur ermöglichen.

Kapitel 10

Schlußfolgerungen

In diesem abschließenden Kapitel werden die durch Anwendung der verschiedenen Untersuchungsmethoden separat gewonnenen Erkenntnisse zusammenfassend diskutiert und Schlußfolgerungen gezogen [172].

Obwohl für einige der untersuchten keramischen Oxide inzwischen industriereife Anwendungen realisiert wurden, die sich die elektrochemischen Festkörpereigenschaften zunutze machen [49,173], mangelt es an grundlegenden Untersuchungen zum Protoneneinbau, zur (Defekt-)Struktur und zu den Mechanismen des Ladungstransports. Bisher gibt es deshalb keine gesicherten Struktur-Wirkungsbeziehungen, so daß der Suche nach neuen, besseren Protonenleitern ein rein empirischer Charakter zukommt. Wir kennen leider nur eine kleine Gruppe von Kristallstrukturen, die für eine hohe Protonenleitung geeignet sind. Zur Suche nach weiteren Strukturen müssen zunächst die speziellen Voraussetzungen klar sein, die hohe Protonenleitfähigkeiten in festen Stoffen ermöglichen. - Natürlich kann auch ein phantasievolles Ausprobieren noch nicht getesteter Strukturen zum Forschungsziel führen, Materialien zu entdecken, die eine hohe Protonenleitfähigkeit sowie (elektro-)chemische und mechanische Stabilität in sich vereinen.

Das Verständnis der Charakteristika protonischer Defekte ist nicht nur von heuristischem Interesse, sondern auch aus einem anderen Grund. Vermutlich spielen Protonen bei verschiedenen Hochtemperatur-Oxidationsprozessen eine wichtige Rolle, beispielsweise beim Wachstum von Oxidschichten auf Metallen [174]. Da der jährliche Schaden durch korrosive Materialzerstörung immens hoch ist, sind Erkenntnisse zum Einfluß der Protonen von hohem wirtschaftlichen Wert.

Es gibt eine große Anzahl bedeutender Materialien, die nicht oder nur sehr schwer in einkristalliner Form zur Durchführung von Strukturanalysen erhalten werden können, wie z.B. Zeolithe und Keramiken. Nimmt man das Präparationsverfahren des Sinterns als Definitionskriterium für Keramiken (vgl. Kapitel 1.3.1), so sind Keramiken stets

polykristallin. Zur Lösung derartiger Strukturen ist in dieser Arbeit eine Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugung an Kristallpulvern eingesetzt worden. Die integrierten Intensitäten der Neutronen-Messungen wurden nach der *Rietveld*-Methode ausgewertet. Der erhaltene Strukturvorschlag konnte allerdings aufgrund der ungenügenden Spektrometerleistung hinsichtlich der O-Leerstellenlagen nicht verfeinert werden. Auch die H-Plätze entzogen sich der Beobachtung.

Der Einbau von Wasserstoff ist an das Vorhandensein von Sauerstoff-Leerstellen gebunden. Diese Voraussetzung kann nicht nur durch eine niedervalente Dotierung gesichert werden, sondern auch durch Deoxygenierung der Keramik im Vakuum. Die Bestimmung der Dotierionen- und Protonenkonzentrationen ist durch die Anwendung magnetischer Methoden demonstriert worden. Für die Messungen der magnetischen Signale wurde die extreme Magnetfeldempfindlichkeit eines SQUID-Magnetometers ausgenutzt. Es zeigte sich, daß die maximal erzielten Protonenkonzentrationen die theoretisch erwarteten Werte nicht erreichen. Hier stellt sich die Frage, bis zu welcher Fremdionenkonzentration eine homogene Dotierung und verdünnte Defektzustände vorliegen.

Die elektrischen Eigenschaften dieser Materialklasse, die schon aufgrund der Vielfalt der Ladungsträger sehr reizvoll erscheinen, sind in starkem Maße von der angrenzenden Gasphase determiniert. Ionische und elektronische Leitfähigkeitsbeiträge können in einem weiten Bereich variiert werden. In feuchter, sauerstoffarmer Atmosphäre ist der Ladungstransport quantitativ durch Protonenleitung zu beschreiben. Breit variierte Impedanzmessungen über einen großen Temperaturbereich haben erstmals die Erfassung der Unterschiede von Korn- und Korngrenzenleitung ermöglicht. Die Randschichtleitung besitzt eine deutlich höhere Aktivierungsenergie, ist aber infolge ihrer absoluten Größe nur im Niedertemperaturbereich ($T < 550^\circ\text{C}$) von Bedeutung.

Strontiumcerate und -zirkonate besitzen unterschiedliche spezifische Leitfähigkeiten. Mit den komplexen gemischten Sr-Cerat-Zirkonaten gelingt es, den Bereich zwischen beiden Klassen zu durchschreiten. Da Strontiumcerat bei der Arbeitstemperatur einer SOFC durch den CO_2 -Gehalt der Luft langsam zu Strontiumkarbonat und Ceroxid zersetzt wird, was eine irreparable Versprödung des Elektrolyten und eine gefährliche Überhitzung der Zelle infolge ungehinderten Gaskontakts von Wasserstoff und Sauerstoff nach sich zieht, sind Mischkristalle bei der weiteren Entwicklung alternativer, protonenleitender Festelektrolyte mit ausreichend langen Standzeiten von einigen Tausend Stunden in die engere Wahl zu ziehen. Das Verhalten der Cerate bei sehr niedrigem O_2 -Partialdruck läßt sich durch einen elektronischen Beitrag vom n-Typ erklären. Bei Zirkonaten wird dieser Effekt nicht gefunden.

Die gegenüber guten Sauerstoffionenleitern geringeren spezifischen Leitfähigkeiten der Protonenleiter erfordern bei einem Einsatz als Festelektrolyt die Herstellung sehr dünner, gasdichter Schichten, um eine möglichst niedrige Betriebstemperatur zu ermöglichen. Die mittels *Tape Casting* präparierten Folien mit Stärken von 100 µm waren bereits äußerst bruchempfindlich. Es ist deshalb daran zu denken, Dünnschichten des Elektrolyten auf Substraten mechanisch zu stabilisieren. Möglicherweise weichen allerdings ihre elektrischen Eigenschaften infolge des zunehmenden Einflusses von Randschichteffekten von denen der Folien oder der massiven *Bulk*-Materialien ab.

