

# **Synthese, Charakterisierung und Untersuchung zum Redoxverhalten von ceroxidbasierten Materialien zur Erzeugung solarer Brennstoffe**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Nicole Knoblauch**

aus Siegburg

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
27.03.2018

Dekan  
Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission  
Prof. Dr. rer. nat. Dieter Kaufmann

Betreuer  
Prof. (apl.) Dr. rer. nat. Martin Schmücker

Gutachter  
Prof. (a.D.) Dr.-Ing. Günter Borchardt

## **Danksagung**

Bei der Anfertigung dieser Arbeit ist mir von vielen Seiten Hilfe in Form von Ratschlägen und Unterstützung zuteilgeworden. Hierfür möchte ich mich bei allen Beteiligten herzlich bedanken, insbesondere bei:

Herrn Prof. Dr. Martin Schmücker für das interessante Promotionsthema, viele anregende Diskussionen und natürlich für die gesamte Betreuung und Unterstützung während der Promotionszeit.

Herrn Prof. Dr. Günter Borchardt für die Betreuung seitens der TU Clausthal sowie für seine Diskussionsfreude im Bereich der Kinetik und statistischen Thermodynamik.

Herrn Prof. Dr. Dieter Kaufmann für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Frau Dr. Heike Simon für die Unterstützung bei den Arbeiten am TEM und die Hilfsbereitschaft bei der Auswertung sowie für Ihre motivierenden Worte.

Herrn Werner Schönau für die technische und fachliche Unterstützung bei experimentellen Problemen aller Art, insbesondere bei den Messungen am Dilatometer.

Meinen engagierten Praktikanten Felix Seeliger, Lukas Hoffmann, Christoph Esser und Florian Lebendig für die thermogravimetrischen Messungen und die Durchführung von Wasserspaltextperimenten am Laborteststand.

Herrn Dr. Peter Fielitz, Herrn Dr. Lars Dörrer, Herrn Daniel Uxa, Herrn Dr. Martin Roeb, Herrn Dr. Friedemann Call, Herrn Dr. Stefan Brendelberger, Herrn Dr. Brendan Bulfin und Herrn Josua Vieten für die gute Zusammenarbeit innerhalb des Projekts SolarSynGas.

Herrn Alexander Francke, Herrn Philipp Watermeyer und Herrn Dr. Klemens Kelm für die stete Hilfsbereitschaft, bei Fragen zur XRD- und TEM-Analyse sowie Arbeiten an der FIB.

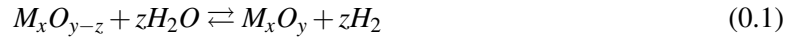
Frau Rebekka Probst und Herrn Nils Rahner fürs Korrekturlesen sowie für die motivierenden Gespräche.

Der gesamten Abteilung für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern und meinem Ehemann, die mir das Studium ermöglicht und mich jederzeit uneingeschränkt unterstützt und motiviert haben.

## Kurzfassung

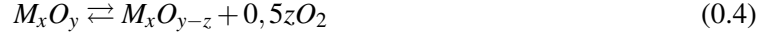
Ein vielversprechendes Verfahren für eine ökonomische und umweltverträgliche Produktion von Wasserstoff mittels Sonnenenergie ist der thermochemische Kreisprozess. Durch diesen mehrstufigen Kreisprozess wird, unter dem Einsatz von Redoxmaterialien, eine Reduzierung des Temperaturniveaus der thermischen Wasserspaltung ermöglicht. Nutzt man Oxide multivalenter Kationen als Redoxmaterial, lässt sich der Kreisprozess zur Wasserspaltung folgendermaßen beschreiben:



Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Redoxmaterial undotiertes und Zr/Sm-dotiertes  $CeO_2$  eingesetzt. Durch Dotierung können die thermodynamischen Eigenschaften und die Kinetik der Redoxreaktion von  $CeO_2$  positiv beeinflusst werden. Die mittels Sol-Gel-Synthese hergestellten  $CeO_2$ -Pulverproben wurden mit XRD, REM und EDX analysiert und zu Pellets weiterverarbeitet. Nach Reduktion, unter vorgegebenen T- und  $pO_2$ -Bedingungen, wurden in partiell reduzierten  $CeO_{2-\delta}$ -Proben unterschiedliche Phasen mit  $CaF_2$ -Struktur und geordneter Sauerstoffleerstellenverteilung, die zur Bildung von Überstrukturen führen, mittels XRD und TEM-Analyse bestimmt. Im  $\delta$ -Bereich von 0,055-0,076 lagen die reduzierten Phasen  $\alpha$ - $CeO_{1,985}$ ,  $CeO_{1,778}$  und  $\tau$ - $CeO_{1,714}$  vor. Die  $CeO_{1,778}$ -Phase zeigt eine trikline Überstruktur mit einer 11-fachen-Periodizität und entspricht so strukturell der von Kümmerle et al. [1] beschriebenen  $\beta$ - $CeO_{1,818}$ -Phase. Mittels Dilatometrie konnte zusätzlich ein bisher noch nicht beschriebener Phasenübergang bei 550 K beobachtet werden, welcher dem anteiligen Zerfall von  $\beta$  in  $\tau$  und  $\alpha$  zugeschrieben wird. Durch eine Zr-Dotierung findet eine Veränderung der Sauerstoffleerstellenverteilung schon während des Reduktionsvorganges statt. Die Kristallgitterausdehnung während der Reduktion war hierdurch im Vergleich zu einer  $CeO_{2-\delta}$ -Referenzprobe vermindert. Die verminderte Expansion wird auf eine pyrochlorartige Sauerstoffleerstellenkonfiguration zurückgeführt ( $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2 \Rightarrow (Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{0,3}$  und  $(CeO_2)_{0,7}$ ). Durch die Stabilisierung der Sauerstoffleerstellen können im Vergleich zum undotierten  $CeO_2$  höhere Reduktionszustände erreicht werden. Die geringere Zahl der möglichen Sauerstoffleerstellenpositionen in der Pyrochlorstruktur bewirkt eine Herabsetzung der Entropie der Redoxreaktion ( $CeO_2 = 213 \text{ J}/0,5\text{mol}O_2\text{K}$ ,  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2 = 137 \text{ J}/0,5\text{mol}O_2\text{K}$  ( $\delta = 0,04$ )). Die Pyrochlorausbildung im Zr-dotierten  $CeO_2$  ist zudem von der thermischen Vorbehandlung abhängig. Proben, welche bei 1473 K thermisch vorbehandelt wurden, zeigten höhere Entropiewerte ( $164 \text{ J}/0,5\text{mol}O_2\text{K}$  ( $\delta = 0,04$ )), als die bei 1923 K thermisch vorbehandelten Proben. Durch eine  $Sm^{3+}$ -Dotierung konnte die Pyrochlorbildung zugunsten einer ungeordneten Fluoritstruktur partiell unterdrückt und dadurch die Redoxentropie erhöht werden. Neben der Entropieerhöhung wurde so auch eine dem undotiertem  $CeO_{2-\delta}$  ähnliche Kristallgitterexpansion während der Reduktion erzielt. Die ungeordnete Fluoritstruktur ist jedoch nur bei  $T > 1273 \text{ K}$  stabil und wandelt bei  $T < 1273 \text{ K}$ , die typischerweise zur Wasserspaltung erforderlich sind, in die Pyrochlorstruktur um. Die Pyrochlorkonfiguration erwies sich für die thermochemische Wasserspaltreaktion, aufgrund der spezifischen thermodynamischen Bedingungen, als nachteilig. Daher konnten weder Ceroxide mit Zr noch Ceroxide mit Zr und Sm (therm. Vorbehandlung bei 1923 K) mit Wasser reoxidiert werden. Zr-dotierte Ceroxide, welche nur bei 1473 K thermisch vorbehandelt wurden, sowie Sm-dotierte und undotierte Ceroxide mit ungeordneter Fluoritstruktur konnten hingegen Wasser zu Wasserstoff reduzieren. Die Lokalisierung von Sauerstoffleerstellen in einer Pyrochlorstruktur bewirkt neben einer Veränderung der Thermodynamik auch eine Veränderung der Redoxkinetik. So zeigt die anteilige Pyrochlorkonfiguration gegenüber einer vollständigen Fluoritkonfiguration eine langsamere Sauerstoffdiffusion. Der Diffusionseinfluss ist jedoch bei  $T > 900 \text{ K}$  und bei kleinen Probendimensionen ( $13 \times 1 \text{ mm}$ ) geringer, wodurch hier die Oberflächenaustauschreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Für die Aktivierungsenergien der Oberflächenaustauschreaktion der Reduktion und Oxidation von  $CeO_2$  und  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  mit  $O_2$  wurden geringe Werte zwischen  $-64 \text{ kJ/mol}$  und  $19 \text{ kJ/mol}$  ermittelt. Durch eine zusätzliche  $Sm^{3+}$ -Dotierung wird der Sauerstoffaustausch durch extrinsische Leerstellen nochmals verbessert.

## Abstract

The thermochemical cycle is a promising method for the economical and environmentally friendly production of hydrogen using solar energy. The use of redox materials in this multistage process allows a decrease of the temperature level of the thermal water splitting. If metal oxides with multi-valent cations are used, the cyclic water splitting process can be described as follows:



Within the scope of this work, the use of undoped and Zr/Sm-doped  $CeO_2$  as redox materials was investigated. The thermodynamic properties and the kinetics of the redox reaction of  $CeO_2$  could be improved by introducing doping elements. Pure and doped  $CeO_2$  powder samples were obtained through sol gel synthesis and were subsequently pressed into pellets and analysed by means of XRD, SEM and EDX. After reduction of  $CeO_2$  samples under given T- and  $pO_2$  conditions, XRD and TEM analysis revealed various phases with  $CaF_2$ -structure and ordered oxygen vacancy distribution which leads to the development of superstructures. In the case of lower reduction  $\delta = 0.055$ - $0.076$  the reduced phases  $\alpha$ - $CeO_{1.985}$ ,  $CeO_{1.778}$  and  $\tau$ - $CeO_{1.714}$  were found to be present. The  $CeO_{1.778}$ -phase revealed a 11-fold superstructure with triclinic space group and corresponds to the  $\beta$ - $CeO_{1.818}$  phase described by Kümmerle et al.[1]. Additionally, a new, previously unreported phase transition at 550 K was observed by dilatometry, which could be attributed to a partial decay of  $\beta$  to  $\tau$  and  $\alpha$ . Zr-doping of  $CeO_2$  resulted in a change of the oxygen vacancy distribution which already occurred during the reduction process above 900 K. In comparison to the undoped  $CeO_{2-\delta}$  reference sample, the Zr-doped sample showed a decreased expansion of the crystal lattice during the reduction process. The decreased expansion is attributed to a pyrochlore-like oxygen vacancy distribution according to the following reaction:  $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2 \Rightarrow (Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2)_{0.3}(CeO_2)_{0.7}$ . The smaller number of possible oxygen vacancy positions leads to a reduction of the redox entropy ( $CeO_2 = 213 \text{ J}/0,5\text{mol}O_2\text{K}$ ,  $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2 = 137 \text{ J}/0,5\text{mol}O_2\text{K}$  ( $\delta = 0.04$ )). Furthermore, the formation of a pyrochlore-structure in Zr-doped  $CeO_2$  is dependent on the thermal pre-treatment. The redox reaction of samples which were pre-treated at 1473 K showed a higher entropy value ( $164 \text{ J}/0,5\text{mol}O_2\text{K}$  ( $\delta = 0.04$ )) compared to samples which were pre-treated at 1923 K ( $137 \text{ J}/0,5\text{mol}O_2\text{K}$  ( $\delta = 0.04$ )). Through the additional doping with  $Sm^{3+}$ , the pyrochlor-formation could be inhibited in favour of a disordered fluorite structure. Besides the entropy increase, this also resulted in a similar crystal lattice expansion during the reduction process as for the undoped  $CeO_{2-\delta}$ . However, the underlying disordered fluorite structure is only stable above 1273 K. At temperatures below 1273 K, which are typically necessary for the thermochemical water splitting reaction to take place, the disordered fluorite structure undergoes a phase transition and forms a pyrochlore structure. Due to the specific thermodynamic conditions, however, the formation of the pyrochlore structure proved unfavourable with regards to the water splitting process. Therefore, neither Zr-doped nor Zr/Sm-doped  $CeO_2$  samples with thermal pre-treatment at 1923 K could be re-oxidised by water. Only Zr-doped  $CeO_2$ , which are pre-treated at 1473 K as well as Sm-doped and undoped  $CeO_2$ -samples are able to split water successfully and produce hydrogen. The location of oxygen vacancies in a pyrochlore structure also influences the redox kinetic. The partial pyrochlore configuration showed a slower oxygen diffusion compared to the fluorite configuration. However, at  $T > 900 \text{ K}$  and in the case of small ( $13 \times 1 \text{ mm}$ ) or porous samples, the oxygen diffusion rate is not the determining factor for the overall rate of the reaction. Here, the surface exchange is more important. For the surface exchange reaction of undoped and Zr-doped  $CeO_2$ , low activation energies between  $-64 \text{ kJ/mol}$  and  $19 \text{ kJ/mol}$  were determined for the reduction and oxidation with  $O_2$ , respectively. With  $Sm^{3+}$ -doping the oxygen surface exchange kinetic can be once more improved due the building of further extrinsic oxygen vacancies.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Einleitung</b>	<b>9</b>
1. Motivation und Zielsetzung	10
<b>II. Grundlagen</b>	<b>12</b>
2. Thermochemischer Kreisprozess zur Wasserstoffherzeugung	13
3. Thermodynamik (Ellingham-Richardson-Diagramm) und Kinetik	16
4. Diffusion und chemische Oberflächenaustauschprozesse	21
5. Thermische und chemische Längenänderungen im Festkörper	24
6. Kristallstruktur und Nichtstöchiometrie von Ceroxid, der bisherige Kenntnisstand	25
6.1. Dotierung . . . . .	30
6.1.1. Zr-Dotierung . . . . .	32
<b>III. Materialien und Methoden</b>	<b>35</b>
7. Darstellungsmethoden	36
7.1. Pechini-Sol-Gel-Synthese . . . . .	36
7.1.1. Zitronensäure-Verbrennungssynthese . . . . .	37
7.2. Granulierung . . . . .	38
7.3. Herstellung von Pellets und Dilatometerstäbchen . . . . .	38
8. Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden	39
8.1. Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	39
8.2. Rasterelektronenmikroskop (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	40
8.3. Transmissionselektronenmikroskop (TEM) . . . . .	40
8.4. Simultane Thermoanalyse (STA) . . . . .	41
8.4.1. Korrektur der TG-Messdaten . . . . .	43
8.4.2. Auswertung der TG-Messdaten zur Bestimmung des Reduktionsgrades . . .	43
8.4.3. Berechnung von thermodynamischen Größen aus dem ermittelten Reaktions- grad $\delta$ . . . . .	44
8.4.4. Auswertung der TG-Messdaten zur Untersuchung der Reduktionskinetik . .	44
8.4.5. Auswertung der TG-Messdaten zur Untersuchung der Oxidationskinetik . . .	44
8.4.6. Korrektur und Auswertung der DSC-Messdaten . . . . .	45
8.5. Dilatometer . . . . .	46
8.5.1. Korrektur und Auswertung der Dilatometrie-Messdaten . . . . .	46
8.5.2. Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten . . . . .	47
8.5.3. Messung der chemischen Längenänderung . . . . .	47

8.6.	Laborteststand zur thermochemischen Wasserspaltung . . . . .	47
8.6.1.	Vorbereitung des Massenspektrometers . . . . .	48
8.6.2.	Messung eines Redoxzyklus im Laborteststand . . . . .	49
8.6.3.	Auswertung des Massenspektrums zur Analyse der gasförmigen Reaktions- produkte . . . . .	49
<b>IV.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>50</b>
<b>9.</b>	<b>Charakterisierung der Ausgangsmaterialien</b>	<b>51</b>
9.1.	Undotiertes Ceroxid in Form von dichten und porösen Proben . . . . .	51
9.2.	Dotierung mit $ZrO_2$ und $Sm_2O_3$ . . . . .	53
9.3.	Thermische Ausdehnung . . . . .	60
9.3.1.	$CeO_2$ . . . . .	60
9.3.2.	$CeO_2$ - $ZrO_2$ . . . . .	62
<b>10.</b>	<b>Einfluss von Messbedingungen und Probengeometrie</b>	<b>65</b>
<b>11.</b>	<b>Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem <math>CeO_2</math></b>	<b>69</b>
11.1.	$CeO_2$ . . . . .	69
11.1.1.	Thermogravimetrische Untersuchung . . . . .	69
11.1.2.	Diffusion und Oberflächenaustauschprozesse . . . . .	72
11.1.3.	Untersuchung zum chemischen Ausdehnungsverhalten . . . . .	76
11.1.4.	Längenänderungen durch Phasenumwandlungen . . . . .	85
11.1.5.	Charakterisierung reduzierter $CeO_2$ -Phasen . . . . .	92
11.2.	$CeO_2$ - $ZrO_2$ . . . . .	99
11.2.1.	Thermogravimetrische Untersuchung . . . . .	99
11.2.2.	Untersuchung zum chemischen Ausdehnungsverhalten . . . . .	103
11.2.3.	Längenänderungen während Phasenumwandlungen . . . . .	110
11.2.4.	Charakterisierung reduzierter $CeO_2$ - $ZrO_2$ -Phasen . . . . .	112
11.3.	Zusätzliche $Sm_2O_3$ -Dotierung im $CeO_2$ - $ZrO_2$ -System . . . . .	120
11.3.1.	Thermogravimetrische Untersuchung . . . . .	120
11.3.2.	Untersuchung zum chemischen Ausdehnungsverhalten . . . . .	125
11.3.3.	Längenänderungen beim Abkühlen des reduzierten Zustandes . . . . .	127
11.3.4.	Charakterisierung einer reduzierten $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ -Probe . . . . .	128
<b>12.</b>	<b>Oxidationseigenschaften von undotiertem und dotiertem <math>CeO_{2-\delta}</math></b>	<b>130</b>
12.1.	$CeO_{2-\delta}$ . . . . .	130
12.1.1.	Thermogravimetrische und differenzkalorimetrische Untersuchung der Reoxi- dation unter Sauerstoff . . . . .	130
12.1.2.	Charakterisierung teilreoxidierter Sauerstoffunterschussphasen . . . . .	133
12.1.3.	Chemische Längenänderung während der Reoxidation . . . . .	134
12.2.	$CeO_{2-\delta}$ - $ZrO_2$ und zusätzliches $Sm_2O_3$ . . . . .	136
12.2.1.	Thermogravimetrische und differenzkalorimetrische Untersuchung der Reoxi- dation unter Sauerstoff . . . . .	136
12.2.2.	Chemische Längenänderung während der Reoxidation . . . . .	138
12.3.	Thermochemische Wasserspaltung . . . . .	143
12.3.1.	Einfluss von Sauerstoff im Prozessgas . . . . .	144
12.3.2.	Qualitative Analyse der Wasserstofffreisetzung von undotierten-, Zr- und Zr- Sm-dotierten Ceroxiden . . . . .	145

<b>13. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>151</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>154</b>
A.1. REM-Aufnahmen . . . . .	154
A.1.1. $CeO_2$ . . . . .	154
A.1.2. $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ . . . . .	157
A.2. Ergebnisse zur Elementanalyse . . . . .	159
A.3. Ergebnisse zur Phasenanalyse mittels XRD . . . . .	161
A.4. TG-Messungen . . . . .	163
A.5. Dilatometer-Messungen . . . . .	170
A.6. Berechnungen zur chemischen Expansion . . . . .	184
A.7. MS-Messungen und weitere Ergebnisse zur Wasserspaltung . . . . .	186
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>205</b>
<b>B. Lebenslauf</b>	<b>206</b>



Teil I.  
Einleitung

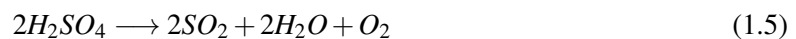
# 1. Motivation und Zielsetzung

Die Endlichkeit fossiler Brennstoffe ist seit Langem bekannt, daher besteht kein Zweifel, dass in Zukunft auf eine erneuerbare Energiequelle umgeschwenkt werden muss [2]. Die Energie der Sonne birgt hier ein außergewöhnliches Potenzial als saubere und nachhaltige Energieform. Es strömen 120.000 TW an elektromagnetischer Sonnenstrahlung auf die Erdoberfläche [3]. Jedoch kann sie von uns nicht direkt genutzt werden. Sie muss zunächst absorbiert und in eine andere, nutzbare Energieform umgewandelt werden. Da die Sonneneinstrahlung diffus, nicht konstant und nicht gleichmäßig verfügbar ist, muss die Umwandlung die Konzentration und Lagerung umfassen. Eine Möglichkeit hierfür wäre die Nutzung von Solarzellen. Würden nur 0,16 % der Landfläche der Erde Solarzellen bedecken, die Sonnenenergie mit 10 % Effizienz umgewandelt, so stünden 20 TW Leistung zur Verfügung [3] (Weltenergiebedarf von 2010 = 16 TW [4]). Beim Einsatz von Solarzellen besteht jedoch das Problem, dass der erzeugte Strom nicht direkt gespeichert wird. Zur anschließenden notwendigen Stromspeicherung eignen sich Pumpspeicherkraftwerke, Batterien, Akkus und die Umwandlung in Wasserstoff [5]. Für die Umwandlung von Strom in Wasserstoff ist die Elektrolyse ein geeignetes Verfahren [5]. Um aus dem erzeugten Wasserstoff wieder Strom zu erhalten, verwendet man z. B. Brennstoffzellen [5, 6]. Der mehrstufige Vorgang ist jedoch sehr aufwendig und geht zudem mit hohen Energieverlusten einher. Eine direkte Brennstoffherzeugung mittels Sonnenenergie wäre wirtschaftlicher [7]. Für eine ökonomische und umweltverträgliche Produktion von Brennstoffen mittels Sonnenenergie sind lediglich Rohstoffe wie Wasser und Kohlendioxid notwendig, welche in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Ein vielversprechendes Verfahren sind thermochemische Kreisprozesse [7]. Die aktuelle Forschung zur Wasserstoffherzeugung konzentriert sich hier auf dem Schwefelsäure-Hybrid-Prozess, dem Schwefel-Iod-Prozess sowie auf verschiedenen, auf Metalloxiden beruhenden Kreisprozessen [8].

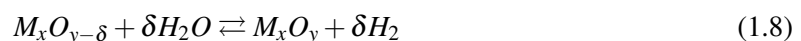
Schwefelsäure-Hybrid-Prozess:



Schwefel-Iod-Prozess:



Metalloxid-Verfahren ( $M_xO_{y-\delta}$  = reduziertes Metalloxid,  $M_xO_y$  = oxidiertes Metalloxid):



Das Metalloxid-Verfahren hat gegenüber den Schwefelprozessen den Vorteil, dass keine zusätzliche Elektrolyse und aufwendige Gastrennung notwendig ist. Des Weiteren bietet der Einsatz von ungiftigen Metalloxiden, auch aus ökologischer Sicht, einige Vorteile. In den letzten Jahren wurden einige Metalloxide in Betracht gezogen, wobei der Einsatz von Ceroxid besonders vielversprechend ist [9]. Ceroxid verfügt über eine hohe Sauerstoffspeicherkapazität, welche auch erfolgreich in der Katalysatortechnologie genutzt wird [10].

Einige thermodynamische Eigenschaften des Systems Ce-O sind bereits bekannt. Viele Unklarheiten bestehen jedoch noch im Bereich der kinetischen Eigenschaften der Redoxreaktion sowie über eine Vielzahl von sich bildenden Sauerstoffunterschussphasen im Ce-O-Phasensystem. Im Rahmen dieser Arbeit sollen somit neue Erkenntnisse über die Sauerstoffdiffusion in ceroxidbasierten Defektstrukturen sowie die Oberflächenaustauschreaktion mit Sauerstoff und Wasser gewonnen werden. Darüber hinaus werden die sich infolge der Reduktion bildenden Phasen hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und Auswirkung auf die Reoxidation analysiert. Die entstehenden reduzierten Phasen sind auch für das Verständnis der Materialschädigung von Bedeutung, da Volumenunterschiede, die durch Sauerstoffein- und ausbau hervorgerufen werden, zu mechanischen Spannungen führen können. Neben reinem Ceroxid werden auch Dotierungen mit Zr und Sm in Betracht gezogen. Durch Dotierung können die thermodynamischen Eigenschaften von Ceroxid verändert werden. Neben der Analyse der Redoxeigenschaften werden auch die Auswirkungen auf die Bildung von Sauerstoffunterschussphasen sowie die Kristallstruktur untersucht. Dadurch können Veränderungen der thermodynamischen Größen, wie Entropie und Enthalpie, erklärt werden. In der Literatur wurde bei der Bestimmung von thermodynamischen Größen von Redoxreaktionen „nichtstöchiometrischer Verbindungen“ bisher keine Rücksicht auf sich ausbildende geordnete Defektstrukturen genommen. Diese könnten aber die in der Literatur beschriebenen widersprüchlichen Entropiewerte und Enthalpiewerte von dotiertem Ceroxid erklären. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher eine ganzheitliche Betrachtung der Einflussgrößen von Dotierungen vorgenommen. Das Ziel der Arbeit ist somit grundlegendes Wissen über die Zusammenhänge zwischen Sauerstoffleerstellenkonzentration, Dotierung, Kristallstruktur, Kinetik (Diffusion und Oberflächenaustauschreaktion) und Thermodynamik zu gewinnen und dadurch die Eigenschaften von Ceroxid für die Anwendung im Bereich der thermochemischen Wasserstofferzeugung zu verbessern.

Teil II.  
Grundlagen

## 2. Thermochemischer Kreisprozess zur Wasserstoffherzeugung

Für eine direkte thermische Wasserspaltung unter Normaldruck (1 bar) sind sehr hohe Temperaturen von über 4315 K [11, 12] sowie eine aufwendige Gastrennung notwendig. Die benötigte hohe Temperatur basiert auf der hohen Standardbildungsenthalpie von Wasser ( $H_2O$ ) und der zusätzlich relativ geringen Entropieänderung zwischen  $H_2O$  und den Produkten Wasserstoff ( $H_2$ ) und Sauerstoff ( $O_2$ ). In einem T-S-Diagramm lassen sich die thermodynamischen Größen der einstufigen Wasserspaltung und die anschließende Rekombination bei Raumtemperatur wie folgt darstellen:

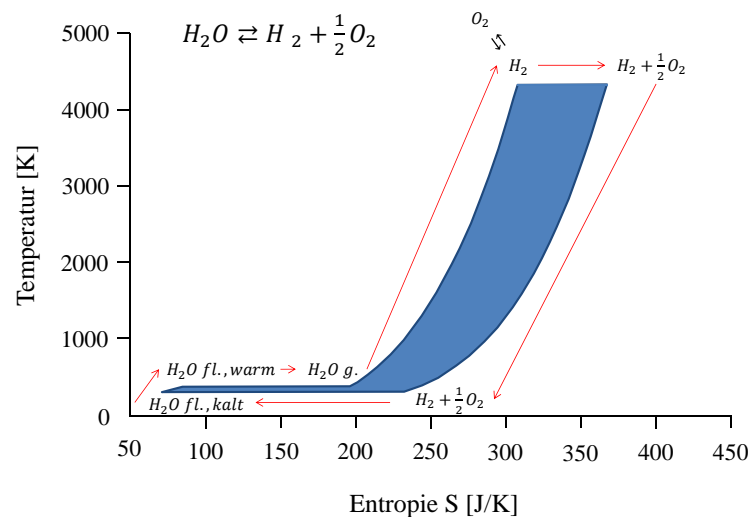


Abbildung 2.1.: Darstellung eines T-S-Diagramms einer einstufigen thermischen Wasserspaltung (1 mol  $H_2O$ , 1 bar, Umsatz = 100 %) [11, 12].

Die dargestellte Temperaturabhängigkeit der Wasserspaltung bei konstantem Druck und konstanter Stoffmenge ergibt sich aus folgender thermodynamischer Beziehung:

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{P_i, N_i} = -S_m \quad (2.1)$$

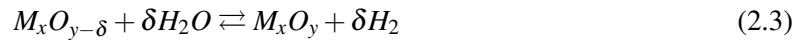
$G_m$  = molare freie Enthalpie,  $T$  = Temperatur,  $S_m$  = molare Entropie,  $P$  = Druck,  $N$  = Teilchenanzahl

Daraus folgt, dass die eingeschlossene Fläche im T-S-Diagramm (blau markiert) der freien molaren Standardbildungsenthalpie entspricht.

$$\Delta G_m^\circ(T_1) = \Delta G_m^\circ(T_0 = 298K) - \int_{T_0}^{T_1} \Delta S_m^\circ(T) \cdot dT \quad (2.2)$$

## 2. Thermochemischer Kreisprozess zur Wasserstoffherzeugung

Eine Reduzierung des Temperaturniveaus der thermischen Wasserspaltung auf Temperaturen unterhalb von 1200 °C wird durch Erhöhung der Stufenzahl bzw. Aufteilung der Wasserspaltung in zwei Einzelreaktionen unter dem Einsatz von Redoxmaterialien ermöglicht.



In diesem zweistufigen Kreisprozess wird zunächst  $H_2O$  auf die spezifische Oxidationstemperatur des eingesetzten vorreduzierten Redoxmaterials  $M_xO_{y-\delta}$  erhitzt. Das Redoxmaterial spaltet nach Erreichen der entsprechenden Oxidationstemperatur das Wasser, indem es den Sauerstoff aufnimmt, dabei zu  $M_xO_y$  oxidiert wird und Wasserstoff freisetzt. Während der Reduktion von  $H_2O$  sinkt die Entropie. Anschließend wird das oxidierte Redoxmaterial auf eine entsprechende Reduktionstemperatur erhitzt. Mit Erreichen dieser Temperatur wird Sauerstoff aus dem Redoxmaterial freigesetzt, wodurch die Entropie wieder zunimmt. Die für eine festgelegte Sauerstofffreisetzung benötigte Reduktionstemperatur kann durch Erniedrigung des Sauerstoffpartialdrucks ( $10^{-4} - 10^{-5}$  bar) herabgesetzt werden (siehe auch Kapitel 3). Durch den Einsatz von Redoxmaterialien besteht nicht nur ein Temperaturvorteil, sondern auch eine direkte Separation von Wasserstoff und Sauerstoff. Zur Auswahl geeigneter Redoxmaterialien ist die Entropieänderung während der Redoxreaktion entscheidend. Die Entropieänderung muss ausreichend hoch sein, um die notwendige freie molare Standardbildungsenthalpie des Wasserspaltprozesses zu erreichen (siehe auch Kapitel 3). Als Redoxmaterialien können Metalloxide (Tab. 2.1), deren Redoxreaktionen thermodynamisch geeignet sind, eingesetzt werden.

Tabelle 2.1.: Geeignete Metalloxide für die zweistufige thermochemische Wasserstoffherzeugung, die zugehörige Redoxreaktion und Beispiele an Literaturstellen.

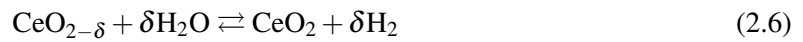
Kategorie	Metalloxid	Redoxreaktion	Literatur
flüchtig	Zinkoxid	$2ZnO(s) \rightarrow 2Zn(g) + O_2$	[13, 14, 9]
	Zinnoxid	$2SnO_2(s) \rightarrow 2SnO(g) + O_2$	[15]
fest, stöchiometrisch	Eisenoxid	$2Fe_3O_4 \rightarrow 6FeO + O_2$	[16, 17, 18, 19, 20]
		$M_xFe_{3-x}O_4 \rightarrow xMO + (3-x)FeO + O_2$	[21, 22, 23]
	Hercynit	$2Fe_3O_4 + 6Al_2O_3 \rightarrow 6FeAl_2O_4 + O_2$	[24, 25, 26]
fest, nichtstöchiometrisch		$2M_xFe_{3-x}O_4 + 4Al_2O_3 \rightarrow$ $2(3-x)FeAl_2O_{4-x} + 2xMAl_2O_{4-x} + O_2$	
	Ceroxid	$2CeO_2 \rightarrow 2CeO_{2-\delta} + \delta O_2$	[27, 28, 29, 30, 31, 32]
		$2M_xCe_{1-x}O_2 \rightarrow 2M_xCe_{1-x}O_{2-\delta} + \delta O_2$	[33, 34, 35]
	Perowskit	$2ABO_3 \rightarrow 2ABO_{3-\delta} + \delta O_2$	[36, 37]

Im Rahmen dieser Arbeit wird Ceroxid ( $CeO_2$ ) als Basismaterial eingesetzt. Ceroxid kann, im Gegensatz zu vielen anderen Metalloxiden, bis zu einem bestimmten Anteil partiell zu  $CeO_{2-\delta}$  reduziert werden und somit nichtstöchiometrische Phasen bilden, bevor ein Phasenwechsel zu  $Ce_2O_3$  stattfindet [38] (siehe auch Kapitel 6).

Die partielle endotherme Reduktion von  $CeO_2$  kann wie folgt beschrieben werden:



Im Gegensatz zu Zink- und Zinnoxid-Kreisprozessen ist hier bei der Reduktion keine nennenswerte Sublimation zu erwarten. Untersuchungen zur Nichtstöchiometrie und Defektchemie von Panlener et al. [38] und Sørensen [39] zeigten, dass die Sauerstoffaustauschfähigkeit geringer als beim Eisenoxid ist, jedoch Sintereffekte durch die vergleichsweise höhere homologe Temperatur weniger problematisch sind [40]. Des Weiteren ist die Sauerstoffdiffusion im Ceroxid um Größenordnungen schneller als im Eisenoxid und anderen Ferriten [41, 42]. Perowskit-Verbindungen sind im Hinblick auf die thermochemische Spaltung von Wasser erst wenig untersucht. Erste Versuche zeigten eine höhere Sauerstofffreisetzung während der Reduktion, jedoch ist die Entropieänderung während der Redoxreaktion gering und die nachfolgende Oxidation unvollständig [37, 36]. Daher bietet das Ceroxid einige Vorteile für die thermochemische Wasserspaltung hinsichtlich der Thermodynamik, wie eine hohe Entropieänderung (siehe auch Kapitel 3) und der Redoxkinetik in Form einer schnellen Sauerstoffdiffusion [124]. Die Entropieänderung pro Mol freigesetztem Sauerstoff sinkt jedoch mit höherem  $\delta$ -Wert [38]. Zur Nutzung des Entropiegewinns bei kleineren  $\delta$ -Werten müsste ein größerer Anteil an Redoxmaterial eingesetzt werden, um eine entsprechende Sauerstoffmenge zu generieren, um im zweiten Reaktionsschritt, der Oxidation des partiell reduzierten Ceroxids, eine ausreichende Wasserstoffmenge freizusetzen.



### 3. Thermodynamik (Ellingham-Richardson-Diagramm) und Kinetik

Ellingham-Richardson-Diagramme ermöglichen die direkte Darstellung der freien Standardbildungsenthalpie von Gleichgewichtsreaktionen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck [43]. Grundlage ist die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 3.1 abgeleitet aus Gl. 2.2), die eine Beziehung zwischen der freien Standardbildungsenthalpie  $\Delta G^0$ , der Standardbildungsenthalpie  $\Delta H^0$ , der Standardbildungsentropie  $\Delta S^0$  und der Temperatur T darstellt [44]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (3.1)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod_i a_i^x \quad (3.2)$$

$a$  = Aktivität,  $x$  = stöchiometrischer Koeffizient,  $R$  = ideale Gaskonstante

Die Änderung von  $\Delta G$  (Gl. 3.2) während einer Redoxreaktion bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gibt Aufschluss darüber, unter welchen Bedingungen eine Hin- oder Rückreaktion begünstigt ist.

$$\begin{aligned} \Delta G < 0: & \text{ exergone Reaktion} \\ \Delta G = 0: & \text{ Gleichgewichtssituation} \\ \Delta G > 0: & \text{ endergone Reaktion} \end{aligned}$$

Exergone Reaktionen laufen unter den gegebenen Bedingungen freiwillig ab, während endergone Reaktionen unter gleichen Bedingungen nicht begünstigt sind und somit nicht ohne äußere Energiezufuhr ablaufen. Im betrachteten Fall einer Oxidation von  $\text{CeO}_{2-\delta}$  zu  $\text{CeO}_2$  ist die Reaktion abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur [38]. Koexistiert  $\text{CeO}_{2-\delta}$  mit einem weniger stabilen Oxid, so wird dieses durch das  $\text{CeO}_{2-\delta}$  reduziert. In diesem Fall ist die bei der Oxidation des  $\text{CeO}_{2-\delta}$  zu  $\text{CeO}_2$  gewonnene freie Standardbildungsenthalpie ( $\Delta G^0$ ) größer als das aufzubringende  $\Delta G^0$  der Reduktion. Für den Fall der  $\text{H}_2\text{O}$ - oder  $\text{CO}_2$ -Spaltung durch  $\text{CeO}_{2-\delta}$  ist diese Bedingung erfüllt, sobald eine niedrigere Temperatur als die Temperatur des gemeinsamen Schnittpunkts der Ellingham-Geraden bzw. der Gleichgewichtskurven vorliegt (siehe Abb. 3.1). Die Ellingham-Gerade der Oxidation von  $\text{CeO}_{2-\delta}$  zu  $\text{CeO}_2$  kreuzt sowohl die Ellingham-Gerade der Reaktion von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  als auch die der Reaktion von  $\text{H}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  [38]. Die Änderung von  $\Delta G^0$  während der Oxidation von  $\text{CeO}_{2-\delta}$  bei Temperaturen unterhalb  $800^\circ\text{C}$  ist deutlich negativer als  $\Delta G^0$  der Oxidation von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ . Daher ist  $\text{CeO}_{2-\delta}$  im betrachteten Temperaturbereich als Reduktionsmittel für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zu betrachten. So wird durch den Einsatz eines geeigneten Reduktionsmittels wie  $\text{CeO}_{2-\delta}$  die Reduktion von  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  bei deutlich niedrigeren Temperaturen ermöglicht.



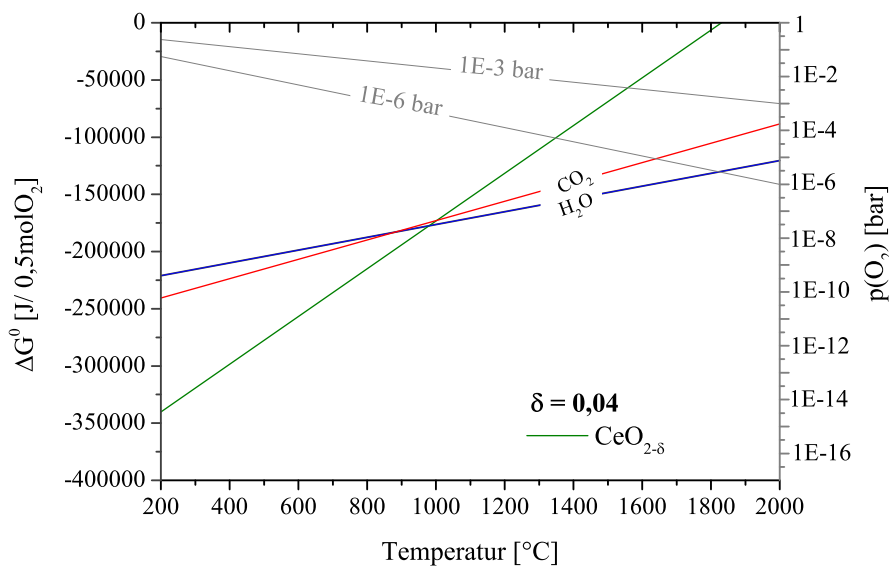


Abbildung 3.1.: Darstellung eines Ellingham-Richardson-Diagramms mit den Gleichgewichtsreaktionen von  $H_2O \rightleftharpoons H_2 + 0,5O_2$  (blau),  $CO_2 \rightleftharpoons CO + 0,5O_2$  (rot) und  $CeO_2 \rightleftharpoons CeO_{2-\delta} + \delta 0,5O_2$  (grün) [38].

Mit Hilfe der van-'t-Hoff-Gleichung kann  $\Delta G^0$  im Gleichgewicht bzw. bei  $\Delta G = 0$  über die Gleichgewichtskonstante  $K$  berechnet werden:

$$\Delta G = 0 \quad (3.3)$$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (3.4)$$

Im Falle einer Reoxidation von  $CeO_{2-\delta}$  zu  $CeO_2$  wird  $K$  zu:

$$K = \frac{a_{CeO_2}}{a_{CeO_{2-\delta}} \cdot a_{\delta O_2}^{0,5}} \quad (3.5)$$

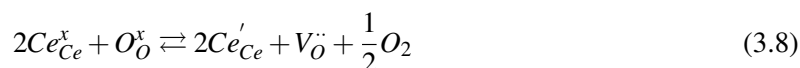
Für die Aktivitäten  $a$  der reinen Feststoffe  $CeO_2$  und  $CeO_{2-\delta}$  gilt unter Standardbedingungen  $a \cong 1$ . Bei Gasgemischen lässt sich die Aktivität näherungsweise wie folgt ausdrücken:

$$a = \frac{p_i}{p^0} \quad (3.6)$$

Dadurch lässt sich  $\Delta G^0$  direkt über den Druckquotienten berechnen:

$$\Delta G^0 = 0,5 \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{O_2}}{p^0} \quad (3.7)$$

Im betrachteten  $CeO_2$ -Redoxsystem ist die Bildung von Sauerstoffleerstellen  $V_O^{\cdot\cdot}$  von zentraler Bedeutung. Die nachfolgende Reaktionsgleichung zeigt unter Nutzung der Kröger-Vink-Notation [45], wie die sich verändernden  $Ce^{4+}[Ce_{Ce}^x]$ - und  $Ce^{3+}[Ce'_{Ce}]$ -Konzentrationen mit der Leerstellenkonzentration in Beziehung stehen [39].



### 3. Thermodynamik (Ellingham-Richardson-Diagramm) und Kinetik

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes kann für diese Reaktionsgleichung die Gleichgewichtskonstante  $K$  mit 3.9 beschrieben werden.

$$K = \frac{a_{Ce'}^2 \cdot a_{V_O} \cdot a_{O_2}^{0,5}}{a_{Ce^x}^2 \cdot a_{O_O^x}} \quad (3.9)$$

Für die Aktivitäten  $a$  von  $Ce_{Ce}^x$  und  $O_O^x$  gilt unter Standardbedingungen  $a \cong 1$ . Da die Konzentrationen von  $Ce'_{Ce}$ ,  $V_O$  und  $O_O^x$  sehr klein sind, gilt in erster Näherung  $a \cong$  Konzentration  $[\ ]$ . Dadurch lässt sich für  $K$  folgende Beziehung ableiten:

$$K = [Ce'_{Ce}]^2 \cdot [V_O] \cdot pO_2^{0,5} \cdot const. \quad (3.10)$$

Unter Berücksichtigung des Konzentrationsverhältnisses von  $V_O$  zu  $Ce'_{Ce}$ , kann die oben genannte Gleichung 3.10 vereinfacht werden zu:

$$0,5[Ce'_{Ce}] = [V_O] \quad (3.11)$$

$$K = 4[V_O]^3 \cdot pO_2^{0,5} \cdot const. \quad (3.12)$$

Es besteht somit eine Proportionalität zwischen der Sauerstoffleerstellenkonzentration und dem Sauerstoffpartialdruck.

$$[V_O] = \frac{K^{\frac{1}{3}}}{4} \cdot pO_2^{-\frac{1}{6}} \cdot const. \quad (3.13)$$

$V_O$  steht mit dem Reduktionsgrad  $\delta$  wie folgt in Beziehung:

$$[V_O] = \frac{1}{2} \delta \quad (3.14)$$

Somit ist  $\delta$  proportional zu  $pO_2^{-\frac{1}{6}}$ . Dies gilt allerdings nur für statistisch verteilte Sauerstoffleerstellen. Sobald sich eine Leerstellenordnung z. B. in Form von Clustern einstellt, ändert sich diese Beziehung. So gilt allgemein  $pO_2^{-\frac{1}{n}}$  [38].

$$\delta \propto pO_2^{-\frac{1}{6}} \quad \delta \propto pO_2^{-\frac{1}{n}} \quad (3.15)$$

Eine Aussage zur Reaktionskinetik ist mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung und der Gleichgewichtskonstante nicht möglich. Hier ist die Einführung weiterer Parameter wie der Geschwindigkeitskonstante  $k$  und der Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  und deren Einflussfaktoren notwendig. Mit Hilfe der Arrheniusgleichung (Gl. 3.16) kann ein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante  $k$ , der Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Temperatur  $T$  beschrieben werden [44]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.16)$$

$A$  wird hier als charakteristischer präexponentieller Faktor eingeführt. Es ergibt sich somit für jeden chemischen Vorgang bei gegebener Temperatur für  $k$  ein konstanter Wert. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  muss bei gegebener Temperatur nicht konstant sein, sondern hängt vielmehr von der Konzentration der Edukte ab [44, 46]. Es ist möglich, sowohl für die Hinreaktion als auch für die Rückreaktion, der unter Gl. 3.8 beschriebenen Redoxreaktion,  $k$  und  $v$  zu bestimmen.