Zur *in-situ*-Untersuchung der Kinetik können bisher nur elektrochemische Methoden eingesetzt werden, die integrale Größen liefern. Aussagen über die Reaktionsmechanismen der elektrochemischen Reaktionen sind somit nur eingeschränkt möglich. Für die Thematik zukünftiger Arbeiten ist es lohnend, vermehrt spektroskopische und oberflächenanalytische Verfahren, die in der konventionellen Niedertemperatur-Elektrochemie etabliert sind, unter Hochtemperaturbedingungen anzuwenden.

Die Verbesserung der Leistungsdichten von nominell identischen Brennstoffzellen mit 5%Yb:SrCeO₃ als Elektrolyt folgt, wie die über zehnjährige Erfahrung der japanischen Arbeitsgruppe von *Iwahara* gezeigt hat, einem Erfahrungskurveneffekt [175]. Konzeptionell sind die protonenleitenden Perowskite - wie anzunehmen ist - in der Lage, in alternativen Brennstoffzellen eingesetzt zu werden. Nach Lösung der materialtechnischen Problembereiche, deren Bearbeitung eine Optimierung der Leistungsdaten und des Langzeitverhaltens anstrebt, erscheint eine Absenkung der Betriebstemperatur realisierbar. Eine zusätzliche Schwierigkeit ergibt sich aus der thermischen Ausdehnung der Cerate, die mit den für YSZ8 entwickelten Elektrodenmaterialien nicht kompatibel ist. Zusätzlich zur Verbesserung des Elektrolyten sind deshalb alternative Elektrodenmaterialien zu entwickeln.

Ein Verständnis der makroskopischen Leitfähigkeit auf atomarer Ebene erfordert gleichermaßen die Kenntnis von Struktur und Ionendynamik. Zur Beschreibung des Mechanismus der Protonendiffusion in Protonenleitern werden in der Literatur zwei Modellvorstellungen kontrovers diskutiert. Das eine Modell ist der Protonentransfer- oder ›*Grotthuß*-Mechanismus‹ [176]. Hierbei bewegt sich das ›freie‹ Proton durch Sprünge zwischen den immobilen Sauerstoffionen fort. Das andere Modell heißt ›Vehikel-Mechanismus‹, da das Proton sich zur Fortbewegung eines anderen mobilen Ions bedient. Beispielsweise könnte es Passagier eines mobilen Sauerstoffions sein. Diffundieren würde in diesem Fall OH⁻. In protonenleitenden Oxiden halten sich die Protonen aufgrund ihrer Ladung bevorzugt in der Nähe von regulären Sauerstoff-Gitterionen oder Dotierionen auf. Eine langreichweitige Diffusion erfolgt durch Dissoziation eines OH_O und anschließende Assoziation an ein Nachbarsauerstoffion.

Die QENS-Studie erlaubt erstmalig eine detaillierte Beschreibung des Bewegungsprozesses der Protonen und der Existenz und des Einflusses von Haftstellen. Ein Proton diffundiert im Sinne eines freien Sprungmechanismus auf dem Sauerstoff-Untergitter, bis es auf ein Dotierion trifft, das es lokal gefangenhält, bis schließlich thermische Fluktuationen ihm die Fortsetzung der langreichweitigen Diffusion ermöglichen. Vieles spricht dafür, daß die Protonensprünge in Korrelation mit den thermischen Schwingungen der Sauerstoffionen erfolgen. So werden für den Leerstellen-Transport von Sauerstoffionen Aktivierungsenergien ermittelt, die nur etwa 0.2 eV über denen der Protonensprünge liegen. Zwischen den Transportsprüngen muß sich ein Proton als Vorbereitung auf den nächsten Sprung in eine günstige Position innerhalb des Gitterplatzes begeben. Diese nicht mit einem Ladungstransport verbundene, lokale Bewegung entspricht einer Reorientierung von OH_O -Einheiten. In Fortführung der beschriebenen QENS-Experimente gelang es jüngst, mittels eines thermischen Neutronen-Dreiachsen-spektrometers eine sehr schnelle Rotationsbewegung der Protonen zu beobachten, welche dieser lokalen Mobilität entsprechen könnte. Der in der Literatur von *Bonanos et al.* [74] und *Sammells et al.* [177] vertretenen Ansicht, die Ähnlichkeit der Aktivierungsenergien für Protonen- und Sauerstoff-Leerstellentransport beweise die Vehikel-Diffusion, kann nicht zugestimmt werden. Ebenso können - im betrachteten Temperaturbereich - Tunnelprozesse ausgeschlossen werden.

Die Quasielastische Neutronenstreuung und die Impedanzspektroskopie offenbaren eine Dilemmasituation bei den Bestrebungen zur Erreichung einer hohen Protonenkonzentration. Einerseits muß eine möglichst hohe Sauerstoff-Unterstöchiometrie eingestellt werden, was am besten durch niedervalentes Dotieren bewerkstelligt wird, andererseits wird durch eine Dotierung die Mobilität der Protonen beträchtlich behindert.

Die gemessenen Konzentrations-Zellspannungen konnten nicht nur zur Ermittlung von Überföhrungszahlen dienen, sondern auch zur Identifizierung von H^+ als mobiler Spezies. Wenn OH^- -Transport bedeutsam wäre, hätten Zellspannungen mit umgekehrtem Vorzeichen gemessen werden müssen. Plausibel ist darüberhinaus die Argumentation, daß die Vehikel-Diffusion, da eine Zwischengitterdiffusion ausgeschlossen werden kann, auf dem dichtgepackten Sauerstoffuntergitter stattfinden würde. Hierzu müßte das Hydroxylion nach jedem Sprung warten, bis es eine benachbarte O-Leerstelle vorfindet, so daß ein derartiger Mechanismus de facto in erster Linie einen O^{2-} -Transport über Leerstellen darstellt. Die Aktivierungsenergie des Platzwechsels eines Sauerstoffions beträgt in den untersuchten Materialien durchschnittlich 0.8 eV. An Bariumceraten ist das Verhältnis des Transports von Protonen- und Sauerstoffionen-Defekten kürzlich von *Kreuer et al.* [178] untersucht worden. Die Diffusionskonstante der O-Leerstellen ist erheblich kleiner als die effektive Diffusionskonstante der Protonen, so daß der Vehikel-Mechanismus nicht zutrifft.

Als weiteres Resultat dieser Arbeit bietet sich ein neuartiger, dritter Mechanismus an. Neben der freien Diffusion, wie er durch den *Grotthuß*-Mechanismus beschrieben wird, gibt es einen Einfluß von Haftstellen und eine Unterstützung der Protonensprünge durch die Gitterschwingungen der Sauerstoffionen. Infolge dieser lokalen Dynamik kommt es zu Abstandsfluktuationen zwischen OH_O und $O_O^\times$. Ein Protonen-Transportsprung ist energetisch besonders vorteilhaft, wenn die Elektronenwolken sich etwas durchdringen. Die Sauerstoffplätze wirken gewissermaßen nicht als ›Startrampe‹, sondern als ›Katapult‹.

Die Aufklärung des Leitungs-Mechanismus ist somit ein gutes Stück fortgeschritten. Was zu tun bleibt, ist die Untersuchung hinsichtlich Ionenart und Konzentration unterschiedlich dotierter Keramiken mittels QENS, um den Einfluß der Haftstellen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration genau fassen und zuverlässige Struktur-Wirkungsbeziehungen aufstellen zu können.

Im Jahr 1990 zog Norby [179], ein Promotor auf dem Gebiet der Protonenleitung in Oxiden, in einem Übersichtsartikel folgenden Schluß: »*We may conclude that our understanding of proton migration is insufficient, or at least not universally applicable, or that the experimental techniques in this field need to be improved.*« - Folgerichtig wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, durch den kombinierten Einsatz von Methoden, die teilweise erstmalig an keramischen Protonenleitern angewandt wurden, einen Beitrag zum besseren Verständnis zu erarbeiten.

Literatur und Anmerkungen

- [1] D. Cansier, Umweltökonomie, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena **1993**.
- [2] N. Bonanos, B. Ellis, M.N. Mahmood, Solid State Ionics **1991**, 44, 305.
- [3] B.C.H. Steele, Proceedings of the 4th International Conference on Electronic Ceramics & Applications, hrsg. von R. Waser, S. Hoffmann, D. Bonnenberg, Ch. Hoffmann, Aachen **1994**, 663.
- [4] a) P.N. Ross Jr., T.G. Benjamin, J. Power Sources **1976/77**, 1, 311,
b) Nguyen Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. **1993**, 76, 563.
- [5] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Solid State Ionics **1981**, 3/4, 359.
- [6] T. Yajima, K. Koide, N. Fukatsu, T. Ohashi, H. Iwahara, Sensors and Actuators **1993**, B 13-14, 697.
- [7] Es ist nicht auszuschließen, daß der technische Fortschritt zugunsten der Umwelt und seine beiden Komponenten Prozeßinnovationen und Produktinnovationen dem *Turgotschen-Gesetz* vom abnehmenden Ertragszuwachs unterliegen. Somit ist einschränkend zu bedenken, daß es nicht sicher ist, ob die Umweltprobleme in Zukunft von »neuen Technologien« behoben werden. Auf diese Ungewißheit weist *Zinn* treffend hin: »Der technische Fortschritt war einst ein Mäuschen, das einen Berg gebirgt; und heute klettert mancher High-Tech-Berg und gebiert ein Mäuschen - jedenfalls verglichen mit dem Rad«;
K.G. Zinn, Konjunktur und Wachstum, Verlag der Augustinus Buchhandlung, Aachen **1994**.
Insofern verlangt eine nachhaltige Umweltverbesserung die Umgestaltung der Wirtschaftsordnung zu einer ökologischen, sozialen Marktwirtschaft. Dies ist eine Aufgabe, die auch zur Wahrung von intergenerationeller Gerechtigkeit ansteht.
- [8] D. Segal, Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials, Cambridge University Press **1989**.
- [9] H.R. Maier, Leitfaden Technische Keramik, 2. Aufl., Aachen **1991**.
- [10] K. Heldt, A. Reckziegel, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., VCH, Weinheim **1979**, 17, 515-529.
- [11] Das Mineral ist nach L. A. Perovsky benannt (1792-1856).
- [12] J. Lima-de-Faria, E. Hellner, F. Liebau, E. Makovicky, E. Parthé, Acta Crystallogr. **1990**, A46, 1.
- [13] A.R. West, Grundlagen der Festkörperchemie, VCH, Weinheim **1992**.
- [14] W. Nernst, Z. Elektrochem. **1899**, 41.
- [15] W.R. Grove, Philos. Mag. **1839**, 14, 127.

- [16] E. Baur, H.Z. Preis, Z. Elektrochem. **1937**, 43, 727.
- [17] H. Wendt, V. Plzak, Brennstoffzellen: Typen, Daten, Entwicklungslinien, in: Brennstoffzellen, hrsg. von H. Wendt, V. Plzak, VDI-Verlag, Düsseldorf **1990**.
- [18] W. Drenckhahn, K. Hassmann, Energiewirtschaftliche Tagesfragen **1993**, 43, 382.
- [19] A. Hammou, Solid Oxide Fuel Cells, in: Advances in Electrochemical Science and Engineering, hrsg. von H. Gerischer und C.W. Tobias, VCH, Weinheim, New York **1990**, 2, 88.
- [20] C. Wagner, Z. Phys. Chem. **1930**, B11, 163.
- [21] W. Schottky, Z. Phys. Chem. **1935**, B29, 335.
- [22] J.I. Frenkel, Z. Phys. **1926**, 35, 652.
- [23] G. Brouwer, Philips Res. Rep. **1954**, 9, 366.
- [24] a) J. Maier, Angew. Chem. **1993**, 105, 333,
b) J. Maier, Angew. Chem. **1993**, 105, 558.
- [25] F.A. Kröger, H.J. Vink, in: Solid State Physics, hrsg. von F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York **1956**, 3, 310.
- [26] S. Stotz, C. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1966**, 70, 781.
- [27] H. Iwahara, Solid State Ionics **1988**, 28-30, 573.
- [28] F.M. Ernsberger, J. Am. Ceram. Soc. **1983**, 66, 747.
- [29] T. Norby, O. Dyrлие, P. Kofstad, Solid State Ionics **1992**, 53-56, 446.
- [30] D.G. Thomas, J.J. Lander, J. Chem. Phys. **1956**, 25, 1136.
- [31] G.O. Brunner, H. Wondratschek, F. Laves, Z. Elektrochem. **1961**, 65, 735.
- [32] C. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1968**, 72, 778.
- [33] G.J. Hill, Br. J. Appl. Phys. **1968**, 1, 1151.
- [34] D.A. Shores, R.A. Rapp, J. Elektrochem. Soc. **1972**, 119, 300.
- [35] W.G. Buckman, J. Appl. Phys. **1972**, 43, 1280.
- [36] J.M. Pope, G. Sinkovich, Mater. Res. Bull. **1974**, 9, 1111.
- [37] W. Bollmann, H.-J. Stöhr, phys. stat. sol. (a) **1977**, 39, 477.
- [38] M.M. El-Aiat, F.A. Kröger, J. Appl. Phys. **1982**, 53, 3658.
- [39] H. Engstrom, J.B. Bates, L.A. Boatner, J. Chem. Phys. **1980**, 73, 1073.
- [40] R. Waser, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1986**, 90, 1223.
- [41] a) T. Norby, P. Kofstad, Solid State Ionics **1986**, 20, 169,
b) T. Norby, O. Dyrлие, P. Kofstad, J. Am. Ceram. Soc. **1992**, 75, 1176.
- [42] a) W.K. Lee, A.S. Nowick, L. A. Boatner, Solid State Ionics **1986**, 18-19, 989,
b) T. Scherban, A.S. Nowick, Solid State Ionics **1992**, 53-56, 1004,
c) T. Scherban, A.S. Nowick, L. A. Boatner, M.M. Abraham, Appl. Phys. **1992**, A55, 324.