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot [Ce_{Ce}^x]^2 \cdot [O_O^x] \quad v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot [Ce'_{Ce}]^2 \cdot [V_O] \cdot [O_2]^{0,5} \quad (3.17)$$

Die zeitliche Veränderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [47]:

$$\frac{d[V_{\ddot{O}}]}{dt} = [O_{\ddot{O}}^x] \cdot k_{\rightarrow} - [V_{\ddot{O}}][O_2]^{0,5} \cdot k_{\leftarrow} \quad (3.18)$$

Durch Division mit der als konstant angenommenen Ce-Konzentration wird Gl. 3.18 zu:

$$\frac{1}{[Ce]} \cdot \frac{d[V_{\ddot{O}}]}{dt} = \frac{[O_{\ddot{O}}^x]}{[Ce]} \cdot k_{\rightarrow} - \frac{[V_{\ddot{O}}]}{[Ce]} [O_2]^{0,5} \cdot k_{\leftarrow} \quad (3.19)$$

Mit Einführung von  $\delta$  und  $\delta_{max}$ , der maximalen Nichtstöchiometrie vor einer Phasenumwandlung zu  $Ce_2O_3$ , wird Gleichung 3.19 zu 3.21.

$$\frac{[O_{\ddot{O}}^x]}{[Ce]} = \delta_{max} - \delta \quad \frac{[V_{\ddot{O}}]}{[Ce]} = \delta \quad (3.20)$$

$$(\delta_{max} - \delta) \cdot k_{\rightarrow} = \delta \cdot pO_2^{-1/n} k_{\leftarrow} \quad (3.21)$$

Diese Beziehung ermöglicht zusammen mit der Arrheniusgleichung 3.16 eine ganzheitliche Betrachtung der Gleichgewichtsreaktion. Wie in Abb. 3.2 dargestellt, findet abhängig von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck eine partielle Reduktion oder Oxidation statt.

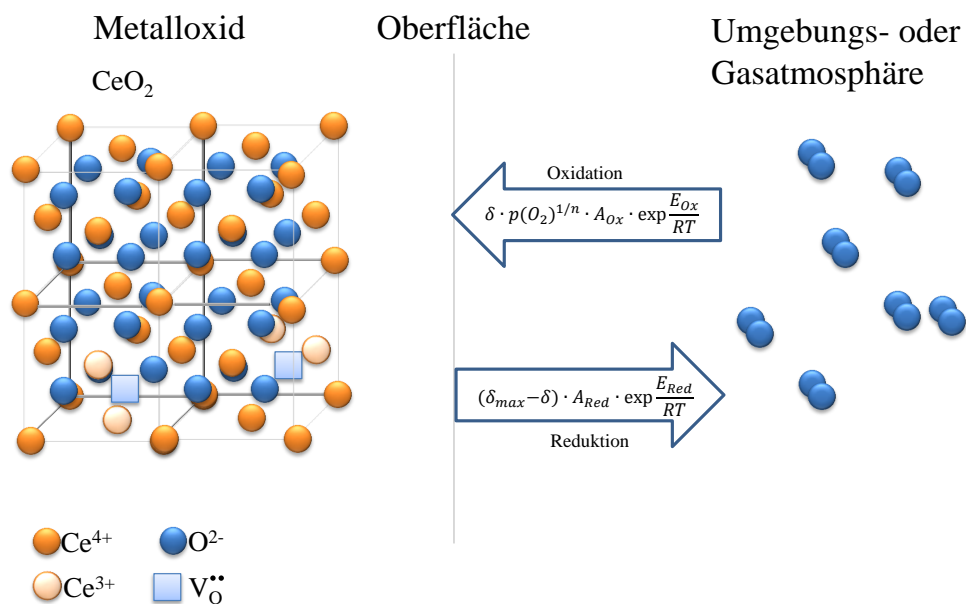


Abbildung 3.2.: Schema der Reduktions- und Oxidationsreaktion des undotierten Ceroxids in sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

### 3. Thermodynamik (Ellingham-Richardson-Diagramm) und Kinetik

Eine mathematische Auflösung der Gleichungen 3.16 und 3.21 zu  $\delta$  ergibt folgende Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck [47]:

$$\delta(p(O_2), T) = \frac{\delta_{max} \cdot \frac{A_{Red}}{A_{Ox}} \cdot pO_2^{-1/n} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)}{1 + \frac{A_{Red}}{A_{Ox}} \cdot pO_2^{-1/n} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)} \quad (3.22)$$

$\Delta E$  entspricht hier der Differenz der Aktivierungsenergien ( $E_{Ox}$  und  $E_{Red}$ ). Für eine Berechnung von  $\delta$  bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck ist zunächst eine experimentelle Bestimmung der für das Material charakteristischen Konstanten, wie  $A_{Ox}$  und  $A_{Red}$ ,  $n$  und  $\Delta E$ , notwendig. Eine Abhängigkeit dieser Konstanten von  $\delta$  und  $T$  wird in diesem Modell nicht berücksichtigt. Somit sind die bestimmten Werte als Mittelwerte im vorgegebenen Temperatur- und  $\delta$ -Bereich zu betrachten.

## 4. Diffusion und chemische Oberflächenaustauschprozesse

Zur Untersuchung der Kinetik der Ceroxid-Redoxreaktion ist eine genauere Betrachtung des chemischen Gleichgewichts zwischen der vorherrschenden Gasphase und dem Festkörper essenziell. Bei der Einstellung des chemischen Gleichgewichts können verschiedene Einzelvorgänge entscheidend sein. Folgende Vorgänge sind somit zu berücksichtigen [48]:

- a) Transport von Sauerstoff, Wasser oder Kohlenstoffdioxid innerhalb der Gasphase.
- b) Geschwindigkeit der chemischen Reaktion an der Phasengrenze (Feststoff  $\leftrightarrow$  Gas).
- c) Diffusion des Sauerstoffs im Inneren des Feststoffs.

Die treibende Kraft der Diffusion ist allgemein der Gradient im chemischen Potenzial bzw. hier ein Sauerstoffpartialdruck-Gradient zwischen Gasphase und Festkörper. Somit erfolgt eine Diffusion von Sauerstoffionen vom hohen  $pO_2$  zu niedrigem  $pO_2$ . Um die elektrische Neutralität trotz Veränderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration beizubehalten, bewegen sich Elektronen gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung. Eine hohe Sauerstoffpermeabilität ist somit möglich, wenn der Sauerstoffaustausch innerhalb der Gasphase, mit dem Festkörper und die Diffusion im Festkörper schnell sind. Geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion ist die langsamste Teilreaktion. So ist z. B. bei kleinen Diffusionswegen die Oberflächenaustauschreaktion limitierend. Liegt jedoch eine größere Festkörperdimension und/oder eine verlangsamte Sauerstoffdiffusion im Festkörper vor, wird diese zum geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt. Die beschriebenen Prozesse haben unterschiedliche Aktivierungsenergien, wodurch der begrenzende Mechanismus auch bei konstanten Festkörperdimensionen in Abhängigkeit von der Temperatur wechseln kann. Die Sauerstoffdiffusion, definiert über den Diffusionskoeffizienten  $D$ , wird von der vorliegenden Kristallstruktur und Defektkonzentration des Metalloxids beeinflusst. Der Diffusionstheorie liegt das folgende erste Fick'sche Diffusionsgesetz zugrunde [44]:

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.1)$$

$J$  ist hier ein Maß für den Ionenstrom an einem bestimmten Ort  $x$ , welcher zu einer bestimmten Zeit durch eine Referenzfläche des Festkörpers fließt. Der Term  $\frac{\partial c}{\partial x}$  entspricht hier dem Konzentrationsgradienten der diffundierenden Sauerstoffionen. Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt die Diffusion, jedoch nur unter der Bedingung, dass der Konzentrationsgradient während der Diffusion konstant bleibt. Ändert sich jedoch der Konzentrationsgradient mit der Zeit, wird durch das zweite Fick'sche Gesetz die Änderung des Ionenstromes in Abhängigkeit des Ortes  $x$  und der Zeit  $t$  betrachtet [44]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

Die Diffusion wird durch den vorliegenden Kristallstrukturtyp und den dadurch bevorzugten Mechanismus über Leerstellen oder interstitielle Gitterplätze beeinflusst. In einem polykristallinen Gefüge ist zusätzlich die Diffusion des Sauerstoffions durch das Kornvolumen von der Diffusion entlang der Korngrenzen zu unterscheiden. So kann eine erhöhte Sintertemperatur und die dadurch bedingte Veränderung der Korngröße Einfluss auf den Sauerstoffionentransport nehmen. Des Weiteren sind auch Poren im polykristallinen Gefüge, welche einen Einfluss auf die Gesamtdiffusion

#### 4. Diffusion und chemische Oberflächenaustauschprozesse

haben, zu berücksichtigen. Zur Bestimmung des für das Material charakteristischen Diffusionskoeffizienten ist ein möglichst dichtes polykristallines Gefüge notwendig, um den Fehler durch Poren und den dadurch veränderten Sauerstofftransport über die Gasphase und Oberfläche zu minimieren.

Eine Veränderung des Korngefüges kann auch die Oberflächenaustauschprozesse beeinflussen. Beim Oberflächenaustausch ist die Oberflächenvergrößerung oder Modifizierung zusätzlich von Bedeutung. Im Allgemeinen umfasst der Sauerstoffaustausch zwischen Gasphase und Festkörper, definiert über den Oberflächenaustauschkoeffizienten  $K$ , mehrere Reaktionsschritte, von denen jeder geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Teilschritte des Sauerstoffaustausches sind [49]:

- a) Adsorption/Desorption
- b) Dissoziation/Rekombination
- c) Ladungsübertragung
- d) Oberflächendiffusion
- e) Einbau in die Oberflächenschicht

Die Oberflächenaustauschrate wird mit  $K$  wie folgt beschrieben [49]:

$$J = -K \cdot (\Delta c) \quad (4.3)$$

Weitere Einflussfaktoren für den Oberflächenaustausch sind die Leerstellenkonzentration  $[V_{O^{\cdot\cdot}}]$  und die Elektronenkonzentration in der Festkörperoberfläche. Somit ergibt sich in erster Näherung folgende Abhängigkeit für  $K$  [50]:

$$K = k(T) \frac{pO_2^{\frac{1}{n}}}{[V_{O^{\cdot\cdot}}]^{\frac{1}{m}}} \quad (4.4)$$

$k = k(T)$  ist hier eine temperaturabhängige Größe.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Pelletproben unterschiedlicher Dicke ( $h$ ) eingesetzt. Die Proben dimension wird so gewählt, dass der Durchmesser um ein Vielfaches größer als die Dicke ist. Diese Probengeometrie ermöglicht die Annahme einer eindimensionalen Diffusion. Die Diffusionslänge entspricht so der halben Pelletdicke [51].

$$l = \frac{h}{2} \quad (4.5)$$

Mit der Diffusionslänge  $l$ , dem chemischen Oberflächenaustauschkoeffizienten  $K$  und dem chemischen Diffusionskoeffizienten  $D$  kann ein charakteristischer Regimeparameter  $L$  definiert werden [51]:

$$L = l \frac{K}{D} \quad (4.6)$$

Über diesen Regimeparameter werden die folgenden drei Bereiche festgelegt [52]:

- a)  $L < 0,3$  oberflächenaustauschkontrolliert
- b)  $0,3 < L < 30$  Übergangsbereich
- c)  $L > 30$  diffusionskontrolliert

Somit lässt sich mit Hilfe von  $L$  der geschwindigkeitskontrollierende Reaktionsschritt bestimmen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass  $L$  keine Informationen zum Reaktionsmechanismus liefert. Somit kann die kontrollierende Teilreaktion nicht identifiziert werden.

Die Einstellung des chemischen Gleichgewichts benötigt in Abhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes eine charakteristische Zeit, die als Relaxationszeit  $\tau$  definiert ist [48]. Mit dieser Relaxationszeit kann bei bekanntem Regimeparameter  $L$  der Diffusions- oder Oberflächenaustauschkoeffizient berechnet werden. Die benötigte Relaxationszeit lässt sich aus der Massenänderung über der Zeit, durch Sauerstoffaufnahme oder Sauerstoffabnahme während der Redoxreaktion, bestimmen. Im Falle einer oberflächenaustauschkontrollierten Redoxreaktion konvergiert die Massenkurve mit folgender Gleichung [51]:

$$\left| \frac{m(t) - m_0}{m_\infty - m_0} \right| \cong 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad \tau_1 = \frac{l}{K} \quad \text{wenn } D > 3lK \quad (4.7)$$

$t$  = Zeit,  $m_t$  = Masse am Zeitpunkt  $t$ ,  $m_0$  = Masse am Zeitpunkt  $t = 0$ ,  $m_\infty$  = Masse im chemischen Gleichgewicht,  $\tau$  = Relaxationszeit,  $\tilde{K}$  = chemischer Oberflächenaustauschkoeffizient,  $D$  = chemischer Diffusionskoeffizient,  $\left(l = \frac{h}{2}\right)$  = charakteristische Länge (halbe Probendicke)

Ist die Redoxreaktion einer flachen Pelletprobe diffusionskontrolliert, wird die Massenkurve mit der nachfolgenden Gleichung beschrieben [51]:

$$\left| \frac{m(t) - m_0}{m_\infty - m_0} \right| \cong 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad \tau_1 = \frac{4}{\pi^2} \frac{l^2}{D} \quad \text{wenn } D < \frac{lK}{30} \quad (4.8)$$

## 5. Thermische und chemische Längenänderungen im Festkörper

Die thermische Volumenänderung in einem Festkörper wird durch anharmonische Schwingungen in der Kristallstruktur verursacht (d. h. die Auslenkung zu größeren Atomabständen wird bevorzugt) [46]. Mit Erhöhung der Temperatur nehmen die Schwingungen zu, wodurch sich die Entfernung zwischen den atomaren Bausteinen vergrößert und sich dadurch ein größeres Festkörpervolumen einstellt [46]. Die Dehnung des Kristalls erfolgt im Allgemeinen anisotrop. Im Falle eines nichtkristallinen Festkörpers, einer kubischen Kristallstruktur oder eines polykristallinen Festkörpers mit regellos orientierten Kristallen ist jedoch eine isotrope Volumenänderung anzunehmen. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist definiert als [44]:

$$\alpha = \frac{1}{L} \cdot \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (5.1)$$

In einer isotropen Struktur wird der Volumenausdehnungskoeffizient wie nachfolgend beschrieben:

$$\gamma = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5.2)$$

In erster Näherung gilt hier  $\gamma = 3\alpha$ . Beim linearen Ausdehnungskoeffizienten entspricht die Länge  $L(T)$  der Summe aus der Anfangslänge  $L_0$  bei 298,15 K und der Längenänderung  $\Delta L$  bei entsprechender Temperaturveränderung. So wird aus Gl. 5.1:

$$\alpha = \frac{1}{L_0 + \Delta L} \cdot \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (5.3)$$

In erster Näherung gilt folgende Gleichung:

$$\alpha = \alpha^0 \cdot \left( 1 - \frac{\Delta L}{L_0} \right) \quad (5.4)$$

*Hier entspricht  $\alpha^0$  dem Ausdehnungskoeffizienten bei 298,15 K.*

Neben der thermischen Volumenänderung können auch chemische Volumenänderungen im Festkörper durch Veränderung der Kristallstruktur auftreten. Eine Veränderung der Kristallstruktur kann ein Phasenwechsel, hervorgerufen durch Veränderungen der Ionenradien und der Leerstellenkonzentration, bedingt durch einen Redoxprozess, sein. In Folge einer Redoxreaktion werden Sauerstoffionen freigesetzt oder aufgenommen. Für eine Ladungsneutralität trotz Veränderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration werden gleichzeitig Elektronen aufgenommen oder abgegeben. So besitzen die Sauerstoffleerstellen eine effektive positive Ladung und die reduzierten Kationen eine effektive negative Ladung, die Abstoßungseffekte mit den umliegenden Ionen verursachen [39]. Durch Bildung von Defektclustern oder Überstrukturen bzw. Wechselwirkung von effektiven Ladungen können Abstoßungseffekte minimiert werden. Damit eignet sich die Beobachtung von chemischen Volumenänderungen auch zur Aufklärung subtiler struktureller Unterschiede von nichtstöchiometrischen Ceroxidphasen [53, 54].



## 6. Kristallstruktur und Nichtstöchiometrie von Ceroxid, der bisherige Kenntnisstand

Vollständig oxidiertes  $CeO_2$  (siehe Abb. 6.1) kristallisiert kubisch-flächenzentriert und weist eine Calciumfluoridstruktur ( $CaF_2$ ) auf, bei der nur die Atomlagen 4a und 8c der entsprechenden Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  besetzt sind (4a mit  $Ce^{4+}$  und 8c mit  $O^{2-}$ ) [55]. Auf den Ecken und in den Flächenmitten der kubischen Einheitszelle befinden sich  $Ce^{4+}$ -Ionen (Atomlage 4a). Die Sauerstoffionen liegen auf einem kubisch primitiven Untergitter der halben Gitterkonstante (Atomlage 8c). Betrachtet man die Anordnung der  $Ce^{4+}$ -Ionen als kubisch dichteste Kugelpackung, entsprechen die Positionen der Sauerstoffionen den Tetraederlücken.

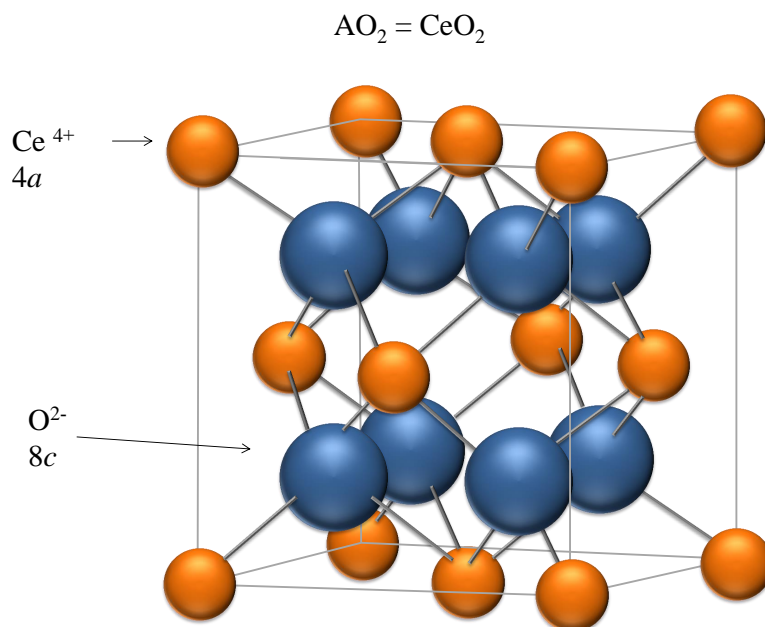


Abbildung 6.1.: Darstellung der Einheitszelle der Calciumfluoridstruktur von  $CeO_2$ .

In Folge einer partiellen Reduktion wird  $CeO_2$  zu  $CeO_{2-\delta}$  ( $\delta$  = Reduktionsgrad). Die Calciumfluoridstruktur bleibt während dieser partiellen Reduktion als Grundgerüst (im nachfolgenden Text als Hauptstruktur bezeichnet) bis  $2-\delta = 1,651$  erhalten [56]. Durch Vergleichsmessungen von makroskopischen Längenänderungen und Veränderungen der Gitterkonstanten während der Reduktion [57] und Messungen der elektrischen Leitfähigkeit [58] kann die sukzessive Bildung von Sauerstoffleerstellen angenommen werden. Bei hohen Temperaturen ist zunächst eine statistische Verteilung von Sauerstoffleerstellen anzunehmen, da die erhöhte Entropie hier einer Sauerstoffleerstellenfernordnung entgegen wirkt. In der Literatur gibt es aber Hinweise, dass mit zunehmender Leerstellenkonzentration Defektcluster mit  $Ce^{3+}$ -Ionen entstehen [59, 60, 61]. So beobachteten Hull et al. [61] eine Sauerstoffleerstellenanordnung entlang der kubischen  $\langle 111 \rangle$  Richtung ab einer Zusammensetzung von  $CeO_{1,866}$ . Sørensen [60] postuliert schon bei kleineren Reduktionsgraden die Existenz von Defektclustern und konnte auch eine Wechselwirkung dieser ab  $CeO_{1,875}$  nachweisen.

## 6. Kristallstruktur und Nichtstöchiometrie von Ceroxid, der bisherige Kenntnisstand

Bei niedrigeren Reduktionsgraden ist die Wechselwirkung von Defektclustern gering [60]. Jedoch ist laut Sørensen [60] hier schon eine veränderte Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung  $CeO_{2-\delta}$  und dem Sauerstoffpartialdruck, nach der Beziehung  $\delta \propto pO_2^{-\frac{1}{n}}$  ( $n$  = Proportionalitätskonstante siehe Gl. 3.15), zu beobachten. Laut Panlener et al. [38] lässt sich die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in folgende Bereiche unterteilen:

$$0,001 < \delta < 0,004 \implies n = 5$$

$$0,004 < \delta < 0,06 \implies 1 < n < 5$$

$$0,06 < \delta \implies n > 5$$

Somit bestätigen die thermogravimetrischen Untersuchungen von Panlener et al. [38] (siehe Abb. 6.2) die Existenz von Defektclustern bereits bei niedrigeren Reduktionsgraden und eine höhere Fernordnung ab  $\delta = 0,06$ .

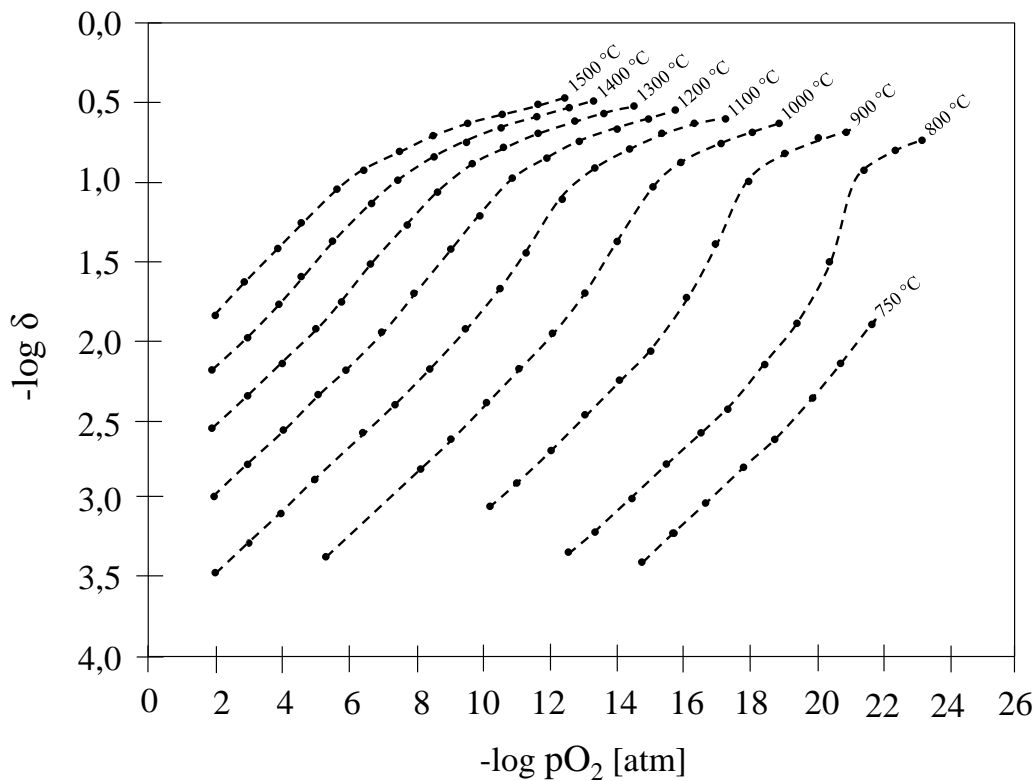


Abbildung 6.2.: Isotherme Darstellung der von Panlener et al. [38] ermittelten  $\delta$ -Werte von  $CeO_{2-\delta}$  in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks in einem Temperaturbereich von 750-1500 °C.

Die Ausbildung von Defektclustern geht zusätzlich zur Veränderung der  $\delta \propto pO_2^{-\frac{1}{n}}$ -Beziehung auch mit einer Änderung von  $\Delta H^0$  und  $\Delta S^0$  einher. So entstehen für jede vorliegende Sauerstoffunterschusskonzentration unterschiedliche Ellingham-Geraden bzw. andere Gibbs-Helmholtz-Beziehungen (siehe auch Kapitel 3).

Bei Temperaturen < 950 K entsteht schon bei niedrigeren Reduktionsgraden ein höherer Grad an Ordnung durch periodische Fernordnung der Sauerstoffleerstellen. Dieses neben der Hauptstruktur zusätzlich entstandene Muster wird als Überstruktur bezeichnet. Die Punktsymmetrie dieser Überstruktur muss nicht mit der der Hauptstruktur übereinstimmen d. h. sie kann einer anderen Kristallklasse angehören. In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von reduzierten kubischen  $CeO_{2-\delta}$ -Phasen mit Überstruktur entdeckt, wodurch sich folgendes vorläufiges Phasendiagramm in Abb. 6.3 ergibt.

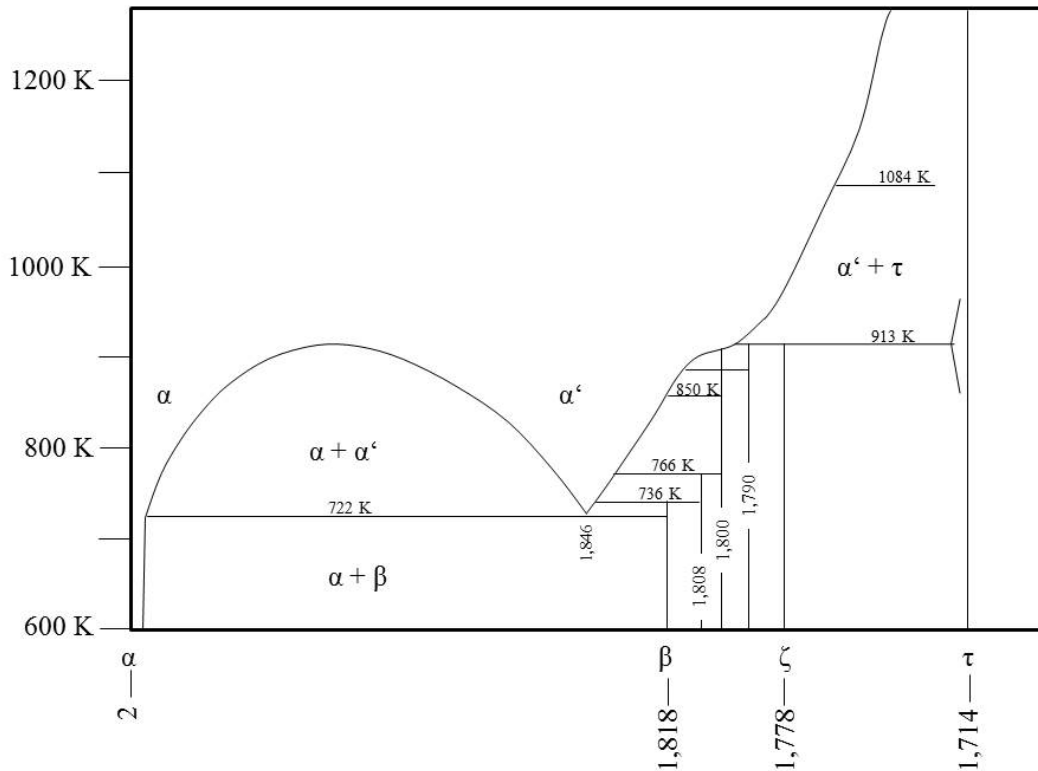


Abbildung 6.3.: Das Phasendiagramm von Ce-O nach kalorimetrischen Untersuchungen von Ricken [62] und grundlegenden Untersuchungen von Bevan und Kordis [56, 63], Brauer und Gingerich [64].

Da jedoch häufig widersprüchliche Phasenbeobachtungen und Strukturklärungen auftreten, wird das oben genannte Phasendiagramm noch nicht als gesichert angesehen. In der nachfolgenden Tabelle sind die bisher gefundenen Phasen und Strukturinformationen aus der Literatur zusammengefasst:

Tabelle 6.1.: Zusammenfassung der Strukturdaten der bisher gefundenen reduzierten Phasen  $CeO_x$  von  $CeO_2$  bis  $Ce_{19}O_{34}$ .

Phase	x	Formel	Struktur	Methode	Literatur
	1,833	$Ce_6O_{11}$	monoklin, isostrukturell mit $Pt_6O_{11}$	Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie	[60]
	1,833	$Ce_{12}O_{22}$	kubisch, (epitaxiale Beziehung zwischen triklinem $Ce_{11}O_{20}$ und kubischem $Ce_{12}O_{22}$ )	Elektronenmikroskopie	
	1,818	$Ce_{11}O_{20}$	kubisch, bcc, $Ia\bar{3}$ , $a = 11,093 \text{ \AA}$	Einkristall-Röntgendiffraktometrie	[65] [66]
	1,818	$Ce_{11}O_{20}$	isostrukturell mit $C-Ce_2O_3$ isomorph zu $Tb_{11}O_{20}$ , triklin $P\bar{1}$ $a = 6,757(3) \text{ \AA}$ , $b = 10,260(5) \text{ \AA}$ $c = 6,732(3) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90,04(4)^\circ$ $\beta = 99,80(4)^\circ$ , $\gamma = 96,22(4)^\circ$	Neutronendiffraktometrie	[1]
	1,818	$Ce_{11}O_{20}$		Thermogravimetrie	[63]
	1,818	$Ce_{11}O_{20}$		Messung der Wärmekapazität und Enthalpie	[62]
	1,818	$Ce_{11}O_{20}$		Elektronenmikroskopie	[65]
	1,812-1,804		rhomboedrisch (pseudohexagonal $a = 3,890 \text{ \AA}$ , $c = 9,538 \text{ \AA}$ )	Röntgendiffraktometrie	[56]
	1,808			Messung der Wärmekapazität und Enthalpie	[62]
	1,806	$Ce_{62}O_{112}$	isostrukturell mit $Tb_{62}O_{112}$	Elektronenmikroskopie	[59]
	1,800	$Ce_{40}O_{88}$		Neutronendiffraktometrie	[67]
	1,790			Messung der Wärmekapazität und Enthalpie	[62]
	1,800			Messung der Wärmekapazität und Enthalpie	[62]
	1,785		rhomboedrisch (pseudohexagonal $a = 3,914 \text{ \AA}$ , $c = 9,508 \text{ \AA}$ )	Röntgendiffraktometrie	[56]
	1,789	$Ce_{19}O_{34}$	triklin, $a = 6,627 \text{ \AA}$ , $b = 11,478 \text{ \AA}$ $c = 10,123 \text{ \AA}$ , $\alpha = 100,9^\circ$ $\beta = 90,0^\circ$ , $\gamma = 95,5^\circ$	Elektronenmikroskopie	[59]

Tabelle 6.2.: Zusammenfassung der Strukturdaten der bisher gefundenen reduzierten Phasen  $CeO_x$  von  $Ce_9O_{16}$  bis  $Ce_2O_3$ .

Phase	x	Formel	Struktur	Phasenüberlagerung von $CeO_{1,818}$ und $CeO_{1,714}$	Methode	Literatur
	1,778	$Ce_9O_{16}$			Einkristall-Röntgendiffraktometrie	[66]
	1,778	$Ce_9O_{16}$			Neutronendiffraktometrie	[67]
	1,778	$Ce_9O_{16}$			Thermogravimetrie	[63]
	1,714	$Ce_7O_{12}$		hexagonal, $P6_3/mmc$ , $a = 3,359 \text{ \AA}$ , $c = 6,114 \text{ \AA}$	Einkristall-Röntgendiffraktometrie	[66]
	1,714	$Ce_7O_{12}$		rhomboedrisch, $a = 6,79 \text{ \AA}$ , $\alpha = 99,4^\circ$	Neutronendiffraktometrie	[67]
	1,714	$Ce_7O_{12}$		rhomboedrisch, $a = 6,785(1) \text{ \AA}$ , $\alpha = 99,42(1)^\circ$	Neutronendiffraktometrie	[1]
	1,714	$Ce_7O_{12}$			Thermogravimetrie	[63]
	1,714	$Ce_7O_{12}$			Elektronenmikroskopie	[65]
	1,722-1,710		rhomboedrisch, pseudohexagonal $a = 3,921 \text{ \AA}$ , $c = 9,637 \text{ \AA}$ mit Überstrukturreflexen		Röntgendiffraktometrie	[56]
	1,680	$Ce_2O_{3+\delta}$	kubisch $Ia\bar{3}$ $a = 11,111(2) \text{ \AA}$		Neutronendiffraktometrie	[1]
	1,500	$Ce_2O_{3\delta-A}$	hexagonal $P\bar{3}2/m$ $a = 3,891(1) \text{ \AA}$ , $c = 6,059(1) \text{ \AA}$		Einkristall-Röntgendiffraktometrie	[68]
	1,500	$Ce_2O_3-A$	hexagonal		Röntgendiffraktometrie	[69]
	1,500	$Ce_2O_3-C$	kubisch $Ia\bar{3}$		Elektronenmikroskopie	[65]
	1,500	$Ce_2O_3-C$	kubisch $Ia\bar{3}$		Röntgendiffraktometrie	[70]
	1,500	$Ce_2O_3-C$	kubisch $Ia\bar{3}$		Röntgendiffraktometrie	[69]

Hinsichtlich der Anwendung von Ceroxid in thermochemischen Kreisprozessen ist der Reduktionsbereich von  $CeO_2$  bis  $CeO_{1,818}$  von besonderem Interesse. In diesem Bereich sind neben der Hochtemperaturphase die reduzierten Phasen  $\alpha$  und  $\alpha'$  und  $\beta$  von Bedeutung. Während der Abkühlung der reduzierten Phase kommt es mit Erreichen der Binodale bei 950 K zur Separation in eine sauerstoffleerstellenreiche  $\alpha'$ -Phase und eine sauerstoffleerstellenarme  $\alpha$ -Phase. Mit fortschreitender Abkühlung bis zur Eutektoiden bei 722 K nimmt die Sauerstoffleerstellenkonzentration in der  $\alpha'$ -Phase bis  $CeO_{1,846}$  zu und die der  $\alpha$ -Phase dementsprechend bis  $CeO_{1,995}$  ab [56, 63]. Bei 722 K tritt in Folge einer eutektoiden Reaktion die Umwandlung von  $\alpha'$  in  $\beta$  ein. Bei Raumtemperatur liegen somit  $\alpha$ - $CeO_{1,995}$  und  $\beta$ - $CeO_{1,818}$  in den nach dem Hebelgesetz zu erwartenden molaren Anteilen vor [56, 63]. Die Kristallstruktur der  $\alpha$ -Phase entspricht bis auf eine leicht veränderte Gitterkonstante der  $CaF_2$ -Struktur des vollständig oxidierten Ceroxids. Die  $\beta$ -Phase besitzt neben ihrer kubischflächenzentrierten Hauptstruktur eine Überstruktur durch eine spezielle Anordnung der vorliegenden Sauerstoffleerstellen und  $Ce^{3+}$ -Ionen. Untersuchungen von Kümmerle et al. [1] mittels Neutronendiffraktometrie zeigen eine trikline Überstruktur isomorph zu  $Tb_{11}O_{20}$ . Dagegen zeigen vorangehende Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen von Anderson und Wunsch [66] für  $\beta$  eine kubischinnenzentrierte Überstruktur. Die genaue Identifizierung von Überstrukturen birgt einige Schwierigkeiten. In Diffraktionsexperimenten treten Überstrukturreflexe nur in geringerer Intensität gegenüber den Hauptstrukturreflexen auf. Die Neutronenbeugung erscheint durch ein verbessertes Streuamplitudenverhältnis von  $Ce^{4+}$  zu  $O^{2-}$  als geeigneter zur Aufklärung von Überstrukturen, jedoch konnte die trikline Überstruktur von Kümmerle et al. [1] noch nicht von anderen Autoren bestätigt werden.

### 6.1. Dotierung

Die thermodynamischen Eigenschaften und die Redoxkinetik von Ceroxid können mit Hilfe von Dotierungselementen beeinflusst werden. Als Dotierungselemente können Kationen unterschiedlicher Wertigkeit (siehe Tab. 6.3) dienen. Ein wichtiges Kriterium zur Auswahl geeigneter Kationen ist eine ausreichende Löslichkeit im Ceroxid-Kristallgitter. Hierbei spielen der Ionenradius und die Elektronegativität des Dopanten eine entscheidende Rolle. Erste grundlegende Differenzierungen können mit Hilfe der Vegardschen Regel und dem Goldschmidtfaktor erfolgen [71, 72, 73]. Neben den Ionenradien sind auch Sauerstoffleerstellen ein wichtiger Faktor bei der Verteilung von Dotierungselementen im Kristallgitter des Ceroxids [16]. Die Einführung von zwei- und dreiwertigen Kationen führt zur Bildung von extrinsischen Sauerstoffleerstellen [74, 75], die zur Erhöhung der Sauerstoffionenleitfähigkeit im Kristallgitter von Ceroxid beitragen [76, 27]. Dieser Zugewinn an Leerstellen bewirkt zwar keine Verbesserung der Sauerstofffreisetzung während der Reduktion [35, 77], zeigt aber eine positive Auswirkung auf die Reoxidation [78].

Vierwertige Kationen wie  $Zr^{4+}$  und  $Hf^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  und  $Sn^{4+}$  zeigen einen positiven Effekt auf die Reduktionseigenschaften von Ceroxid im für thermochemische Kreisprozesse relevanten Temperaturbereich (Lit. siehe Tab. 6.3). So konnte mit zusätzlichem  $Zr^{4+}$  die Sauerstofffreisetzung während der Reduktion, durch veränderte thermodynamische Eigenschaften bzw. durch Herabsetzen der molaren Standardbildungsenthalpie, gesteigert werden [34, 79, 80, 81]. Meng et al. [35, 82] konnten auch mit  $Hf^{4+}$  und  $Pr^{4+}$  die Reduktionseigenschaften von Ceroxid verbessern, jedoch liegen hier im Gegensatz zu  $Zr^{4+}$  noch keine thermodynamischen Daten vor.  $CO_2$ -Spaltversuche von Jiang et al. [83] zeigten, dass die Reaktivität von Zr-dotierten Ceroxidproben höher als die von Hf-dotierten ist. Jiang et al. [83] wiesen auch mit  $Ti^{4+}$ - und  $Sn^{4+}$ -Dotierungen eine erhöhte Sauerstofffreisetzung während der Reduktion von Ceroxid nach. Die Oxidationsaktivität hinsichtlich Erzeugung von  $H_2$  und CO ist hier jedoch durch die Bildung stabiler Pyrochlorphasen von  $Ce_2Ti_2O_7$  und  $Ce_2Sn_2O_7$  erheblich herabgesetzt.

Neben der Wertigkeit können die Dotierungselemente auch in aktive und passive unterteilt werden, wobei aktive Kationen im gegebenen Temperaturbereich selbst auch ihren Oxidationszustand ändern. Die Übergänge von  $Fe^{3+}$  zu  $Fe^{2+}$  [84, 85],  $Pr^{4+}$  zu  $Pr^{3+}$  [86],  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  zu  $Mn^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  zu  $Cu^{1+}$  [84] werden mit einer zusätzlichen Sauerstofffreisetzung beschrieben. Die zusätzliche Redoxreaktion der aktiven Dotierungselemente geht jedoch oftmals mit einer Ausscheidung von Oxiden der Dotierungselemente einher. So bildet sich bei Dotierungen mit Cu und Mn nach Reduktion  $Cu_2O$  und  $Mn_2O_3 / Mn_3O_4$ , welche im darauffolgenden Oxidationsschritt nicht in der Lage sind, Wasser zu spalten [84].

Tabelle 6.3.: Geeignete Dotierungselemente für Ceroxid im Hinblick auf die thermochemische Brennstoffherzeugung und eine Auswahl an Literaturstellen.

Kation	Wertigkeit	Metalloxide	Literatur
Ca	2+	CaO	[35]
Cu	2+ 1+	$CuO, Cu_2O$	[84]
Dy	3+	$Dy_2O_3$	[35]
Fe	3+ 2+	$Fe_2O_3, Fe_3O_4$	[84, 85]
Gd	3+	$Gd_2O_3$	[78, 87]
Hf	4+	$HfO_2$	[35, 82, 83, 88]
La	3+	$La_2O_3$	[78, 83, 87]
Mg	2+	MgO	[35]
Mn	4+ 3+ 2+	$MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4$	[84]
Ni	2+	$NiO$	[84, 89]
Pr	4+ 3+	$PrO_2, Pr_2O_3$	[86]
Sc	3+	$Sc_2O_3$	[35, 88]
Sm	3+	$Sm_2O_3$	[78, 83, 87]
Sn	4+ 2+	$SnO_2, SnO$	[83]
Sr	2+	$SrO$	[35]
Ti	4+	$TiO_2$	[83]
Y	3+	$Y_2O_3$	[35, 83, 87]
Zr	4+	$ZrO_2$	[34, 35, 79, 80, 81, 83, 87, 88]

### 6.1.1. Zr-Dotierung

Eine Dotierung mit Zr ist im Vergleich zur Dotierung mit anderen Kationen hinsichtlich der Erhöhung des Sauerstoffaustrags während der Reduktion (Lit. siehe Tab. 6.3) vielversprechend. Die Löslichkeit von Zr im kubischen Ceroxid (Abb. 6.4) ist bis  $\sim 20$  Mol-% gegeben, nur bei höheren Zr-Konzentrationen können tetragonale Zr-reiche Phasen [90, 80, 91, 92], welche eine geringere Sauerstoffspeicherfähigkeit aufweisen [93], gebildet werden.

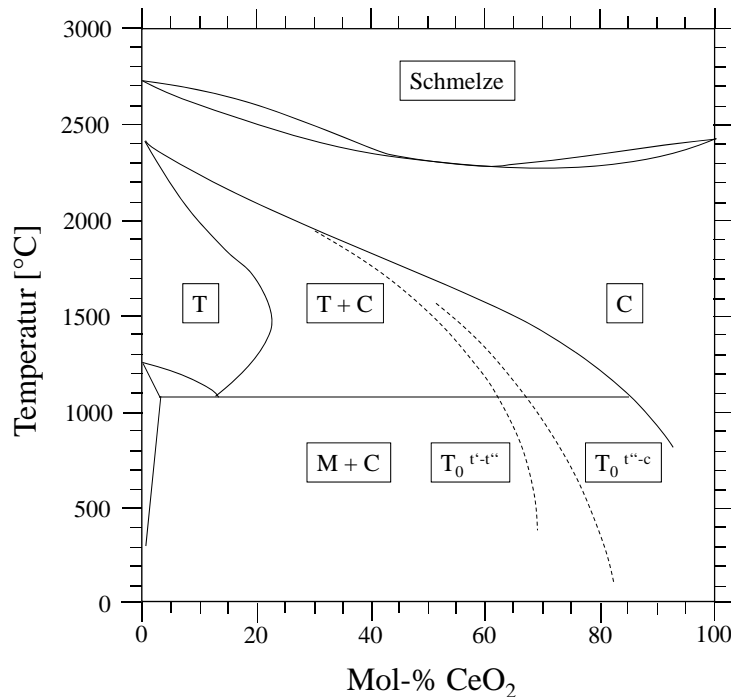


Abbildung 6.4.: Darstellung eines Phasendiagramms von  $CeO_2$ - $ZrO_2$  nach Untersuchungen von Yashima et al. [91]. Abkürzungen: T = tetragonal, C = kubisch, M = monoklin, t' und t'' = metastabil tetragonal

Neben tetragonalen Phasen können bei höheren Zr-Konzentrationen weitere metastabile Phasen (t' und t'' in Abb. 6.4) und sogenannte Pyrochlorstrukturen von  $Ce_2Zr_2O_7$  (Abb. 6.5), bei Anwesenheit von  $Ce^{3+}$ -Ionen, entstehen [94, 95, 96]. Eine Wechselwirkung von Sauerstoffleerstellen und  $Ce^{3+}$ -Ionen mit vorhandenen  $Zr^{4+}$ -Ionen in Form von Pyrochlorclustern innerhalb einer Ceroxid-Struktur wurden von Shah et al. [81] als Ursache für eine Veränderung der Reaktionsentropie während der Reduktion von Zr-dotierten Ceroxiden ( $\Delta S^\circ$  als Funktion von  $\delta$ ) in Betracht gezogen. Grundsätzlich bleibt aber bei Zr-Konzentrationen kleiner 20 Mol-% die  $CaF_2$ -Hauptstruktur von Ceroxid erhalten [97]. Lediglich eine veränderte Gitterkonstante, aufgrund des kleineren Ionenradius von  $Zr^{4+}$  im Vergleich zu  $Ce^{4+}$ , ist zu verzeichnen [97].