- [43] a) W. Bollmann, phys. stat. sol. (a) **1987**, 104, 643,
b) L. Kovács, K. Polgár, R. Capelletti, C. Mora, phys. stat. sol. (a) **1990**, 120, 97.
- [44] a) R. Waser, Z. Naturforsch. **1987**, 42a, 1357,
b) R. Waser, J. Am. Ceram. Soc. **1988**, 71, 58.
- [45] a) V.B. Ptashnik, T.Yu. Dunaeva, I.V. Myasnikov,
Inorganic Materials **1985**, 21, 1814,
b) H. Franke, phys. stat. sol. (a) **1984**, 83, K 73.
- [46] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki, J. Electrochem. Soc. **1988**, 135, 529.
- [47] A.N. Virkar, H.S. Maiti, J. Power Sources **1985**, 14, 295.
- [48] T. Yajima, H. Iwahara, H. Uchida, Solid State Ionics **1991**, 47, 117.
- [49] H. Iwahara, H. Uchida, K. Onaki, H. Nagato,
J. Electrochem. Soc. **1991**, 138, 295.
- [50] H. Uchida, H. Yoshikawa, T. Esaka, S. Ohtsu, H. Iwahara,
Solid State Ionics **1989**, 36, 89.
- [51] T. Yajima, H. Iwahara, K. Koide, K. Yamamoto,
Sensors and Actuators **1991**, B5, 145.
- [52] a) H. Uchida, A. Yasuda, H. Iwahara, Denki Kagaku **1989**, 57, 153,
b) M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C. van Miltenburg, H.A.J. Oonk,
Solid State Ionics **1993**, 61, 83.
- [53] Für die perfekte Konstruktion und die solide Montage der Mahlbank danke ich
Ludwig Dohmen, Michael Huppertz und Nikita Edenhofer.
- [54] a) A. Hoffmann, Z. physikal. Chemie **1935**, B 28, 65,
b) I. Naray-Szabo, Muegyetemi Közlemenyek **1947**, 1, 30.
- [55] **Cerate:**
a) K. Nagata, M. Nishino, K.S. Goto, J. Electrochem. Soc. **1987**, 134, 1850,
b) T. Scherban, W-K Lee, A.S. Nowick, Solid State Ionics **1988**, 28-30, 585.
Zirkonate:
c) T. Yajima, H. Kazeoka, T. Yogo, H. Iwahara, Solid State Ionics **1991**, 47, 271,
d) A. Manthiram, J.F. Kuo, J.B. Goodenough, Solid State Ionics **1993**, 62, 225.
- [56] A. De Pretis, F. Ricciardiello, O. Sbaizero, J. Mater. Sci. Lett. **1985**, 4, 9.
- [57] Der Aufbau und die Funktion der Apparatur wurden von Martin Gall in seiner
Diplomarbeit beschrieben (RWTH Aachen **1992**).
- [58] a) W. Batel, Einführung in die Korngrößenmeßtechnik, 3. Aufl.,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1971**,
b) H. Pitsch, Sprechsaal **1992**, 125, 397.

- [59] a) G. Tilloca, M. Perez y Jorba, Rev. Hautes Temp. Refractaires **1964**, 1, 337,
b) T. Noguchi, T. Okubo, O. Yonemochi, J. Amer. Ceram. Soc. **1969**, 52, 181.
- [60] Zentralabteilung für Chemische Analysen, Berichte des Forschungszentrums Jülich **1994**, 2867.
- [61] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, Solid State Ionics **1993**, 61, 65.
- [62] Die Bezeichnung Lanthanide wird für die 14 Elemente von $_{58}\text{Ce}$ bis $_{71}\text{Lu}$ verwendet. Zu den Seltenen Erden werden noch $_{57}\text{La}$, $_{21}\text{Sc}$ Scandium und $_{39}\text{Y}$ Yttrium hinzugerechnet.
- [63] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 4. Aufl., VCH, Weinheim **1982**.
- [64] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. **1976**, A32, 751.
- [65] K.D. Kreuer, E. Schönherr, J. Maier, Proceedings of the 14th. Risø International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors, hrsg. von F.W. Poulsen, J.J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou, M.J.L. Østergård **1993**, 297.
- [66] Einen Überblick der aktuellen Forschungsthemen auf dem Gebiet des Magnetismus geben die Vorlesungsmanuskripte des 24. Ferienkurses des Instituts für Festkörperforschung im Forschungszentrum Jülich: Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen, **1993**.