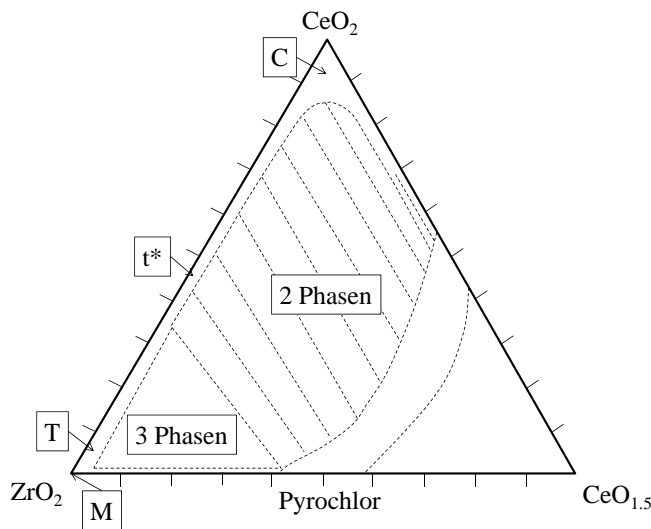


Abbildung 6.5.: Darstellung eines Phasendiagramms von  $CeO_2$ - $CeO_{1,5}$ - $ZrO_2$  nach Untersuchungen von Izu et al. [96] unter entsprechenden reduzierenden Bedingungen. Abkürzungen: T = tetragonal, C = kubisch, M = monoklin, t\* = metastabil tetragonal

Die in die  $CeO_2$ -Struktur eingebauten Zr-Ionen bewirken eine Verbesserung der Reduktionseigenschaften von Ceroxid (Lit. siehe Tab. 6.3). So wird die Sauerstofffreisetzung erhöht. Untersuchungen zur Sauerstofffreisetzung zeigten, dass der Reduktionsgrad mit steigender Zr-Konzentration bis zu 15-25 Mol-% zunimmt [34, 79, 88]. Die Verbesserung wird oftmals dem kleineren Ionenradius von  $Zr^{4+}$  zugeschrieben, der Spannungen durch Volumenänderungen im Gitter, hervorgerufen von den größeren  $Ce^{3+}$ -Ionen, kompensieren soll [98, 99, 100]. Zusätzlich soll das kleinere  $Zr^{4+}$ -Ion eine 7-fache-Koordination mit Sauerstoff im Gegensatz zur 8-fachen-Koordination wie in der  $CaF_2$ -Struktur bevorzugen, wodurch die Bildung von Sauerstoffleerstellen durch Reduktion von  $Ce^{4+}$  zu  $Ce^{3+}$  gefördert wird [80, 101, 102, 103].

Des Weiteren wurden Studien zur Thermodynamik verschiedener Ce/Zr-Zusammensetzungen in unterschiedlichen Temperatur- und Sauerstoffpartialdruck-Bereichen durchgeführt. So untersuchte Kuhn et al. [80] den Sauerstoffunterschuss von Zr-Konzentrationen zwischen 5-80 Mol-% bei Temperaturen kleiner 1273 K. Zhou et al. [81, 104] veröffentlichten Messungen zu Zr-Konzentrationen von 19 Mol-% und 75 Mol-% bei  $T < 1173$  K und  $pO_2$ -Drücken von  $10^{-10}$  atm. Hoa et al. [105] zeigte Messungen zur Nichtstöchiometrie an Zr-Konzentrationen bis zu 20 Mol-% im Temperaturbereich von 873-1763 K bei  $pO_2$ -Drücken von  $10^{-27}$  atm bis 1 atm. Thermodynamische Untersuchungen der Ce-Zr-Zusammensetzung mit 5 Mol-% Zr bei höheren Temperaturen von 1573-1773 K und  $pO_2$ -Drücken im Bereich von  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  atm liegen von Takacs et al. [106] vor. Zum Vergleich der vorliegenden thermodynamischen Größen wie  $\Delta S^o$  und  $\Delta H^o$  wird mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 3.1 in Kapitel 3)  $\Delta G^o$  berechnet und als Funktion von T im Ellingham-Richardson-Diagramm dargestellt (Abb. 6.6). Zusammenfassend zeigen alle Untersuchungen zunächst, dass die Standardbildungsenthalpien und die Standardbildungsentropien der Redoxreaktionen im Vergleich zur Redoxreaktion von undotiertem Ceroxid niedriger ausfallen. Bei kleinen Zr-Konzentrationen wie  $x = 0,05$  ( $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ) sind Abweichungen zwischen den resultierenden Ellingham-Geraden gering. Die Abweichungen nehmen aber mit zunehmender Zr-Konzentration zu, wodurch ab  $x = 0,20$  die theoretische maximale Wasserspalttemperatur stark schwankt. So lässt sich z. B. mit  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  nach Zhou et al. [81, 104] Wasser gar nicht, nach Kuhn et al. [80] bei  $T < 300$  °C und nach Hoa et al. [105] schon bei  $T < 600$  °C reduzieren.

## 6. Kristallstruktur und Nichtstöchiometrie von Ceroxid, der bisherige Kenntnisstand

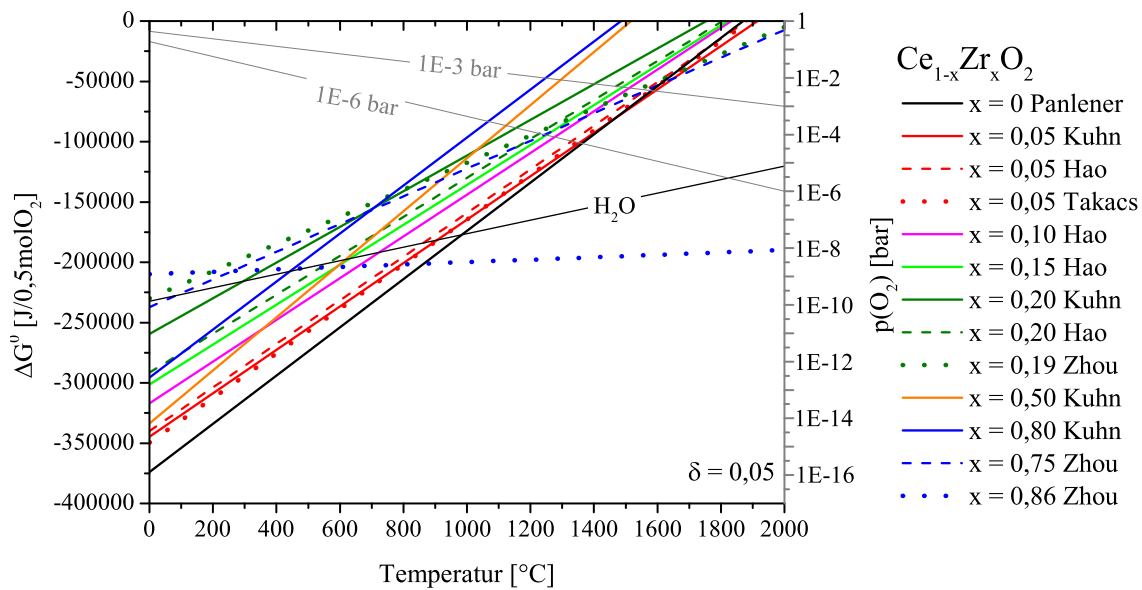


Abbildung 6.6.: Darstellung eines Ellingham-Richardson-Diagramms mit den Gleichgewichtsreaktionen von  $H_2O \rightleftharpoons H_2 + 0,5O_2$  (schwarz) und  $Ce_{1-x}Zr_xO_2 \rightleftharpoons Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta} + \delta O_2$  für  $\delta = 0,05$  (für  $x = 0$  schwarz [38],  $x = 0,05$  rot [80, 105, 106],  $x = 0,10$  rosa [105],  $x = 0,15$  hellgrün [105],  $x = 0,19-0,20$  grün [80, 81, 104, 105],  $x = 0,50$  orange [80],  $x = 0,75-0,86$  blau [80, 104])

Neben den thermodynamischen Berechnungen liegen in der Literatur auch erste Ergebnisse aus experimentellen Wasserspaltungen vor. Allgemein konnte hier beobachtet werden, dass die Reoxidation mit  $H_2O$  mit zunehmender Zr-Konzentration im Vergleich zu undotiertem Ceroxid verlangsamt ist [34, 88, 107]. Als Ursachen für die verlangsamte Reoxidation können neben den veränderten thermodynamischen Eigenschaften eine verlangsamte Kinetik durch Sintern, welches eine Erhöhung der Diffusionswege und eine kleinere spezifische Oberfläche bewirkt, in Frage kommen [33, 78]. Untersuchungen von Scheffe et al. [88] zeigen, dass sich eine Erhöhung der reaktiven Oberfläche positiv auf die Reoxidation auswirkt. Nach Le Gal et al. [34] konnte jedoch auch noch mit hohen Zr-Konzentrationen wie  $x = 0,5$  bei  $1050\text{ °C}$  Wasserstoff erzeugt werden. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu den vorliegenden theoretischen Wasserspaltbedingungen. Eine zusammenhängende Untersuchung unter Verwendung der gleichen Probe für die zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften benötigten thermogravimetrischen Messungen und für anschließende Wasserspaltexperimente liegt in der Literatur bisher noch nicht vor.

## Teil III.

### Materialien und Methoden

## 7. Darstellungsmethoden

Das vorliegende Kapitel umfasst alle in dieser Arbeit genutzten Darstellungsmethoden zur Festkörpersynthese von undotiertem und dotiertem Ceroxid. Als Ausgangsmaterialien für die Synthese dienen Metallnitratsalze und Metallchloride. Des Weiteren wurden Komplexbildner und Hilfsmittel zur Vernetzung eingesetzt. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über eingesetzte Chemikalien sowie Informationen über deren Reinheit.

Tabelle 7.1.: Ausgangsmaterialien der Syntheserouten und ihre Reinheit.

Chemikalien	Reinheit [%]	Firma
Zitronensäure-Monohydrat	99	VWR
Ethylenglykol	99	VWR
Cer(III)nitrats-Hexahydrat	99	Alfa Aesar
Cer(III)nitrats-Hexahydrat	99,99	Alfa Aesar
Samarium(III)nitrats-Hexahydrat	99,9	Sigma Aldrich
Zirconyl(IV)chlorid-Hexahydrat	99,9	Alfa Aesar
Reisstärke	99	Sigma Aldrich

### 7.1. Pechini-Sol-Gel-Synthese

Die Pechini-Synthese verbindet eine Komplexierung mit einer Polymerisation [108]. Für die Herstellung von  $CeO_2$  und  $CeO_2 - MO_x$ -Pulverproben wurden wässrige Stammlösungen der gewünschten Metallnitratsalze oder Metallchloride in den entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen gemischt. Zusätzlich wurde Zitronensäure als Komplexbildner und Ethylenglykol als Monomer für die Polykondensation im Verhältnis 1:2:3 (Kation : Zitronensäure : Ethylenglykol) hinzugesetzt. Die entstandene Lösung wurde bei 373 K für 1 Stunde gerührt. Die Zitronensäure ermöglicht durch ihre drei Carboxylatgruppen eine Komplexierung mit freien Metallkationen (erste Teilreaktion in Abb. 7.1). Eine stufenartige Erhöhung der Temperatur bis 473 K führte zur Aufkonzentrierung der Lösung durch Verdampfung von  $H_2O$ . Anschließend bildet sich ein Gel durch Polykondensation (zweite Teilreaktion in Abb. 7.1). Die Polykondensation wird durch eine Veresterung des Ethylenglykols mit der Zitronensäure herbeigeführt. Dieser Mechanismus führt zu einer homogenen Verteilung aller Metallkationen. Durch eine thermische Zersetzung des Gels bei 673 K wurde das gewünschte Metalloxid erhalten. Anschließend wurde das Produkt bei 1073 K für 2 Stunden gesintert, um verbleibende organische Reste zu entfernen. Abbildung 7.2 zeigt Momentaufnahmen der verschiedenen Synthesestufen.

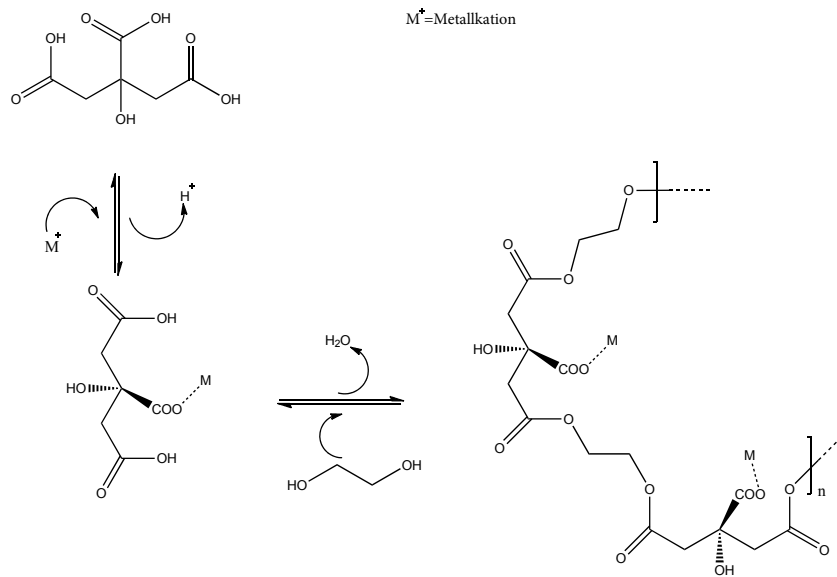


Abbildung 7.1.: Reaktionsmechanismus der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Synthese nach Pechini [108].



Abbildung 7.2.: Momentaufnahmen einer Pechini-Synthese. Abbildung der wässrigen Lösung zu Beginn der Synthese (links), nach Verdampfung bei 200 °C (mittig) und Zersetzung bei  $T > 300\text{ °C}$  (rechts).

### 7.1.1. Zitronensäure-Verbrennungssynthese

Die Verbrennungssynthese mit Zitronensäure ist eine vereinfachte Methode der Pechini-Synthese. Im Gegensatz zur Pechini-Methode wurde hier kein Ethylenglykol zugesetzt. Somit fand mit dem Zusatz von Zitronensäure nur eine Komplexierung der Metallkationen über die Carboxylatgruppen statt.

## 7. Darstellungsmethoden

### 7.2. Granulierung

Die Granulatherstellung erfolgt mittels eines selbst entwickeltem Stärkekleisterverfahren. Hierzu wurde zunächst Reisstärke in demineralisiertem Wasser im Verhältnis zu 1 : 12,5 suspendiert. Anschließend wurde die Suspension bei 373 K so lang gerührt, bis ein leicht durchscheinendes Gel entstand. Stärke ist ein Polysaccharid, das aus Amylose und Amylopektin besteht. Durch Zugabe von Wasser quillt die Stärke unter Wärmezufuhr auf. Die Wassermoleküle werden physikalisch gebunden. Amylose kann durch seine weniger vernetzte Struktur, im Gegensatz zu Amylopektin, nur wenig Wasser binden [109]. Reisstärke eignet sich daher durch ihren geringen Amyloseanteil besonders gut zur Verkleisterung [110]. Durch Verkneten des hergestellten Stärkekleisters mit den Ausgangspulvern der Metalloxide entstanden Kugeln mit einem hohen Feststoffanteil. Diese Granulate wurden bei 373 K für 24 h getrocknet und anschließend bei hohen Temperaturen zwischen 1573-1923 K für 2 h gesintert.

### 7.3. Herstellung von Pellets und Dilatometerstäbchen

Für die Herstellung von dichten Pellets, zur Analyse von Diffusions- und Oberflächenaustauschprozessen, wurde zunächst das pulverförmige Produkt der Zitronensäure-Verbrennungssynthese mit  $ZrO_2$ -Kugeln (5 mm) und Isopropanol (Produkt : Mahlkugeln : Lösungsmittel, 1 : 60 : 10) in einer Planetenkugelmühle (planetary micromill pulverisette 7, *Fritsch*) gemahlen (3 x 10 min, 500 rpm). Anschließend wurde ca. 1 g des gemahlten Pulvers in einer Pressmatrize (Durchmesser = 13 mm) mit einer Kraft von 50 kN uniaxial kalt gepresst. Nach einem anschließenden Sintervorgang bei 1923 K erreichen die Pellets ~95 % ihrer theoretischen Dichte. Zusätzlich wurden kleine Zylinder (Durchmesser = 5 mm) für die thermogravimetrischen und gasanalytischen Untersuchungen in der STA (siehe Kapitel 8.4) bzw. im Wasserspaltofen (siehe Kapitel 8.6) sowie Dilatometerstäbchen (40 x 4 x 4 mm) mit entsprechenden Pressmatrizen aus dem Produkt der Pechini-Synthese hergestellt (Kraft für kleine Zylinder = 22 kN, für Stäbchen = 50 kN). Hierbei wurde auf einen vorangehenden Mahlvorgang verzichtet.

## 8. Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden

*In diesem Kapitel werden alle angewandten Untersuchungsmethoden zur Phasenanalyse, zur Mikrostrukturcharakterisierung und zur Untersuchung der Redoxprozesse beschrieben.*

### 8.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie ermöglicht die Strukturbestimmung eines polykristallinen Stoffes. Für eine Messung wurde das kristalline Produkt mit Hilfe eines Mörsers zermahlen, mit Ethanol aufgeschlämmt und gleichmäßig auf einen Si-Einkristallhalter aufgetragen. Im Falle von polykristallinen Pellets und Granulaten wurde ein Kunststoffprobenträger verwendet, auf dem die Proben mittels Plastilin fixiert wurden. Die entsprechenden Probenträger wurden anschließend im Röntgendiffraktometer der Firma Bruker (HT-XRD D8 Advance A25, Anode: CuK- $\alpha$  1,5406 Å) positioniert. Die Röntgenstrahlung wird an den Atomen der vorliegenden Kristallite gestreut bzw. an den Netzebenen gebeugt. Die gebeugten Elementarwellen können anschließend miteinander interferieren. Die nicht ausgelöschte Röntgenstrahlung bzw. die Elementarwellen, die eine Phasendifferenz von genau  $n \cdot \lambda$  aufweisen und somit zur positiven Interferenz führen, geben Aufschluss über die vorliegende Kristallstruktur [111]. Die Reflexionen von Röntgenstrahlen an den Netzebenen der Kristalle mit positiven Interferenzbedingungen erfüllen die Braggsche Gleichung [111]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (8.1)$$

*n = Vielfaches der Wellenlänge,  $\lambda$  = Wellenlänge, d = Netzebenenabstand,  $\theta$  = Glanzwinkel*

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in einem  $2\theta$ -Bereich von  $20^\circ$  bis  $120^\circ$  gemessen, wobei die Schrittweite  $0,003^\circ$  und die Messzeit pro Intervall 96 s betrug. Die gemessenen Intensitäten und die entsprechenden  $2\theta$ -Werte wurden mit dem Programm EVA (DIFFRACplus, Bruker AXS) ausgewertet. Ein Vergleich der erhaltenen Diffraktogramme mit theoretisch erzeugten oder bereits gemessenen Diffraktogrammen von Vergleichssubstanzen aus der ICDD-Datenbank (REV89244, 11.10.2013) ermöglichte die Identifizierung der Substanz und Überprüfung der Phasenreinheit. Röntgendiffraktogramme von reduzierten Proben wurden zusätzlich mit dem Programm TOPAS (DIFFRACplus, Bruker AXS) nach der Rietveldmethode bzw. nach dem Least-Square-Verfahren verfeinert. Die Genauigkeit ermittelter Kristallstrukturen wird über die Gütefaktoren (R-Werte) angegeben, welche folgendermaßen definiert sind [111]:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i |y_{io}|} \quad (8.2)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i (y_{io})^2}} \quad (8.3)$$

$$R_E = \sqrt{\frac{n - p}{\sum w_i (y_{io})^2}} \quad (8.4)$$

$$Goof = \frac{R_{wp}}{R_E} \quad (8.5)$$

*$y_{io}$  = beobachtete Intensität am Ort i,  $y_{ic}$  = berechnete Intensität am Ort i, w = Wichtungsfaktor, n = Anzahl der Reflexe, p = Anzahl der verfeinerten Parameter*

### 8.2. Rasterelektronenmikroskop (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine Methode zur Untersuchung der Probenmorphologie und Elementaufklärung. Hierfür werden leitende Proben mit einem gebündelten Primärelektronenstrahl abgetastet und entstehende Elektronenwechselwirkungen detektiert. Die charakteristischen Elektronenwechselwirkungen geben Aufschluss über die Beschaffenheit der Oberflächen und deren Elementzusammensetzung [112]. Beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls (Spannung: 5 kV) auf die Probe kommt es zur materialcharakteristischen Freisetzung von Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (BSE) [112]. Die Intensität der freigesetzten SE-Strahlung ist zusätzlich vom Neigungswinkel der Probe abhängig [112]. Emittierte SE und BSE werden von einem entsprechenden Detektor registriert und in ein elektrisches Signal zur visuellen Darstellung umgewandelt [112]. Neben den SE und BSE wurde die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung (Anregungsspannung: 15 kV) für eine Elementanalyse genutzt, wobei lokale Spektren aufgenommen und flächendeckende Elementverteilungen erzeugt wurden.

In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss (Ultra 55) genutzt und die Analysesoftware von INCA verwendet. Für die Untersuchung wurden pulverförmige Proben zunächst gemörsert und anschließend mittels eines Kohlenstoffklebepads auf einen Probenhalter aufgebracht. Pellet- und Granulatproben wurden zur Untersuchung der realen Oberfläche wie die Pulverproben auf einem Kohlenstoffklebepad fixiert. Zusätzlich wurden Pellets und Granulate in Epoxidharz eingebettet, geschliffen (Diamantschleifscheibe) und poliert (Diamantspray 8  $\mu\text{m}$ ,  $\text{SiO}_2$ -Poliersuspension). Zur Gewährleistung der notwendigen Leitfähigkeit für die Rasterelektronenmikroskopie wurden die präparierten Proben mit Platin für 55 s bedampft (BAL-TEC SCD 500 Sputter coater).

### 8.3. Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bietet eine höhere Auflösung als das REM, wodurch neben der Abbildung einzelner Kristallite auch eine Strukturaufklärung mittels Elektronenbeugung möglich ist. Im Gegensatz zum REM wird beim TEM eine ausreichend dünne Probe mit Elektronen durchstrahlt. Die durchstrahlbare Probendicke richtet sich hier nach der Beschleunigungsspannung der Elektronen und der Ordnungszahl der in der Probe enthaltenen Atome [112]. Die einfallenden Elektronen werden in der Probe an den Elektronen und Atomkernen gestreut, wodurch ihre Bewegungsrichtung in Form einer Rutherfordstreuung verändert wird [112]. Hierbei kommt es zur elastischen und inelastischen Streuung von Elektronen. Der so entstehende Streuabsorptionskontrast umfasst den Dickenkontrast (Dickenabhängigkeit), Materialkontrast (abhängig von der Kernladungszahl) und den Beugungskontrast (Beugung an Netzebenen) [112]. Mit der Abbildung der ungestreuten oder gestreuten Strahlen können Hellfeld- als auch Dunkelfeldabbildungen generiert werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit Elektronenbeugungsbilder von einzelnen Körnern polykristalliner Proben zu erzeugen.

Zur TEM-Untersuchung von Pulverproben wurden diese aufgemahlen, in Isopropanol suspendiert, die entstehende Suspension auf einen elektronentransparenten Trägerfilm (Kohlenstofffilm beschichtetes Pt-Netz) aufgetragen und getrocknet. Des Weiteren wurden mit einer FIB (Focused Ion Beam) Apparatur der Firma FEI (Helios NanoLab 600i) kleine Teilproben aus polykristallinen Pellets herauspräpariert. Hierfür wurde aus dem Pellet mit einem Galliumionenstrahl eine Lamelle herausgeschnitten, bis zur Elektronentransparenz gedünnt und anschließend auf einen Probenhalter transferiert.

Die im Rahmen der TEM-Untersuchung erhaltenen Hellfeldaufnahmen, Dunkelfeldaufnahmen und Beugungsbilder wurden mit dem Programm DigitalMicrograph bearbeitet.



Zur Bestimmung der Netzebenenabstände bzw. d-Werte (siehe auch Gl. 8.1) aus den vorliegenden Beugungsbildern werden die Abstände zwischen Primärstrahl und gebeugtem Strahl ermittelt und mit folgender Formel in d umgerechnet:

$$d = \lambda \cdot L \cdot \frac{1}{R} \quad (8.6)$$

$d$  = Netzebenenabstand,  $\lambda$  = Wellenlänge,  $L$  = Kameralänge,  $R$  = Abstand zwischen Primärstrahl und gebeugtem Strahl

Mit vorliegendem d-Wert und der Gitterkonstante können im kubischen Kristallsystem die Millerschen Indizes (hkl-Werte) mit Gl. 8.7 bestimmt werden.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (8.7)$$

$a$  = Gitterkonstante,  $hkl$  = Millersche Indizes

Die Berechnung der Zonenachse [uvw] erfolgte anhand zweier vorliegenden Ebenen ( $h_1k_1l_1$ ) und ( $h_2k_2l_2$ ) mit der Regel von Sarrus (siehe Gl. 8.8).

$$\begin{array}{ccccc} h_1 & | & k_1 & & l_1 \\ & \swarrow & \searrow & & \\ & & & & \\ & \swarrow & \searrow & & \\ h_2 & | & k_2 & & l_2 \end{array} \quad (8.8)$$

$$[uvw] = k_1 \cdot l_2 - k_2 \cdot l_1 \parallel l_1 \cdot h_2 - l_2 \cdot h_1 \parallel h_1 \cdot k_2 - h_2 \cdot k_1 \quad (8.9)$$

### 8.4. Simultane Thermoanalyse (STA)

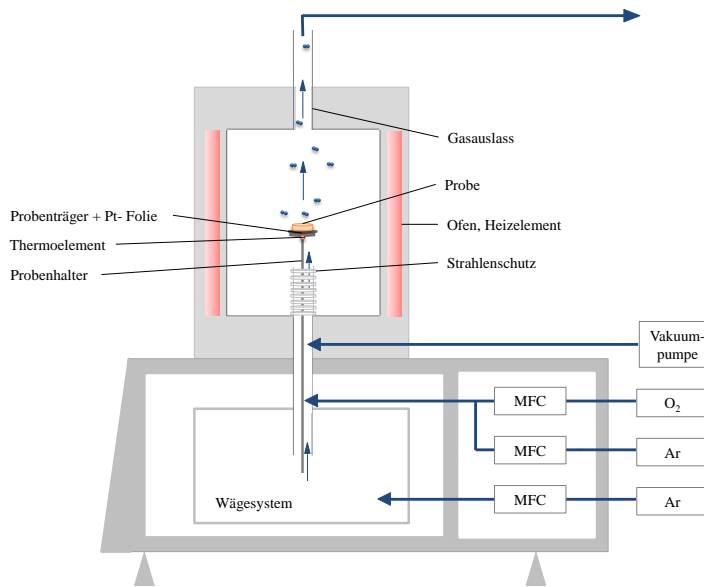


Abbildung 8.1.: Schematischer Aufbau der eingesetzten simultanen Thermoanalyse der Firma Netzsch. Abkürzung: MFC = Massenströmregler

## 8. Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden

Die simultane Thermoanalyse (STA) (siehe Abb. 8.1) ermöglicht neben der Thermogravimetrie (TG) die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) zur Untersuchung endothermer und exothermer Reaktionen einer Feststoffprobe, die mit einer Massenänderung einhergehen. Während eines kontrollierten Temperaturprogramms werden die Massenänderungen sowie kalorische Effekte z. B. bei Redoxreaktionen einer Feststoffprobe erfasst. Es können chemische und physikalische Abläufe sowie deren Kinetik untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Thermogravimetriemessungen mit der simultanen TG-DTA/DSC Apparatur (STA 449 F3 Jupiter) der Firma Netzsch durchgeführt. Als Proben dienten aufbereitete Pulver, gesinterte Pellets und Granulate. Für eine DSC-Messung wurden die Proben in einem Platintiegel neben einem Referenztiegel positioniert. Für TG-Messungen wurden mit Pt ausgekleidete Probenschalen oder mit Pt bedeckte Probenteller verwendet. Diese Probenträger wurden anschließend auf einem Wägesystem mit integriertem Thermoelement fixiert. Das thermische Zyklieren erfolgt mit Hilfe eines SiC-Rohrofens mit einer softwaregesteuerten Temperaturregelung (Proteus 6, NETZSCH). Während der TG/DSC-Messung wurden ein kontinuierlicher Inertgasstrom (Ar) im Wägeraum und ein definierter Gasstrom (Ar,  $O_2$ ) im Probenraum mit Hilfe von integrierten Durchflussmessern aufrecht gehalten. Durch den Einsatz von Inertgas im Wäge- und Probenraum wurde eine sauerstoffarme reduzierende Atmosphäre während der Reduktion erzeugt. Zur Gewährleistung eines definierten Sauerstoffpartialdrucks ( $pO_2$ ) wurde vor jeder Probenmessung der Probenraum evakuiert, um den Restsauerstoff zu entfernen. Der  $pO_2$ -Wert wurde mit einem Sauerstoffsensor (Lambdasonde) am Ausgang der STA bestimmt.

Das Funktionsprinzip des Sauerstoffsensors beruht auf einer elektrochemischen Zelle [113]. Die eingesetzte Lambdasonde besteht aus einem Sauerstoffionenleiter (yttriumstabilisiertes Zirkonoxid, YSZ), welcher auf beiden Seiten mit Platinelektroden versehen ist. Sobald der Sauerstoffionenleiter zwei räumlich getrennten unterschiedlichen  $pO_2$ -Atmosphären ausgesetzt ist, kommt es zur Sauerstoffionendiffusion im  $O_2$ -Konzentrationsgradienten [113]. Hierzu werden Sauerstoffmoleküle an der Dreiphasengrenze zwischen Gas, dem Feststoffelektrolyt YSZ und der Platinelektrode durch Elektronenaufnahme zum Sauerstoffion reduziert. Nach Diffusion in Richtung des Konzentrationsgradienten tritt das Sauerstoffion auf der anderen Seite der Elektrode, unter Abgabe von zwei Elektronen, wieder aus dem Feststoffelektrolyt als Sauerstoffmolekül heraus. Diese Ladungsverschiebung kann in Form von einer Spannung zwischen den beiden Platinelektroden gemessen werden [113]. Ein mathematischer Zusammenhang ist durch die Nernst'sche Gleichung gegeben [44]:

$$\Delta U(T) = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{p(O_2)_{ref}}{p(O_2)_{gas}} \right) \quad (8.10)$$

$\Delta U(T)$  = temperaturabhängige elektrochemische Spannung,  $R$  = universelle Gaskonstante,  $F$  = Faradaykonstante,  $p(O_2)_{ref}$  = Sauerstoffpartialdruck des Referenzgases (Umgebungsbedingungen),  $p(O_2)_{gas}$  = Sauerstoffpartialdruck des Probengases

Neben dem direkten Einsatz von Inertgasen mit einer Reinheit von 5.0 wurde während der Reduktion zusätzlich eine Sauerstoffionenpumpe (GENAIR) der Firma Setnag zur genauen Einstellung des  $pO_2$ -Wertes eingesetzt. Die Funktion basiert auf dem gleichen Prinzip wie die der beschriebenen Lambdasonde. Es erfolgt nur eine Umkehrung des Messprinzips. So wird anstatt der Messung der Spannung aus der Konzentrationsdifferenz des Sauerstoffs eine elektrische Spannung vorgegeben und so ein entsprechender Sauerstoffionenstrom erzwungen. Abhängig von der Stromrichtung und Sauerstoffkonzentration des eintretenden Gases, werden die Sauerstoffionen aus dem Gas durch die YSZ-Röhre in die Umgebungsluft oder in umgekehrter Richtung transportiert.

Für eine Oxidation wurde der  $pO_2$ -Wert entsprechend erhöht. Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks erfolgte über die Sauerstoffionenpumpe oder durch Zuführen von definierten Anteilen an Sauerstoff über den Massendurchflussregler in den Inertgasstrom zum Probenraum.

### 8.4.1. Korrektur der TG-Messdaten

Die TG-Messkurven können durch verschiedene Faktoren wie Veränderungen der Temperatur, des Gasflusses, der Gasstromzusammensetzung und des Probenträgers in Form von Auftrieb- und Abtriebeffekten beeinflusst werden. Um diese prozessabhängigen Effekte zu minimieren, wurde zusätzlich zu jeder Probenmessung eine Basislinie d. h. eine identische Messung ohne Probe durchgeführt und als Referenz abgezogen. Die Korrektur mit Basislinie erfolgte mit der Auswertesoftware Proteus Thermal Analysis von der Firma Netzsch.

### 8.4.2. Auswertung der TG-Messdaten zur Bestimmung des Reduktionsgrades

Die korrigierten TG-Kurven (wie z. B. rote Kurve in Abb. 8.2) wurden als csv/ascii Format in Origin 8.5.1G importiert und segmentweise ausgewertet.

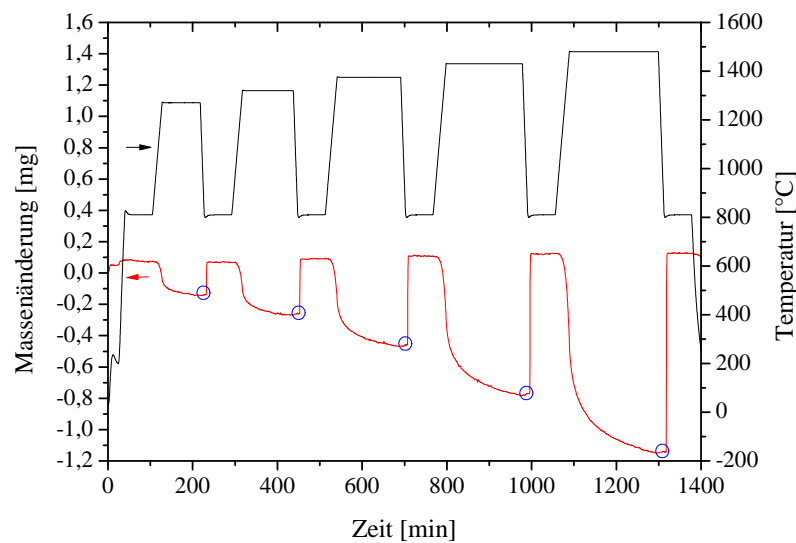


Abbildung 8.2.: Darstellung einer basislinienkorrigierten TG-Kurve (rot) und des zugehörigen Temperaturprogramms (schwarz). Die ermittelten Massenänderungen am Endpunkt der Isotherme sind blau markiert.

Zur Bestimmung der Sauerstofffreisetzung während der Reduktion bei hohen Temperaturen wurde die Massenänderung des entsprechenden Aufheizsegments und Isothermensegments berücksichtigt (Grenzwert: siehe blaue Markierung in Abb. 8.2). Durch dieses Vorgehen wurde immer von einem gleichen Startpunkt ausgegangen und dadurch eine genaue Berechnung bzw. ein verbesserter Vergleich des Reduktionszustandes ermöglicht. Zur Ermittlung des Sauerstoffunterschusses ( $\delta$ -Wert) wurde die bestimmte Massenänderung in folgende Formel eingesetzt:

$$\delta = \frac{\Delta m_{\infty} \cdot M_{Ce_{1-x}M_xO_{2-y}}}{m_{Probe} \cdot M_O} \quad (8.11)$$

$\Delta m_{\infty}$  = Massenänderung im chemischen Gleichgewicht,  $M_{Ce_{1-x}M_xO_{2-y}}$  = molare Masse des eingesetzten Ceroxids,  $m_{Probe}$  = Masse der eingesetzten Probe,  $M_O$  = molare Masse von Sauerstoff

Die Sauerstoffpartialdruckentwicklung im Probenraum bzw. in Probennähe wurde mit Referenzmessungen mit  $CeO_2$ -Pellets, gleicher Probenmasse, durch die von Panlener et al. [38] gegebene  $\delta$ -Temperatur-Sauerstoffpartialdruck-Beziehung abgeschätzt (siehe auch Abb. 6.2).

### 8.4.3. Berechnung von thermodynamischen Größen aus dem ermittelten Reaktionsgrad $\delta$

Grundlage zur Berechnung von thermodynamischen Kennwerten wie  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  und  $\Delta S^0$  bilden die aus der TG-Kurve bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken ermittelten Reduktionsgraden in Form von  $\delta$ -Werten. Mit Hilfe der so experimentell gewonnenen Datenpunkte wurden die Parameter  $A_{Red}, A_{Ox}, n$ ,  $\Delta E$  der Gleichung 3.22 nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe der Software Origin 8.5.1G angepasst. Mit der dadurch vorliegenden  $\delta(pO_2, T)$ -Funktion können Ellingham-Geraden der untersuchten Materialien mit Hilfe der mathematischen Beziehung von  $\Delta G^0$  und  $pO_2$  (siehe auch Gl. 3.7) bestimmt werden. Dies erfolgte durch Auflösung der  $\delta(pO_2, T)$ -Funktion mit festgelegtem Reduktionsausmaß  $\delta$  nach  $pO_2$  für variierende Temperaturen T durch ein Pythonskript. Anschließend wurde  $\Delta G^0$  mit Gleichung 3.7 berechnet und gegen T aufgetragen (Ellingham-Gerade). Zu berücksichtigen ist, dass jede Ellingham-Gerade ein festes Reduktionsausmaß  $\delta$  beschreibt. Über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung resultiert  $\Delta G^0$  bei gegebener Temperatur aus  $\Delta H^0$  und  $\Delta S^0$  (siehe auch Kapitel 3). Der y-Achsenabschnitt der Ellingham-Geraden bei T = 0 K entspricht demnach  $\Delta H^0$  und deren Steigung  $\Delta S^0$ .

### 8.4.4. Auswertung der TG-Messdaten zur Untersuchung der Reduktionskinetik

Zur Untersuchung der Reduktionskinetik eines oxidierten Pellets wurden Relaxationsexperimente (siehe auch Kapitel 4) mittels Thermowaage durchgeführt. Als Proben dienten dicht gepresste  $CeO_2$ -Pellets unterschiedlicher Probendicke. Die  $CeO_2$ -Pellets wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (1270 °C, 1320 °C, 1375 °C, 1430 °C, 1480 °C) unter einem kontinuierlichen Argonstrom (Ar 5.0, 85 ml/min) reduziert (siehe Abb. 8.2). Nach jedem Reduktionsschritt erfolgte eine Oxidation bei 810 °C. Die entsprechende Sauerstoffabgabe wurde in Form einer Massenabnahme aufgezeichnet. Die Relaxationszeit entspricht der Reaktionszeit bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts und wurde mittels entsprechender Anpassungsgleichung (siehe Gl. 4.7) mit Hilfe des Analyseprogramms Origin 8.5.1G aus der aufgenommenen Massenkurve ermittelt. Zur weiteren Berechnung des Oberflächenaustausch- oder Diffusionskoeffizienten wurde die ermittelte Relaxationszeit  $\tau$  ins Verhältnis zur charakteristischen Länge l nach Gl. 4.7 gesetzt.

### 8.4.5. Auswertung der TG-Messdaten zur Untersuchung der Oxidationskinetik

Die Untersuchung der Oxidationskinetik eines partiell reduzierten Pellets erfolgte über  $pO_2$ -differenz-induzierte Relaxationsexperimente in der STA. Als Proben wurden dicht gepresste  $CeO_2$ -Pellets unterschiedlicher Probendicke eingesetzt. Die  $CeO_2$ -Pellets wurden zunächst bei 1450 °C reduziert (siehe schwarze Kreise in Abb. 8.3). Eine reduzierende Atmosphäre wurde mit der Sauerstoffionepumpe (800 °C, 5 V) unter Zuführung eines kontinuierlichen Ar-Stroms (Ar 5.0, 80 ml/min) erzeugt. Nach abgeschlossener Reduktion erfolgte eine schnelle Abkühlung auf die entsprechende Oxidationstemperatur von 1200 °C, 1000 °C, 800 °C, 600 °C, 500 °C und 400 °C (siehe rote Kreise in Abb. 8.3). Nach Erreichen dieser, wurde durch Zuschalten eines synthetischen Luftstroms (80 ml/min) der Sauerstoffpartialdruck sprunghaft erhöht.

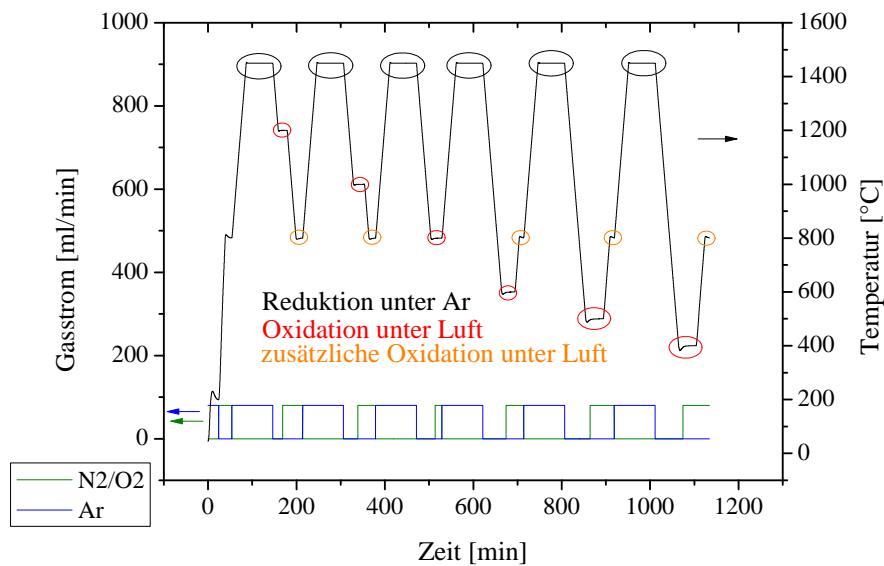


Abbildung 8.3.: Darstellung des verwendeten Temperaturprogramms (schwarz) und des Gasstroms (Reduktion: Ar (blau), Oxidation:  $N_2/O_2$  (grün)) zur Untersuchung der Oxidationskinetik. Die charakteristischen Segmente der Reduktion sind mit schwarzen, die der zu betrachtenden Oxidation mit roten und zur Massenregulation dienenden zusätzlichen Oxidation mit orangefarbenen Kreisen markiert.

Die entsprechende Sauerstoffaufnahme kann in Form einer Massenzunahme beobachtet werden. Die benötigte Relaxationszeit wurde mit der Anpassungsgleichung 4.7 aus der Massenkurve ermittelt und zur weiteren Berechnung des Oberflächenaustauschkoeffizienten in Gleichung 4.7 eingesetzt.

#### 8.4.6. Korrektur und Auswertung der DSC-Messdaten

Für eine DSC-Messung wurde zunächst eine Kalibrierung der Temperatur und der Sensitivität durchgeführt. Hierfür wurden Enthalpiewerte und ihre zugehörigen charakteristischen Temperaturen von Schmelzreaktionen bekannter Salze (wie z. B.  $CsCl$ ,  $Ag_2SO_4$ ,  $RbNO_3$ ,  $KClO_4$  und  $BaCO_3$ ) gemessen und mit Literaturwerten verglichen. Mit den erhaltenen Abweichungen wurden mit Hilfe der Software Proteus 6 der Firma Netzsch Kalibrierfaktoren bestimmt und temperaturabhängige Kalibrierkurven erstellt. Neben den Kalibrierkurven wurde vor jeder Probenmessung eine Basislinie mit identischem Temperaturprogramm aufgenommen (siehe auch Kapitel 8.4.1). Für die anschließenden Probenmessungen wurden kleine Pellets (5 x 3 mm) in einen Pt/Rh-Tiegel platziert. Dieser Probentiegel wurde zusammen mit einem leeren Referenztiegel auf dem TG-DSC-Probenträger positioniert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden partiell reduzierte Pellets in Aufheizmessungen bis 1000 °C unter Luftatmosphäre oxidiert. Die aufgenommenen Daten der Wärmetönung und der Massenänderung wurden mit Hilfe der Proteus Software der Firma Netzsch mit den vorliegenden Kalibrierkurven und Basislinien korrigiert und anschließend in Origin 8.5.1G importiert. Mit dem Programm Origin 8.5.1G konnten die Peakflächen der gemessenen Wärmetönungseffekte in den Wärmestromkurven (mW/mg), die mit einer Massenzunahme durch Oxidation einhergehen, ermittelt und in die Oxidationsenthalpie (kJ pro  $\frac{1}{2}$  mol aufgenommenen  $O_2$  umgerechnet werden.

### 8.5. Dilatometer

Zur Messung der thermischen und chemischen Längenänderung polykristalliner Proben wurde ein horizontales Dilatometer DIL 803 der Firma TA Instruments eingesetzt (siehe Abb. 8.4).

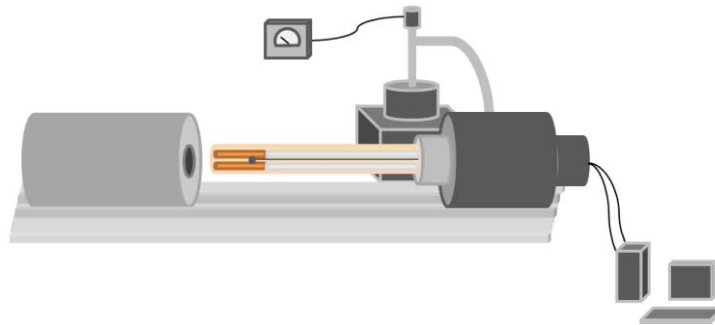


Abbildung 8.4.: Schematischer Aufbau des eingesetzten horizontalen Dilatometers DIL 803 der Firma TA Instruments.

Neben der Variation der maximalen Temperatur im Bereich von 1543-1703 K, wurde die Gasatmosphäre verändert. So wurden Messungen unter Luftatmosphäre oder Vakuum ( $\log(pO_2) = 7-8$  atm, Turbopumpe der Firma Pfeiffer Vacuum) durchgeführt. Das gasdichte Probenrohr des Dilatometers wurde von außen durch einen SiC-Ofen beheizt. Durch entsprechende Regelung können verschiedene Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten sowie Haltezeiten realisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Temperaturprogramm mit zwei dynamischen Elementen und einem isothermen Segment (5 h, 20 h) ausgewählt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements direkt an der Probe auf halber Probenhöhe gemessen. Der Vakuumdruck wurde am Anfang und Ende der Probenmessung mit einem Drucksensor (Pfeiffer Vacuum) an der Turbopumpe ermittelt.

Die zu untersuchenden dicht gesinterten polykristallinen Probenstäbchen (40 mm x 4 mm x 4 mm) wurden neben einem inerten Saphirstäbchen im Probenrohr auf zwei  $Al_2O_3$ -Halterungen positioniert und mit Wegaufnehmern fixiert. Mit Hilfe der Wegaufnehmer können thermische und chemische Längenänderungen gemessen und an eine Analyseeinheit transferiert werden.

#### 8.5.1. Korrektur und Auswertung der Dilatometrie-Messdaten

Durch Messung der thermischen Ausdehnung des inerten Saphirstäbchens unter gleichen Bedingungen können Fehler, die durch thermische Ausdehnung der Wegaufnehmer entstehen, korrigiert werden. Diese Korrektur erfolgte mit der Software WinTA 9.0 durch Einlesen der gemessenen Saphirdaten und Vergleich mit hinterlegten Literaturdaten. Die Korrektur mittels Software war nur für das Aufheizsegment möglich. Für die entsprechende Korrektur des Isothermen- und Abkühlsegments wurden die korrigierten Daten der Aufheizrampe und die unkorrigierten Daten als ASCII Datei exportiert und mit Origin 8.5.1 G weiterbearbeitet. Durch Erstellen einer Referenzkurve aus den korrigierten und unkorrigierten Daten des Aufheizsegmentes wurde eine Korrekturkurve für das Abkühlsegment erzeugt. Für die Korrektur der Isothermen wurde der Differenzwert vor Erreichen der Haltezeit als konstant angenommen und von den unkorrigierten Daten abgezogen.

### 8.5.2. Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Zur Bestimmung der materialspezifischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden oxidierte Probenstäbchen mit entsprechender Zusammensetzung unter Luftatmosphäre aufgeheizt. Anschließend wurden die Längenänderungskurven korrigiert (siehe Kapitel 8.5.1). Aus der Ableitung der Längenänderung über der Temperatur ließ sich eine Ausdehnungskoeffizientenkurve berechnen. Für einen Vergleich der Ausdehnungskoeffizienten unterschiedlicher Zusammensetzung wurden bei ausgewählten Temperaturen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt.

### 8.5.3. Messung der chemischen Längenänderung

Die chemische Längenänderung (siehe Kapitel 5) während des Redoxprozesses wird unter dynamischen Prozessbedingungen von der thermischen Längenänderung überlagert. Für eine Separation wurde die temperaturabhängige lineare Längenänderung in Luft mit der unter reduzierter Atmosphäre beobachteten Längenänderung ins Verhältnis gesetzt. Der Beginn der Abweichung vom linearen thermischen Längenänderungsverlauf zeigt die entsprechende beginnende Reduktion oder Oxidation mit ihrer materialcharakteristischen und druckabhängigen Temperatur an. Die thermische Längenänderung zwischen Beginn des Redoxprozesses und dem Ende des Aufheizsegments wurde von der chemischen Längenänderung des gleichen Temperaturabschnitts abgezogen. Dieser chemische Anteil wurde der im anschließenden isothermen Segment gemessenen chemischen Längenänderung aufaddiert. Die am Ende des isothermen Segments vorliegende chemische Längenänderung diente der Berechnung des vorliegenden Sauerstoffgehalts. Eine eventuelle Veränderung des Sauerstoffgehalts während des nachfolgenden Abkühlprozesses wurde über Gewichtsveränderung der Probe abgeschätzt.

## 8.6. Laborteststand zur thermochemischen Wasserspaltung

Der in dieser Arbeit eingesetzte Laborteststand diente der qualitativen und quantitativen Bestimmung der Wasserspaltaktivität eingesetzter Redoxmaterialien. Abbildung 8.5 zeigt den schematischen Aufbau des eingesetzten Teststandes. Für die Bereitstellung von Spül- bzw. Trägergasen mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck während des Redoxprozesses wurde Argon 5.0 über eine angeschlossene Gasflasche bezogen. Das Argon Trägergas wurde mit Hilfe eines Massenstromreglers (Typ 1179B, MassFLO®, der Fa. MKS Instruments) dem Teststand zugeführt. Zur Bestimmung des vorliegenden Sauerstoffpartialdrucks wurde eine Lambdasonde (MESA ELECTRONIC GmbH) am Ende des Reaktionsrohrs eingesetzt. Für den Oxidationsschritt mittels Wasserdampf sorgte ein angeschlossenes Flüssigkeitsdosiersystem (der Fa. Bronkhorst®), welches eine definierte Wasserdampfmenge dem Trägergasstrom zuführte. Zur Einstellung der benötigten Reduktions- oder Oxidationstemperaturen wurde das Reaktionsrohr ( $Al_2O_3$ , der Fa. Friatec) über einen programmierbaren SiC-Rohrofen (Typ STF 16/180 der Fa. Carbolite) beheizt. Die Temperatur im Reaktionsrohrfen wurde mit einem Thermoelement (Typ S) kontinuierlich gemessen und mit LabVIEW aufgezeichnet. Am Ende des Reaktionsrohrs befindet sich ein Messgaskühler (Typ SCC-C der Fa. ABB), der durch Abkühlen des Gastroms auf 3-4 °C den überschüssigen Wasserdampf aus dem Gasgemisch entfernte, bevor es zum Massenspektrometer weitergeleitet wurde. Mit Hilfe des Massenspektrometers (ThermoStar™ GSD 320 T2 der Fa. Pfeifer Vacuum) wurde das Gasgemisch qualitativ und quantitativ analysiert. Hierfür wurde über eine beheizte Quarzkapillare mittels einer Pumpe ein geringer Teil des zu analysierenden Gasstroms entnommen und in eine Vakuumkammer befördert. In dieser wurden die im Gas befindlichen Moleküle durch Zusammenstöße mit Elektronen aus einer beheizten Kathode (Filament) ionisiert. Die ionisierten Teilchen wurden durch ein elektrisches Feld von der Ionenquelle in den aus vier zylindrischen Stabelektroden bestehenden Analysator befördert. Vom Analysator wurden sie in Abhängigkeit ihres Verhältnisses von atomarer Masse zu elektrischer Ladung an den Detektor (Typ C-SEM, kontinuierlicher Sekundär-Elektronen-Vervielfacher) weiter transportiert.

## 8. Untersuchungs- und Charakterisierungsmethoden

Anschließend wurde über die Auswertesoftware Quadera mit Hilfe einer Umrechnungsmatrix der detektierte Strom in eine entsprechende Konzentration umgerechnet.

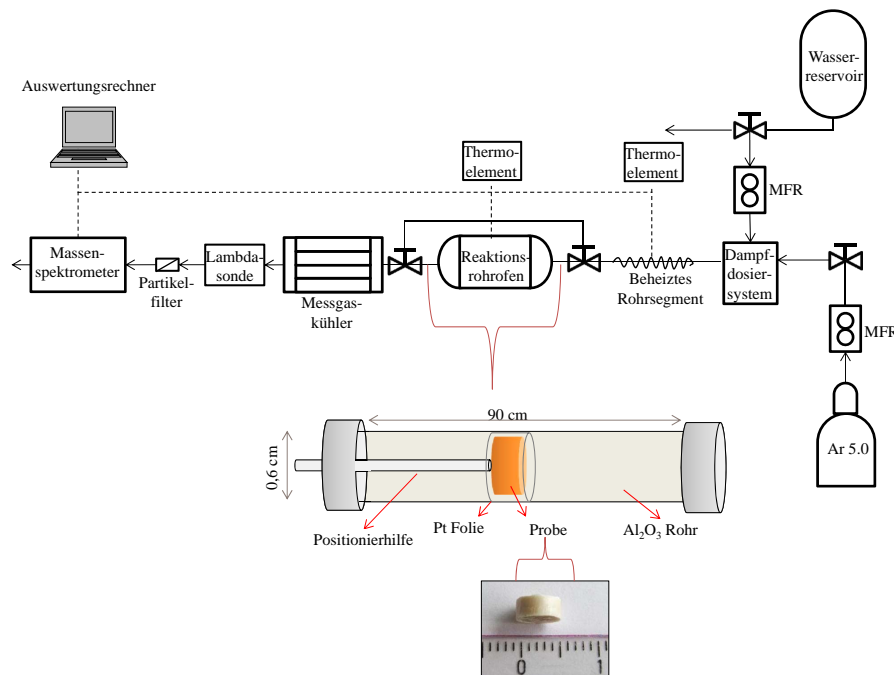


Abbildung 8.5.: Schematischer Aufbau des Laborteststandes für die thermochemische Wasserspaltung sowie eine Darstellung der Probenpositionierung im Reaktionsrohrfen.

### 8.6.1. Vorbereitung des Massenspektrometers

Für eine qualitative und quantitative Analyse des Prozessgases ist vor jeder Messreihe eine Kalibrierung des Massenspektrometers notwendig. Die Kalibrierung besteht aus mehreren Schritten. Zunächst wurde die Ionenquelle über zugeführte Luft kalibriert, um Einstellparameter wie z. B. Emissionsstrom, Kathodenspannung oder Feldspannung zu überprüfen. Das Ziel ist dabei die kinetische Energie und den Fokus des Elektronenstrahls zu verbessern, der die in das Massenspektrometer eintretenden Moleküle ionisiert. Anschließend erfolgte eine Kalibrierung der Massenskala. Hierfür wurden die detektierten Massen der in der zugeführten Luft enthaltenen Moleküle so angepasst, dass die Positionen der Peaks mit den bekannten Massenzahlen übereinstimmen. Anschließend wurde eine Kalibrierung des Offsets durchgeführt. Dieser wird durch den Nullpunktfehler des Messverstärkers verursacht und kann mit Hilfe einer Korrekturmessung kompensiert werden. Die während dieser Messung gemessene Intensität wurde in nachfolgenden Messungen entsprechend abgezogen. Ein weiterer Kalibrierungsvorgang ist die Untergrundmessung. Der Massenspektrometeruntergrund entsteht aus Restgasen, die a priori in der Analyse kammer enthalten sind. Die Messung des Restgases erfolgt mit Hilfe eines Nullgases. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Helium eingesetzt, da dieses zu 100 % auf der Masse 4 amu detektiert wird und in den späteren Messkampagnen kein Bestandteil des zu analysierenden Gases war. Die während der Untergrundmessung ermittelten Ionenströme wurden den nachfolgenden Messkurven abgezogen. Zuletzt wurde die gasspezifische Sensitivität des Massenspektrometers gemessen. Hierbei wurde über einen ermittelten Kalibrierfaktor, der in Relation zu einem internen Standard festgelegt ist, die gemessenen Ionenströme in entsprechende Konzentrationen umgerechnet.



Als interner Standard diente das Messsignal auf der Massenzahl 40. Für die Bestimmung des Kalibrierfaktors von Sauerstoff oder Wasserstoff wurden Prüfgase mit einem definierten Anteil an Sauerstoff (1000 ppm) oder Wasserstoff (100 ppm) in das Massenspektrometer eingeleitet. Nach einer Wartezeit von etwa 1 h wurde der gemessene Ionenstrom so gewichtet, dass bei der Konzentrationsmessung der durch das Prüfgas vorgegebene Wert angezeigt wurde.

### 8.6.2. Messung eines Redoxzyklus im Laborteststand

Für eine Analyse der Wasserspaltaktivität mittels Massenspektrometer wurden Pellet und Pulverproben der zu untersuchenden Redoxmaterialien eingesetzt. Die Redoxprobe wurde zunächst in das mit Pt-ausgekleidete Reaktionsrohr, welches mittig im Rohrofen positioniert wurde, eingebracht. Anschließend wurde ein mit dem Massendurchflussregler definierter Argonstrom (Ar 5.0) durchs Reaktionsrohr geleitet (min 1 h), um Reste an Sauerstoff auszuspülen und so einen niedrigen Sauerstoffpartialdruck zu erzeugen. Zur Überprüfung des Gasvolumenstroms wurde mit einem Massenstrommesser (Definer 220 der Fa. MESA LABS) die Durchflussmenge mit einem volumetrischen Verfahren vor dem Eintritt ins Reaktionsrohr und am Ausgang nach dem Massenspektrometer bestimmt. Für einen Redoxzyklus wurde ein Temperaturprogramm bestehend aus Aufheiz- und Abkühlsegmenten ( $\pm 20$  K/min) sowie Haltezeiten (30 min) bei den entsprechenden Reduktions- und Oxidationstemperaturen gewählt. Da die angezeigte Ofentemperatur höher ist als die tatsächliche Proben­temperatur, wurde die Temperatur zusätzlich mit einem Thermoelement in Proben­nähe gemessen und mittels eines Auswerteprogramms LabView aufgezeichnet. Für die Reduktion wurde die mit Argon umspülte Redoxprobe im Reaktionsrohr auf die entsprechende Reduktionstemperatur aufgeheizt. Anschließend folgte ein isothermes Segment, um eine Einstellung des chemischen Gleichgewichts zu gewährleisten. Nach dieser Haltezeit wurde auf die entsprechende Oxidationstemperatur abgekühlt. Hierbei strömte der Argonstrom über einen Bypass, um eine partielle Oxidation der reduzierten Redoxprobe durch Restsauerstoff im Argonstrom zu verhindern. Sobald die Oxidationstemperatur erreicht war, wurde dem Gasstrom eine definierte Menge an Wasserdampf (6 g/h) zugeführt und anschließend der Gasfluss von Bypass auf das Reaktionsrohr geändert. Nach Abschluss einer Wartezeit von 30 min wurde die Wasserdampffzufuhr gestoppt und ein neuer Redoxzyklus gestartet.

### 8.6.3. Auswertung des Massenspektrums zur Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte

Zur Analyse des freigesetzten Sauerstoffs während der Reduktion und des Wasserstoffs in Folge der Oxidation wurden die aufgenommenen Messdaten des Massenspektrometers mit der Temperaturaufzeichnung zusammengeführt. Die vorliegenden Konzentrationen an  $O_2$  und  $H_2$  wurden anschließend mit Hilfe der gemessenen Volumenströme und der idealen Gasgleichung in Molenströme mit Gl. 8.12 umgerechnet.

$$\frac{x \cdot V' \cdot p}{R \cdot T} = n' \quad (8.12)$$

$x$  = gemessene Konzentration an  $O_2$  /  $H_2$  [ppm],  $V'$  = mit Massenstrommesser bestimmter Volumenstrom [ $m^3/s$ ],  $p$  = Normaldruck 101325 [Pa],  $R$  = ideale Gaskonstante 8,314 [J/mol·K],  $T$  = Temperatur [K],  $n'$  = Molenstrom [mol/s]

Die Bestimmung des freigesetzten Sauerstoffs und Wasserstoffs erfolgte durch Integration der entsprechenden Peaks im Molenstrom. Die erhaltenen Stoffmengen wurden anschließend mit den eingesetzten Probenmassen ins Verhältnis gesetzt.

## Teil IV.

# Ergebnisse und Diskussion

## 9. Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

*In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Charakterisierung der synthetisierten Ausgangspulver, der gewünschten Metalloxide, erläutert und diskutiert. Des Weiteren werden dichte und poröse Festkörperproben hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften analysiert. Für reines  $\text{CeO}_2$  und Zr-dotiertes  $\text{CeO}_2$  werden zusätzlich die thermischen Ausdehnungen polykristalliner Presslinge dargelegt und verglichen.*

### 9.1. Undotiertes Ceroxid in Form von dichten und porösen Proben

Im Rahmen dieser Arbeit werden Pulver- und Pelletproben eingesetzt (siehe Abb. 9.1 und 9.2). Das nach der Synthese erhaltene Ausgangspulver weist eine hellgelbe Farbe auf. Nach einer Temperaturbehandlung bei  $1650\text{ °C}$ , welche für die Herstellung von dichten Pellets benötigt wird, verändert sich die Farbe in Abhängigkeit der Reinheit des eingesetzten Cernitrats bis dunkelgelb.



Abbildung 9.1.: Darstellung des Ceroxid-Ausgangspulvers nach der Synthese.



Abbildung 9.2.: Darstellung eines Ceroxidpellets (13 x 1 mm) nach einer Temperaturbehandlung bei  $1650\text{ °C}$ .

## 9. Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Ein Röntgendiffraktogramm des gesinterten Ceroxidpellets ist in Abb. 9.3 dargestellt. Die erhaltenen Reflexe zeigen eine hohe Übereinstimmung mit denen einer gleichwertigen Referenzprobe aus der ICDD-Datenbank. Daher ist zunächst von einer reinen Ceroxidprobe auszugehen. Eine Untersuchung am REM mit EDX bietet eine genauere Analyse der Reinheit.

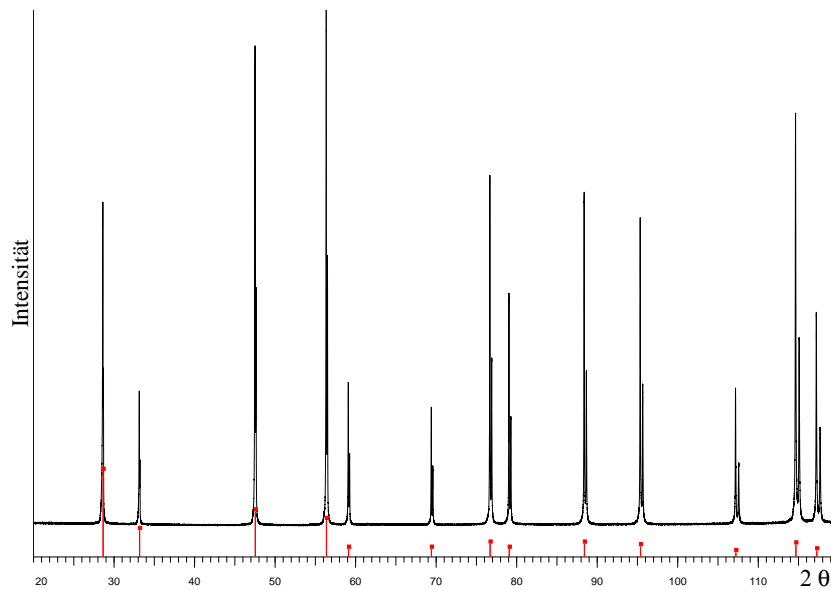
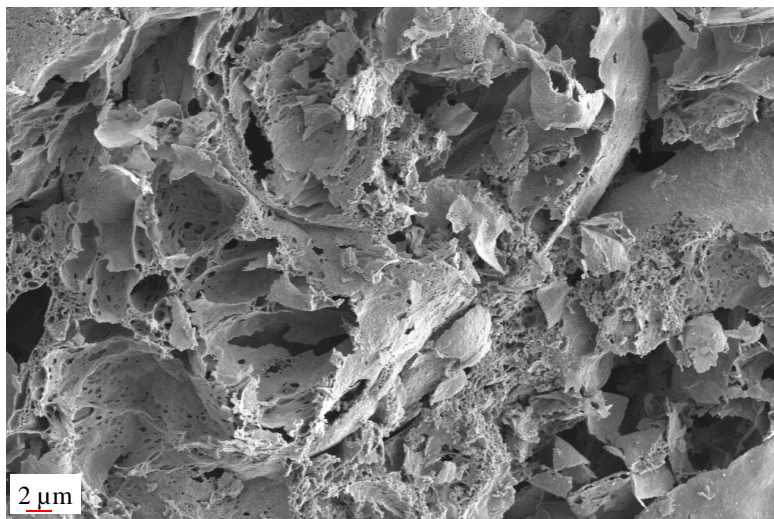


Abbildung 9.3.: Röntgendiffraktogramm einer bei 1650 °C vorbehandelten  $CeO_2$ -Pelletprobe (schwarz) sowie die Reflexlagen einer ICDD-Referenzprobe PDF-00-034-039423 [55] (rot).

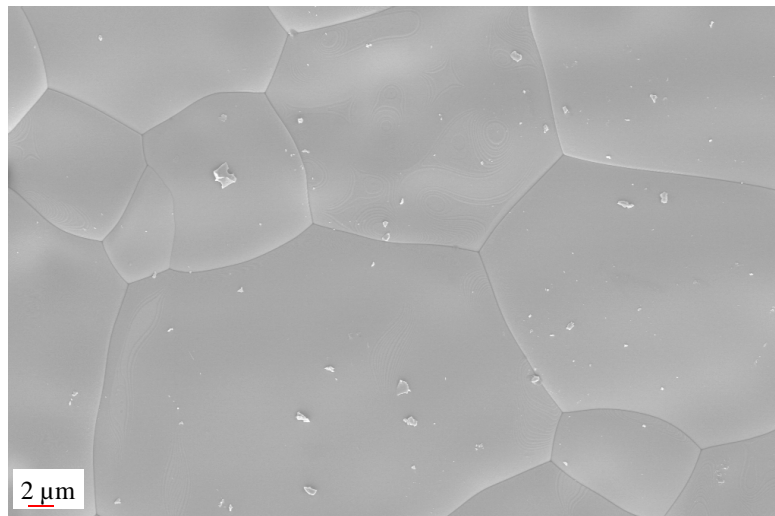
Abbildung 9.4 und 9.5 zeigen REM-Aufnahmen des Ausgangspulvers und eines gesinterten Pellets.



Pulver, 800 °C

Abbildung 9.4.: REM-Aufnahme einer  $CeO_2$ -Pulverprobe nach einer thermischen Behandlung bei 800 °C.

Die Struktur des Pulvers ist sehr feinkörnig, wohingegen die Pelletoberfläche eine sehr dichte Struktur mit großen Körnern von  $\sim 20 \mu\text{m}$  aufweist.



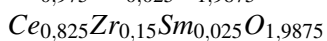
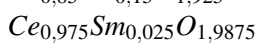
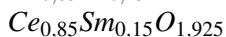
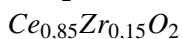
Pellet, 1650 °C

Abbildung 9.5.: REM-Aufnahme einer bei 1650 °C vorbehandelten  $CeO_2$ -Pelletprobe.

Mit Hilfe der EDX-Analyse konnten neben Ce und O keine weiteren Elemente gefunden werden. Eine genauere Elementanalyse mittels ICP-OES (siehe Anhang A.2. Tab. A.1) zeigt nur geringfügige Verunreinigungen, die von den eingesetzten Cernitrat-Salzen herrühren. Ein Ceroxidpellet, hergestellt aus Cernitrat mit einer herstellerseitig (Alfa Aesar) angegebenen Reinheit von 99,99 % weist im Vergleich zum eingesetzten Cernitrat der Reinheit 99 % (Alfa Aesar) neben einer ähnlichen Verunreinigung mit Elementen Ca, Mg, Fe, Ga, Nb, Zr und La, Pr, Nd im ppm-Bereich, eine höhere Na Verunreinigung auf (siehe auch Anhang A.2. Tab. A.1). Daher wird für die nachfolgenden Synthesen das Cernitrat mit der nominellen Reinheit von 99 % (Alfa Aesar) eingesetzt.

## 9.2. Dotierung mit $ZrO_2$ und $Sm_2O_3$

Die Charakterisierung der synthetisierten Pulver der Zr- und Sm-dotierten Ceroxide erfolgt neben REM und EDX mittels Röntgendiffraktometrie (siehe auch Kapitel 8.1). Da aufgrund der feinkörnigen Beschaffenheit des synthetisierten Pulvers die erhaltenen Reflexe der Röntgendiffraktogramme stark verbreitert sind (Anhang A.3, Abb. A.12), werden zusätzliche Diffraktogramme gesinterter Pellets (1650 °C, 2 h) aufgenommen. In Abbildung 9.6 sind die Diffraktogramme folgender Dotierungen dargestellt:



Neben den zu erwartenden Reflexen der Mischkristalle sind keine weiteren Reflexe vorhanden. REM-Aufnahmen und EDX-Analysen bestätigen die Phasenreinheit und die gewünschte Zusammensetzung der Mischkristalle (Anhang A.1, A.2, Abb. A.11).

## 9. Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

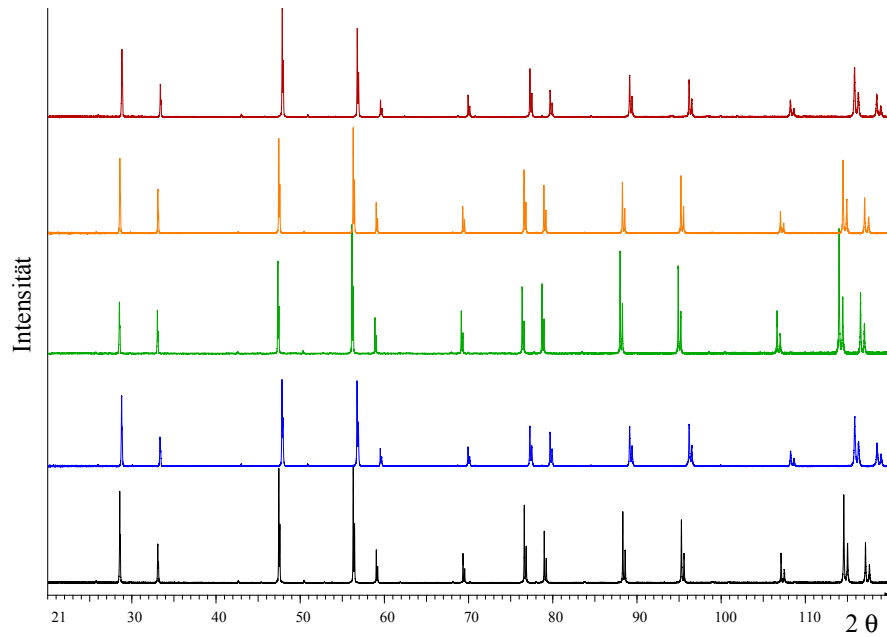


Abbildung 9.6.: Darstellung der Röntgendiffraktogramme gesinterter Pellets folgender Zusammensetzung:  $CeO_2$  (schwarz),  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  (blau),  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$  (grün),  $Ce_{0,975}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  (orange) und  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  (rot).

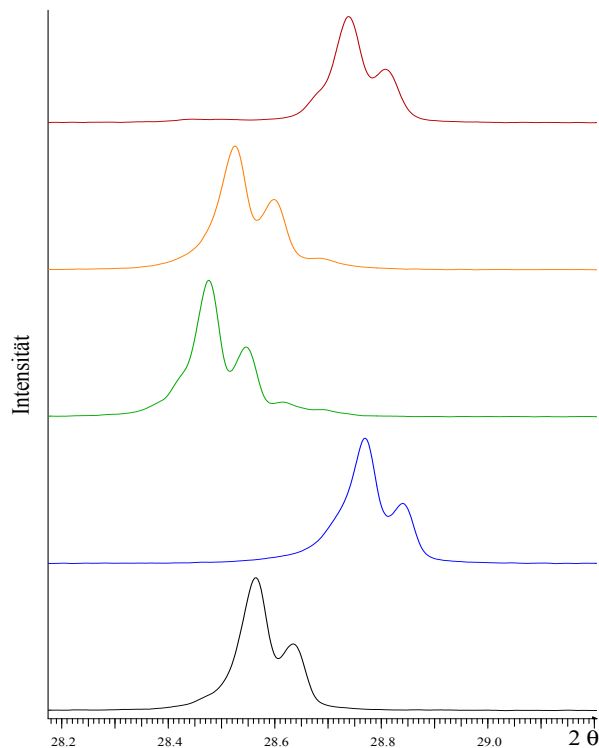


Abbildung 9.7.: Darstellung der (111)-Reflexe der Röntgendiffraktogramme gesinterter Pellets folgender Zusammensetzung:  $CeO_2$  (schwarz),  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  (blau),  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$  (grün),  $Ce_{0,975}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  (orange) und  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  (rot).

Eine genauere Betrachtung der (111)-Reflexe in Abb. 9.7 zeigt eine Reflexverschiebung in Abhängigkeit der eingesetzten Dotierungselemente und ihrer Konzentration. Im Falle einer Zr-Dotierung ist eine Reflexverschiebung zu höheren  $2\Theta$ -Werten festzustellen. Ursache ist hier eine kleinere Gitterkonstante durch den Einbau kleinerer  $Zr^{4+}$ -Ionen (84 ppm [114]) ins Ceroxidgitter. Durch den Einbau von zu  $Ce^{4+}$  (97 ppm [114]) vergleichsweise größeren Ionen, wie  $Sm^{3+}$  (107,9 ppm [114]), ist eine entgegengesetzte Reflexverschiebung zu beobachten. Eine Erhöhung der Sm-Konzentration von  $x = 0,025$  auf  $x = 0,15$  führt erwartungsgemäß zu einer größeren Reflexverschiebung. Die Zr-dotierten Ceroxidproben zeigen von  $x = 0,05$  bis  $x = 0,35$  eine ähnliche Reflexverschiebung in entgegengesetzter Richtung (siehe Abb. 9.8 und Abb. A.13 im Anhang A.3).

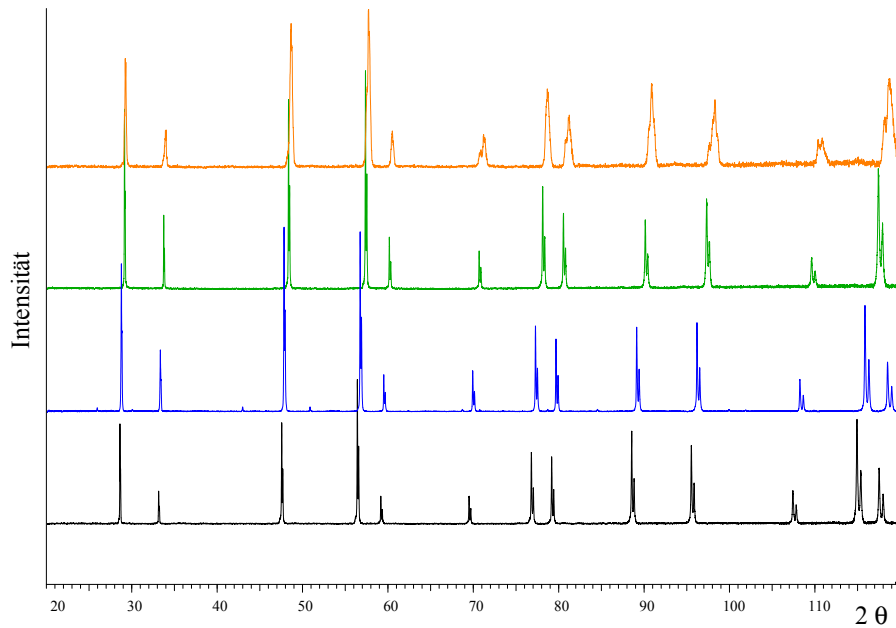


Abbildung 9.8.: Darstellung der Röntgendiffraktogramme der bei  $1650\text{ °C}$  gesinterten Pellets folgender Zr-Dotierungen:  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$   $x = 0,05$  (schwarz)  $x = 0,15$  (blau),  $x = 0,35$  (grün),  $x = 0,50$  (orange).

Bei höheren Zr-Konzentrationen von  $x = 0,5$  ist eine Reflexaufspaltung zu sehen (siehe Abb. 9.9, oranges Röntgendiffraktogramm). Diese Aufspaltung wird auf die Bildung metastabiler tetragonaler Phasen zurückgeführt (siehe auch Kapitel 6.1.1).

## 9. Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

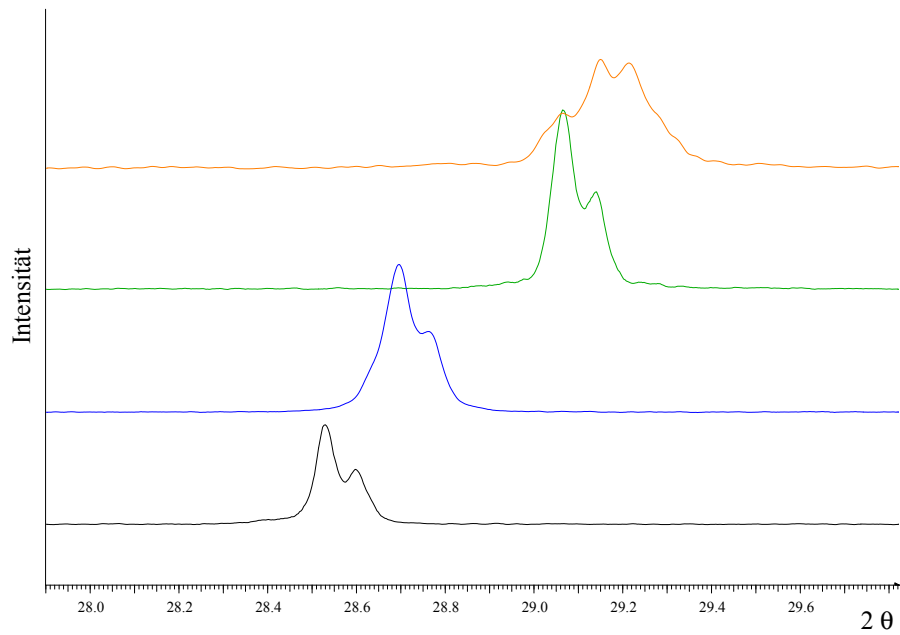


Abbildung 9.9.: Darstellung der (111)-Reflexe der Röntgendiffraktogramme der bei 1650 °C gesinterten Pellets folgender Zr-Dotierungen:  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$   $x = 0,05$  (schwarz)  $x = 0,15$  (blau),  $x = 0,35$  (grün),  $x = 0,50$  (orange).

Des Weiteren zeigen Zr-dotierte Ceroxidproben ein von der Sintertemperatur abhängiges charakteristisches optisches Erscheinungsbild. So verfärben sich gepresste Pellets mit steigender Sintertemperatur zunehmend bläulich (vergleiche Abb. 9.10 bis 9.13).

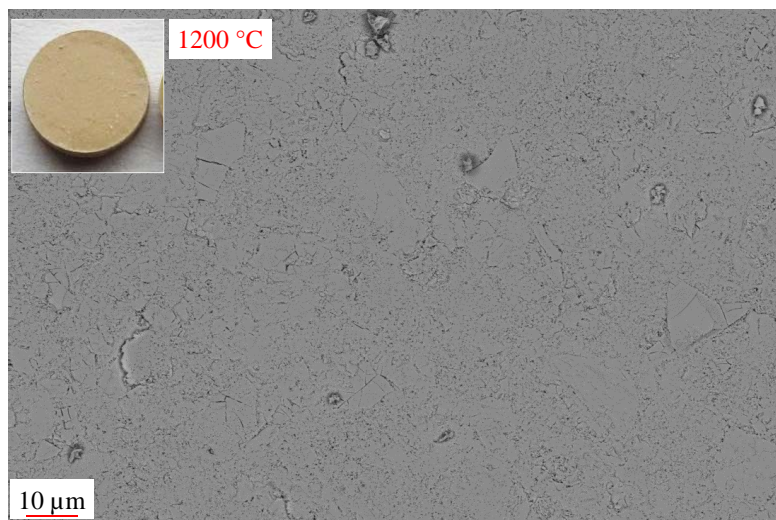


Abbildung 9.10.: Foto- und REM-Aufnahme von einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pelletprobe nach einer thermischen Behandlung bei 1200 °C.



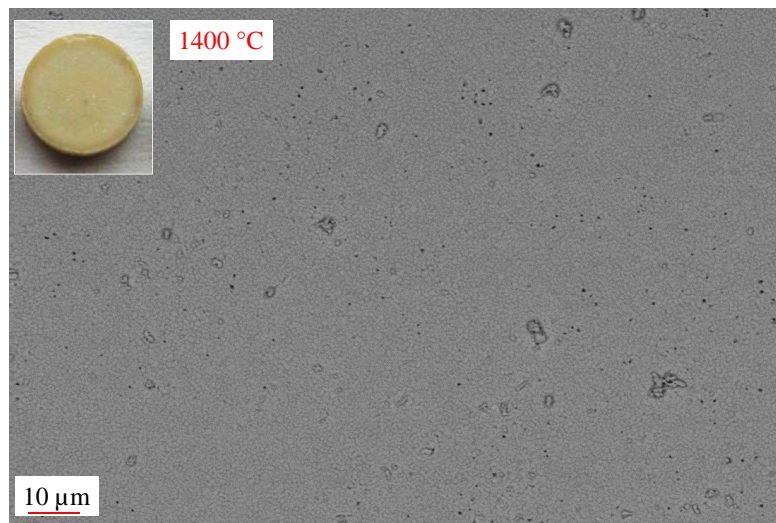


Abbildung 9.11.: Foto- und REM-Aufnahme von einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pelletprobe nach einer thermischen Behandlung bei 1400 °C.

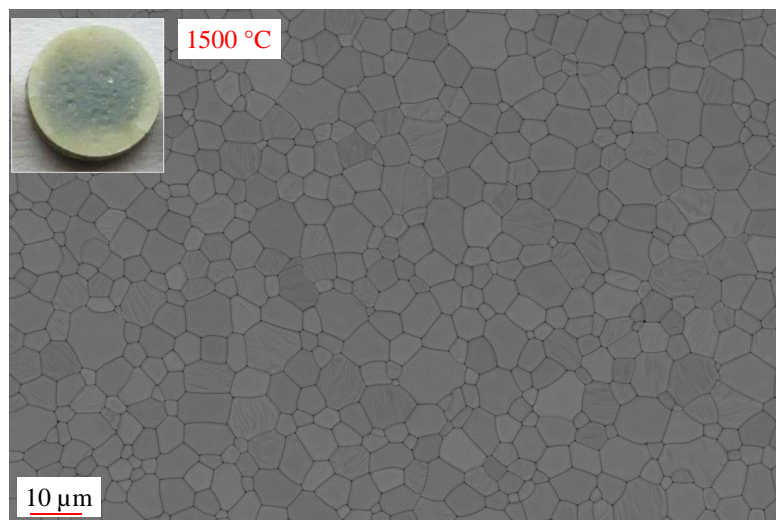


Abbildung 9.12.: Foto- und REM-Aufnahme von einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pelletprobe nach einer thermischen Behandlung bei 1500 °C.

## 9. Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

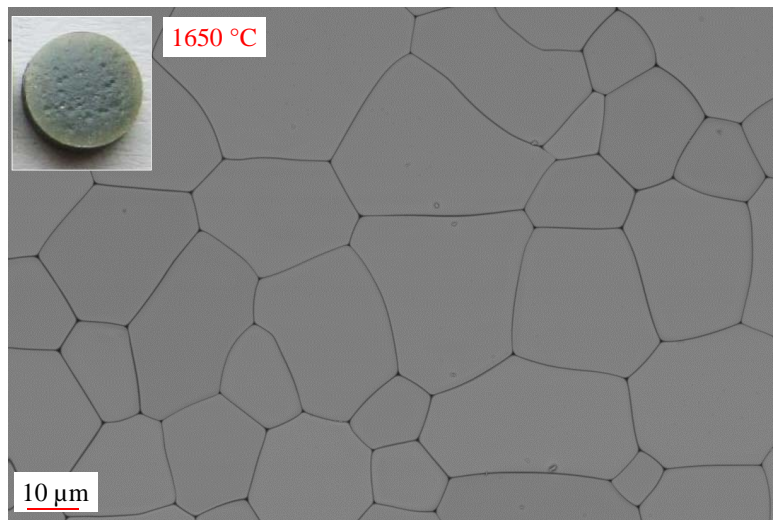


Abbildung 9.13.: Foto- und REM-Aufnahme von einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pelletprobe nach einer thermischen Behandlung bei 1650 °C.

Bei gleicher Temperatur gesinterte Pulverproben zeigen dagegen nach Abkühlung von der entsprechenden Sintertemperatur eine dem Ausgangspulver sehr ähnliche hellgelbe Farbe. Die beobachtete zunehmende bläuliche Verfärbung könnte wie beim undotierten Ceroxid ein Indiz für eine beginnende Reduktion sein. Bei reinem Ceroxid wird diese Blaufärbung erst bei höheren Reduktionsgraden beobachtet [56]. Die fehlende Blaufärbung bei den Pulverproben kann auf eine schnellere Reoxidation, durch eine größere Oberfläche und/oder kleinere Diffusionswege, zurückzuführen sein. Die Blauverfärbung der Zr-dotierten Pellets gibt somit einen ersten Hinweis auf eine Veränderung der Reduktionseigenschaften von Ceroxid. Eine solche ausgeprägte Blauverfärbung konnte nur mit einer Zr-Konzentration von  $x = 0,15$  beobachtet werden. Bei geringerer und höherer Zr-Konzentration nimmt die Blauverfärbung wieder ab. Diese Beobachtungen werden auch von anderen Autoren wie z. B. Call et al. [88, 79, 34] durch Untersuchungen zur Sauerstofffreisetzung, welche ein Zr-Konzentrationsoptimum bei 15-25 Mol-% zeigten, gestützt. Die in Abb. 9.10 bis 9.13 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen, dass mit zunehmender Sintertemperatur die Korngröße deutlich zunimmt.

Neben den beschriebenen optischen Veränderungen sind auch kleine Veränderungen im Röntgendiffraktogramm (Abb. 9.14) in Form von einer Verminderung der Reflexbreite und einer Reflexverschiebung (Abb. 9.15) sichtbar. Die Abnahme der Reflexbreite korreliert hier direkt mit der zunehmenden Korngröße [Scherrer-Gleichung [115]]. Die geringe Reflexverschiebung kann auf eine nicht vollständig abgeschlossene Mischkristallbildung hindeuten. Es ist möglich, dass bei niedrigeren Temperaturen eine noch nicht vollständige Löslichkeit der vorliegenden Zr-Konzentration besteht. Somit verschieben sich die Reflexe bis 1500 °C in Richtung höherer  $2\Theta$ -Werte. Oberhalb dieser Temperatur kommt es zu einer Reflexverschiebung in entgegengesetzter Richtung. Zur genaueren Analyse werden die einzelnen Röntgendiffraktogramme mittels Rietveldverfahren verfeinert und die Gitterkonstanten  $a_{Zr}$  bestimmt (siehe auch Kapitel 8.1). Die Güteparameter der Verfeinerung werden im Anhang A.3 in Tab. A.2 zusammengefasst. Die ermittelten Gitterkonstanten zeigen einen Anstieg mit zunehmender Temperatur (Abb. 9.16).

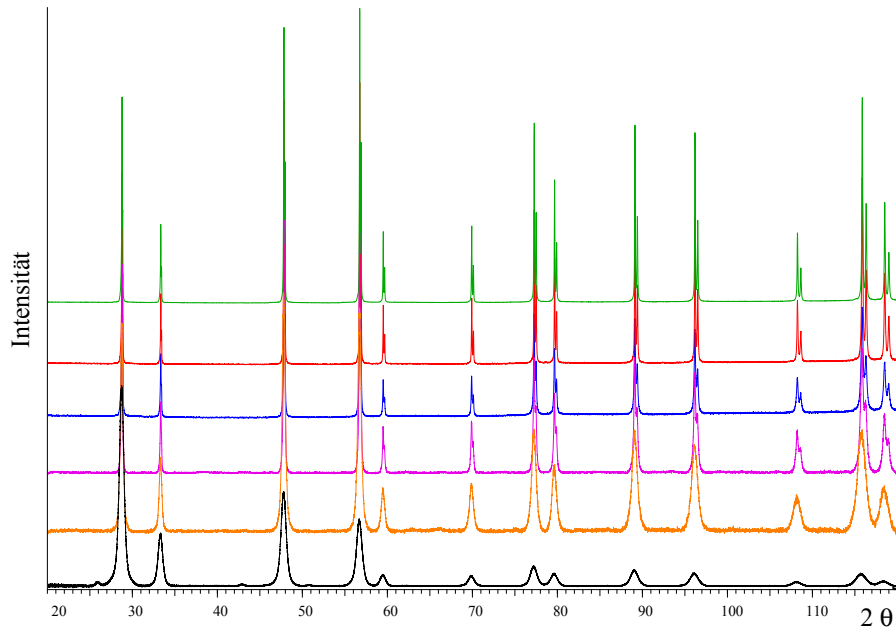


Abbildung 9.14.: Darstellung der Röntgendiffraktogramme einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pelletprobe nach einer thermischen Behandlung bei 800 °C (schwarz), 1000 °C (orange), 1200 °C (rosa), 1300 °C (blau), 1500 °C (rot) und 1650 °C (grün).

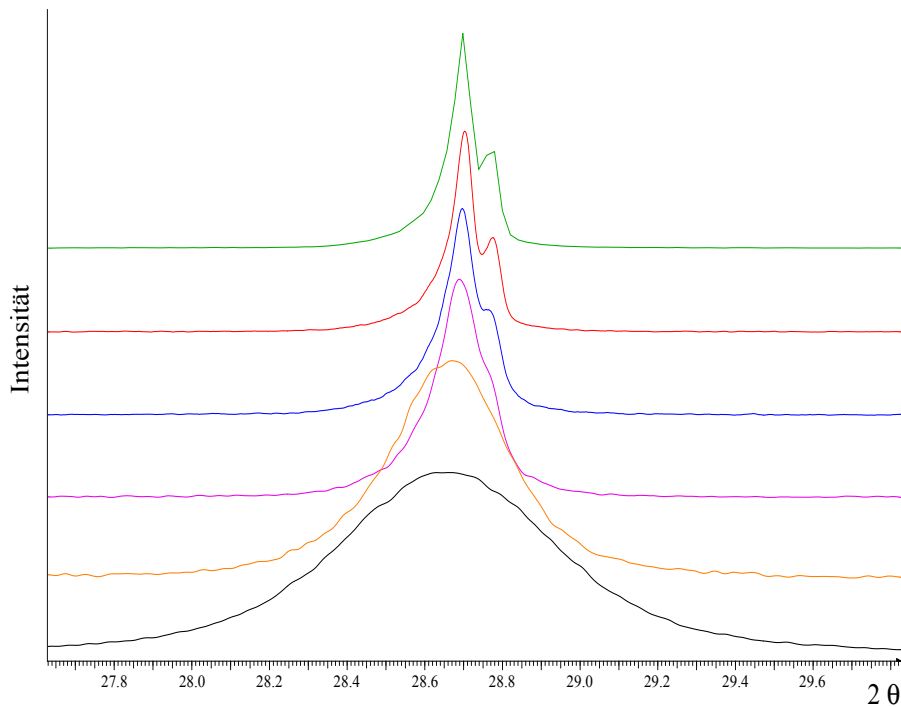


Abbildung 9.15.: Darstellung der (111)-Reflexe der Röntgendiffraktogramme einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pelletprobe nach einer thermischen Behandlung bei 800 °C (schwarz), 1000 °C (orange), 1200 °C (rosa), 1300 °C (blau), 1500 °C (rot) und 1650 °C (grün).