Eine Darstellung der Theorie des Magnetismus bei Ionen Seltener Erden findet man bei: C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 8. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München, Wien **1989**.
- [67] J.H. van Vleck, J. Chem. Phys. **1941**, 9, 85.
- [68] S. Haussühl, Kristallstrukturbestimmung, VCH, Weinheim **1979**.
- [69] a) A. Antoniadis, J. Berruyer, A. Filhol, ILL-Report **1989**, 87 AN 20 T,
b) A. Filhol, J.-Y. Blanc, A. Antoniadis, J. Berruyer, ILL-Report **1987**, 88 F 105 T.
- [70] a) H.M. Rietveld, Acta Cryst. **1967**, 22, 151,
b) H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. **1969**, 2, 65.
- [71] a) J. Rodriguez-Carvajal, Short reference guide of the program *FullProf*, Version 2.2, ILL **1992**,
b) J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, J.L. Martinez, J. Phys.:Condensed Matter **1991**, 3, 3215.
- [72] D.B. Wiles, R.A. Young, J. Appl. Cryst. **1981**, 14, 149.
- [73] H. Yahiro, T. Ohuchi, K. Eguchi, H. Arai, J. Materials Sci. **1988**, 23, 1036.
- [74] N. Bonanos, B. Ellis, M.N. Mahmood, Solid State Ionics **1988**, 28-30, 579.
- [75] A. Hoffmann, Z. Phys. Chem. **1935**, 29, 65.
- [76] M. Preda, R. Dinescu, Rev. Roumaine Chim. **1976**, 21, 1023.
- [77] E.K. Keler, N.A. Godina, A.M. Kalinina, J. Inorg. Chem. USSR, **1956**, 1, 2556.

- [78] R.S. Roth, J. Res. Nat. Bur. Stand. **1957**, 58, 75.
- [79] M.D. Mastromonaco, I. Barbariol, A. Cocco, Ann. Chim. (Rome) **1969**, 59, 465.
- [80] A.E. Sobol'eva, A.M. Gavrish, N.V. Gul'ko, E.I. Zoz, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorg. Mater. **1974**, 10, 184.
- [81] a) V. Longo, D. Minichelli, F. Ricciardiello, Ceramics Intern. **1981**, 7, 102,
b) V. Longo, F. Ricciardiello, D. Minichelli, J. Mater. Sci. **1981**, 16, 3503.
- [82] A. Cocco, Istituto di Chimica Applicata, Facolta di Engegneria Università degli Studi di Trieste **1966**, 22.
- [83] M. Yoshimura, T. Nakamura, T. Sata, Chem. Lett. **1973**, 923.
- [84] H.E. Swanson, E. Tatge, Natl. Bur. Std. [U.S.] Circ. Nr. 539, **1953**, 1, 56.
- [85] a) P. Kofstad, A.Z. Hed, J. Am. Ceram. Soc. **1967**, 50, 681,
b) B.C.H. Steele, J.M. Floyd, Proc. Brit. Ceram. Soc. **1971**, 55.
- [86] a) C. Hermann (Hrsg.), Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bd. 1, Gebrüder Borntraeger Verlag, Berlin **1935**,
b) T. Hahn (Hrsg.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston **1983**.
- [87] E. Keller, J. Appl. Crystallogr. **1989**, 22, 19.
- [88] K.S. Knight, M. Soar, N. Bonanos, J. Mater. Chem. **1992**, 2, 709.
- [89] T. Scherban, R. Villeneuve, L. Abello, G. Lucazeau, Solid State Comms. **1992**, 84, 341.
- [90] L. Carlsson, Acta Cryst. **1967**, 23, 901.
- [91] a) T. Yajima, H. Iwahara, Solid State Ionics **1992**, 50, 281,
b) T. Yajima, H. Iwahara, Solid State Ionics **1992**, 53-56, 983.
- [92] V. Longo, D. Minichelli, F. Ricciardiello, Ceramics International **1981**, 7, 102.
- [93] V.M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskap - Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Kl. 8, **1926**.
- [94] a) A.M. Glazer, Acta Cryst. **1972**, B 28, 3384,
b) A.M. Glazer, Acta Cryst. **1975**, A 31, 756.
- [95] M. Zheng, X. Zhen, Metallurgical Transactions **1993**, B 24, 789.
- [96] R. Hempelmann, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich **1986**, 2096.
- [97] a) T. Springer, Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusive Motions in Solids and Liquids, in: Springer Tracts in Modern Physics, hrsg. von G. Höhler, Springer Verlag, Berlin **1972**, 64,
b) G.L. Squires, Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering, Cambridge University Press **1978**,
c) T. Springer, Z. Naturforsch. **1993**, 48a, 406.

- [98] G.H. Vineyard, J. Phys. Chem. Sol. **1957**, 3, 121.
- [99] E. Fermi, Ricerca Scientifica **1936**, 7, 13.
- [100] V.F. Sears, Neutron Scattering, in: Methods of Experimental Physics 23A, hrsg. von K. Sköld, D.L. Price, Academic Press, Orlando **1986**.
- [101] L. van Hove, Phys. Rev. **1954**, 95, 249.
- [102] M. Bée, Quasielastic Neutron Scattering, Adam Hilger, Bristol **1988**.
- [103] T. Chudley, R.J. Elliott, Proc. Phys. Soc **1961**, 77, 353.
- [104] R. Hempelmann, J. Less-Common Metals **1984**, 101, 69.
- [105] K.S. Singwi, A. Sjölander, Phys. Rev. **1960**, 119, 863.
- [106] D. Richter, T. Springer, Phys. Rev. **1978**, B18, 126.
- [107] C.C. Wilson, Neutron News **1990**, 1, 14.
- [108] Harwell Subroutine Library, Harwell Laboratory, Release 10, **1990**.
- [109] C. Karmonik, ›Globalfitprogramm‹, pers. Mitteilung.
- [110] W. Schmatz, Disordered Structures, in: Neutron Diffraction, Topics in Current Physics 6, hrsg. von H. Dachs, Springer Verlag, Berlin **1978**.
- [111] T.R. Waite, Phys. Rev. **1957**, 107, 471.
- [112] H. Iwahara, High temperature proton conductors based on perovskite-type oxides, in: Proton conductors - Solids, membranes and gels - materials and devices, hrsg. von Ph. Colomban, Chemistry of Solid State Materials 2, Cambridge University Press **1992**.
- [113] H. Yugami, S. Matsuo, Y. Chiba, M. Ishigame, Proceedings of the International Conference on Solid State Protonic Conductors VII, Schwäbisch Gmünd **1994**, wird veröffentlicht in Solid State Ionics.
- [114] C. Wagner, Z. Physik. Chem. **1933**, B21, 25.
- [115] J. Maier, J. Am. Ceram. Soc. **1993**, 76, 1218.
- [116] T. Norby, Solid State Ionics **1988**, 28-30, 1586.
- [117] N. Fukatsu, N. Kurita, T. Ohashi, J. Jpn. Inst. Metals **1988**, 52, 310.
- [118] P.-H. Chiang, D. Eng, M. Stoukides, Solid State Ionics **1994**, 67, 179.
- [119] H. Schmalzried, Z. Phys. Chem. **1963**, 38, 87.
- [120] L. Zimmermann, Dissertation, RWTH Aachen **1994**.
- [121] J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Sol. **1969**, 30, 2657.
- [122] J.B. Wachtman, Phys. Rev **1963**, 131, 517.
- [123] K. W. Lay, D.H. Whitmore, phys. stat. sol. **1971**, b 43, 175.
- [124] M. Weller, H. Schubert, J. Am. Ceram. Soc. **1986**, 69, 573.