## 9. Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Den Gitterkonstanten  $a_{Zr}$  können mit Hilfe der von Varez et al. [97] gegebenen Korrelation (Gl. 9.1) entsprechende Zr-Konzentrationen zugeordnet werden.

$$a_{Zr} = (-0,2362 \pm 0,00733) \cdot x + 5,41162 \text{ \AA} \quad (9.1)$$

Die Entwicklung der Gitterkonstanten und Zr-Konzentrationen mit zunehmender Sintertemperatur in Abb. 9.16 zeigt zunächst einen Anstieg, der ab 1200 °C sich einem Grenzwert von  $x = 0,1564$  annähert. Nach einer thermischen Behandlung bei 1650 °C ist entsprechend nach Gl. 9.1 eine Abnahme der Zr-Konzentration im Ceroxid-Kristallgitter anzunehmen, jedoch ist hier die beginnende Reduktion zu berücksichtigen. Durch vorhandene  $Ce^{3+}$ -Ionen, welche größer als die  $Ce^{4+}$ -Ionen sind, kommt es zur Expansion des Kristallgitters [114], die der Kontraktion durch Einbau von  $Zr^{4+}$ -Ionen entgegenwirkt. Für weiterführende Untersuchungen wird die Zr-Konzentration ab ~1200 °C als konstant angenommen und die geringe Streuung der Zr-Konzentration zwischen 1200 °C ( $x = 0,1493$ ) und 1500 °C ( $x = 0,1564$ ) als Fehler der Gitterkonstantenverfeinerung betrachtet.

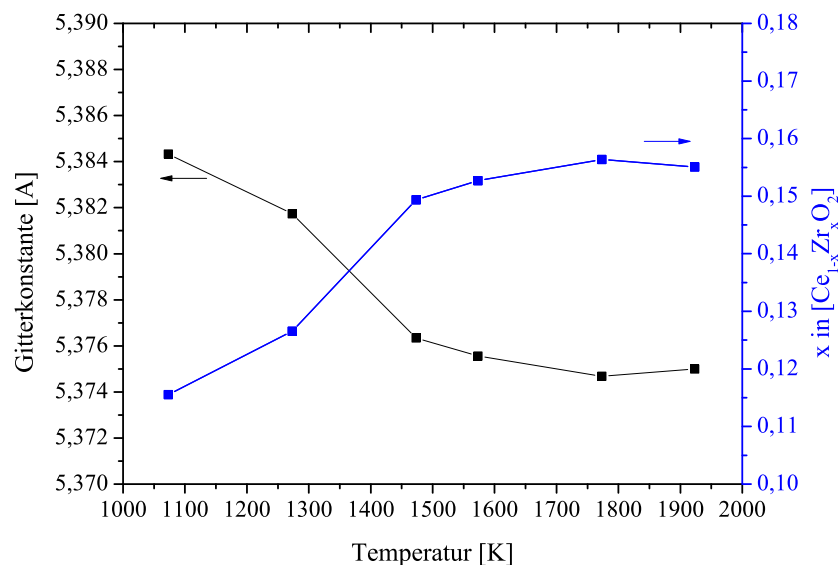


Abbildung 9.16.: Entwicklung der Gitterkonstanten (ermittelt aus den XRD-Daten in Abb. 9.14) und entsprechenden Zr-Konzentrationen (berechnet nach Gl. 9.1) einer  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ -Probe mit zunehmender Temperatur.

### 9.3. Thermische Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung wurde, wie in Kapitel 8.5.2 beschrieben, für polykristalline Probenstäbchen im Bereich von 300-1700 K bestimmt. Im Folgenden werden die gemessenen prozentualen Ausdehnungen und die entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten für  $CeO_2$  und  $CeO_2-ZrO_2$  erläutert.

#### 9.3.1. $CeO_2$

Die prozentualen Längenänderungen undotierter  $CeO_2$ -Dilatometerstäbchen während einer Aufheizmessung unter Luftatmosphäre in Abb. 9.17 zeigen zunächst einen linearen Verlauf. Bei höheren Temperaturen oberhalb von 1400 K ist eine leichte Zunahme der thermischen Ausdehnung festzustellen. Die Abweichung vom linearen Verlauf deutet auf eine beginnende Reduktion hin.

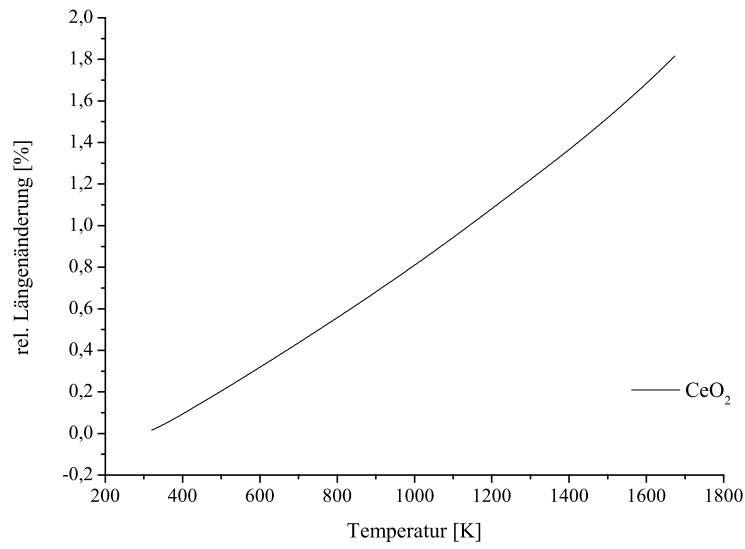


Abbildung 9.17.: Darstellung der prozentualen Längenänderungen einer oxidierten  $\text{CeO}_2$ -Dilatometerprobe während einer Aufheizmessung unter Luftatmosphäre.

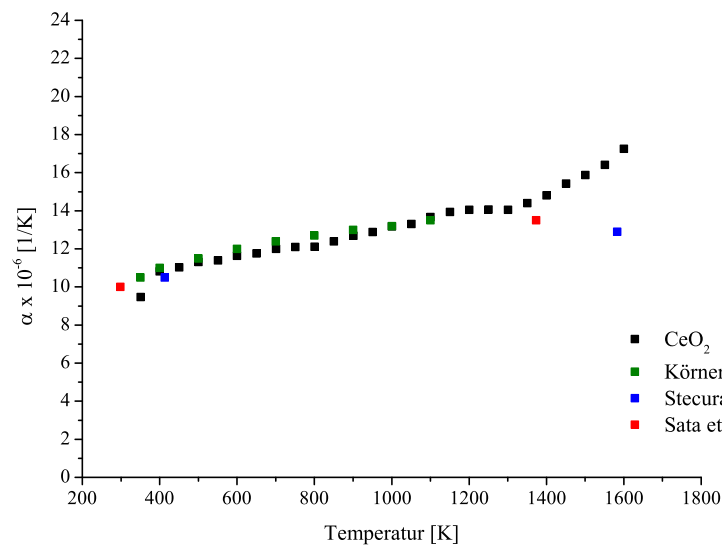


Abbildung 9.18.: Darstellung der ermittelten thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu Literaturdaten von Körner et al., Stecura et al. und Sata et al. [116, 117, 118]

## 9. Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Die Ausdehnungskoeffizienten werden aus der Differenzialkurve der relativen Ausdehnung im Bereich von 300-1600 K ermittelt. Die so ermittelten Koeffizienten sind in Abb. 9.18 mit entsprechenden Vergleichswerten aus der Literatur dargestellt. Der Verlauf zeigt zunächst einen linearen Anstieg mit der Temperatur. Hier ist die Abweichung zu denen von Körner [116] ebenfalls durch Dilatometrie ermittelten Werten gering. Ab 1400 K ist im Vergleich zu den gemessenen Koeffizienten von Stecura und Sata [117, 118] eine deutliche Abweichung zu beobachten. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Koeffizienten erreichen wesentlich höhere Werte. Eine mögliche Erklärung könnte die beginnende Reduktion sein (siehe auch Kapitel 11.1.3).

### 9.3.2. $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Die thermische Längenänderung von Zr-dotiertem Ceroxid  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  wird für zwei verschiedene Zr-Konzentrationen von  $x = 0,05$  und  $x = 0,15$  bestimmt. Die prozentualen Längenänderungen der Zr-dotierten  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ -Dilatometerstäbchen zeigen während einer Aufheizmessung unter Luftatmosphäre zunächst einen annähernd linearen Verlauf (Abb. 9.19 und 9.20), der bei einer rein thermischen Ausdehnung zu erwarten ist. Bei höheren Temperaturen oberhalb von 1300 K führt eine beginnende Reduktion zur Abweichung vom linearen Verlauf (siehe Kapitel 11.2.2). Hier wird die thermische Ausdehnung von einer zusätzlichen chemischen Längenänderung überlagert. Die Zr-Dotierung zeigt zunächst keinen großen Einfluss auf die thermische Längenänderung. Da die thermischen Ausdehnungen der kubischen Reinoxide  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  annähernd identisch sind, ist kein großer Einfluss auf die thermische Ausdehnung der Mischkristalle zu erwarten.

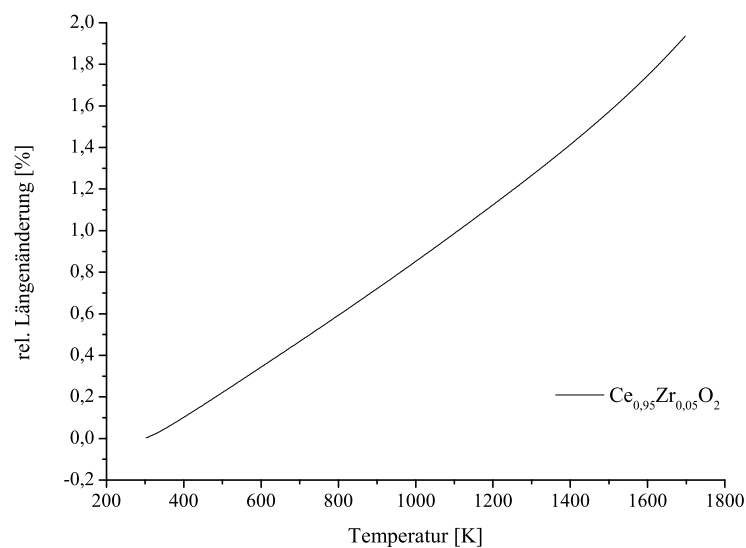


Abbildung 9.19.: Darstellung der prozentualen Längenänderungen einer oxidierten  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$   $x = 0,05$  Dilatometerprobe während einer Aufheizmessung unter Luftatmosphäre.

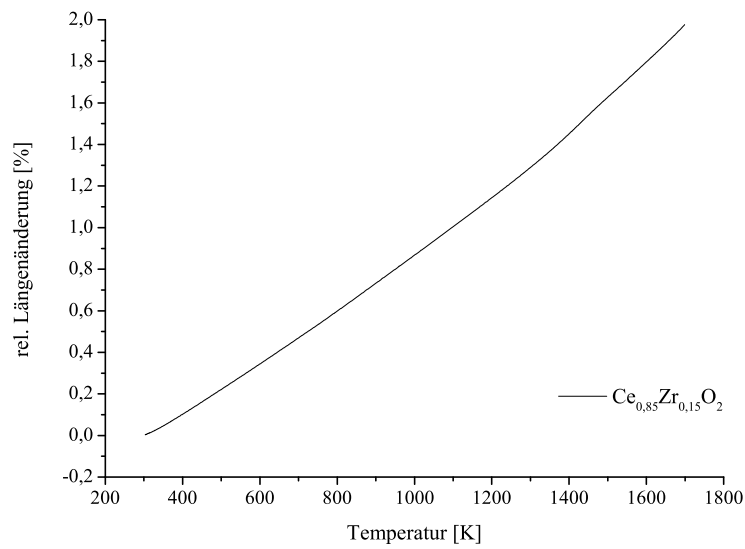


Abbildung 9.20.: Darstellung der prozentualen Längenänderungen einer oxidierten  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$   $x = 0,15$  Dilatometerprobe während einer Aufheizmessung unter Luftatmosphäre.

Bei genauerer Betrachtung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, d. h. der ersten Ableitung über der Temperatur, sind dennoch kleinere Abweichungen festzustellen (Abb. 9.21 und 9.22).

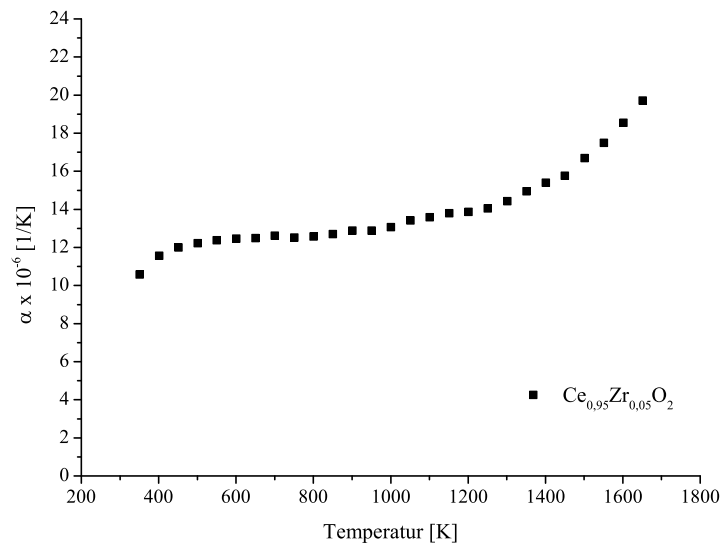


Abbildung 9.21.: Darstellung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$   $x = 0,05$  ermittelt aus den prozentualen Ausdehnungen während einer Aufheizmessung unter Luftatmosphäre.

## 9. Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Der Ausdehnungskoeffizient weist bei höherer Zr-Konzentration (Abb. 9.22) mit Beginn der Reduktion oberhalb von 1200 K eine Diskontinuität auf. Diese Diskontinuität könnte mit einem Phasenübergang der metastabilen Phase t'' zur kubischen Phase c erklärt werden (siehe Kapitel 6.1.1 Abb. 6.4).

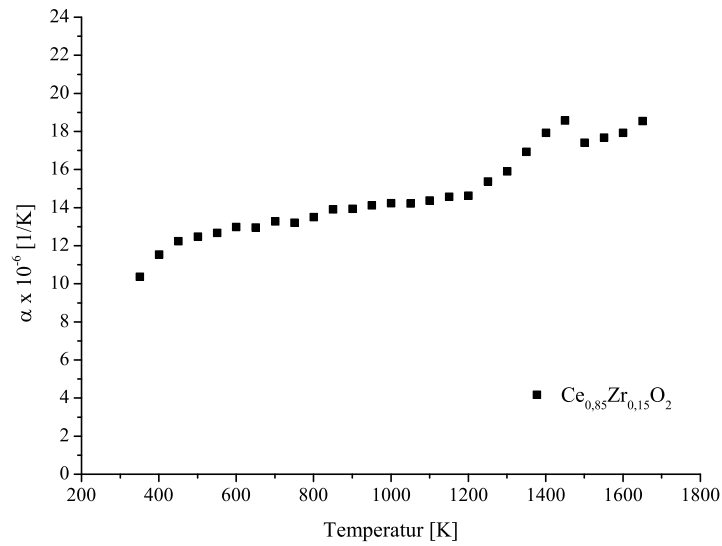


Abbildung 9.22.: Darstellung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$   $x = 0,15$  ermittelt aus den prozentualen Ausdehnungen während einer Aufheizmessung unter Luftatmosphäre.



## 10. Einfluss von Messbedingungen und Probengeometrie

Die Messbedingungen einer thermogravimetrischen Untersuchung in der STA können neben der Probengeometrie Einfluss auf die Umsatzkurve der Reduktion und Oxidation nehmen. Im nachfolgenden Kapitel werden die Auswirkungen von unterschiedlichen Probenhalterungen, Gasströmen und Sauerstoffpartialdruckbedingungen erläutert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Probenteller und trichterförmige Probenaufsätze eingesetzt (Abb. 10.1). Die Proben wurden jeweils mittig auf den Haltern positioniert und während der Reduktion von unten mit sauerstoffarmem Trägergas umspült. Beim Einsatz des Probentellers (Abb. 10.1 links) strömt das Gas (85 ml/min) um den Teller herum, wodurch ein direkter Kontakt zwischen Probe und Trägergas besteht. So kann ein schneller Gasaustausch erfolgen. Der Gasaustausch, der zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen Probe, Probenoberfläche und Gasraum dient, umfasst mehrere Teilprozesse unterschiedlicher Geschwindigkeit (siehe auch Kapitel 4). Durch das ständige Nachspülen mit neuem sauerstoffarmen Trägergas und dem direkten Probenkontakt ist beim Einsatz des Probentellers ein schneller Abtransport von Sauerstoff während der Reduktion zu erwarten.

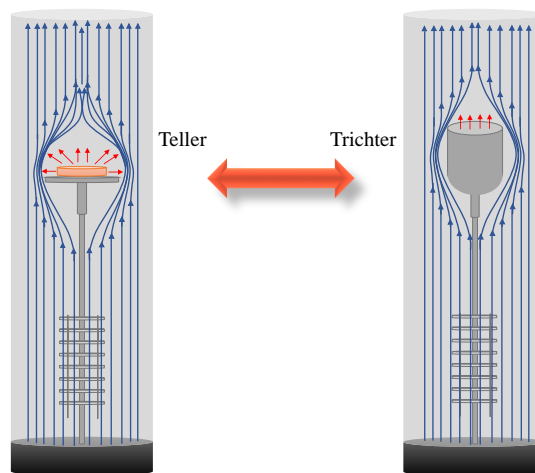


Abbildung 10.1.: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Probenpositionierungen im Gasraum der STA. Links dargestellt der Telleraufsatz und rechts dargestellt der Pulvertrichter.

Beim Einsatz des Pulvertrichters (Abb. 10.1 rechts) erfolgt der Austausch über Unterdruckeffekte, die am Rand des Trichters entstehen und abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit sind. Der Gasaustausch wird hier im Vergleich zum Teller langsamer verlaufen. Zum Vergleich und zur Beurteilung der Einflüsse der jeweiligen Aufsätze wurde eine Pelletprobe aus undotiertem Ceroxid bei unterschiedlichen Temperaturen und gleichbleibendem Gasfluss (85 ml/min, Ar 5.0) auf dem Teller und im Trichter reduziert. Die sich nach vorgegebener Zeit einstellende Sauerstoffunterschusskonzentration sowie die daraus resultierenden Sauerstoffpartialdrücke  $pO_2$  (berechnet nach Ermanoski et al. [119]) sind in Abbildung 10.2 gegenübergestellt.

## 10. Einfluss von Messbedingungen und Probengeometrie

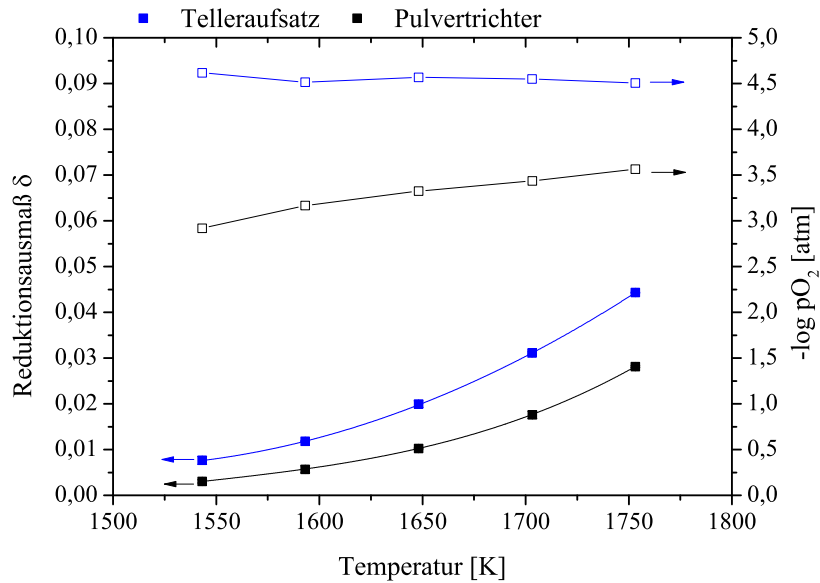


Abbildung 10.2.: Darstellung der resultierenden  $\delta$ -Werte eines  $CeO_2$ -Pellets und entsprechende Sauerstoffpartialdrücke (berechnet) nach einer Reduktion im kontinuierlichen Gasstrom (Ar 5.0, 85 ml/min), bei unterschiedlicher Temperatur, unter Verwendung des Telleraufsatzes (blau) und des Pulvertrichters (schwarz).

Der Sauerstoffpartialdruck in Probenumgebung unter Verwendung des Telleraufsatzes ist deutlich niedriger, wodurch sich hier ein höherer  $\delta$ -Wert einstellt.

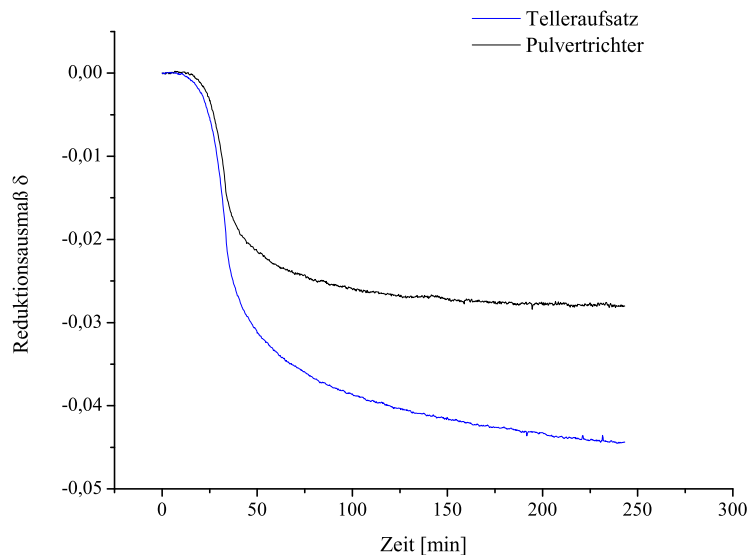


Abbildung 10.3.: Darstellung der zeitlichen Entwicklung des Reduktionsgrades eines  $CeO_2$ -Pellets während der Reduktion bei 1753 K, unter Verwendung des Telleraufsatzes (blau) und des Pulvertrichters (schwarz).

Der Abtransport des freigesetzten Sauerstoffs erfolgt hier wie erwartet schneller als unter Einsatz des Pulvertrichters (Abb. 10.3). Nach einer längeren Wartezeit sollte es zur Angleichung der Sauerstoffpartialdrücke kommen, jedoch wird die hierzu benötigte Zeit im vorliegenden Versuch nicht erreicht. Der direkte Vergleich der Umsatzkurven bei 1753 K zeigt nicht nur unterschiedliche  $\delta$ -Reduktionsgrade, sondern auch eine veränderte Kinetik. So zeigt die  $\delta$ -Kurve der Reduktion bei der Verwendung des Telleraufsatzes, ab einem  $\delta$ -Wert von  $\sim 0,04$ , eine langsamere Kinetik (Abb. 10.3). Gründe hierfür könnten die Probenpositionierungen, Diffusions- und Oberflächenaustauschprozesse bzw. ein Wechsel der kontrollierenden Kinetik (siehe auch Kapitel 4) oder eine veränderte  $\delta/pO_2$ -Funktion (siehe auch Kapitel 3) sein. Haile et al. [120] beschreiben unter anderem den Einfluss von der Gasflussmenge auf die Massenänderungskurve während der Reduktion von Ceroxid bei niedrigen  $pO_2$ -Werten. So könnte bei zu niedrigem Gasfluss auch der Gasabtransport die materialspezifischen kinetikkontrollierenden Prozesse überlagern und den Verlauf der Massenänderungskurve bestimmen. Den kinetikkontrollierenden Parameter zu identifizieren, ist hier nicht direkt möglich, da sich alle Effekte überlagern und gegenseitig beeinflussen. Bei höheren Sauerstoffpartialdruck-Bedingungen kann jedoch der Fehler durch den Gasabtransport verringert werden. So zeigen Massenverlustkurven von Pelletproben auf dem Telleraufsatz bei höheren  $pO_2$ -Drücken eine deutlich kürzere Relaxationszeit (siehe Abb. 10.4).

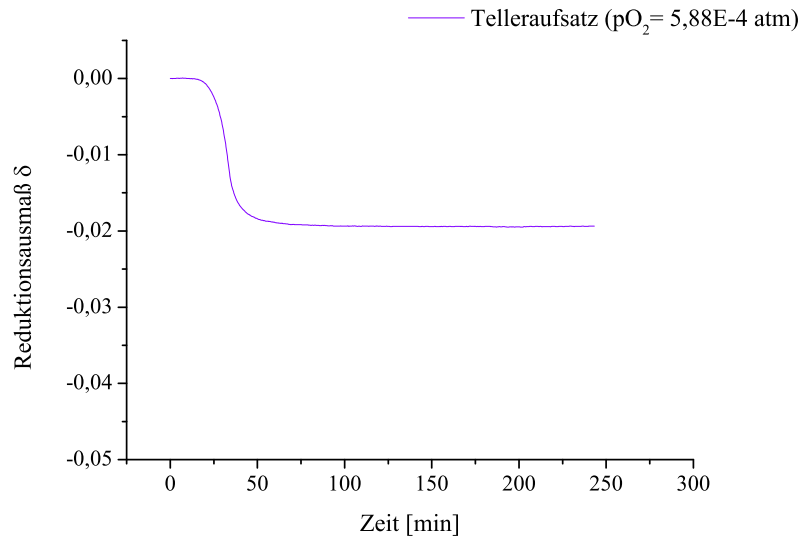


Abbildung 10.4.: Zeitliche Entwicklung des Reduktionsgrades eines  $CeO_2$ -Pellets während der Reduktion bei 1753 K unter  $pO_2$ -Druckbedingungen von  $5,88E-4$  atm (Telleraufsatz, Ar 5.0, 85 ml/min).

Die beobachtete längere Relaxationszeit bei niedrigeren  $pO_2$ -Bedingungen kann somit auf eine zu niedrige Gasflussmenge zurückgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Gasflussmenge, aufgrund des subtilen Wägesystems der STA, jedoch nicht erhöht werden.

Neben den Einflüssen der Probenumgebung wird auch der Einfluss der Probenbeschaffenheit, über einen Vergleich der Reduktion von  $CeO_2$ -Pulver und Pellets, untersucht. Hierfür wurde der Pulvertrichter verwendet, da beim Telleraufsatz die Gefahr besteht, dass durch den kontinuierlichen Gasstrom Pulver abgetragen werden könnte und es dadurch zu einem verfälschten Ergebnis kommen würde. Abbildung 10.5 zeigt die erreichten  $\delta$ -Werte nach einer Reduktion unter Argon 5.0 bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Pulverprobe erreicht höhere  $\delta$ -Werte als die Pelletprobe. Gründe hierfür können ein verbesserter Sauerstoffabtransport durch Verminderung der Diffusionslängen oder die größere Oberfläche sein.

## 10. Einfluss von Messbedingungen und Probengeometrie

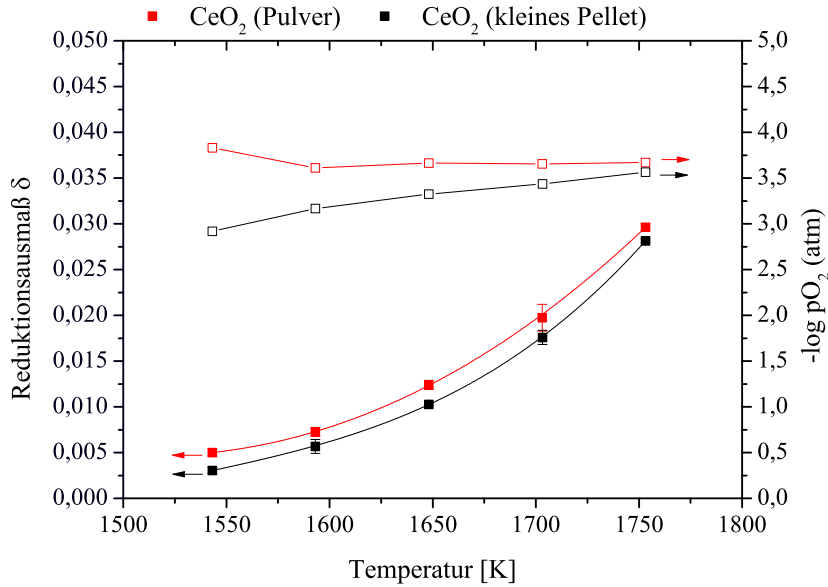


Abbildung 10.5.: Darstellung der resultierenden  $\delta$ -Werte einer  $CeO_2$ -Pulverprobe (rot) und Pelletprobe (schwarz) sowie die entsprechenden Sauerstoffpartialdrücke nach einer Reduktion im kontinuierlichen Gasstrom (Ar 5.0, 85 ml/min), bei unterschiedlicher Temperatur, unter Verwendung des Pulvertrichters.

Der direkte Vergleich der Umsatzkurven in Abb. 10.6 bei 1753 K weist dennoch trotz unterschiedlicher Probenbeschaffenheit nur kleinere Unterschiede auf.

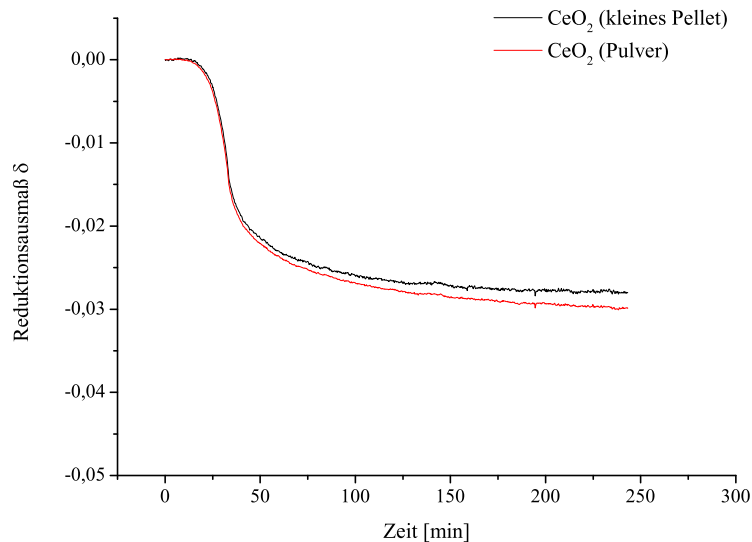


Abbildung 10.6.: Darstellung der zeitlichen Entwicklung des Reduktionsgrades während der Reduktion einer  $CeO_2$ -Pulverprobe (rot) und Pelletprobe (schwarz) bei 1753 K.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem $\text{CeO}_2$

*Die Reduktion ist ein wichtiger Teilschritt der thermochemischen Brennstoffherstellung. Das eingesetzte Metalloxid sollte im ersten Reaktionsschritt möglichst viel Sauerstoff abgeben, um im zweiten Teilschritt viel Sauerstoff aus dem Wasserdampf abzuspalten und dadurch Wasserstoff zu erzeugen. Weitere wichtige Kriterien zur Beurteilung geeigneter Metalloxide sind Reaktionskinetik und die thermodynamischen Eigenschaften. Die Temperatur und der Sauerstoffpartialdruck ( $p\text{O}_2$ ) spielen hier die wesentliche Rolle. Durch diese Parameter können Sauerstoffaustrag und Reduktionstemperatur beeinflusst werden. Neben der optimalen Einstellung hinsichtlich des Sauerstoffaustrags und deren Kinetik ist der Gesamtprozess zu berücksichtigen, so sollte die Differenz zwischen Reduktions- und Oxidationstemperatur für einen hohen solarthermischen Wirkungsgrad möglichst klein sein.*

### 11.1. $\text{CeO}_2$

*In dieser Arbeit wird Ceroxid als Basismaterial eingesetzt. Die Reduktionseigenschaften sowie deren Abhängigkeit von Temperatur und  $p\text{O}_2$  sind in der Literatur bereits bekannt [38]. Zur Kontrolle der Prozessparameter bzw. der vorliegenden  $p\text{O}_2$ -Bedingungen in der eingesetzten TG und zur Beurteilung beeinflussender prozessbedingter Verunreinigungen wurde dennoch zunächst undotiertes Ceroxid untersucht. Des Weiteren werden Erkenntnisse aus der chemischen Volumenänderung mit vorliegenden Sauerstoffunterschusskonzentrationen in Verbindung gebracht und diskutiert. Ein weiterer Aspekt ist die Charakterisierung der vorliegenden Unterschusoxide mittels XRD und TEM hinsichtlich Hauptstruktur und Überstruktur.*

#### 11.1.1. Thermogravimetrische Untersuchung

Die Untersuchung der Reduktionseigenschaften mittels TG erfolgt an zwei Ceroxidpellets unterschiedlicher Reinheit. Hierfür wurden während der Herstellung unterschiedliche Cernitrat-Salze mit den angegebenen Reinheiten von 99 % und 99,99 % verwendet. Die nachfolgende Abbildung 11.1 zeigt die erreichten Sauerstoffdefizite bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen und die daraus nach Ermanoski [119] bestimmten  $p\text{O}_2$ -Werte. Der Vergleich weist keine wesentlichen Unterschiede auf. So müssen Einflüsse von Fremdionen, die durch die Verwendung von nicht reinen Metallnitrat-Salzen eingebracht werden, bei der Betrachtung der erreichten  $\delta$ -Werte nicht berücksichtigt werden. Da diese aber dennoch die Diffusion und damit die Kinetik beeinflussen können, wird im Folgenden nur die nominelle Reinheit 99 % verwendet, da diese laut Analyse weniger Fremdionen als die nominelle Reinheit 99,99 % enthält (siehe auch Kapitel A.2).

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

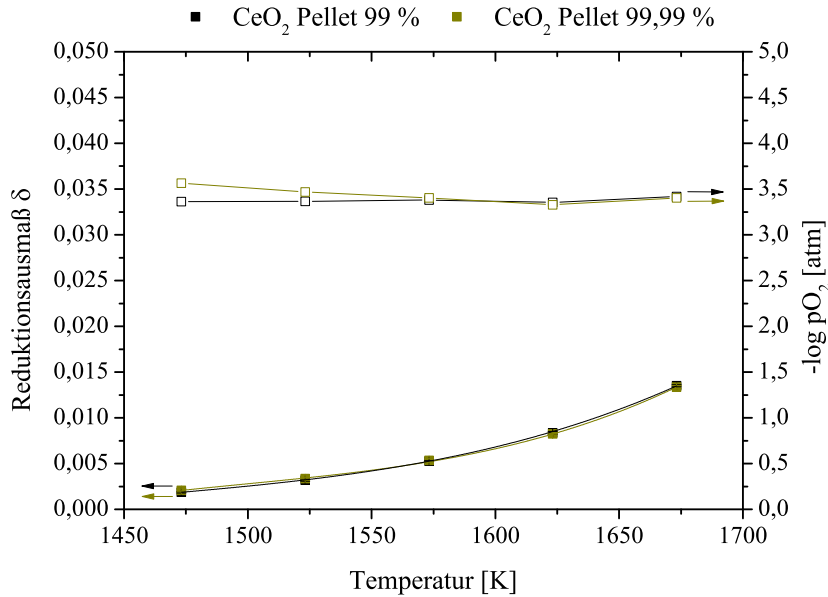


Abbildung 11.1.: Darstellung der thermogravimetrisch bestimmten  $\delta$ -Werte zweier  $CeO_2$ -Pellets unterschiedlicher Reinheit von 99 % (schwarz) und 99,99 % (grün) sowie die entsprechenden  $pO_2$ -Werte nach einer Reduktion im kontinuierlichen Gasstrom (Ar 5,0, 85 ml/min) bei unterschiedlicher Temperatur unter Verwendung des Telleraufsatzes.

Zur Analyse der thermodynamischen Eigenschaften wird das Reduktionsverhalten für drei verschiedene Temperaturen bei unterschiedlichen  $pO_2$ -Werten bestimmt (Abb.11.2).

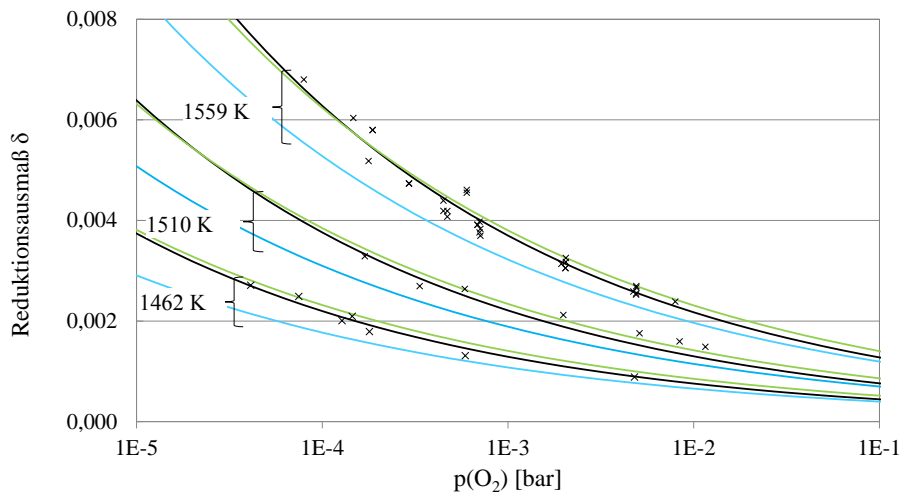


Abbildung 11.2.: Darstellung der thermogravimetrisch bestimmten  $\delta$ -Werte von reinem Ceroxid in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur und dem mit der Sauerstoffionpumpe eingestellten  $pO_2$ -Werten sowie die entsprechende Anpassung der Daten nach der Methode der kleinsten Quadrate. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von Call (blau) [121] und Bulfin et al. (grün) [47] dargestellt.

Die von Hoffmann [122] im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Reduktionsausmaße steigen mit zunehmender Reduktionstemperatur und abnehmendem  $pO_2$ -Wert. In Abbildung 11.2 werden die experimentell ermittelten Daten [122] (schwarze Kreuze) nach Gl. 3.22 angepasst (schwarze Linien) und mit den von Call [121] berechneten Anpassungen (blaue Linien) sowie mit den von Bulfin et al. [47] berechneten Funktionen (grüne Linien), in welcher die experimentellen Daten von Panlener et al. [38] angepasst sind, verglichen. Die berechnete Anpassungsfunktion für die untersuchte Ceroxidprobe zeigt eine hohe Übereinstimmung mit der von Bulfin et. al. [47] berechneten Anpassung. Die ermittelten Parameter der Anpassungsfunktion nach Gl. 3.22 sind in der Tabelle 11.1 aufgelistet. Die Anpassungsparameter zeigen mit Ausnahme von  $A_{Red}$  und  $A_{Ox}$  nur kleine Unsicherheiten. Für ein besseres Ergebnis wären hier noch weitere Messpunkte für höhere  $\delta$ -Werte bei niedrigeren  $pO_2$ -Werten und hohen Temperaturen notwendig.

Tabelle 11.1.: Anpassungsparameter  $A_{Red}/A_{Ox}$ ,  $n$  und  $\Delta E$  der Funktion von  $\delta(pO_2, T)$  aus Gleichung (3.22).  $\delta_{max}$  wurde auf 0,5 ( $CeO_{1,5} = Ce_2O_3$ ) festgelegt. Die Parameter wurden durch die Anpassung der experimentellen Daten in Abbildung 11.2 nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt.

Probe	$\delta_{max}$	$A_{Red} / A_{Ox} [bar^n]$	$1/n$	$\Delta E [kJ/mol]$	$R^2$
$CeO_2$	0,5	$12575 \pm 7550$	$0,2320 \pm 0,0079$	$206,7 \pm 8,2$	0,9754

Der Parameter  $n$  beschreibt die Proportionalität zwischen  $\delta$  und  $pO_2$  und gibt erste Anhaltspunkte zu bestehenden Leerstellenclustern. So liegt der angepasste Wert von  $n \approx 4$  oberhalb des Wertes von  $n = 6$  für isoliert vorliegende Leerstellen [38, 39]. Daher ist anzunehmen, dass im gemessenen  $\delta$ -Bereich schon erste Cluster  $[V_{\dot{O}}Ce^{3+}]$  zwischen Leerstellen  $V_{\dot{O}}$  und  $Ce^{3+}$ -Ionen vorhanden sind [38, 39]. Bei höheren  $\delta$ -Werten ändert sich die Leerstellenordnung, sodass hier andere Werte für  $n$  zu erwarten wären. Laut Sorensen gibt es eine Vielzahl an Hochtemperaturphasen im System Ce-O, die charakteristische  $n$ -Werte aufweisen [39]. Auch Panlener et al. [38] beschreiben eine vermehrte Clusterbildung bei höheren  $\delta$ -Werten. Weitere Ergebnisse zur Abhängigkeit der  $\delta$ -Werte vom Sauerstoffpartialdruck werden in Kapitel 11.1.3 diskutiert.

Aus der bestimmten  $\delta/pO_2$ -Funktion können über Gleichung 3.1 und 3.7 (siehe Kapitel 3) Rückschlüsse auf die thermodynamischen Eigenschaften gezogen und sogenannte Ellingham-Geraden berechnet werden. Das nachfolgende Ellingham-Richardson-Diagramm zeigt für drei verschiedene  $\delta$ -Werte die entsprechenden Linien der jeweiligen Oxidation mit 0,5 mol  $O_2$ . Die berechneten Ellingham-Geraden (schwarze Linien) weisen über den gesamten Temperaturbereich gute Übereinstimmungen mit den von Bulfin et al. [47, 38] berechneten Geraden (grüne Linien) auf.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

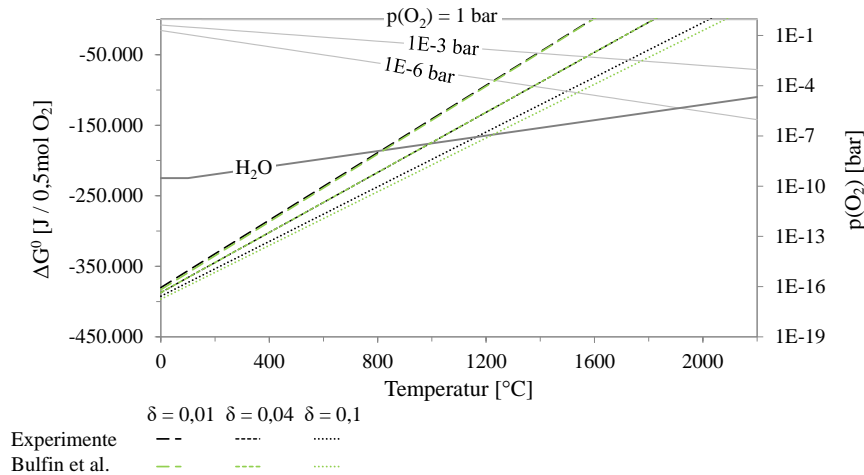


Abbildung 11.3.: Darstellung der berechneten Ellingham-Geraden der Redoxreaktion von undotiertem Ceroxid für unterschiedliche  $\delta$ -Werte, basierend auf den von Hoffmann [122] im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Sauerstoffausträgen (siehe auch Abbildung 11.2) (schwarz). Im Vergleich sind die von Bulfin et al. [47] aus Daten von Panlener et al. [38] bestimmten Ellingham-Linien dargestellt (grün).

Über die thermodynamischen Beziehungen von  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$  können aus dem y-Achsenabschnitt und der Steigung der Ellingham-Geraden direkte Rückschlüsse gezogen werden. So zeigt  $\Delta H^0$  (y-Achsenabschnitt:  $-380,08 \text{ kJ}/0,5 \text{ mol O}_2$  ( $\delta = 0,01$ ),  $-387,17 \text{ kJ}/0,5 \text{ mol O}_2$  ( $\delta = 0,04$ ),  $-392,34 \text{ kJ}/0,5 \text{ mol O}_2$  ( $\delta = 0,1$ )) nur eine geringe Abhängigkeit von  $\delta$ . Die Standardbildungsentropie  $\Delta S^0$  (Steigung:  $238,86 \text{ J}/0,5 \text{ mol O}_2 \text{ K}$  ( $\delta = 0,01$ ),  $212,89 \text{ J}/0,5 \text{ mol O}_2 \text{ K}$  ( $\delta = 0,04$ ),  $193,96 \text{ J}/0,5 \text{ mol O}_2 \text{ K}$  ( $\delta = 0,1$ )) wird hingegen mit zunehmendem  $\delta$ -Wert kleiner, wodurch wie erwartet die benötigte Reduktionstemperatur steigt.

### 11.1.2. Diffusion und Oberflächenaustauschprozesse

Zur Untersuchung der Diffusion und der Oberflächenaustauschprozesse im Ceroxid während der Sauerstoffabgabe wurden dicht gepresste Pellets bei unterschiedlichen Temperaturen und  $p_{\text{O}_2}$ -Bedingungen reduziert (siehe auch Kapitel 8.4.4). Anhand der aufgezeichneten Massenverlustkurven wird die Relaxationszeit  $\tau$  bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts bestimmt. Zur weiteren Berechnung des Diffusions- oder Oberflächenaustauschkoeffizienten ist eine Bestimmung des geschwindigkeitskontrollierenden Mechanismus notwendig. Hierfür werden Massenverlustkurven zweier Pellets unterschiedlicher Dimension (Pellet 1 h = 1,47 mm, Pellet 2 h = 0,87 mm) verglichen und hinsichtlich ihrer Relaxationszeit/Diffusionslängen-Abhängigkeit analysiert. Abbildung 11.4 zeigt die entsprechenden Massenverlustkurven einer Reduktion bei 1309 °C und 1363 °C. Im Falle einer diffusionskontrollierten Reduktion ist beim vorliegenden Dickenunterschied eine Zeitabhängigkeit von  $(1,47/0,87)^2 \approx 3$  zu erwarten. Die vorliegenden Zeitkonstanten  $\tau_1/$  und  $\tau_2$  weisen aber eine deutlich geringere Abhängigkeit von h auf ( $\tau_1/\tau_2 \approx 1,3 < h_1/h_2$ ). Diese geringe Abhängigkeit deutet darauf hin, dass es sich nicht um einen ausschließlich diffusionskontrollierten Prozess handelt. Für die Reduktion dünner Pelletproben sind somit die Oberflächenaustauschreaktionen maßgeblich. Nach theoretischen Berechnungen von Fielitz und Borchardt [123] ist im reinen oberflächenaustauschkontrollierten Regime  $\tau$  unabhängig vom Verhältnis der Oberfläche zum Volumen bzw. der Probendicke.



Da die vorliegenden Ergebnisse eine schwache Abhängigkeit von  $h$  aufweisen, ist der Reduktionsprozess im Übergangsbereich zwischen diffusionskontrolliert und oberflächenaustauschkontrolliert nahe an der Grenze zum reinen oberflächenaustauschkontrollierten Regime zu betrachten.

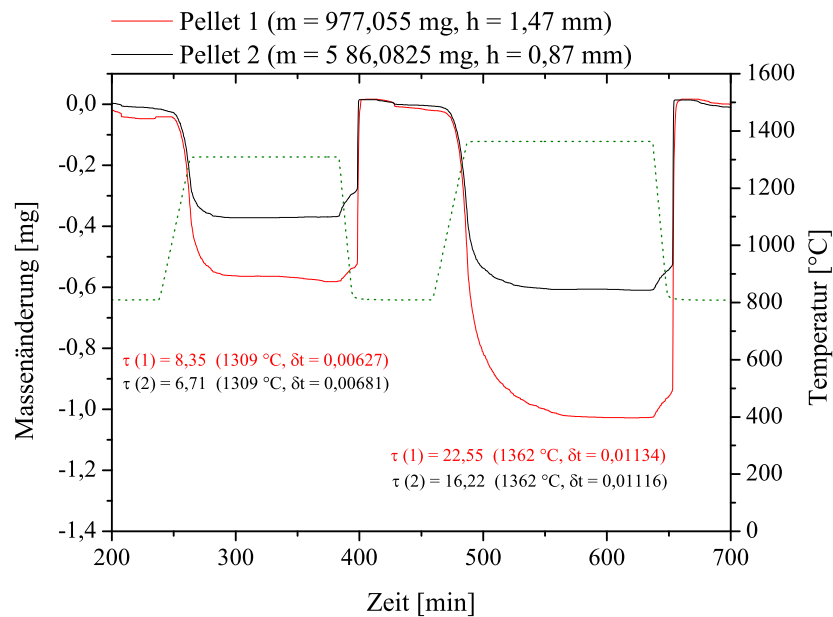


Abbildung 11.4.: Darstellung der Massenänderung zweier CeO<sub>2</sub>-Pellets unterschiedlicher Probendicke während der Reduktion (1309 °C, 1362 °C) unter Ar-Atmosphäre (2,5E-4 atm) und der Oxidation (810 °C) unter Luftatmosphäre.

Die nachfolgende Tabelle 11.2 umfasst die ermittelten Relaxationszeiten und die daraus berechneten Oberflächenaustauschkoeffizienten.

Tabelle 11.2.: Relaxationszeiten und Oberflächenaustauschkoeffizienten der Reduktion von runden CeO<sub>2</sub>-Pelletproben ( $d = 13$  mm, Pellet 1  $h = 1,47$  mm, Pellet 2  $h = 0,87$  mm).

T [K]	$\lambda = h/2$ [mm]	$\tau$ [min]	$\tilde{K} = \lambda/\tau$ [m/s]	$\ln\tilde{K}$ [m/s]
1582,15	0,735	8,351	1,467E-6	-13,432
	0,435	6,710	1,081E-6	-13,738
1636,15	0,735	22,554	5,431E-7	-14,426
	0,435	16,224	4,469E-7	-14,621

Die Relaxationszeit steigt hier mit zunehmender Reduktionstemperatur, wodurch die resultierenden Oberflächenaustauschkoeffizienten entsprechend kleiner werden. Für eine genauere Analyse des Temperatureinflusses werden Massenverlustkurven bei weiteren Temperaturen zwischen 1574 K und 1683 K betrachtet. Abbildung 11.5 zeigt eine entsprechende Massenänderungskurve im Verlauf der Reduktion und anschließender Oxidation. Während der Reduktion ist zunächst wieder eine schnelle Massenabnahme zu beobachten. Anschließend nähert sich die Massenverlustkurve einem Grenzwert an. Bei Temperaturen >1683 K konnte im Rahmen der vorgegebenen Isothermen kein Gleichgewicht erreicht werden. Hier ist eine langsamere Kinetik zu beobachten, welche unterschiedliche Ursachen haben kann (siehe auch Kapitel 11.1.3).

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

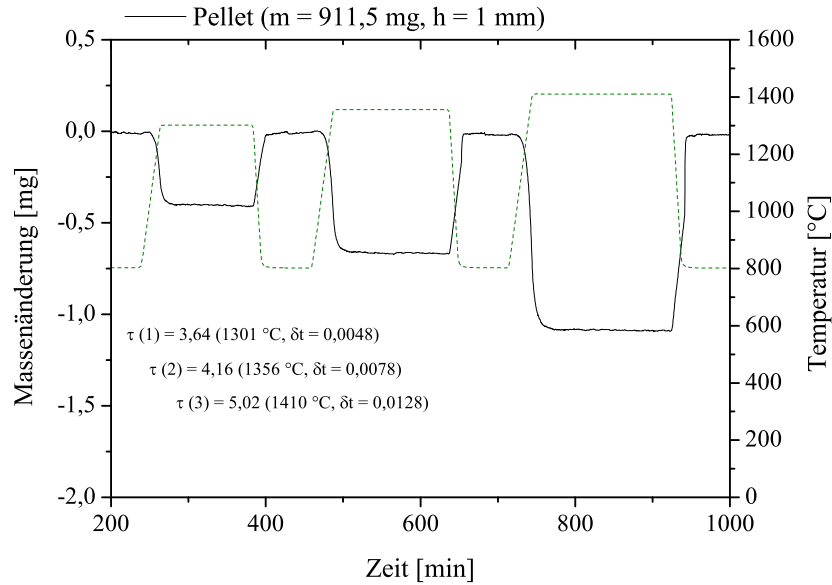


Abbildung 11.5.: Darstellung der Massenänderung eines CeO<sub>2</sub>-Pellets während der Reduktion unter Ar-Atmosphäre (7E-4 atm) und der Oxidation (810 °C) unter Luftatmosphäre.

Tabelle 11.3 zeigt die ermittelten Relaxationszeiten und die resultierenden Oberflächenaustauschkoeffizienten. Auch hier ist eine Zunahme der Relaxationszeiten mit der Temperatur festzustellen. Die dadurch verursachte Abnahme der Oberflächenaustauschkoeffizienten führt in einer Arrheniusdarstellung in Abb. 11.6 zum Erhalt einer negativen Aktivierungsenergie.

Tabelle 11.3.: Relaxationszeiten und Oberflächenaustauschkoeffizienten der Reduktion einer runden CeO<sub>2</sub>-Pelletprobe (d = 13 mm, h = 1 mm) (Diffusionskoeffizienten von Ackermann et al. [124]).

T [K]	$\tau$ [min]	$\tilde{K} = \lambda/\tau$ [m/s]	$\ln \tilde{K}$ [m/s]	$\tilde{D}$ [m <sup>2</sup> /s]	$L = (\lambda \cdot \tilde{K})/\tilde{D}$
1574,38	3,64	$2,29 \times 10^{-6}$	-12,99	$10^{-8} - 10^{-7}$	$1,1 \times (10^{-2} - 10^{-1})$
1628,85	4,16	$2,00 \times 10^{-6}$	-13,12	$10^{-8} - 10^{-7}$	$1,0 \times (10^{-2} - 10^{-1})$
1683,17	5,02	$1,66 \times 10^{-6}$	-13,31	$10^{-8} - 10^{-7}$	$8,3 \times (10^{-3} - 10^{-2})$

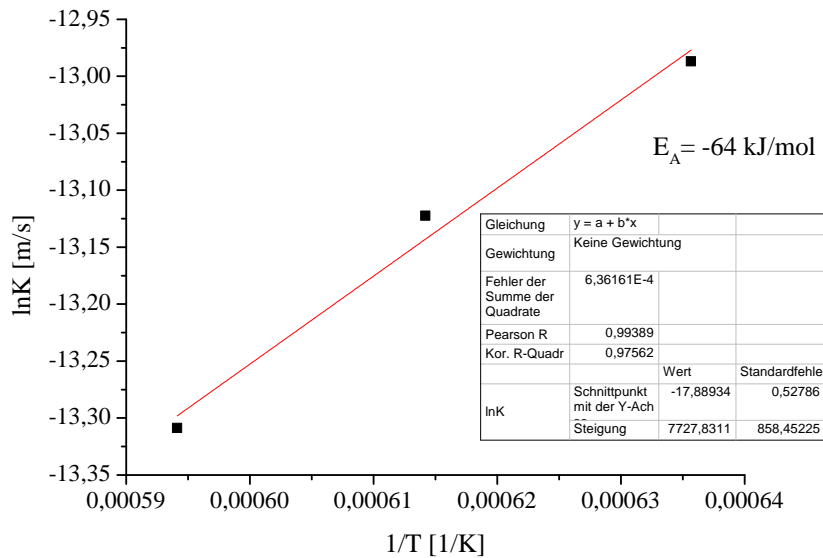


Abbildung 11.6.: Darstellung des Arrheniusgraphen basierend auf den ermittelten Oberflächenaustauschkoeffizienten der partiellen Reduktion eines CeO<sub>2-δ</sub>-Pellets (siehe Tab. 11.3).

Für die chemische Oberflächenaustauschreaktion wird folgende Arrheniusgleichung erhalten:

$$\tilde{K} = (1,7_{-0,7}^{+1,2}) \cdot 10^{-8} \frac{m}{s} \cdot \exp\left(\frac{(64 \pm 7) \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (11.1)$$

In der Literatur [50, 51] wird  $\tilde{K}$  als Funktion von  $\delta$  und  $pO_2$  wie folgt beschrieben:

$$\tilde{K} = \tilde{k} \frac{pO_2^{1/n}}{V_{O^{\cdot\cdot}}^{1/m}} \quad (11.2)$$

$\tilde{k}$  beschreibt hier die Temperaturabhängigkeit. Der Vergleich der  $\tilde{K}$  und  $\delta$ -Werte in Tab. 11.3 zeigt eine Proportionalität von  $\tilde{K} \propto \delta^{-0,32}$ . Da  $\delta$  der Leerstellenkonzentration entspricht, gilt auch  $\tilde{K} \propto [V_{O^{\cdot\cdot}}]^{-0,32}$ . Die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wird im nächsten Kapitel 11.1.3 ausführlich diskutiert. Nach Gl. 11.2 resultiert die erhaltene Aktivierungsenergie aus:

$$\Delta E_a^{\tilde{K}} = \Delta E_a^{\tilde{k}} - \frac{1}{m} \Delta E_a^{V_{O^{\cdot\cdot}}} = -64 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (11.3)$$

Werden für die Aktivierungsenergie zur Bildung von Sauerstoffleerstellen ( $\Delta E_a^{V_{O^{\cdot\cdot}}}$ ) zunächst Literaturwerte von Kamiya et al. [125] (142 kJ/mol) und Panhans und Blumenthal [126] (152 kJ/mol) eingesetzt, können für  $\Delta E_a^{\tilde{k}}$  Werte zwischen -17 kJ/mol und -13 kJ/mol erhalten werden. In der vorangehenden Betrachtung bzw. bei der Berechnung von  $\tau$  mit Gl. 4.7 wird  $\tilde{K}$  jedoch nicht als Funktion von  $\delta$  betrachtet. Da bei den vorliegenden Massenverlustkurven die Bestimmung von  $\tau$  nahe dem Gleichgewicht stattfindet, kann hier  $\tilde{K}$  als annähernd konstant angesehen werden. Unabhängig der Annahmen liegt in beiden Fällen eine schwach negative Aktivierungsenergie vor. Zur Beschreibung möglicher Ursachen ist die Betrachtung der Einzelprozesse der Oberflächenaustauschreaktion notwendig (siehe auch Kapitel 4). Die ermittelte effektive Aktivierungsenergie entspricht der Summe aller Aktivierungsenergien der Einzelprozesse wie Adsorption/Desorption, Dissoziation/Rekombination, Ladungsübertragung, Oberflächendiffusion und Einbau in die erste Oberflächenschicht [49].

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_2$

So ist es möglich, dass ein vorgelagertes Gleichgewicht, welches zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur führen kann, im Resultat eine negative Aktivierungsenergie verursacht. Negative Aktivierungsenergien werden z. B. auch bei komplexeren Reaktionsmechanismen bestehend aus Gleichgewichts- und Folgereaktionen beobachtet (z. B. bei der Oxidation von Stickstoffmonoxid [109]). Wenn die Gleichgewichtsreaktion der Folgereaktion vorgelagert und zusätzlich exotherm ist, kann es mit steigender Temperatur zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Edukte kommen.



In diesen Fällen würde es zur Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur kommen. Im Bereich von nichtstöchiometrischen Verbindungen wurden negative Aktivierungsenergien auch bei Redoxreaktionen von Perowskitverbindungen beobachtet. So erhalten Armstrong et al. [127] aus isothermen Isotopenaustauschexperimenten für die Oberflächenaustauschreaktion von  $(La_{0,8}Sr_{0,2})MnO_{3+\delta}$  ( $E_A = -97$  kJ/mol) und  $LaFeO_3$  ( $E_A = -45$  kJ/mol) auch negative Aktivierungsenergien.

### 11.1.3. Untersuchung zum chemischen Ausdehnungsverhalten

*Die chemische Längenänderung beschreibt hier den Prozess der Gitterausdehnung durch Änderung der Ionenradien und Bildung von Sauerstofflücken während einer Redoxreaktion. Neben der kontinuierlichen chemischen Längenänderung werden in diesem Kapitel Längenänderungen, die durch strukturelle Veränderungen in Form von Clusterbildung oder Überstrukturen entstehen, betrachtet und in Korrelation zur Sauerstoffunterschusskonzentration diskutiert.*

Zur Bestimmung der chemischen Längenänderung infolge einer Redoxreaktion wurden Längenänderungen polykristalliner Presslinge unter dynamischen und isothermen Temperaturbedingungen sowie unter oxidierenden und reduzierenden Atmosphären gemessen und aufgezeichnet (siehe auch Kapitel 8.5). Die Heizgeschwindigkeiten wurden hierbei nicht variiert, sondern nur die Endtemperaturen. Die unterschiedlichen Endtemperaturen ermöglichen den Erhalt verschiedener Reduktionszustände.

Abbildung 11.7 zeigt die relative Längenänderung (schwarz) von  $CeO_2$  während einer kontinuierlichen Temperaturerhöhung (Aufheizsegment). Neben der dargestellten relativen Längenänderung bis 1698 K erfolgten zusätzlich drei weitere Messungen mit den Endtemperaturen von 1538 K, 1588 K und 1641 K (dargestellt im Anhang A.5., Abb. A.29 bis A.34). Durch die thermische Ausdehnung bedingt, steigt die prozentuale Ausdehnung zunächst linear an, bis die Reduktionstemperatur erreicht wird. Sobald  $CeO_2$  in nennenswertem Maß reduziert wird (abhängig vom  $pO_2$ ), kann ein exponentielles Ausdehnungsverhalten beobachtet werden. Hier überlagern sich die chemische und die thermische Längenänderung. Die Darstellung des Ausdehnungskoeffizienten (rot) ermöglicht zusätzlich eine empfindliche Beobachtung von Unstetigkeiten. Diese Abweichungen können Hinweise auf Phasenumwandlungen oder subtile strukturelle Veränderungen geben. Beim Aufheizen unter den vorliegenden Messbedingungen sollte die Reduktion erst oberhalb 900 K beginnen (siehe Kapitel 6 Abb. 6.2) und laut vorliegendem Phasendiagramm (Abb. 6.3) keine Phasenübergänge erfolgen. Im betrachteten Bereich oberhalb von 900 K liegt laut Bevan et al. [56, 63], Brauer et al. [64] und Ricken et al. [62] eine homogene Hochtemperaturphase mit statistisch verteilten Sauerstofflücken vor. Einige wenige Autoren wie Sørensen postulieren hier jedoch mit zunehmender Reduktion eine Clusterbildung aus Sauerstofflücken und  $Ce^{3+}$ -Ionen [59, 60, 128]. Die vorliegenden Messkurven in Abb. 11.7 zeigen eine kleine Diskontinuität zwischen 1020-1100 K und anschließend einen exponentiell ansteigenden Verlauf. Die Diskontinuität könnte nach Sørensen [60] auf einen Übergang zwischen zwei verschiedenen Clusterzuständen zurückzuführen sein.

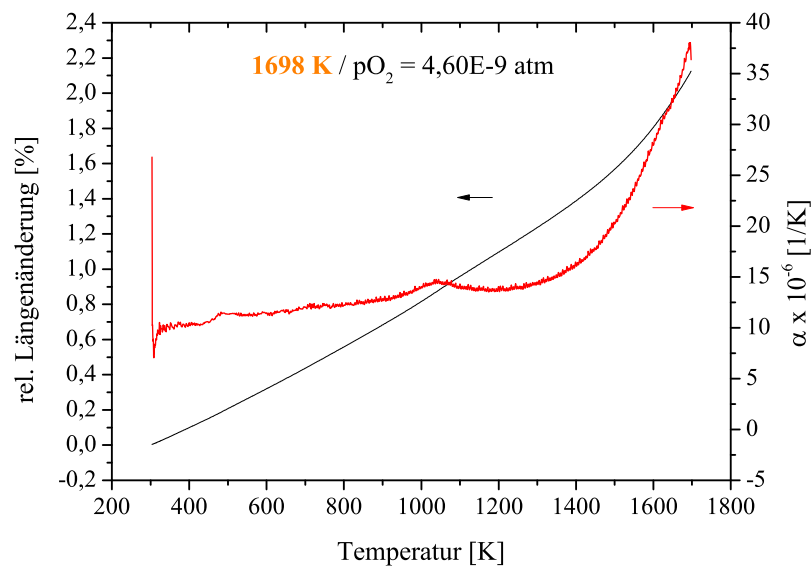


Abbildung 11.7.: Darstellung der relativen Längenänderung und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten (1. Ableitung) einer polykristallinen CeO<sub>2</sub>-Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre.

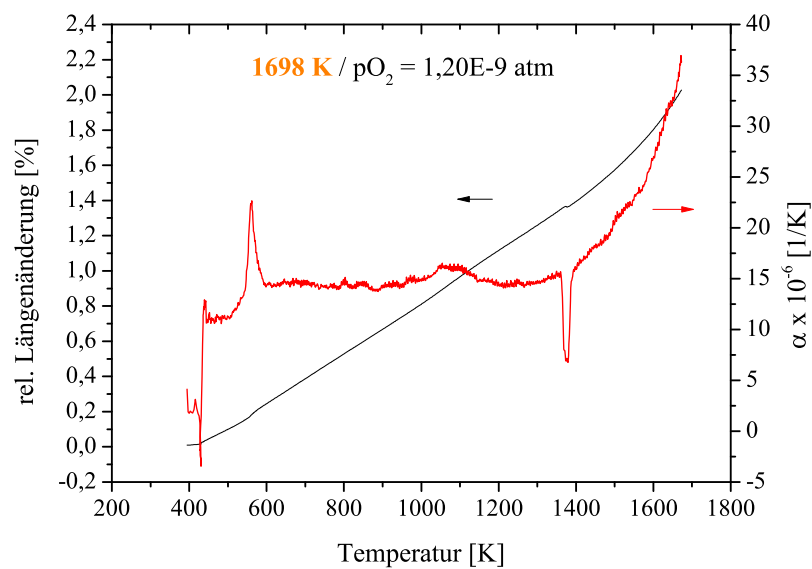


Abbildung 11.8.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten (1. Ableitung) einer polykristallinen CeO<sub>2</sub>-Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

Mit Erniedrigung des Sauerstoffpartialdrucks können noch weitere Unstetigkeiten des Ausdehnungskoeffizienten beobachtet werden (Abb. 11.8). Der sprunghafte Übergang bei 1400 K kann nach Sørensen [60] einem weiteren Übergang zwischen zwei Clusterkonfigurationen zugeordnet werden. Der beobachtete Sprung bei 500 K kann auf eine peritektische Reaktion von  $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$  zurückzuführen sein. Dieser Phasenübergang deutet hier auf einen nicht vollständig oxidierten Ausgangszustand hin. Die nach Erreichen der Reduktionstemperatur beobachtete chemische Längenänderung basiert auf reduktionsbedingten Veränderungen der Gitterkonstanten. Die Veränderung der Gitterkonstante ist auf die Änderung der Ionenradien  $Ce^{4+}$ , 97 pm zu  $Ce^{3+}$ , 114 pm ([114]), die Bildung von Sauerstoffleerstellen und die Abstoßung von Defekten und ihren atomaren Nachbarn zurückzuführen [129, 130]. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen alleine würde zu einer Gitterkontraktion führen. Diese Kontraktion wird jedoch durch die Bildung größerer  $Ce^{3+}$ -Ionen überkompensiert [129, 130]. Somit kommt es in erster Näherung zu einem linearen Anstieg der Gitterkonstante mit zunehmender Reduktion [61]. Abbildung 11.9 zeigt die von Hull et al. [61] mittels Neutronenbeugung ermittelten relativen Gitterkonstanten bei unterschiedlichen Reduktionsgraden in Form von  $\delta$ .

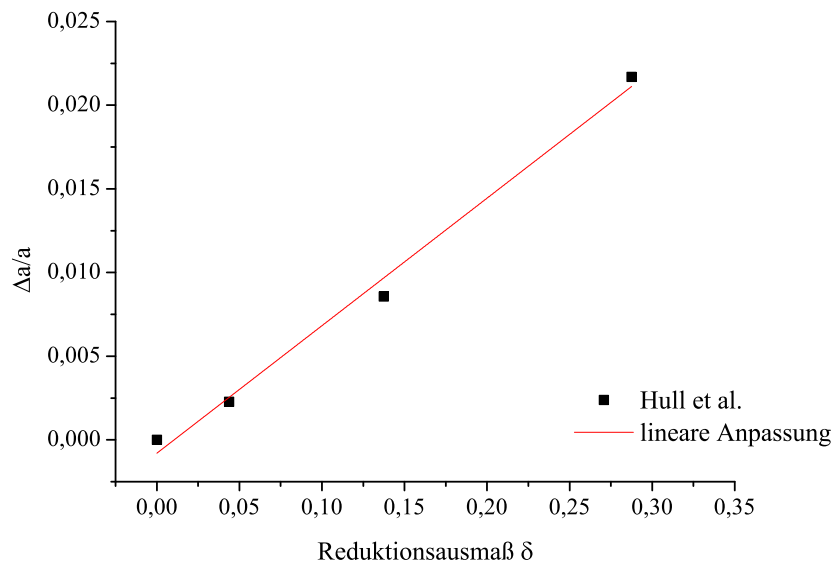


Abbildung 11.9.: Entwicklung der Gitterkonstante von  $CeO_{2-\delta}$  mit steigendem Reduktionsgrad nach Hull et al. [61].

Umgekehrt kann der vorliegende Reduktionsgrad in erster Näherung aus der chemischen Längenänderung, mit Hilfe der von Hull et al. [61] gemessenen Gitterkonstantenentwicklung, wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta L}{L} = (0,0726 \pm 0,00335) \cdot \delta \quad (11.5)$$

Für eine Trennung von chemischer und thermischer Längenänderung wird im Folgenden die relative Längenänderung unter isothermen Bedingungen betrachtet (Abb. 11.10). Da die Reduktion jedoch bereits beim Aufheizen beginnt, liegt der Ursprung der zeitlichen Kurvenverläufe des Reduktionsparameters  $\delta$  nicht bei null. Zur Berechnung der vorliegenden Sauerstoffunterschusskonzentration bei Beginn der Isotherme wird die Differenz zwischen der prozentualen Längenänderung während des Aufheizens unter reduzierter Atmosphäre und der unter Luft gemessenen bestimmt und in Gl. 11.5 eingesetzt.

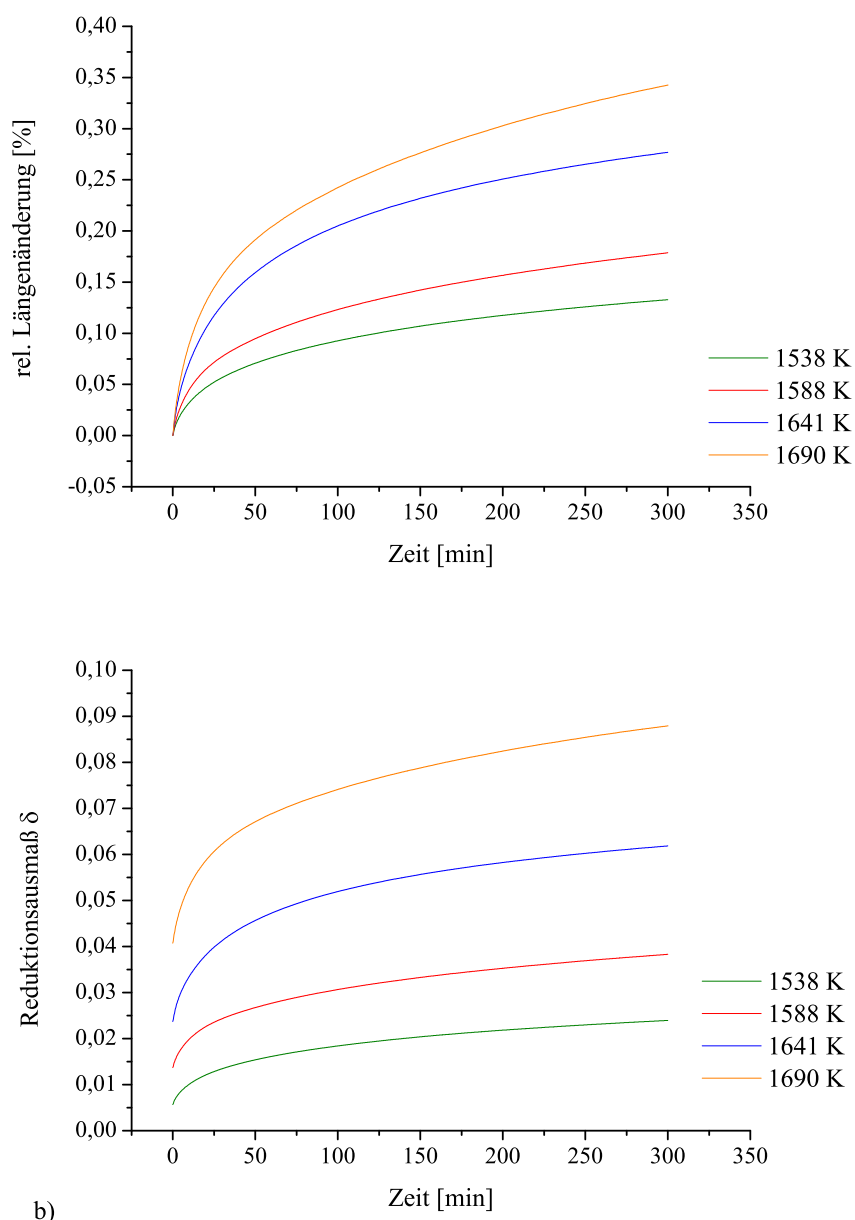


Abbildung 11.10.: a) Darstellung der prozentualen Längenänderung polykristalliner  $CeO_2$ -Proben bei unterschiedlichen Temperaturen (1538 K = grün, 1588 K = rot, 1641 K = blau, 1690 K = orange) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $2 \cdot 10^{-9}$  atm). b) Darstellung der aus den gemessenen chemischen Längenänderungen mit Gleichung 11.5 berechneten  $\delta$ -Kurven. Die erreichten Reduktionszustände am Endpunkt der Isotherme sind:  $\delta = 0,024$  (grün),  $0,038$  (rot),  $0,062$  (blau),  $0,088$  (orange).

Wie zu erwarten, nimmt die relative Längenänderung mit zunehmendem Reduktionsgrad und steigender Temperatur zu. Die Kurven der prozentualen Längenänderung und des Reduktionsgrades nähern sich einem Grenzwert, sobald sich ein Gleichgewicht einstellt. Da der Sauerstoffpartialdruck jedoch selbst nach 5 h nicht konstant ist, kann kein Endwert für den Reduktionsparameter  $\delta$  beobachtet werden. Für eine genauere Analyse des Kurvenverlaufs wurde in einem weiteren Experiment die Länge des isothermen Segments auf 20 h verlängert und die Sauerstoffpartialdruck-Entwicklung

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

mit aufgezeichnet. Abbildung 11.11 und 11.12 zeigen den Sauerstoffpartialdruck in schwarz und den Reduktionsgrad in blau.

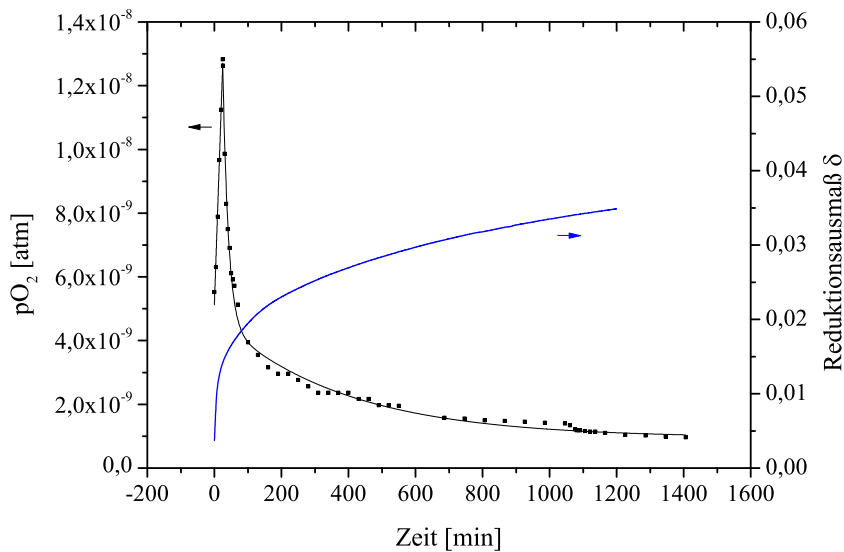


Abbildung 11.11.: Darstellung der ermittelten  $\delta$ -Werte, errechnet mit Gleichung 11.5 aus der chemischen Längenänderung eines polykristallinen CeO<sub>2</sub>-Probenstäbchens während der Reduktion bei 1528 K unter sauerstoffarmer Atmosphäre (blau) und der gemessene Sauerstoffpartialdruck (schwarz).

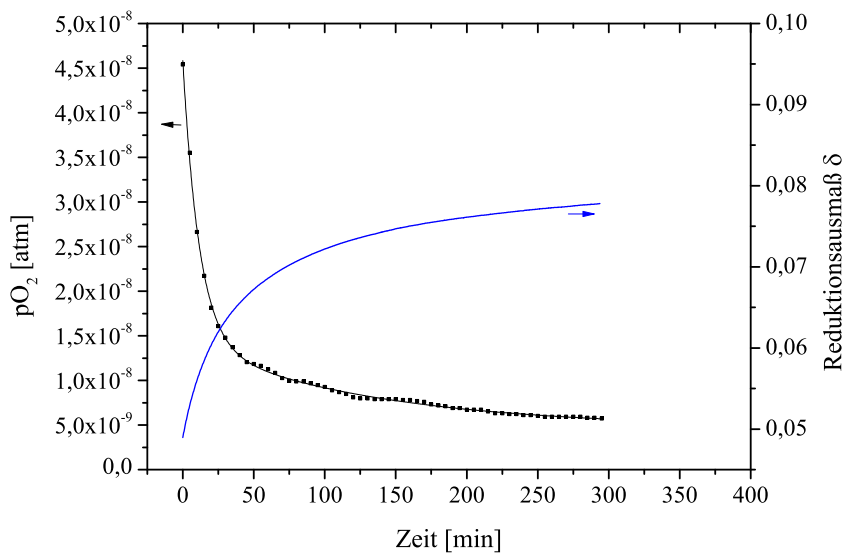


Abbildung 11.12.: Darstellung der ermittelten  $\delta$ -Werte, errechnet mit Gleichung 11.5 aus der chemischen Längenänderung eines polykristallinen CeO<sub>2</sub>-Probenstäbchens während der Reduktion bei 1690 K unter sauerstoffarmer Atmosphäre (blau) und der gemessene Sauerstoffpartialdruck (schwarz).



Der Sauerstoffpartialdruck steigt zunächst durch die Sauerstofffreisetzung während der Reduktion. Die angeschlossene Turbopumpe sorgt für einen Abtransport des Sauerstoffs, wodurch der Sauerstoffpartialdruck anschließend wieder sinkt. Der Reduktionsgrad passt sich den Umgebungsbedingungen ( $pO_2$  und T) an. Der ermittelte  $\delta$ -Wert liegt etwas niedriger als nach Panlener et al. [38] erwartet ( $t = 20$  h,  $\delta = 0,03486$  bei einem angezeigten Druck von  $1,11E-9$  atm). Die Abweichung ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass der Sauerstoffpartialdruck im Probenraum höher ist als der in der Nähe der Turbopumpe gemessene Sauerstoffpartialdruck ( $1E-9$  atm vs.  $7E-8$  atm). Die Reduktionskinetik wird neben der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck auch von Diffusions- und Oberflächenaustauschprozessen beeinflusst. Bei Änderung der T und  $pO_2$ -Bedingungen stellt sich in einer charakteristischen Zeit, der sogenannten Relaxationszeit, ein neues chemisches Gleichgewicht ein (siehe auch Kapitel 4 und 11.1.2). Diese Relaxationszeit wird vom geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt dominiert. Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt kann hier sowohl die Diffusion als auch eine Oberflächenaustauschreaktion sein.

Die vorliegende zeitliche Entwicklung von  $\delta$  kann nicht mit einer einfachen exponentiellen Funktion beschrieben werden. Hier ist eine exponentielle Funktion mit zwei Abschnitten mit unterschiedlichen Relaxationszeiten notwendig. Zur Ermittlung der Relaxationszeiten wurde die aus der Ausdehnung bestimmte  $\delta$ -Kurve mit folgender Gleichung aus Origin (OriginLab Inc., USA) angepasst:

$$\delta = \delta_0 + A1 \times \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_1}\right) + A2 \times \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_2}\right) \quad (11.6)$$

Tabelle 11.4.: Anpassungsparameter der Funktion 11.6, der aus der Längenänderung bestimmten  $\delta$ -Werte für 1528 K in Abb.11.11.

fit Parameter	Wert	Standardfehler
$\delta_0$	0,03759	0(fix)
$t_0$	0	0(fix)
A1	-0,01011	5,72025E-5
$\tau_1$	31,44327	0,31771
A2	-0,02031	2,19925E-5
$\tau_2$	625,82811	0,90309

Tabelle 11.5.: Anpassungsparameter der Funktion 11.6, der aus der Längenänderung bestimmten  $\delta$ -Werte für 1690 K in Abb. 11.12.

fit Parameter	Wert	Standardfehler
$\delta_0$	0,07856	0(fix)
$t_0$	0	0(fix)
A1	-0,01216	2,39054E-5
$\tau_1$	18,68006	0,06295
A2	-0,01712	2,53079E-5
$\tau_2$	101,03602	0,11405

Die Relaxationszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  unterscheiden sich deutlich. Die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts erfolgt somit im späteren Verlauf der Kurve langsamer. Änderungen der  $\delta$ - $pO_2$ -T-Beziehung im Verlauf der Reduktion von  $CeO_2$  zu  $CeO_{2-\delta}$  sind in der Literatur bekannt [38, 60].

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

Die von Panlener et al. [38] berechneten  $\delta$ -Kurven in doppelt-logarithmischer Darstellung in Abb. 6.2 zeigen keinen linearen Verlauf, sondern unterschiedliche Steigungen, die zu einem polynomisch Kurvenverlauf führen. Die Sauerstoffabgabe oder der Sauerstofftransport ist somit abhängig von der  $\delta$ - $pO_2$ -T-Funktion. Zur Beschreibung der vorliegenden Abhängigkeit in Abb. 11.11 und 11.12 kann die Bildung von Sauerstoffleerstellen mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation [45] betrachtet werden (siehe auch Kapitel 3 Gl. 3.8). Auf der Grundlage der Gleichgewichtsreaktion in Gl. 3.8 und unter der Verwendung des Massenwirkungsgesetzes liegt im Fall einer isolierten zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstelle folgende Proportionalität zwischen  $\delta$  und  $pO_2$  vor [38, 60, 128] (siehe auch Kapitel 3):

$$\delta \propto pO_2^{-1/6} \quad (11.7)$$

Wenn die Sauerstoffleerstelle eine einfach positiv geladene oder neutrale Effektivladung aufweist, z. B. im Fall von  $Ce^{3+}$ -Sauerstoffleerstellenclustern, ändert sich entsprechend der Exponent zu  $-1/4$  oder  $-1/2$  [60]. Gemischte Typen von Defektclustern führen zu anderen  $n$ -Werten (Exponenten) [60, 128]:

$$\delta \propto pO_2^{-1/n} \quad (11.8)$$

In der vorliegenden Messung bei 1528 K (Abb. 11.13) zeigt die  $\delta$ -Kurve als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks in doppelt-logarithmischer Darstellung ab einer Zusammensetzung von CeO<sub>1,984</sub> eine Änderung in der Steigung bzw. einen anderen  $n$ -Wert. So ist zwischen CeO<sub>2</sub> und CeO<sub>1,984</sub>  $n \approx 5$  (4,86) und ab CeO<sub>1,984</sub>  $n \approx 3$  (2,89). Bei einer Reduktionstemperatur von 1690 K (Abb. 11.14) ist eine weitere Änderung bei einem  $\delta$ -Wert von 0,07 zu beobachten. Für  $n$  werden hier bei  $\delta < 0,07$  Werte von  $n \approx 5$  (4,78) und bei  $\delta > 0,07$  Werte von  $n \approx 6$  (5,72) ermittelt.

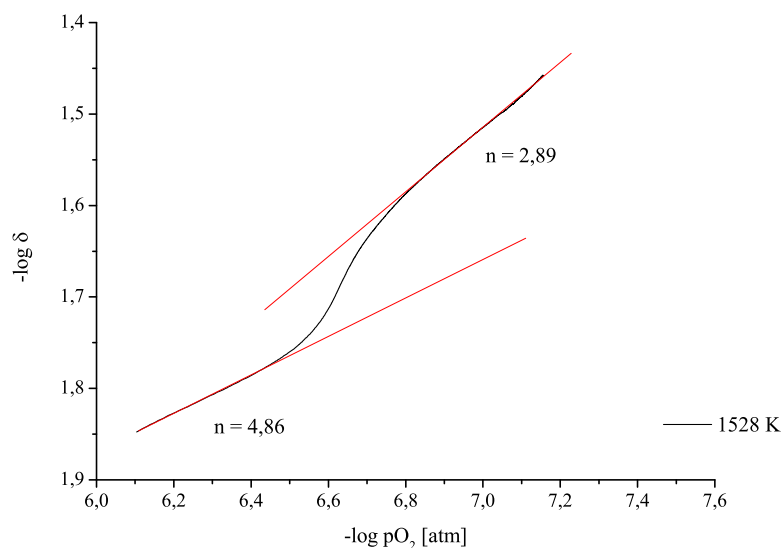


Abbildung 11.13.: Doppelt-logarithmische Darstellung der gemessenen  $\delta$ -Werte als Funktion von  $pO_2$  bei einer Temperatur von 1528 K sowie die linearen Anpassungsgeraden zur Bestimmung des  $pO_2$ -Exponenten  $n$ .

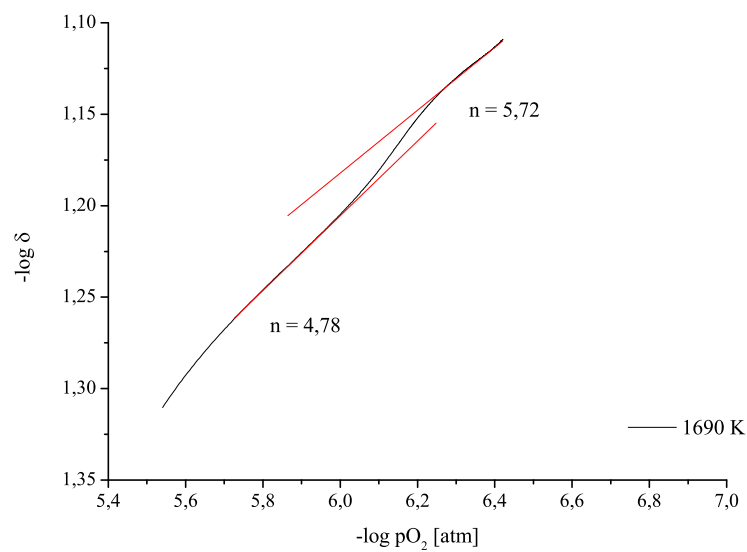


Abbildung 11.14.: Doppelt-logarithmische Darstellung der gemessenen  $\delta$ -Werte als Funktion von  $pO_2$  bei einer Temperatur von 1690 K sowie die linearen Anpassungsgeraden zur Bestimmung des  $pO_2$ -Exponenten  $n$ .

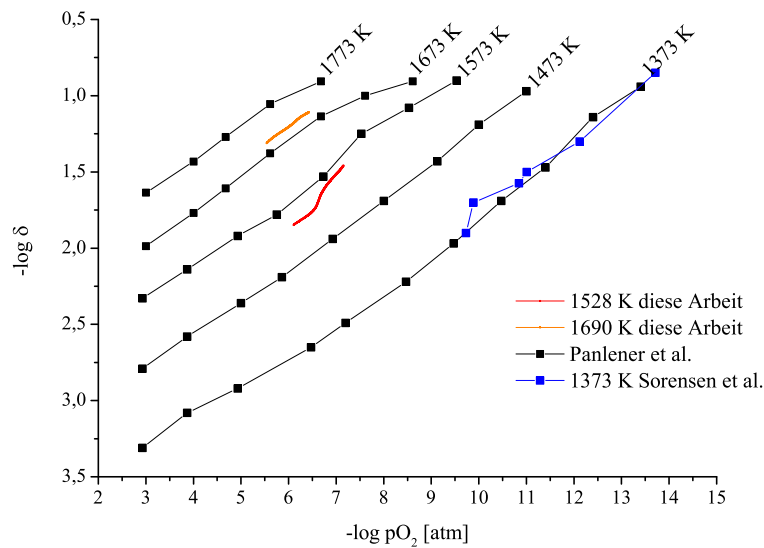


Abbildung 11.15.: Doppelt-logarithmische Darstellung der bei 1690 K (orange) und 1528 K (rot) ermittelten  $\delta$ - $pO_2$ -Abhängigkeit im Vergleich zu Literaturwerten von Panlener et al. [38] (schwarz) und Sørensen et al. [60] (blau).

Die Änderungen in der logarithmischen Darstellung von  $\delta$  gegen  $pO_2$  (Abb. 11.13 und 11.14) lassen auf Übergänge zwischen verschiedenen strukturellen Zuständen schließen. Mit steigendem Reduktionsgrad nimmt zudem die Konzentration an Sauerstoffleerstellen (LS) und  $Ce^{3+}$ -Ionen zu, wodurch

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

die Bildung von  $Ce^{3+}$ -LS-Clustern wahrscheinlicher wird. Durch zunehmende Clusterbildung wird der charakteristische Exponent  $n$  erniedrigt ( $n = 2-4$ , Gl. 11.8) [60, 128]. Bei kleineren  $\delta$ -Werten liegen hingegen die Sauerstoffleerstellen tendenziell isoliert und statistisch verteilt vor, wodurch  $n$  einen Grenzwert von 6 erreicht (Gl. 11.7). Die vorliegenden Ergebnisse werden von Bishop et al. [128] und Tuller et al. [130] unterstützt. Hier werden auch für kleinere Sauerstoffleerstellenkonzentrationen eine statistische Verteilung und für höhere Konzentrationen Clusterbildungen vorhergesagt. Die Reduktionsmessung bei höheren Temperaturen (1690 K) deuten jedoch darauf hin, dass der  $n$ -Wert trotz vorangehender Absenkung wieder steigen kann (siehe Abb. 11.14). Solche Schwankungen können auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass bei sehr hohen Temperaturen der Einfluss der Entropie zunächst wieder überwiegt und der Bildung von Defektclustern entgegenwirkt. Die Bildung von Defektclustern und Überstrukturen beeinflusst die Diffusions- und Oberflächenaustauschprozesse, wodurch die Kinetik des Reduktionsprozesses verändert wird. TG-Untersuchungen von dünnen polykristallinen CeO<sub>2</sub>-Pellets (1 mm x 13 mm) zeigten, dass beim Reduktionsprozess bei hohen Temperaturen (> 1300 °C) Oberflächenaustauschreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind (siehe auch Kapitel 11.1.2). Der entscheidende Oberflächenaustauschkoeffizient zeigt eine entsprechende Abhängigkeit vom charakteristischen Koeffizienten  $n$  (siehe Kapitel 11.1.2, Gl. 11.2). Für die Dilatometermessungen wurden Probenstäbchen der Größe 40 x 4 x 4 mm verwendet. Die Diffusionslänge ist hier deutlich länger, wodurch der Diffusion eine größere Rolle zukommt. Der Zusammenhang zwischen Probendicke, Diffusion und Oberflächenaustauschreaktion wird in Kapitel 4 ausführlich diskutiert. Unabhängig davon, ob der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion oder der Oberflächenaustauschreaktion ist, ist die Relaxationszeit für beides entscheidend. Die Relaxationszeit verlängert sich mit zunehmender Konzentration an Defektclustern (Vergl.  $\tau$ -Werte in Tab. 11.4/11.5 und die  $n$ -Werte in Abb. 11.13/11.14). Der Theorie nach sind für die Fortbewegung von Sauerstoffionen Sauerstoffleerstellen notwendig. Im Falle von Defektclustern sind Sauerstoffleerstellen, durch die umgebende Effektivladung von  $Ce^{3+}$ -Ionen, lokalisiert. Ein Platzwechsel wäre somit nur durch Überwindung der Abstoßungsenergie möglich.