- [125] a) H. Uchida, N. Maeda, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **1983**, 11, 117,
 b) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, T. Yamauchi, K. Ogaki,
 Solid State Ionics **1986**, 18&19, 1003.
- [126] A.R. West, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1235.
- [127] T. Scherban, A.S. Nowick, *Solid State Ionics* **1989**, 35, 189.
- [128] J. Luyten, F. de Schutter, J. Schram, J. Schoonman,
Solid State Ionics **1991**, 46, 117.
- [129] F. de Schutter, J. Vangrunderbeek, J. Luyten, I. Kosacki, R. van Landschoot,
 J. Schram, J. Schoonman, *Solid State Ionics* **1992**, 57, 77.
- [130] I. Kosacki, J.G.M. Becht, R. van Landschoot, J. Schoonman,
Solid State Ionics **1993**, 59, 287.
- [131] I. Kosacki, J. Schoonman, M. Balkanski, *Solid State Ionics* **1992**, 57, 345.
- [132] K.W. Browall, O. Muller, *Mat. Res. Bull.* **1976**, 11, 1475.
- [133] S. Shin, H.H. Huang, M. Ishigame, H. Iwahara,
Solid State Ionics **1990**, 40/41, 910.
- [134] H.H. Huang, M. Ishigame, S. Shin, *Solid State Ionics* **1991**, 47, 251.
- [135] T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **1992**, 51, 101.
- [136] T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **1992**, 58, 85.
- [137] S. Shashidhara Pandit, A. Weyl, D. Janke, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 93.
- [138] T. Norby, P. Kofstad, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1986**, 69, 780-783.
- [139] B.A. Boukamp, *Equivalent Circuit Users Manual*, Interner Bericht CT89/214/128,
 Universität Twente **1988/89**.
- [140] D.W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **1963**, 11, 431.
- [141] D.A. Stevenson, N. Jiang, R.M. Buchanan, F.E.G. Henn,
Solid State Ionics **1993**, 62, 279.
- [142] T. van Dijk, A.J. Burggraaf, *phys. stat. sol. (a)* **1981**, 63, 229.
- [143] N. Bonanos, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54, 867.
- [144] N. Bonanos, *Solid State Ionics* **1992**, 53-56, 967.
- [145] L.J. van der Pauw, *Philips Research Reports* **1958**, 13.
- [146] A. Sieverts, *Z. Metallkunde* **1929**, 21, 37.
- [147] A.S. Nowick, S.Q. Fu, B.S. Lim, T. Scherban, *Proceedings of the
 XII International Conference on Defects in Insulating Materials*, hrsg. von
 O. Kanert und J.M. Spaeth, *Schl. Nordkirchen* **1992**, 2, 694.
- [148] D.A. Miller, R.D. Bereman, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 9, 107.
- [149] A. Mitsui, M. Miyayama, H. Yanagida, *Solid State Ionics* **1987**, 22, 213.
- [150] K.S. Knight, *Solid State Ionics* **1994**, 74, 109.

- [151] N. Bonanos, Proceedings of the 14th Risø International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors, hrsg. von F. W. Poulsen, J. J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou, M. J. L. Østergård, **1993**, 19.
- [152] C. H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie, VCH, Weinheim **1981**.
- [153] a) K. J. Vetter, Z. Elektrochemie **1951**, 55, 121,
b) K. J. Vetter, Z. Elektrochemie **1955**, 59, 596.
- [154] H. Uchida, H. Kimura, H. Iwahara, J. Appl. Electrochem. **1990**, 20, 390.
- [155] P. H. Chiang, D. Eng, M. Stoukides, Solid State Ionics **1994**, 67, 179.
- [156] H. Uchida, S. Tanaka, H. Iwahara, J. Appl. Electrochem. **1985**, 15, 93.
- [157] O. J. Velle, T. Norby, Solid State Ionics **1992**, 52, 93.
- [158] J. Divisek, L. G. J. de Haart, P. Holtappels, T. Lennartz, W. Malléner, U. Stimming, K. Wippermann, J. Power Sources **1994**, 49, 257.
- [159] J. R. Macdonald, Phys. Rev. **1953**, 92, 4.
- [160] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, Part I, VCH, Weinheim **1989**.
- [161] J. T. Brown, Energy (Oxford) **1986**, 11, 209.
- [162] Einen Katalog der Leistungsanforderungen enthalten die Beiträge von H. Kabs und L. G. J. de Haart in den Vorlesungsmanuskripten des 26. IFF-Ferienkurses des Instituts für Festkörperforschung im Forschungszentrum Jülich: Elektrokeramische Materialien - Grundlagen und Anforderungen, **1995**.
- [163] H. Iwahara, H. Uchida, T. Esaka, Progress in Batteries & Solar Cells **1982**, 4, 279.
- [164] H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda, J. Power Sources **1982**, 7, 293.
- [165] H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka, Solid State Ionics **1983**, 9&10, 1021.
- [166] H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka, J. Appl. Elektrochem. **1986**, 16, 663.
- [167] H. Iwahara, H. Uchida, K. Morimoto, S. Hosogi, J. Appl. Elektrochem. **1989**, 19, 448.
- [168] H. Iwahara, High temperature protonic conductors and their applications, in: Solid State Ionics, hrsg. von M. Balkanski, T. Takahashi, H. L. Tuller, Elsevier Sci. Publ. **1992**, 575.
- [169] S. Pizzini, M. Bianchi, P. Colombo, S. Torchio, J. Appl. Electrochem. **1973**, 3, 153.
- [170] T. Takahashi, K. Ito, H. Iwahara, Electrochim. Acta **1967**, 12, 21.
- [171] J. S. Smith II, R. T. Dolloff, K. S. Mazdiasni, J. Am. Ceram. Soc. **1970**, 53, 91.

- [172] Methaphorisch formuliert handelt es sich dabei um die Aufgabe, viele klein erscheinende Mosaiksteinchen so zusammenzufügen, daß ein erkennbares Bild entsteht, wohl wissend, daß die Gesamtfäche der Steinchen nicht ausreicht, die verfügbare Fläche zu bedecken, so daß »weiße Flecken« übrigbleiben. Sie naturgetreu zu konstruieren, erfordert nicht nur weitere experimentelle Arbeiten auf diesem umfangreichen, neuen Forschungsgebiet, das erst am Anfang seiner Erschließung steht, sondern auch viel philosophische Grübeleien, was beweist, daß die Entwicklung von Naturwissenschaft und Philosophie letztendlich dem gleichen menschlichen, kognitiven Bedürfnis nach Wissen und Verstehen entstammt.
- [173] H. Uchida, H. Kimura, H. Iwahara, J. Appl. Electrochem. **1990**, 20, 390.
- [174] T. Norby, J. de physique IV **1993**, 3, supplément C9, 99.
- [175] Die Erfahrungskurve basiert auf empirischen Untersuchungen der *Boston-Consulting-Group* im Rahmen der strategischen Unternehmensberatung. Sie beschreibt den funktionalen Zusammenhang zwischen der kumulierten Produktmenge und den Herstellkosten: Bei einer Verdoppelung der kumulierten Produktmenge ist mit einem Stückkostenrückgang von 20-30 % zu rechnen. Da dieser in erster Linie auf Lernprozesse im Fertigungsbereich zurückgeführt wird, ergibt sich auch eine ständige Qualitätsverbesserung. Übertragen auf die Fertigungstechnik der Brennstoffzelle bedeutet dies eine Degression der Maßzahl DM/kW;
(vgl. B. D. Henderson, Die Erfahrungskurve in der Unternehmensstrategie, 2. Aufl., Frankfurt, New York **1986**).
- [176] Der Namenspatron dieses Mechanismus, von *Grotthuß*, veröffentlichte vor knapp zweihundert Jahren seine Vorstellungen über den elektrolytischen Transport in Wasser, hierzu vgl. C. J. D. von Grotthuß, Ann. Chim. **1806**, LVIII, 54.
- [177] A. F. Sammells, R. L. Cook, J. H. White, J. J. Osborne, R. C. MacDuff, Solid State Ionics **1992**, 52, 111.
- [178] K. D. Kreuer, E. Schönherr, J. Maier, Solid State Ionics **1994**, 70/71, 278.
- [179] T. Norby, Solid State Ionics **1990**, 40/41, 857.

Veröffentlichungen

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits publiziert.

1) Artikel

- M. Cappadonia, Th. Lennartz, Th. Matzke, U. Stimming and K. Wippermann
Electrical Properties and Electrochemical Behaviour of Yb-doped SrCeO₃
Proc. Second International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics
185th Meeting of The Electrochemical Society
San Francisco/USA, 22.-27. Mai 1994.
- M. Cappadonia, L.G.J. de Haart, Th. Matzke and U. Stimming
Impedance Response of Yb-doped SrCeO₃ in a Water Vapour Free Environment
Proc. Electroceramics IV, International Conference on Electronic Ceramics
& Applications
Aachen, 5.-7. Sept. 1994.
- E. Syskakis, L. Zimmermann, R. Förthmann, W. Jungen, T. Matzke and U. Stimming
Synthesis and Properties of Spray-Dried SrCe (Yb;Y) O₃
Proc. Electroceramics IV, International Conference on Electronic Ceramics
& Applications
Aachen, 5.-7. Sept. 1994.
- R. Hempelmann, Ch. Karmonik, Th. Matzke, M. Cappadonia, U. Stimming,
T. Springer and M.A. Adams
Quasielastic Neutron Scattering Study of Proton Diffusion in
SrCe_{0.95}H_{0.02}Yb_{0.05}O_{2.985}
Solid State Ionics **1995**, 77, 152.
- Ch. Karmonik, R. Hempelmann, Th. Matzke, T. Springer
Proton Diffusion in Strontium Cerate Ceramics studied by Quasielastic Neutron
Scattering and Impedance Spectroscopy
eingereicht bei der Zeitschrift für Naturforschung.

2) Poster

- R.R. Arons, C. Osthöver, and T. Matzke
Magnetic Investigations of SrCe_{1-x}R_xO₃ (R = Y, Eu, Gd, Yb) and upon Doping
with Hydrogen
9th International Conference on Solid State Ionics
Den Haag/Niederlande, 12.-19. Sept. 1993.

- M. Cappadonia, L.G.J. de Haart, Th. Matzke, U. Stimming and K. Wippermann
Mixed Conduction in SrCeO₃ Based Ceramics
Gordon Research Conference, High Temperature Chemistry of Advanced Materials
Kimbal, Meriden/USA, 31. Juli-5. Aug. 1994.
- R. Hempelmann, Ch. Karmonik, Th. Matzke, M. Cappadonia, U. Stimming,
T. Springer and M.A. Adams
Quasielastic Neutron Scattering Study of Proton Diffusion in
SrCe_{0.95}H_{0.02}Yb_{0.05}O_{2.985}
VIIth International Conference on Solid State Protonic Conductors
Schwäbisch Gmünd, 29. Aug.-1. Sept. 1994.
- M. Cappadonia, L.G.J. de Haart, Th. Matzke and U. Stimming
Impedance Response of Yb-doped SrCeO₃ in a Water Vapour Free Environment
Electroceramics IV, International Conference on Electronic Ceramics & Applications
Aachen, 5.-7. Sept. 1994.
- E. Syskakis, L. Zimmermann, R. Förthmann, W. Jungen,
T. Matzke, and U. Stimming
Synthesis and Properties of Spray-Dried SrCe(Yb;Y)O₃
Electroceramics IV, International Conference on Electronic Ceramics & Applications
Aachen, 5.-7. Sept. 1994.