Die vorliegenden aus der chemischen Ausdehnung ermittelten  $\delta$ -Werte werden mit den erwartenden  $\delta$ -Werten aus der von Panlener beschriebenen  $\delta$ - $pO_2$ -T-Beziehung [38, 119] und den aus den Massenverlusten bestimmten  $\delta$ -Werten verglichen (siehe Abb. 11.16).

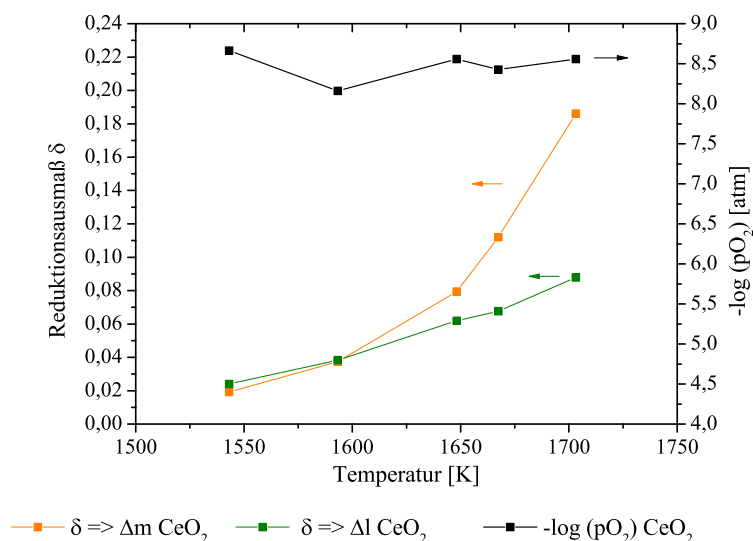


Abbildung 11.16.: Darstellung der aus der chemischen Längenänderung mit Hilfe von Gl. 11.5 berechneten (grün) und aus dem Massenverlust mit Gl. 8.11 bestimmten  $\delta$ -Werten (orange) in Abhängigkeit von  $T$  und  $pO_2$ .

Die aus der chemischen Längenänderung ermittelten  $\delta$ -Werte stimmen mit den von Panlener et al. [38] prognostizierten Werten gut überein. Der Vergleich mit den ermittelten Massenverlusten zeigt jedoch eine mit steigender Temperatur zunehmend höhere Abweichung (Tab. 11.6). So entsprechen nur die Massenverluste unter 1600 K den aus der chemischen Ausdehnung berechneten Werten. Die Abweichung lässt sich dadurch erklären, dass bei dem vorliegenden Sauerstoffpartialdruck bei Temperaturen über 1600 K der chemische Massenverlust durch eine beginnende Sublimation von CeO<sub>2</sub> beeinflusst wird. Der Sublimationsdruck von CeO<sub>2</sub> ist im Vergleich zu anderen Metalloxiden relativ hoch [131, 132, 133].

Tabelle 11.6.: Resultierende Massendifferenz zwischen den aus der chemischen Ausdehnung und Wägung ermittelten  $\delta$ -Werten.

Probe	Temperatur [K]	$p_{O_2}$ [atm]	$\delta \Rightarrow \Delta m$	$\delta \Rightarrow \Delta l$	$\Delta \delta$	$\Delta m$ [mg]
1	1543,16	1,6E-8	0,0192	0,0234	-0,0048	-1,7411
2	1593,26	4,7E-8	0,0373	0,0383	-0,0011	-0,3795
3	1648,18	1,8E-8	0,0794	0,0618	0,0176	6,3223
4	1673,20	3,8E-8	0,1120	0,0677	0,0443	15,7387
5	1703,21	2,3E-8	0,1861	0,0879	0,0982	35,7701

Die Sublimation an den Stirnflächen des Probenstäbchens wirkt sich allerdings auch auf die gemessene Längenänderung aus. Maximal kann die Länge des Probenstäbchens so zusätzlich um 3,2  $\mu\text{m}$  schrumpfen. Diese 3,2  $\mu\text{m}$  würden laut Gl. 11.5 einem  $\delta$ -Wert von 0,004 entsprechen. Der aus der chemischen Längenänderung berechnete Reduktionsgrad ist somit bei hohen Temperaturen um diesen Wert zu korrigieren.

#### 11.1.4. Längenänderungen durch Phasenumwandlungen

*In diesem Kapitel werden Längenänderungen der partiell reduzierten Proben während des Abkühlens unter sauerstoffarmer Atmosphäre diskutiert. Hierbei werden sowohl thermische als auch chemische Längenänderungen betrachtet. Charakteristische Temperaturen chemischer Längenänderungen werden mit dem vorliegenden Phasendiagramm hinsichtlich möglicher Phasenreaktionen verglichen.*

Abbildungen 11.17 bis 11.24 zeigen die relativen Längenänderungen (schwarz) partiell reduzierter CeO<sub>2- $\delta$</sub> -Proben während des Abkühlens von der entsprechenden Reduktionstemperatur unter sauerstoffarmer Atmosphäre.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

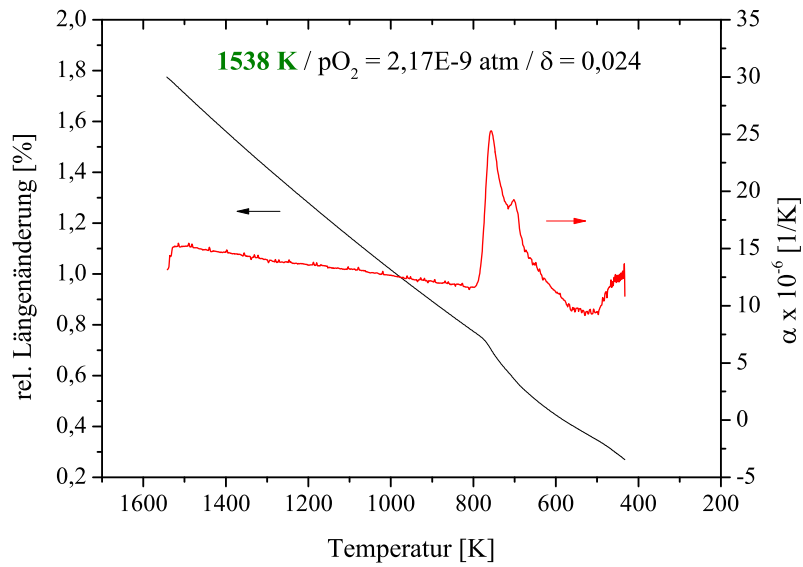


Abbildung 11.17.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten CeO<sub>2-0,024</sub>-Probe während des Abkühlens von 1538 K (-6 K/min, pO<sub>2</sub> = 2E-9 atm).

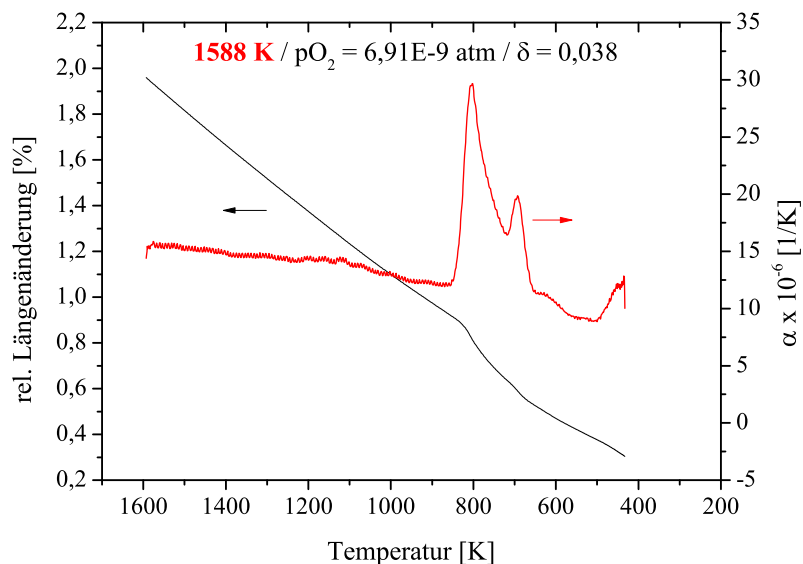


Abbildung 11.18.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten CeO<sub>2-0,038</sub>-Probe während des Abkühlens von 1588 K (-6 K/min, pO<sub>2</sub> = 7E-9 atm).

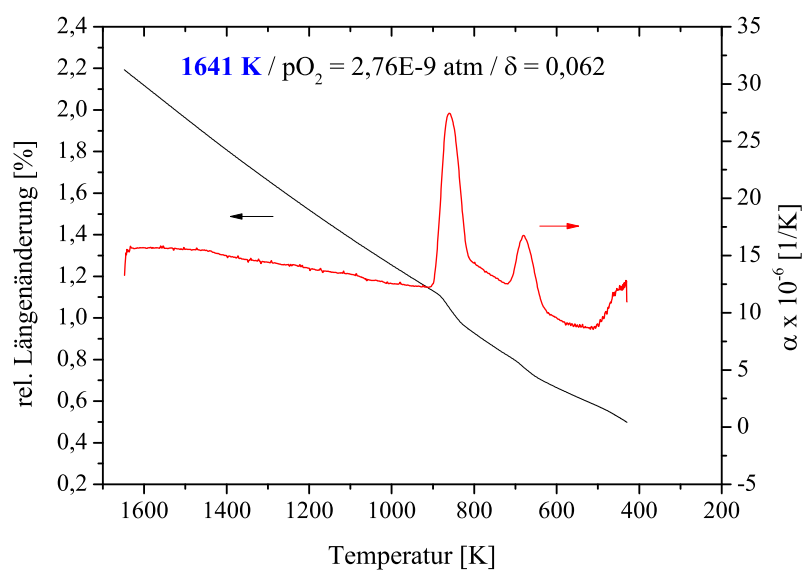


Abbildung 11.19.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten CeO<sub>2-0,062</sub>-Probe während des Abkühlens von 1641 K (-6 K/min, pO<sub>2</sub> = 3E-9 atm).

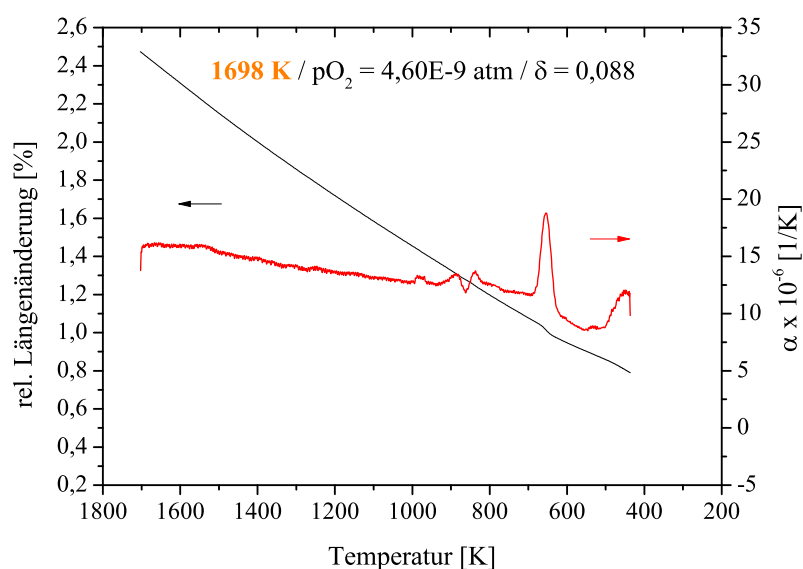


Abbildung 11.20.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten CeO<sub>2-0,088</sub>-Probe während des Abkühlens von 1698 K (-6 K/min, pO<sub>2</sub> = 5E-9 atm).

11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

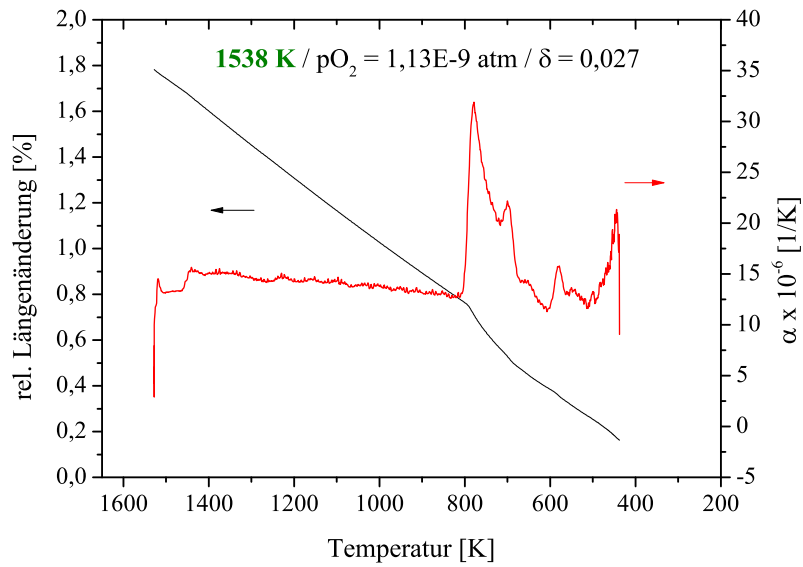


Abbildung 11.21.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten CeO<sub>2-0,027</sub>-Probe während des Abkühlens von 1538 K (-6 K/min, pO<sub>2</sub> = 1E-9 atm).

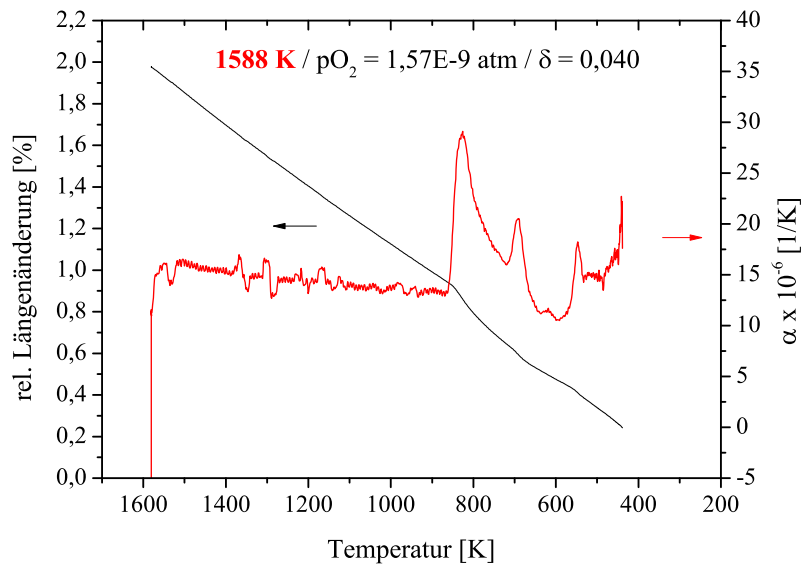


Abbildung 11.22.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten CeO<sub>2-0,04</sub>-Probe während des Abkühlens von 1588 K (-6 K/min, pO<sub>2</sub> = 2E-9 atm).



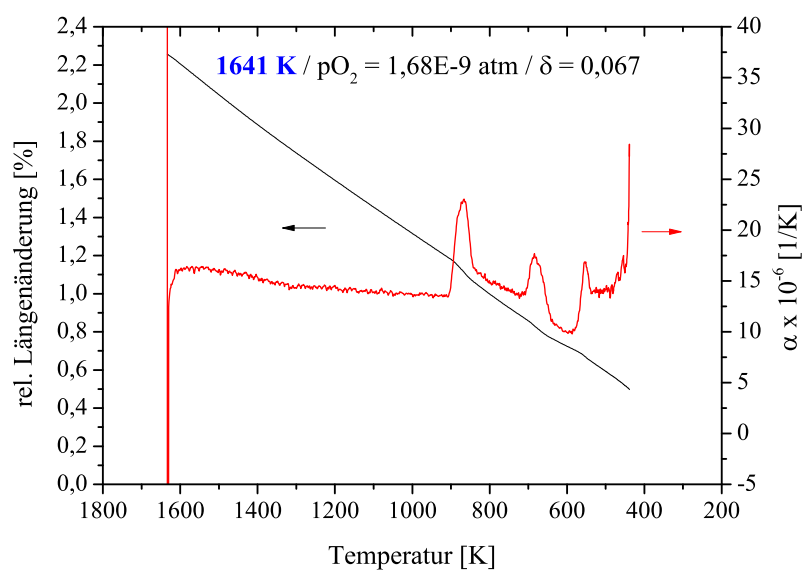


Abbildung 11.23.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten CeO<sub>2-0,067</sub>-Probe während des Abkühlens von 1641 K (-6 K/min, pO<sub>2</sub> = 2E-9 atm).

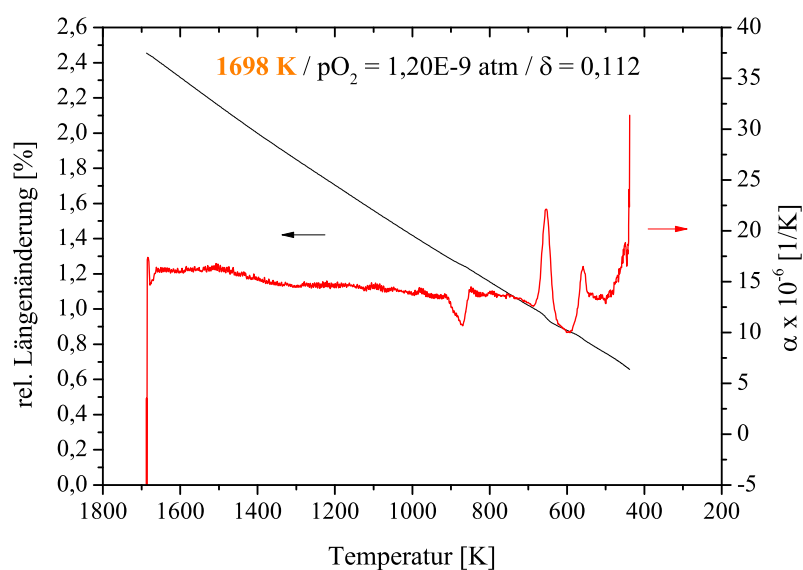


Abbildung 11.24.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten CeO<sub>2-0,112</sub>-Probe während des Abkühlens von 1698 K (-6 K/min, pO<sub>2</sub> = 1E-9 atm).

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

Im Falle einer reinen thermischen Kontraktion ist ein lineares Verhalten zu erwarten. Die Dilatometerkurven weisen jedoch reproduzierbare Diskontinuitäten auf, die sich in der 1. Ableitung besonders deutlich zeigen (siehe Abb. 11.17 bis 11.24, Ausdehnungskoeffizienten in rot). Ein Vergleich mit dem Phasendiagramm (Abb. 11.25) zeigt bei gegebenem Reduktionsgrad Übereinstimmungen mit erwarteten Phasenübergängen.

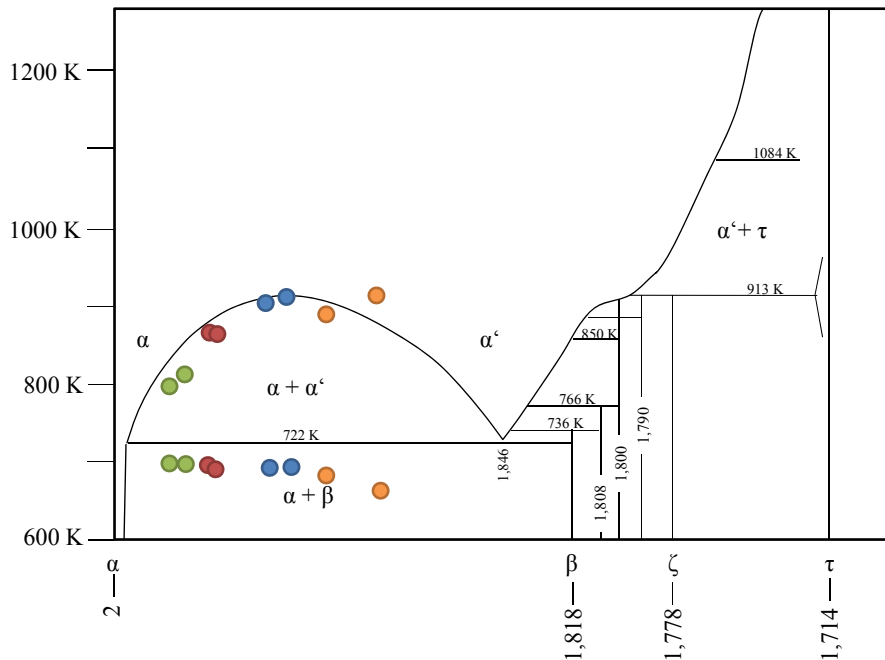


Abbildung 11.25.: Darstellung des Phasendiagramms von Ce-O basierend auf den Arbeiten von Bevan [56], Bevan und Kordis [63], Brauer und Gingerich [64] und Ricken [62]. Die detektierten Phasenübergänge sind an den entsprechenden Temperaturen mit Punkten markiert.

Die Unstetigkeiten der thermischen Ausdehnung erfolgen bei der Temperatur der eutektoiden Reaktion und beim Überschreiten der binodalen Mischungslücke (Abb. 11.25). Beim Erreichen der Binodalkurve wird die Hochtemperaturphase in die höher reduzierte Phase  $\alpha'$  und die weniger reduzierte Phase  $\alpha$  entmischt. Strukturell unterscheiden sich  $\alpha$  und  $\alpha'$  nur in der Sauerstoffkonzentration und dem dadurch veränderten  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ -Verhältnis [56, 63]. Die Anteile der vorliegenden Phasen errechnen sich aus dem Hebelgesetz. Dadurch sollten sich chemische Längenänderungen gegenseitig kompensieren, wenn sie sich proportional zur Sauerstoffkonzentration verhalten. Die Längenänderungskurven zeigen allerdings beim Erreichen der Binodalen bis zu einer Zusammensetzung von  $CeO_{1,94}$  eine zusätzliche Kontraktion. Bei höher reduzierten Zuständen  $< 1,94$  ist dagegen eine Expansion zu beobachten. Diese Effekte konnten auch von Ricken et al. [62, 116] beobachtet werden. Beim Erreichen der eutektoiden Temperatur findet in beiden Fällen eine zusätzliche Kontraktion statt. Makroskopische Volumenänderungen können bei den betrachteten Phasenumwandlungen nur dann auftreten, wenn die spezifischen Volumina der vorliegenden Phasen nicht der Vegard'schen-Regel [71] folgen, also keine lineare Funktion der Zusammensetzung sind.

Ursache für subtile Abweichungen vom Vegard-Verhalten können veränderte Abstoßungseffekte durch Bildung von lokalen Überstrukturen sein, deren Ausmaß vom Reduktionsgrad beeinflusst werden könnte. Laut Körner et al. [116] sind diese Längenänderungssprünge auf spannungsinduzierte Nichtgleichgewichtszustände zurückzuführen. Allgemein lassen die gemessenen zusätzlichen Kontraktionen vermuten, dass die höher reduzierte  $\alpha'$ -Phase und  $\beta$ -Phase beim Erreichen der Binodalen und eutektoiden Reaktion zunächst nicht in dem ihrem Volumenanteil erwartenden Ausmaß expandiert vorliegen. Die genauen Ursachen dieser Effekte konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken (Abb. 11.21 bis 11.24) ist zusätzlich zu den Längenänderungssprüngen an der Binodalen und der eutektoiden Reaktion noch ein weiterer Längenänderungssprung zwischen 500 K und 550 K zu beobachten. Dieser lässt sich mit dem bisherigen Phasendiagramm in Abb. 11.25 nicht erklären. Diese Diskontinuität könnte auf eine Phasenumwandlung von  $\beta$  in höhere Reduktionszustände hindeuten. Eine ausführliche Diskussion der erhaltenen reduzierten Phasen erfolgt im nächsten Kapitel 11.1.5. Mit Ausnahme dieses zusätzlichen Volumensprungs stimmen die charakteristischen Temperaturen der Volumensprünge mit den Temperaturen der Phasenübergänge von  $\alpha' \rightarrow \alpha + \alpha'$  und  $\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha + \beta$  (Abb. 11.25) gut überein. Nur bei höheren Reduktionsgraden ist eine leichte Absenkung der Umwandlungstemperatur der eutektoiden Reaktion zu beobachten.

Durch die zusätzlichen Längenänderungssprünge könnte angenommen werden, dass die aus der chemischen Längenänderung berechneten Reduktionsausmaße fehlerbehaftet sind. Da jedoch die aus der chemischen Längenänderung während der Reduktion ermittelten  $\delta$ -Werte mit denen aus dem Massenverlust, nach vollständiger Abkühlung unter Vakuum, bestimmten  $\delta$ -Werten übereinstimmen, führen die Diskontinuitäten in der Summe offensichtlich nicht zu einer Abweichung von der linearen  $\Delta L - \delta$ -Beziehung (siehe Gl. 11.5). Der Vergleich mit Abkühlkurven einer oxidierten Probe zeigt nämlich, dass sich alle auftretenden chemischen Längenänderungen im Verlauf des Abkühlprozesses gegenseitig kompensieren (Abb. 11.26).

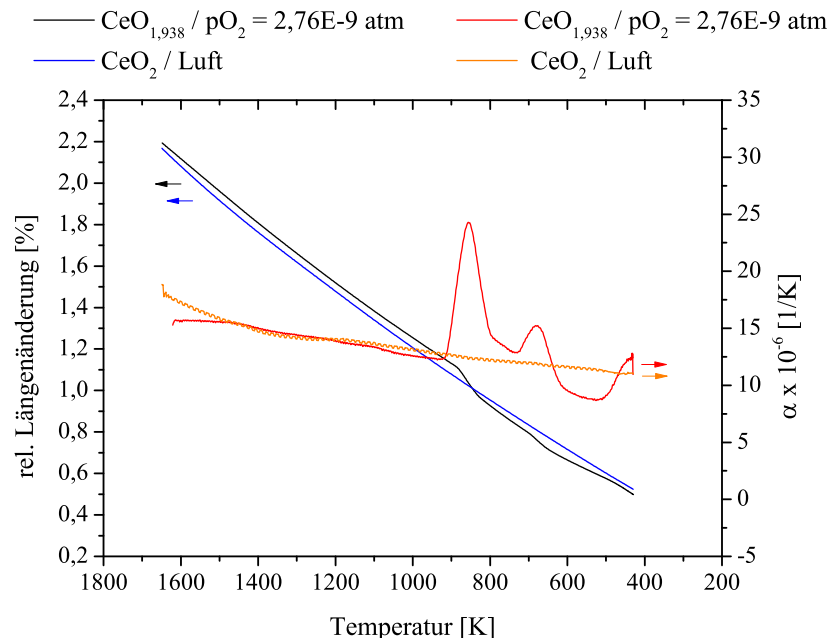


Abbildung 11.26.: Darstellung der relativen Längenänderung (schwarz) und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $\text{CeO}_{2-\delta}$ -Probe ( $\delta = 0,062$ ) während des Abkühlens (-6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $3\text{E-}9 \text{ atm}$ ) im Vergleich zu einer oxidierten Probe unter Luftatmosphäre (blau).

11.1.5. Charakterisierung reduzierter  $CeO_2$ -Phasen

Die *in-situ*-Charakterisierung der vorliegenden reduzierten  $CeO_{2-\delta}$ -Phasen bei der entsprechenden Reduktionstemperatur mittels XRD war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. So werden nachfolgend die Ergebnisse nach Abkühlen des reduzierten Zustandes unter niedrigen  $pO_2$ -Bedingungen vorgestellt.

Nach der Reduktion bei hohen Temperaturen (1538-1703 K) in einem  $\delta$ -Bereich von  $0 < \delta < 0,2$  und der anschließenden Abkühlung auf Raumtemperatur liegen laut Phasendiagramm (Abbildung 11.25) zwei reduzierte Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  vor [1, 53, 56, 62, 63, 64]. Über die genaue Stöchiometrie der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase herrscht in der Literatur noch Uneinigkeit. So erhalten Körner et al. [116] im betrachteten Reduktionsbereich nach dem Abkühlen die Phasen  $CeO_{1,994}$  und  $\beta - CeO_{1,818}$ , wohingegen Gokon et al. [30]  $CeO_2$ ,  $CeO_{1,966}$  und  $CeO_{1,89}$  nach einer Reduktion bei 1673 K unter Stickstoffatmosphäre mittels XRD detektieren. Bevan et al. [56] befürworten die Existenz von einer  $\beta$ -Phase mit einer Stöchiometrie zwischen  $CeO_{1,812}$  und  $CeO_{1,805}$  und nehmen eine vollständig oxidierte Phase für  $\alpha$  an. Brauer et al. [64] beschreiben die Kristallstruktur von  $\beta - CeO_{1,818}$  als rhomboedrisch, nach Wunsch [66] ist sie im Gegensatz dazu mit einer kubisch-innenzentrierten Überstruktur zu beschreiben (Raumgruppe  $Ia\bar{3}$ ,  $a = 11,093 \text{ \AA}$ ). Weiterführende Untersuchungen von Kümmerle et al. [1] mittels Neutronendiffraktometrie zeigen für die  $\beta$ -Phase eine kubische Hauptstruktur und eine triklinische Überstruktur durch geordnete Verteilung von Leerstellen (Raumgruppe  $P\bar{1}$   $a = 6,757(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,260(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 56,732(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,04(4)^\circ$ ,  $\beta = 99,80(4)^\circ$ ,  $\gamma = 96,22(4)^\circ$ ). Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ceroxidpelletproben bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 1703 K bis 1593 K unter niedrigen  $pO_2$ -Bedingungen reduziert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. In Abb. 11.27 sind die gemessenen Röntgendiffraktogramme unterschiedlicher Reduktionszustände dargestellt.

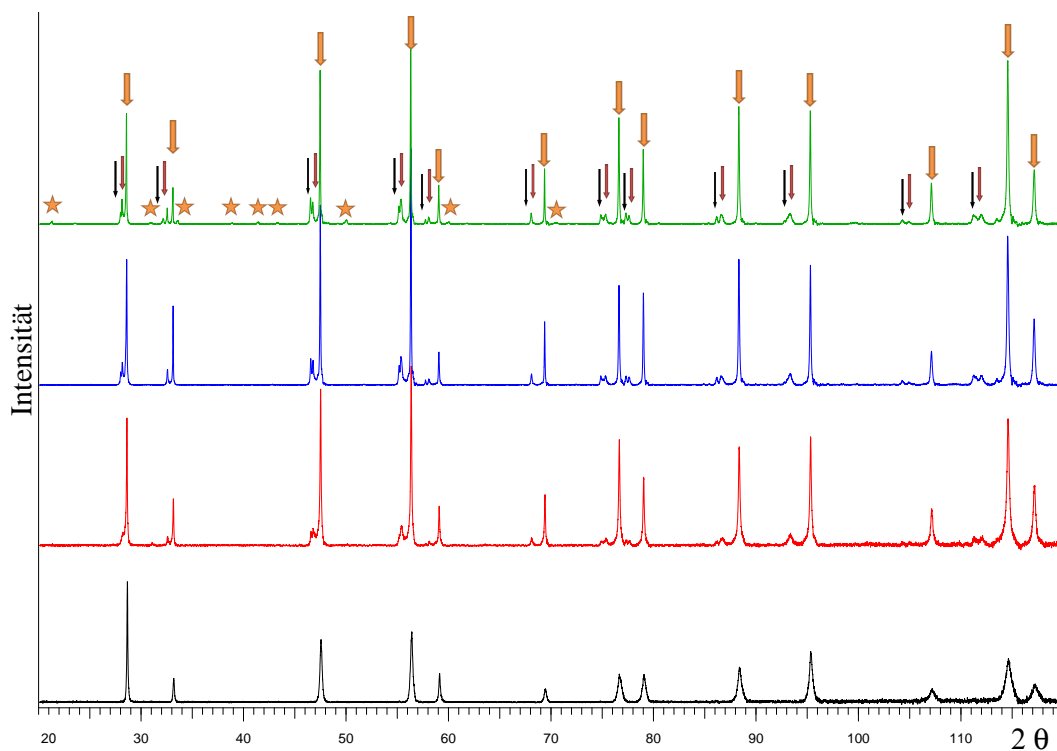


Abbildung 11.27.: Darstellung der Röntgendiffraktogramme partiell reduzierter  $CeO_{2-\delta}$ -Proben (Grün =  $CeO_{1,924}$ , Blau =  $CeO_{1,929}$ , Rot =  $CeO_{1,945}$ , Schwarz =  $CeO_2$ ).

Die Röntgendiffraktogramme zeigen Reflexe der  $\alpha$ -Phase (orange Pfeile) sowie kleinere Reflexe weiterer reduzierter Phasen (schwarze und rote Pfeile). Diese weiteren Reflexe erscheinen bei kleineren  $2\Theta$ -Werten vor den Reflexen der  $\alpha$ -Phase sowie zwischen den Hauptreflexen (kleine Sternchen). Die mit rot und schwarzen Pfeilen markierten Reflexe weisen aufgrund der Symmetrie auf eine der  $\alpha$ -Phase ähnlichen kubisch-flächenzentrierten Struktur hin. Die vorliegende  $2\Theta$ -Verschiebung lässt auf eine Expansion der Gitterkonstante, die durch die Bildung von größeren  $Ce^{3+}$ -Ionen hervorgerufen wird, schließen (siehe auch Kapitel 11.1.3). Die Intensität der Reflexe zwischen den Hauptreflexen ist sehr schwach. Sie könnten Hinweise auf einen kleineren Anteil einer weiteren Phase anderer Kristallstruktur oder auf eine Überstruktur geben. In der Literatur konnte keine Phase mit diesen Reflexen gefunden werden. Es besteht jedoch eine gewisse Ähnlichkeit mit der von Anderson und Wünsch [66] beschriebenen kubisch-innenzentrierten Überstruktur der  $\beta$ -Phase oder der kontrovers diskutierten  $C - Ce_2O_3$ -Phase (Raumgruppe  $Ia\bar{3}$ ,  $a = 11,13 \text{ \AA}$ ) mit doppelter Gitterkonstante beobachtet von Perrichon et al. [69], Vasiliu et al. [65] und Gasgnier et al. [70].

Die Gitterkonstanten und die volumetrischen Anteile aller kubisch-flächenzentrierten reduzierten Phasen ( $\alpha$  = orange Pfeile,  $\alpha_1$  = rote Pfeile,  $\alpha_2$  = schwarze Pfeile) wurden mittels Rietveldmethode bestimmt (Güteparameter im Anhang A.3 Tab. A.3). Die resultierenden  $\delta$ -Werte wurden mit Hilfe der Gleichung 11.9 (mathematische Beziehung von Hull et al. [61]) berechnet:

$$\frac{a' - a}{a} = (0,0726 \pm 0,00335) \cdot \delta \quad (11.9)$$

Daraus ergeben sich für die Pauschalzusammensetzungen  $CeO_{1,924}$ ,  $CeO_{1,929}$  und  $CeO_{1,945}$  die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Phasenanteile.

Tabelle 11.7.: Phasenzusammensetzung und die entsprechenden Gitterkonstanten einer partiell reduzierten  $CeO_{1,924}$ -Probe (grünes Röntgendiffraktogramm in Abb. 11.27).

Phase	Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	Anteil [%]	Stöchiometrie
$\alpha$	5,417	73	1,985
$\alpha_1$	5,498	19	1,778
$\alpha_2$	5,524	8	1,714

Tabelle 11.8.: Phasenzusammensetzung und die entsprechenden Gitterkonstanten einer partiell reduzierten  $CeO_{1,929}$ -Probe (blaues Röntgendiffraktogramm in Abb. 11.27).

Phase	Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	Anteil [%]	Stöchiometrie
$\alpha$	5,417	75	1,985
$\alpha_1$	5,498	20	1,778
$\alpha_2$	5,524	5	1,714

Tabelle 11.9.: Phasenzusammensetzung und die entsprechenden Gitterkonstanten einer partiell reduzierten  $CeO_{1,945}$ -Probe (rotes Röntgendiffraktogramm in Abb. 11.27).

Phase	Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]	Anteil [%]	Stöchiometrie
$\alpha$	5,417	81	1,985
$\alpha_1$	5,498	18	1,778
$\alpha_2$	5,524	1	1,714

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_2$

Alle reduzierten Zustände weisen drei Phasen in unterschiedlichen Anteilen auf, die den Zusammensetzungen von  $\alpha - CeO_{1,985}$  ( $a = 5,417 \text{ \AA}$ ),  $\alpha 1 - CeO_{1,778}$  ( $a = 5,498 \text{ \AA}$ ) und  $\alpha 2 - CeO_{1,714}$  ( $a = 5,524 \text{ \AA}$ ) zugewiesen werden können. Mit zunehmender Reduktion sinkt der relative Anteil an  $\alpha - CeO_{1,985}$  während die relativen Anteile an höher reduzierten Phasen, wie  $\alpha 1 - CeO_{1,778}$  und  $\alpha 2 - CeO_{1,714}$ , zunehmen. Die gefundene  $\alpha - CeO_{1,985}$ -Phase liegt bezüglich ihrer Sauerstoffunterschusskonzentration in dem nach den oben genannten Literaturstellen zu erwartendem Bereich von  $CeO_{1,96} - CeO_2$ . Die stärker reduzierte Phase  $\alpha 1$  mit einer Gitterkonstante von  $a = 5,498 \text{ \AA}$  könnte der kontrovers diskutierten  $\zeta$ -Phase entsprechen [63, 66, 134]. Eine reduzierte Phase mit  $a = 5,498 \text{ \AA}$  wurde auch von Kümmerle et al. [1] detektiert und mit Hilfe der Strukturdaten von Ray et al. [134] der Sauerstoffunterschusskonzentration von  $CeO_{1,808}$  zugeordnet, die sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung kaum von der zu erwartenden  $\beta$ -Phase unterscheidet. Die  $\alpha 2$ -Phase kann nach Hull et al. [61] aufgrund ihrer Stöchiometrie der  $\tau$ -Phase [1, 59, 62, 63, 65, 66, 134] zugeschrieben werden. Die höher reduzierten Phasen  $\zeta$  und  $\tau$  sind für die betrachteten Zusammensetzungen laut Phasendiagramm allerdings nicht zu erwarten. Laut Phasendiagramm sind diese Phasen erst bei  $\delta$ -Werten größer als  $\delta = 0,2$  möglich. Die Bildung höher reduzierter Zustände wie  $CeO_{1,778}/CeO_{1,808}$  und  $CeO_{1,714}$  ist offensichtlich kinetisch begünstigt und erfolgt metastabil, indem die entsprechenden peritektoiden Reaktionen während des Abkühlens unterdrückt werden. Der Zerfall der metastabilen  $\tau$ -Phase in die Zusammensetzungen  $CeO_{1,818}$  und  $CeO_{1,778}$  kann von der Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst werden, wodurch auch die widersprüchlichen Ergebnisse der Literatur erklärt werden könnten.

Neben der XRD-Untersuchung wurde zur Analyse der erhaltenen hoch reduzierten Phasen eine partiell reduzierte Ceroxidprobe ( $CeO_{1,928}$ ) mittels TEM untersucht. Abbildung 11.28 zeigt eine Hellfeldaufnahme des untersuchten Kristallbereichs der reduzierten Probe. Der zur Feinbeugung genutzte Bereich (SAED = Selected area electron diffraction) ist mit einem roten Kreis gekennzeichnet.



Abbildung 11.28.: Hellfeldaufnahme einer partiell reduzierten  $CeO_{2-0,072}$ -Probe (Reduktion: 1698 K,  $pO_2 = 4E-9 \text{ atm}$ ). Der SAED ist rot markiert.

Die zugehörigen Beugungsaufnahmen verschiedener Orientierungen sind in Abbildung 11.29 dargestellt. Abbildung 11.29a zeigt die kubische Zonenachse  $\langle 001 \rangle$  und Abb. 11.29b die  $\langle 110 \rangle$  Zonenachse der Hauptstruktur des kubisch-flächenzentrierten Ceroxids.

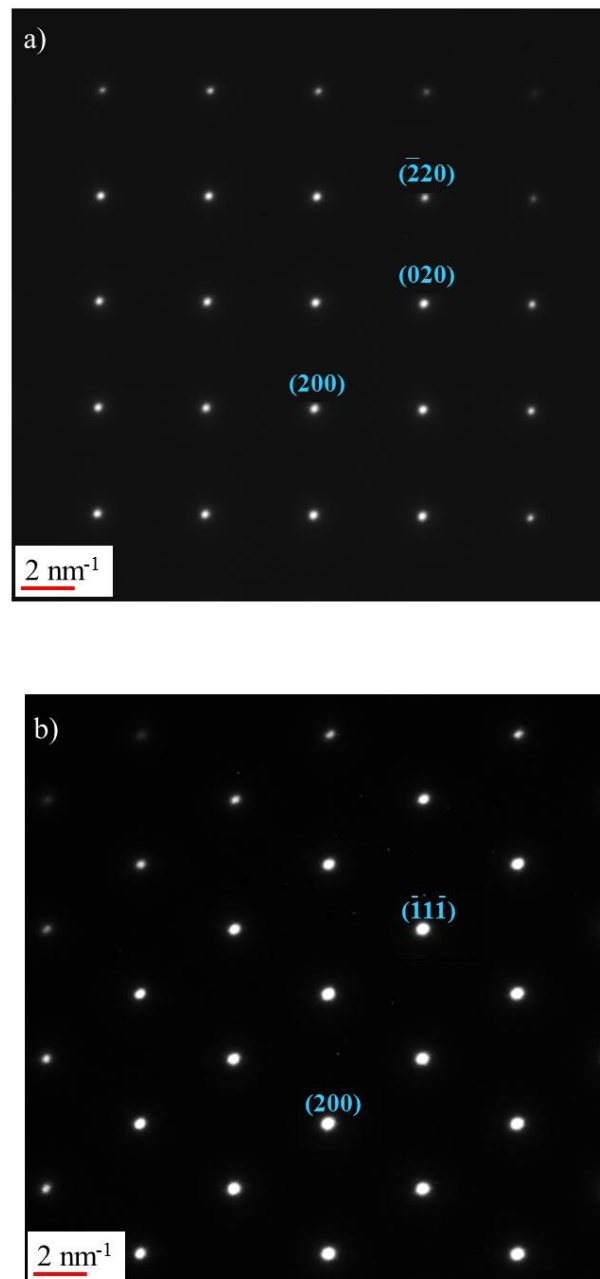


Abbildung 11.29.: Darstellung der Elektronenbeugungsbilder der Hauptstruktur. Bild a zeigt die kubisch-flächenzentrierte Zonenachse  $\langle 001 \rangle$  und Bild b die  $\langle 110 \rangle$  Zonenachse.

Die Darstellung der Zonenachse  $\langle 001 \rangle$  zeigt einen Netzebenenabstand von  $d = 2,75 \text{ \AA}$  für  $(200)$  (theoretisch für  $CeO_2$   $d = 2,71 \text{ \AA}$ ) und einen Winkel von  $90^\circ$  zwischen  $(200)$  und  $(020)$ . Die Zonenachse  $\langle 110 \rangle$  weist für  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  einen Netzebenenabstand von  $d = 3,17 \text{ \AA}$  (theoretisch für  $CeO_2$   $d = 3,12 \text{ \AA}$ ) und einen Winkel zwischen  $(\bar{2}00)$  und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  von  $55^\circ$  (theoretisch für  $CeO_2$   $54,7^\circ$ ) auf.

### 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_2$

Die aus den Netzebenenabständen berechnete Gitterkonstante beträgt demnach  $a \approx 5,51 \text{ \AA}$ . Für die reduzierten Phasen von  $\beta - CeO_{1,818}$ ,  $\zeta - CeO_{1,778}$  und  $\tau - CeO_{1,714}$  wären nach Hull et al. [61] Gitterkonstanten von  $a_\beta = 5,483 \text{ \AA}$ ,  $a_\zeta = 5,498 \text{ \AA}$  und  $a_\tau = 5,524 \text{ \AA}$  zu erwarten. Die erhaltene Gitterkonstante von  $a \approx 5,51 \text{ \AA}$  entspricht einer Zusammensetzung von  $CeO_{1,75}$  und liegt somit zwischen  $a_\zeta$  und  $a_\tau$ . Eine genauere Phasenzuordnung könnte durch die Analyse möglicher Überstrukturen gelingen. In Abbildung 11.30 ist ein Beugungsbild einer Überstruktur dargestellt, welche bei der Orientierung der Hauptstruktur in Richtung der Zonenachse  $[305]$  erscheint.