3) Vorträge

- M. Cappadonia, Th. Lennartz, Th. Matzke, U. Stimming, and K. Wippermann
Electrical Properties and Electrochemical Behaviour of Yb-Doped SrCeO₃
Second International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics
185th Meeting of The Electrochemical Society
San Francisco/USA, 22.-27. Mai 1994.
- R. Hempelmann, Ch. Karmonik, Th. Matzke, M. Cappadonia, U. Stimming,
T. Springer and M. A. Adams
Quasielastic Neutron Scattering Study of Proton Diffusion in
SrCe_{0.95}H_{0.02}Yb_{0.05}O_{2.985}
VIIth International Conference on Solid State Protonic Conductors
Schwäbisch Gmünd, 29. Aug.-1. Sept. 1994.
- M. Cappadonia, L.G.J. de Haart, Th. Matzke, U. Stimming and K. Wippermann
Conduction Processes in SrCeO₃ Based Ceramics
1st Euroconference on Solid State Ionics
Zakynthos/Griechenland, 11.-18. Sept. 1994.
- Th. Matzke
Impedanzspektroskopie an protonenleitenden Perowskiten
59. Bunsen-Kolloquium der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische
Chemie: Wasserstoff-Transport in Festkörpern
Homburg-Schwarzenacker, 30. Sept. u. 1. Okt. 1994.

Danksagung

Meinem Doktorvater *Herrn Professor Dr. U. Stimming* danke ich für die Einstellung als Doktorand am Institut für Energieverfahrenstechnik, für die vermittelte Freude an der Elektrochemie, für den großen selbständigen und kreativen Freiraum, den er mir gewährte und für sein optimistisches Wesen, mit dem er meine Arbeit begleitete.

Meinem Korreferenten *Herrn Professor Dr. Rolf Hempelmann* danke ich für die Vermittlung der Doktorandenstelle, für seine mühevollen strategische Unterstützung bei der Mittelbeschaffung für den Kaltwasser-Start in das neue Forschungsgebiet der protonenleitenden Keramiken und besonders für die freundschaftliche und dadurch besonders fruchtbare Zusammenarbeit und stimulierende Betreuung, die auch nach seinem Wechsel zur Universität des Saarlandes Bestand hatte.

Herrn Professor Dr. T. Springer danke ich für die freundliche Aufnahme als »ständiger Gast« am Institut für Festkörperforschung, für die großzügige materielle Unterstützung und für seine rege Anteilnahme am Fortgang meiner Arbeit.

Herrn Professor Dr. T. Schober danke ich für die wirksame Protektion.

Gleichermaßen möchte ich - am Ende eines Abenteuers im Forscherparadies - allen Kollegen und Kolleginnen am Forschungszentrum Jülich herzlich danken, ohne deren Unterstützung die Anfertigung dieser Arbeit unvergleichlich viel mühsamer gewesen wäre.

Besonders danke ich

Herrn Dr. Klaus Wippermann und *Frau Dr. Marcella Cappadonia* für Alles und Mehr,

Herrn Christof Karmonik für die schwierige Auswertung unserer gemeinsamen Neutronenstreuexperimente und für den Stapel informativer Post aus Saarbrücken,

Herrn Ludwig Dohmen für die perfekte technische Unterstützung beim Aufbau des Meßplatzes für die Impedanzspektroskopie und für zahllose Reparaturen,

Herrn Frank Krug für die sehr gute Labornachbarschaft,

Herrn Dr. Leif Zimmermann für die große Verlässlichkeit bei der gemeinsamen Arbeit,

Herrn Lersch für die prompte Durchführung der Röntgendiffraktometrie und sein ungewöhnlich großes Verständnis für institutsfremde Doktoranden,

Herrn Dr. Fischer für die Hilfestellung bei der Interpretation der Diffraktogramme,

Herrn Dr. Syskakis für die fruchtbare Zusammenarbeit bei der Materialentwicklung und der Vorbereitung von Tagungsbeiträgen,

Herrn Jungen für die hilfreiche Unterstützung bei der Präparation der Keramiken nach dem Sprühtrocknungsverfahren,

Herrn Paul Joecken für die vielen Arbeitsstunden bei der Softwareentwicklung zur Automatisierung von Impedanzmessungen, für seine Beratung bei Computerproblemen aller Art und für die kurzen Gespräche am frühen Morgen,

Herrn Wilm Erning und *Herrn Lennartz* für ihre Unterstützung bei allen elektrochemischen Messungen im IEV,

Herrn Wesemeyer für die Korngrößenanalysen der Pulver,

Herrn Dr. Arons für seine einzigartige Art, den Forscheralltag zu verleben und ihm und seiner Frau für die liebevolle Bewirtung in Grenoble,

Herrn Dr. Claudius Osthöver für die Durchführung der Messungen am SQUID,

Frau Würtz für die schöne Sammlung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen,

Herrn Bernd Huy für die Konstruktion der Probenhalter für die Neutronenstreuung,

den beiden Ex-Azubis *Herrn Nikita Edenhofer* und *Herrn Michael Huppertz* für ihre tatkräftige Mithilfe beim Löten, Schrauben, Bohren, Hämmern, Flickern, Kleben,....

Herrn Dr. Bert de Haart für Tips bezüglich der ›Impedanterie‹,

Herrn Dr. Steffen Preusser für den ›Language Polishing Service‹,

Herrn Dr. Helge Jansen für die erste Einweisung in die Schwarze Kunst der Herstellung keramischer Pulver,

Frau Dr. Stein-Arsic von der Zentralbibliothek für umfangreiche Literaturrecherchen,

Herrn Scheiba stellvertretend für die Keramik-Werkstatt,

dem Glasbläserteam unter der Leitung von *Herrn D'Orsaneo* für die lupenreinen Meßzellen und Probenhalter aus Quarz und für wertvolle Ratschläge bei ihrer Konstruktion,

Frau Emma Zahtkost für ihren altruistischen Einsatz im Dienst der Wissenschaft,

den MitarbeiterInnen der Zentralabteilung für Chemische Analysen, des Lagers, der Mechanischen Werkstätten, der Graphischen Betriebe, des Werksbusverkehrs, der Kasinos und allen Protonen, die unermüdlich für mich durch die Keramik hüpfen.

Jül-3121
September 1995
ISSN 0944-2952