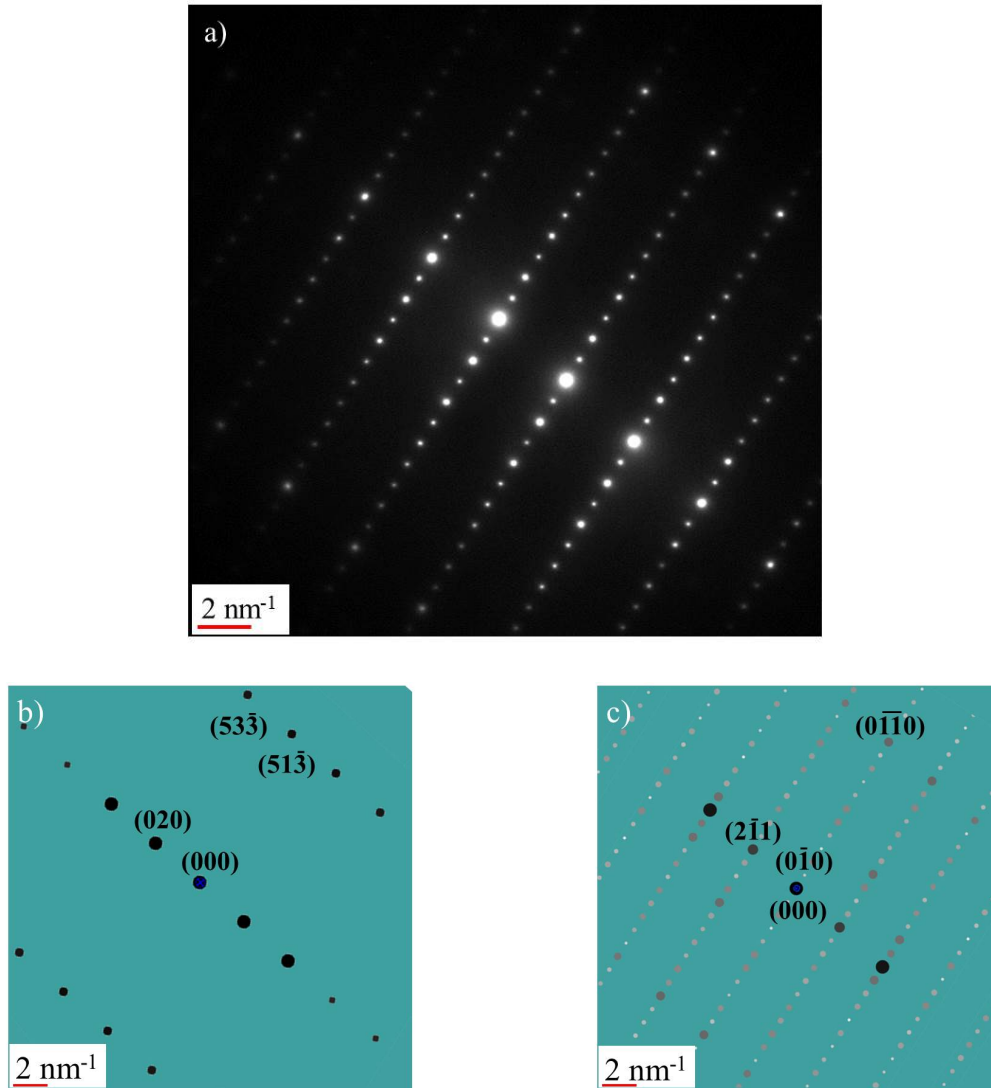


Abbildung 11.30.: Bild a) zeigt eine Feinbereichselektronenbeugung einer Probe der Zusammensetzung  $CeO_{1,928}$  mit Überstrukturreflexen. Die Zonenachse der kubischen Hauptstruktur ist  $[305]$ . Senkrecht zu  $(51\bar{3})$  kub. wird eine 11-fache-Überstruktur beobachtet. Die Überstruktur lässt sich durch eine triklinen Elementarzelle von Kümmerle et al. [1, 135] mit der Zonenachse  $[\bar{1}02]$  indizieren. Bild b) zeigt ein simuliertes Elektronenbeugungsbild der kubischen Hauptstruktur von  $CeO_2$  und Bild c) ein simuliertes Elektronenbeugungsbild der triklinen Überstruktur von  $Ce_{11}O_{20}$  (JEMS V4 Software von Dr. P. Stadelmann).



Die Überstruktur zeigt eine 11-fache-Periodizität gegenüber der Hauptstruktur ( $\frac{h}{11} \frac{k}{11} \frac{l}{11}$ ). So können zwischen den Beugungspunkten der Hauptstruktur wie z. B. senkrecht zur (533̄)-Ebene 11 weitere Beugungspunkte der Überstruktur beobachtet werden. Die Überstruktur zeigt für (01̄0) einen Netzebenenabstand von  $d = 10,3 \text{ \AA}$  und für (21̄1) einen Netzebenenabstand von  $d = 2,82 \text{ \AA}$ . Der gemessene Winkel zwischen der (21̄1) und der (01̄0) Ebene beträgt  $80^\circ$ .

Nach den Phasenbestimmungen von Kümmerle et al. [1, 135] und Knappe et al. [59] ist ein  $d$ -Wert von  $10,3 \text{ \AA}$  nur in den triklinen Überstrukturen von  $Ce_{11}O_{20}$  und  $Ce_{19}O_{34}$  ein erlaubter und sichtbarer Reflex. Es liegt somit im ausgewählten Bereich nicht die reduzierte  $\tau - Ce_7O_{12}$ -Phase mit einer rhomboedrischen Überstruktur (7-fache-Periodizität) vor [1, 135]. Für  $\zeta - Ce_9O_{16}$  wurden in der bisherigen Literatur niemals Überstrukturphänomene beschrieben, so dass diese Phase ebenfalls ausgeschlossen wird. Nur für die triklinen Überstruktur der  $\beta$ -Phase sind nach Kümmerle et al. [1, 135] eine 11-fache-Periodizität und für (01̄0) und (21̄1)  $d$ -Werte von  $d = 10,1977 \text{ \AA}$  und  $d = 2,7260 \text{ \AA}$  zu erwarten. Die von Knappe et al. [59] postulierte triklinen Überstruktur zeigt eine 19-fache-Periodizität und entspricht somit nicht den Beobachtungen. Die vorliegenden Beugungsdiagramme entsprechen daher am ehesten den Daten des  $Ce_{11}O_{20}$  von Kümmerle et al. [1, 135]. Die mittels TEM ( $5,51 \text{ \AA}$ ) und XRD ( $5,498 \text{ \AA}$ ) bestimmten Gitterkonstanten der Hauptstruktur der  $\beta$ -Phase stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit der nach Kümmerle et al. [1, 135] erwarteten Gitterkonstante gut überein. Die Ergebnisse zeigen somit, dass kombinierte Untersuchungen mit XRD und TEM zuverlässige Analysen der Sauerstoffunterschussphasen bieten.

Zusätzlich zur XRD- und TEM-Analyse wurden die reduzierten Ceroxidproben mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht.

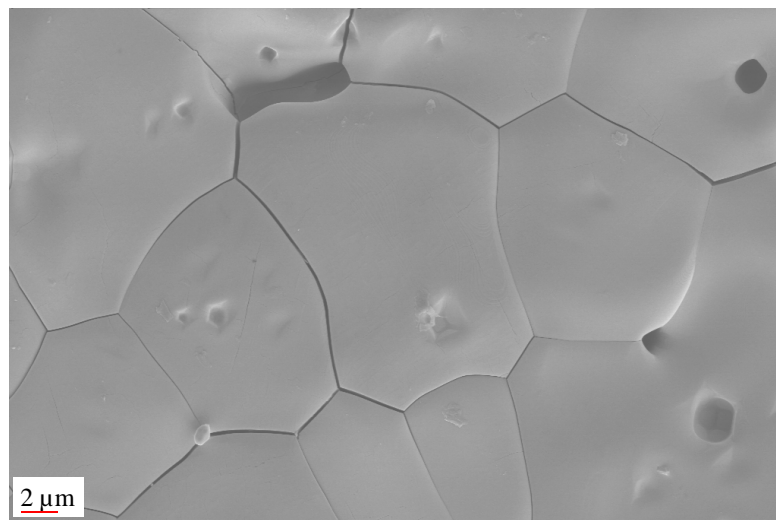


Abbildung 11.31.: REM-SE-Aufnahme einer unpolierten Oberfläche einer partiell reduzierten CeO<sub>2- $\delta$</sub> -Probe (1703 K,  $pO_2 = 3,5E-9$  atm).

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

Direkte Aufnahmen der Probenoberfläche (Abb. 11.31 und 11.32) zeigen Risse entlang der Korngrenzen und innerhalb der Körner. Diese Risse können durch Spannungen infolge von Volumenänderungen während der Reduktion (siehe auch Kapitel 11.1.3) entstehen. Risse sind beim Einsatz von Formkörpern wie Pellets oder Granalien für thermochemische Kreisprozesse hinsichtlich der Langzeitstabilität kritisch zu bewerten.

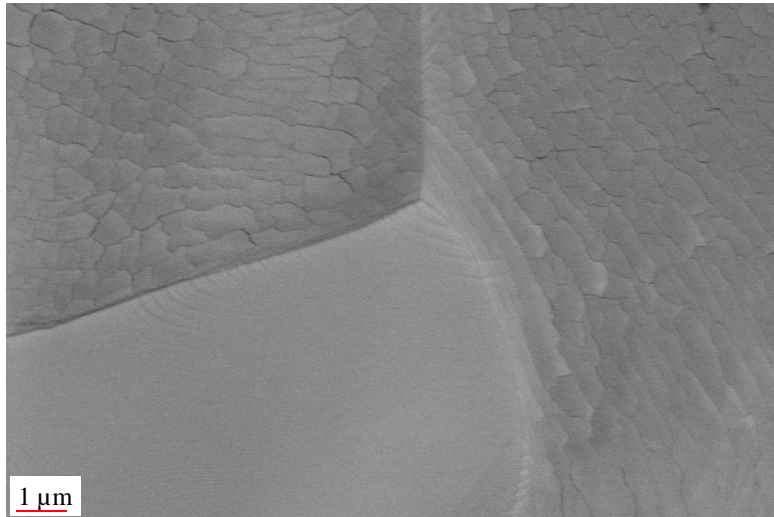


Abbildung 11.32.: REM-BSE-Aufnahme einer unpolierten Oberfläche einer partiell reduzierten CeO<sub>2-δ</sub>-Probe (1703 K, pO<sub>2</sub> = 3,5E-9 atm).

### Zusammenfassung der neuen Erkenntnisse zu CeO<sub>2</sub>:

- Für die partielle Sauerstofffreisetzung während der Reduktion konnten im Rahmen dieses Kapitels unterschiedliche  $\delta$ -pO<sub>2</sub>-Funktionen ermittelt werden. So zeigen TG-Untersuchungen in einem  $\delta$ -Bereich von 0,001-0,007 (T: 1471-1559 K, pO<sub>2</sub> = 1E-5 bis 1E-2 atm) eine pO<sub>2</sub>-Abhängigkeit von  $\delta \propto pO_2^{-1/4}$  und die aus der chemischen Ausdehnung bestimmte  $\delta$ -pO<sub>2</sub>-Funktion bei  $\delta < 0,07$  (T: 1528 K, pO<sub>2</sub> = 5E-8 bis 1E-7 atm) eine Proportionalität von  $\delta \propto pO_2^{-1/(3-5)}$  und bei  $\delta > 0,07$  (T: 1690 K, pO<sub>2</sub> = 3E-6 bis 1E-7 atm)  $\delta \propto pO_2^{-1/6}$ .
- Kinetikuntersuchungen an Umsatzkurven der Reduktion von flachen Pelletproben unterschiedlicher Dicke (13 mm x 0,87-1,47 mm) zeigten, dass die Relaxationszeit keine Funktion der Probendicke ist. Die Diffusion ist hier schnell und nicht geschwindigkeitsbestimmend. Als Kinetik kontrollierend wird die Oberflächenaustauschreaktion angenommen. Der ermittelte Oberflächenaustauschkoeffizient verhält sich mit Temperatur antiproportional, wodurch es zu einer negativen Aktivierungsenergie kommt.
- Im Verlauf von Aufheiz- und Abkühlmessungen polykristalliner Proben treten bei Messung der relativen Längenänderung Diskontinuitäten an charakteristischen Temperaturen der zu erwartenden Phasenumwandlungen auf. Diese Diskontinuitäten beeinflussen jedoch nicht die lineare Funktion zwischen der chemischen Ausdehnung und  $\delta$ .

- Röntgenographische Untersuchungen reduzierter Proben zeigen im  $\delta$ -Bereich von 0,055-0,076 eine Reihe von partiell reduzierten Unterschussphasen. Die Indizierung der Hauptstrukturreflexe ergab: CeO<sub>1,985</sub>, CeO<sub>1,778</sub> und CeO<sub>1,714</sub>. Mittels TEM-Analyse konnte eine trikline Überstruktur indiziert und der  $\beta$ -Phase zugeordnet werden. Durch einen erhöhten Sauerstoffunterschuss kommt es zu einer leichten Expansion der Hauptstruktur, wodurch die exakte Sauerstoffkonzentration von  $\beta$  – CeO<sub>1,818</sub> nicht erreicht wird, sondern CeO<sub>1,778–1,75</sub> entspricht.

Fazit: CeO<sub>2</sub> ist durch seine thermodynamischen Eigenschaften, insbesondere durch die hohe Entropie ein geeignetes Material für den thermochemischen Kreisprozess zur Wasserstoffherzeugung. Dennoch ist die Reduzierbarkeit bzw. die Sauerstofffreisetzung zu gering für einen wirtschaftlichen Wirkungsgrad. So liegt der abgeschätzte Gesamtwirkungsgrad für die Wasserstoffherstellung hier nur bei etwa 19 % (Reduktionstemperatur: 1400 °C, Oxidationstemperatur: 1100 °C, Wärmerückgewinnungsgrad: 80 %, pO<sub>2</sub>: 1E-3 bis 1E-2 bar) [122]. Eine Verbesserung wäre über ein höheres Reduktionsausmaß bei geringerer Reduktionstemperatur und/oder höheren Sauerstoffpartialdrücken möglich. Hierfür wird im nachfolgenden Kapitel eine Dotierung mit Zr untersucht.

## 11.2. CeO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub>

Durch Dotierung mit Zr wird die Reduzierbarkeit von Ceroxid verbessert [80, 81, 105]. Für die Ursache der höheren Reduzierbarkeit gibt es in der Literatur unterschiedliche Theorien (siehe auch Kapitel 6.1.1). Im Rahmen dieses Kapitels wird der Reduktionsprozess hinsichtlich des Einflusses von Zr genauer betrachtet. So werden die Theorie der Herabsetzung von Kristallgitterspannungen durch den Einbau kleinerer Zr<sup>4+</sup>-Ionen [98, 99, 100] mittels Dilatometrie und die Auswirkungen von Zr auf die Bildung von Unterschussphasen mittels XRD untersucht.

### 11.2.1. Thermogravimetrische Untersuchung

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Zr-Dotierung von 15 Mol-% eingestellt, da bei höheren Zr-Gehalten die Reoxidierbarkeit mit Wasser wieder abnimmt [34, 79, 88]. Die nachfolgende Abbildung 11.33 zeigt die ermittelten  $\delta$ -Werte bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen für zwei unterschiedlich thermisch vorbehandelte Ce<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub>-Proben. Die Zr-dotierten Proben zeigen deutlich höhere  $\delta$ -Werte im Vergleich zu undotiertem Ceroxid. Die Reduzierbarkeit konnte bei einer Reduktionstemperatur von 1575 K gegenüber reinem CeO<sub>2</sub> um das Vierfache erhöht werden. Der gesteigerte Sauerstoffaustrag nimmt zusätzlich mit höher werdender Reduktionstemperatur zu. Des Weiteren hat auch die thermische Vorbehandlung Einfluss auf die Reduzierbarkeit. Die bei höherer Temperatur vorbehandelten Proben zeigen bei allen Reduktionstemperaturen einen gesteigerten Sauerstoffaustrag und somit leicht höhere  $\delta$ -Werte. Zur genaueren Untersuchung dieses Einflussparameters wurde zusätzlich eine Variation der pO<sub>2</sub>-Bedingungen vorgenommen. So ist der Einfluss von unterschiedlichen Sintertemperaturen (1200 °C und 1650 °C) auf die Temperatur- und pO<sub>2</sub>-Abhängigkeit deutlich zu sehen (Abb. 11.34). Bei niedrigen Temperaturen gesinterte Proben geben bei höheren Sauerstoffpartialdrücken während der Reduktion mehr Sauerstoff ab als Proben, welche bei höheren Temperaturen gesintert wurden. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ist ein umgekehrtes Verhalten zu beobachten.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

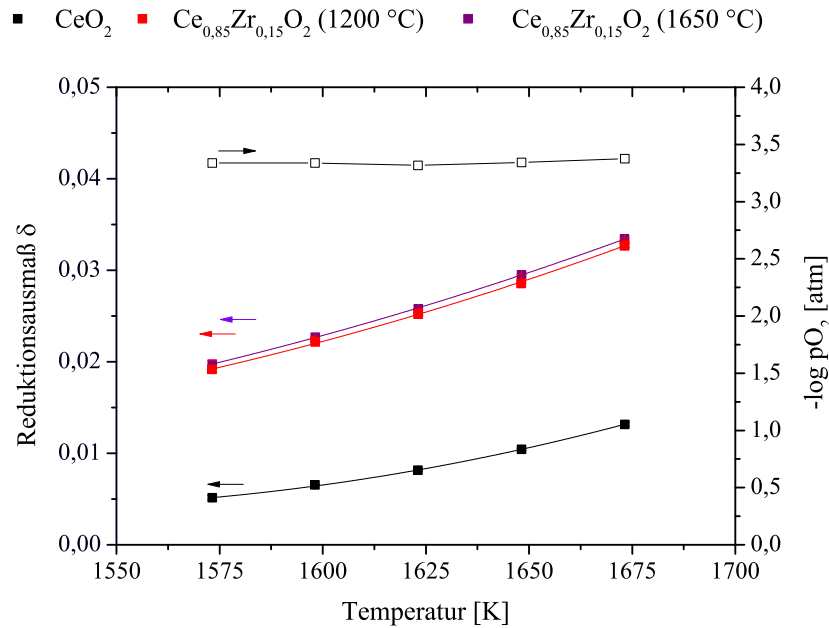


Abbildung 11.33.: Darstellung der  $\delta$ -Werte zweier  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Proben unterschiedlicher therm. Vorbehandlung bei 1200 °C (rot) und 1650 °C (lila) nach einer Reduktion im kontinuierlichen Gasstrom (Ar 5.0, 85 ml/min), bei unterschiedlicher Reduktionstemperatur. Zum Vergleich sind die Ergebnisse vom undotierten Ceroxid sowie die entsprechenden  $pO_2$ -Werte dargestellt.

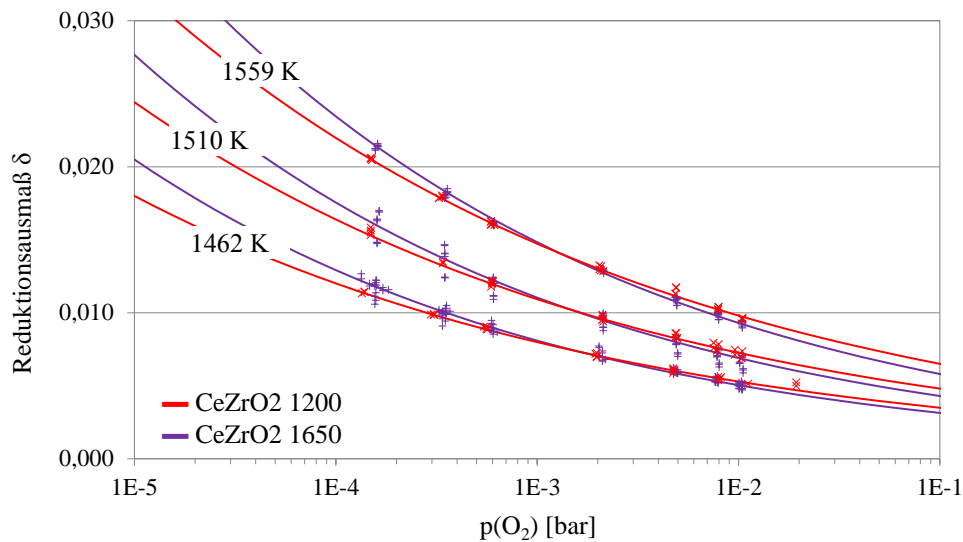


Abbildung 11.34.: Darstellung der  $\delta$ -Werte von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ , bestimmt durch thermogravimetrische Analyse in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur und den mit der Sauerstoffionenpumpe eingestellten  $pO_2$ -Werten sowie der entsprechenden Anpassung der Daten nach der Methode der kleinsten Quadrate. Dargestellt sind die Messwerte zweier Proben, die bei 1200 °C (rot) bzw. 1650 °C (lila) vorbehandelt wurden.

Die durch Variation der Temperatur und  $pO_2$ -Bedingungen erhaltenen Messwerte [122] wurden mit Hilfe der Funktion Gl. 3.22 angepasst (siehe auch Kapitel 3). Durch die Anpassung ergeben sich die in Tabelle 11.10 aufgeführten Parameter.

Tabelle 11.10.: Anpassungsparameter  $A_{Red}/A_{Ox}$ ,  $n$  und  $\Delta E$  der Funktion von  $\delta(pO_2, T)$  aus Gleichung (3.22).  $\delta_{max}$  wurde auf 0,425 festgesetzt. Die Parameter wurden durch die Anpassung der experimentellen Daten in Abbildung 11.34 nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt.

Probe	$\delta_{max}$	$A_{Red} / A_{Ox} [bar^n]$	$1/n$	$\Delta E [kJ/mol]$	$R^2$
Ce <sub>0,85</sub> Zr <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub> 1650	0,425	101±11	0,2084±0,0019	121,6±1,4	0,9893
Ce <sub>0,85</sub> Zr <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub> 1200	0,425	133±11	0,1817±0,0012	122,8±1,1	0,9979

Im Vergleich zum undotierten Ceroxid konnte durch Einführung von Zr neben den präexponentiellen Faktoren die relative Aktivierungsenergie  $\Delta E$  von 206 kJ/mol auf 120 kJ/mol gesenkt werden. Auch die T- $pO_2$ -Funktion charakterisierenden n-Werte haben sich durch die Anwesenheit von Zr verändert. So liegen hier die Sauerstoffpartialdruck-Exponenten bei  $1/n \approx 1/5$  bis zu  $1/n \approx 1/6$ , entsprechend einer Tendenz zu isolierten Sauerstoffleerstellen vor. Von Kuhn et al. [80] wird für Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> im Bereich von  $\delta = 0,0001-0,1$  ebenfalls eine Abhängigkeit von  $n \approx 1/6$  bestimmt. Im vorliegenden  $\delta$ -Bereich von 0,005-0,02 sind somit direkte Cluster zwischen Sauerstoffleerstellen und [Ce<sup>3+</sup>]-Ionen eher unwahrscheinlich. In der Literatur wird jedoch für Zr eine bevorzugte Lokalisation in der Nähe von [Ce<sup>3+</sup>]-Ionen und [V<sub>O</sub><sup>••</sup>] angenommen [81]. Dadurch würde bei einer erhöhten [Ce<sup>3+</sup>]-Konzentration eine höhere Präferenz zur Ausbildung von Clustern zwischen [Ce<sup>3+</sup>] und [Zr<sup>4+</sup>] und [V<sub>O</sub><sup>••</sup>] vorliegen, wodurch nach Yang et al. [101] auch die benötigte Energie zur Reduktion herabgesetzt werden würde. Im Falle eines Clusters mit Pyrochlorkonfiguration (siehe Abb. 11.35) ist die Sauerstoffleerstelle auf Position 8a von [Zr<sup>4+</sup>]-Ionen umgeben. Eine Stabilisierung der Sauerstoffleerstellen in Form einer Pyrochlorkonfiguration könnte auch die Erniedrigung der Aktivierungsenergien erklären.

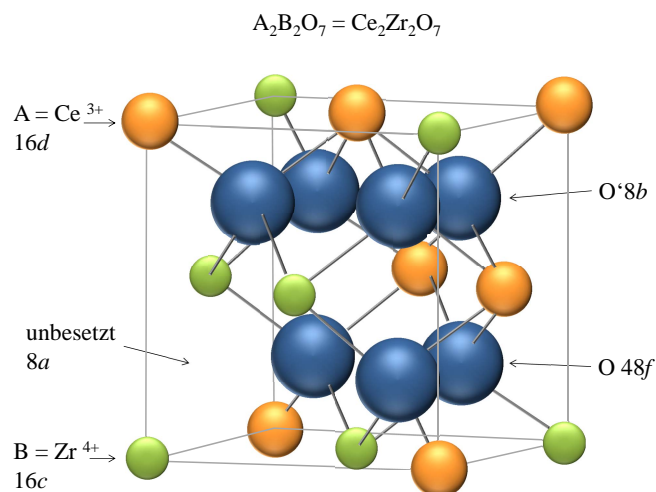


Abbildung 11.35.: Darstellung von 1/8 der Einheitszelle der Pyrochlorkonfiguration von Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

Aus der vorliegenden  $\delta$ - $pO_2$ -Funktion können über die thermodynamischen Gleichungen 3.1 und 3.7 (siehe Kapitel 3) Ellingham-Gleichgewichtskurven berechnet werden (Abb. 11.36). Im Ellingham-Richardson-Diagramm in Abb. 11.36 sind für festgelegte  $\delta$ -Werte von 0,01, 0,04 und 0,1 die entsprechenden Gleichgewichtskurven der Reoxidationen der unterschiedlich vorbehandelten Zr-dotierten Ceroxide, dargestellt.

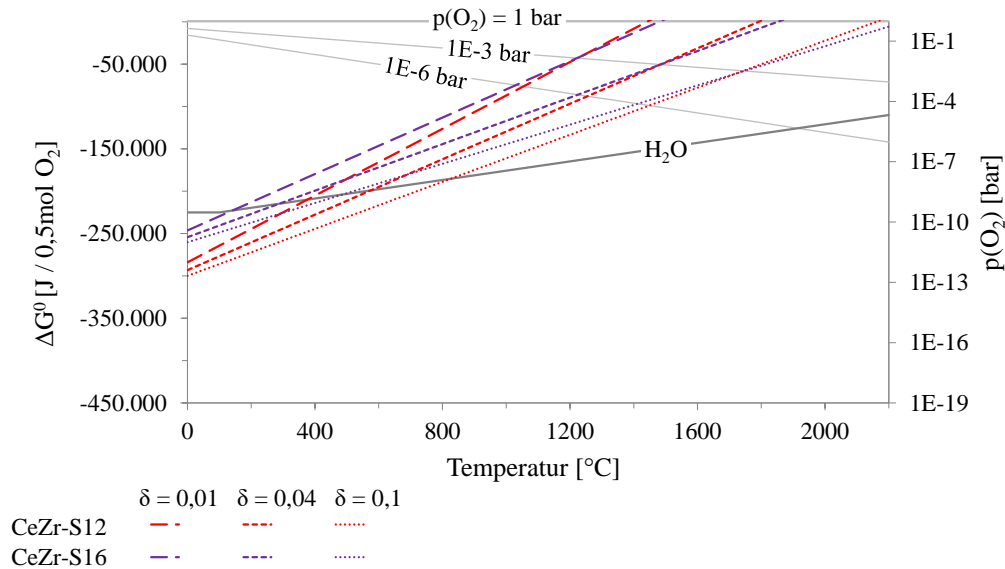


Abbildung 11.36.: Darstellung der berechneten Ellingham-Gleichgewichtskurven für  $\delta$ -Werte von 0,01, 0,04 und 0,1 von Zr-dotiertem Ceroxid bei Temperaturen von 1200 °C (rot) und 1650 °C (lila) vorbehandelt. Die Gleichgewichtskurven basieren auf den von Hoffmann in Rahmen dieser Arbeit bestimmten Sauerstoffausträgen (siehe auch Abbildung 11.34) [122].

Zusätzlich sind zum Vergleich zur Reoxidation von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-0,04}$  zu  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  in Abb. 11.37 die Gleichgewichtskurven der Reoxidation von undotiertem Ceroxid und Wasserstoff zu Wasser abgebildet. Das zuvor beschriebene Reduktionsverhalten der bei 1200 °C (rote Linien) und bei 1650 °C (lila Linien) gesinterten Proben wird beim Vergleich der thermodynamischen Eigenschaften noch deutlicher. So verändert sich durch die höhere Sintertemperatur die Standardbildungsenthalpie und Standardbildungsentropie. Die sich dadurch ergebene Verschiebung der Reduktionstemperatur ist gering. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Unterschiede größer, wodurch die Reoxidierbarkeit mit Wasser beeinflusst wird. Dadurch ergeben sich für die bei 1650 °C hochgesinterten Zr-Proben wesentlich niedrigere maximale Wasserspaltemperatur als für die bei 1200 °C gesinterten Proben. Der Entropieunterschied zwischen  $163,74 \text{ J}/0,5\text{molO}_2\text{K} \pm 8,33\text{E-}4 \text{ J}/0,5\text{molO}_2\text{K}$  (1200 °C) und  $137,28 \text{ J}/0,5\text{molO}_2\text{K} \pm 11,403\text{E-}4 \text{ J}/0,5\text{molO}_2\text{K}$  (1650 °C) dürfte auf einer Verminderung der möglichen Positionen, von welchem Sauerstoff entfernt werden könnte, basieren. Die Einschränkung möglicher Sauerstoffpositionen könnte wiederum auf eine Ausbildung von pyrochlorähnlichen Konfigurationen zurückzuführen sein. So beobachtete auch Shah et al. [81] eine Entropieänderung bei  $Ce_{0,81}Zr_{0,19}O_2$  nach einer Reduktion zu  $Ce_{0,81}Zr_{0,19}O_{1,9}$  und begründete dies mit der Ausbildung von Pyrochlorclustern.

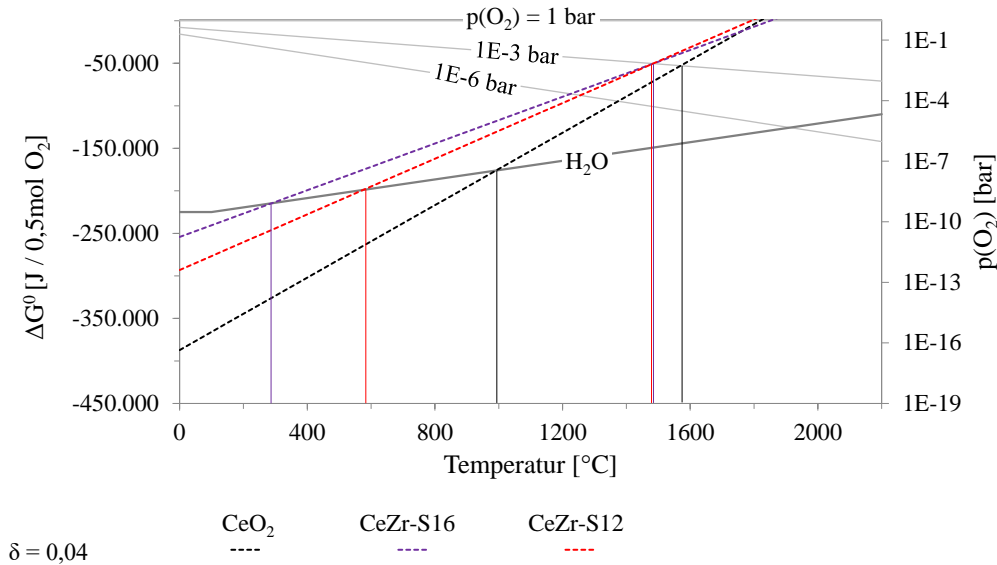


Abbildung 11.37.: Darstellung der berechneten Ellingham-Linien der Redoxreaktionen von undotiertem Ceroxid (schwarz) und Zr-dotiertem Ceroxid, welches bei Temperaturen von 1200 °C (rot) und 1650 °C (lila) vorbehandelt wurde für einen  $\delta$ -Wert von 0,04. Die Linien basieren auf den von Hoffmann in Rahmen dieser Arbeit bestimmten Sauerstoffausträgen (siehe auch Abbildung 11.34) [122].

Laut den vorliegenden Entropieänderungen und der Beobachtung von Shah et al. [81] müssten sich pyrochlorartige Leerstellenkonfigurationen schon während der Vorbehandlung bei 1650 °C ausbilden. Einen ersten Hinweis auf eine höhere Sauerstoffleerstellenkonzentration nach einer thermischen Behandlung bei 1650 °C geben die beobachteten Farbveränderungen von gelb nach blau, die auf höhere Reduktionszustände hindeuten (siehe auch Kapitel 9.2, Abb. 9.10 bis 9.13). Aufschluss über vorliegende Pyrochlorkonfigurationen könnte das chemische Ausdehnungsverhalten geben.

### 11.2.2. Untersuchung zum chemischen Ausdehnungsverhalten

Im Folgenden wird das chemische Ausdehnungsverhalten an zwei verschiedenen Zr-Konzentrationen von  $x = 0,05$  und  $x = 0,15$  näher untersucht. Hierzu werden Dilatometermessungen unter sauerstoffarmer Atmosphäre mit unterschiedlichen Endtemperaturen für variierende Reduktionszustände durchgeführt (siehe auch Kapitel 8.5). Abbildungen 11.38 und 11.39 zeigen die relativen Längenänderungen von polykristallinen Keramikstäbchen der Zusammensetzung von  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$   $x = 0,05$  und  $x = 0,15$  während des Aufheizens bis 1698 K. Weitere Messungen bis zu den Endtemperaturen 1538 K, 1588 K und 1641 K sind im Anhang A.5. unter Abb. A.38 bis A.43 dargestellt. Bei allen Untersuchungen verläuft die Längenänderung der Probe zunächst linear, bis die Reduktionstemperatur von 1200 K erreicht ist. Oberhalb der Reduktionstemperatur steigt die temperaturabhängige Ausdehnung zusätzlich. Dieser Anteil wird wie im Fall undotierter Ceroxidproben (siehe Kapitel 11.1.3) der chemischen Längenänderung, hervorgerufen durch Reduktion, zugeschrieben. Eine nähere Untersuchung der Ausdehnungskoeffizienten (rote Kurve in Abb. 11.39) zeigt für  $x = 0,15$  kleine Diskontinuitäten bei 500 K und 1400 K. Diese Diskontinuitäten könnten auf strukturelle Änderungen während des Aufheizens hindeuten.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_2$

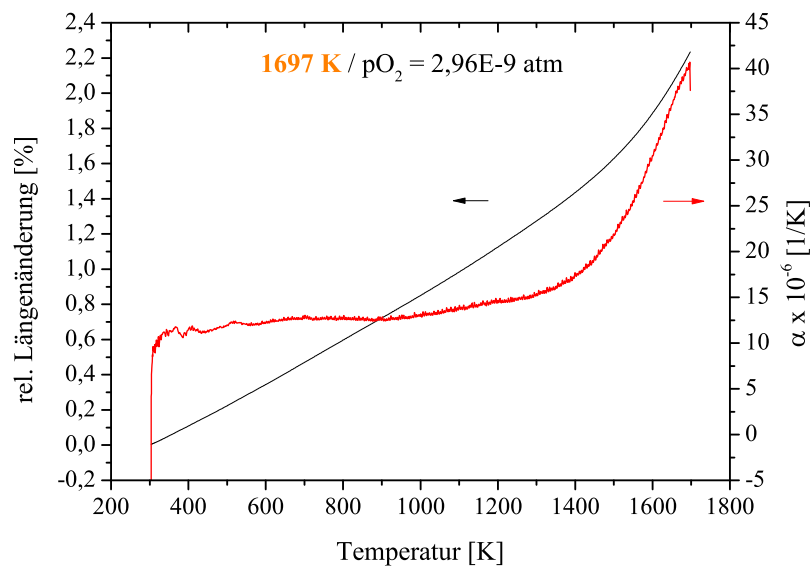


Abbildung 11.38.: Darstellung der relativen Längenänderungen und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten oxidierter  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_2$ -Proben während des Aufheizens (+6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $2,96E-9\text{ atm}$ ).

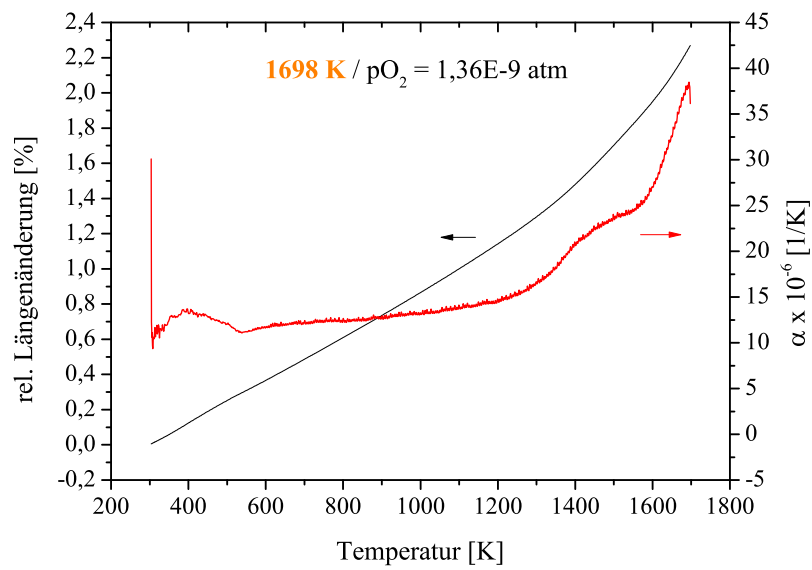
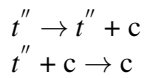


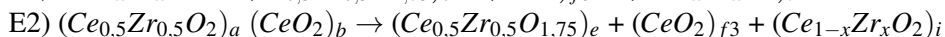
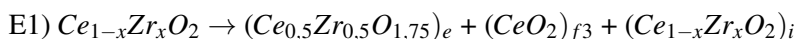
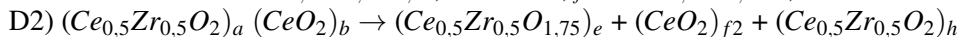
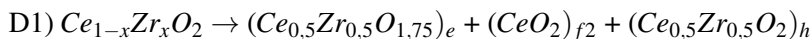
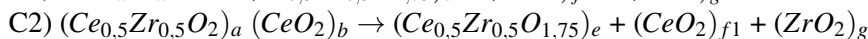
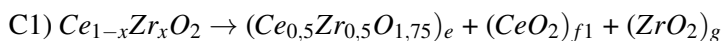
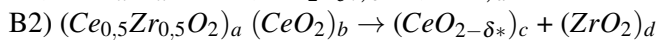
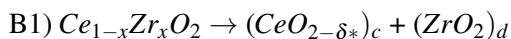
Abbildung 11.39.: Darstellung der relativen Längenänderungen und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten oxidierter  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Proben während des Aufheizens (+6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $1,36E-9\text{ atm}$ ).



So sind laut Phasendiagramm in Kapitel 6.1.1 Abb. 6.4 folgende Phasenumwandlungen zwischen der metastabilen tetragonalen  $t''$  und der kubischen Phase c im entsprechenden Temperaturbereich möglich:



Sobald die Reduktionstemperatur erreicht und die Umwandlung zur kubischen Phase abgeschlossen ist, wird diese unter sauerstoffarmer Atmosphäre reduziert. Die Reduktion geht mit einer Volumenänderung des Kristallgitters, hervorgerufen durch Sauerstoffabgabe und Änderung der Oxidationszustände, einher. Diese resultierende chemische Volumenänderung wird im undotierten Ceroxid durch Änderung der Ionenradien von  $Ce^{4+}$  97 pm zu  $Ce^{3+}$  114 pm [114], die Bildung von Sauerstoffleerstellen und Abstoßungseffekte von Defekten und ihren atomaren Nachbarn verursacht [129, 130]. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen alleine würde zu einer Kristallgitterkontraktion führen, jedoch wird dieser Effekt von der Bildung größerer  $Ce^{3+}$ -Ionen überkompensiert. Dadurch findet während der Reduktion mit steigendem Sauerstoffunterschuss eine Volumenzunahme statt [129, 130]. Im Falle einer Zr-Dotierung ist zunächst die gleiche chemische Expansion zu erwarten, wenn die Volumenkontraktion durch die Einführung kleiner  $Zr^{4+}$ -Ionen zwischen oxidiertem und reduziertem Zustand unverändert bleibt (Reaktion A). Diese Annahme berücksichtigt jedoch nicht die Tatsache, dass die  $Zr^{4+}$ -Ionen gegenüber den  $Ce^{4+}$ -Ionen hinsichtlich ihrer Reduktionsfähigkeit gänzlich unterschiedlich sind, sodass es zu Segregationen kommen könnte (Reaktion B). Des Weiteren sind Wechselwirkungen zwischen  $Zr^{4+}$ -Ionen und  $Ce^{3+}$ -Ionen, die zu Pyrochlorstrukturen [81] führen können, nicht berücksichtigt (Reaktion C, D, E). Hier wäre die Konzentration von  $Zr^{4+}$  sowie das Konzentrationsverhältnis zwischen  $Zr^{4+}$  und  $Ce^{3+}$  entscheidend. Aufgrund dessen, dass die Zr-Konzentration limitiert ist, sind pyrochlorähnliche Konfigurationen mit einem Verhältnis  $Ce^{3+}/Zr^{4+} = 1$  nur bis  $\delta = x/2$  zu erwarten. Somit wäre hier mit einem Sauerstoffunterschuss von  $\delta = 0,025$  für  $x = 0,05$  und für  $x = 0,15$  von  $\delta = 0,075$  eine Änderung des Reduktionsmechanismus zu erwarten. Nach Erreichen dieses Grenzwertes sind keine weiteren  $Zr^{4+}$ -Ionen für eine Interaktion mit  $Ce^{3+}$  vorhanden. Im Falle einer Berücksichtigung der inerten Eigenschaften von  $Zr^{4+}$  und der strukturellen Pyrochlorkonfiguration würde es zu einer Variation an möglichen Transformationen kommen. Nachfolgend ist eine Auswahl an Transformationen im Vergleich zur idealen Expansion ohne Wechselwirkungen aufgeführt:



## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

Die entsprechenden Anteile a, b, c, d, e, f, g, h und i resultieren aus den vorliegenden Zr- und Sauerstofflückenkonzentrationen. Die zur Berechnung der Gitterkonstanten verwendeten Gleichungen sind:

- a)  $x/0,5$
- b)  $1 - a$
- c)  $1 - x$
- d)  $x$
- $\delta^*$ )  $2 - (((2 - \delta) - (x \cdot 2))/(1 - x))$
- e)  $(\delta \cdot 2)/0,5$
- f1)  $(1 - x) - (\delta \cdot 2)$
- g)  $x - (\delta \cdot 2)$
- h)  $(x - (e \cdot 0,5))/0,5$
- f2)  $(1 - x) - (\delta \cdot 2) - (h \cdot 0,5)$
- i)  $(x - (\delta \cdot 2))/(1 - ((1 - x) - (\delta \cdot 2)))$
- f3)  $(1 - x) - ((\delta \cdot 2) + (i \cdot ((1 - x) - (\delta \cdot 2))))$

Die chemische Längenänderung während des Reduktionsvorgangs ist von der vorliegenden Umwandlungsreaktion (A bis E) abhängig. Zur Analyse der chemischen Ausdehnung des Mischkristalls muss zunächst der Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante und dem Sauerstoffunterschuss bekannt sein. Hierfür wird die für undotiertes Ceroxid nachfolgende Abhängigkeit verwendet:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta L}{L} = (0,0726 \pm 0,00335) \cdot \delta \quad (11.10)$$

Die gegebene Proportionalität basiert auf der von Hull et al. [61] gemessenen Gitterkonstantenentwicklung als Funktion von  $\delta$ . Für die Zr-Dotierung ist zusätzlich von Varez et al. [97] eine Korrelation zwischen Gitterkonstanten und Zr-Konzentration (Rietveld-Verfeinerung der Röntgenbeugungsdaten) gegeben:

$$(-0,2362 \pm 0,00733) \cdot x + a_{CeO_2} = a_{Ce_{1-x}Zr_xO_2} \quad (11.11)$$

Des Weiteren sind die Gitterkonstanten von  $Ce_2Zr_2O_7$   $a = 10,6924(3) \text{ \AA}$  [94],  $Ce_2Zr_2O_8$   $a = 10,5443(3) \text{ \AA}$  [94] und  $ZrO_2$ (kubisch)  $a = 5,128 \text{ \AA}$  [136] aus der Literatur bekannt. Basierend auf diesen Daten können alle Gitterkonstanten und resultierende Längenänderungen unter Berücksichtigung der Vegard'schen-Regel [71] abhängig vom Reduktionszustand und der vorliegenden Zr-Konzentration berechnet werden. Bei dieser Berechnung sind jedoch die Verhältnisse der Elementarzellen zu berücksichtigen. So entspricht 1/8 der Elementarzelle der Pyrochlorstruktur einer ganzen Elementarzelle der  $CaF_2$ -Struktur (siehe Abb. 11.40). Im Anhang unter A.6. sind für ausgewählte  $\delta$ -Werte die resultierenden Anteile a-i der unterschiedlichen Umwandlungsreaktionen A-E sowie eine Beispielrechnung dargestellt.

$\text{CeO}_2$   $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (Nr. 225)  $a = 5,41162 \text{ \AA}$

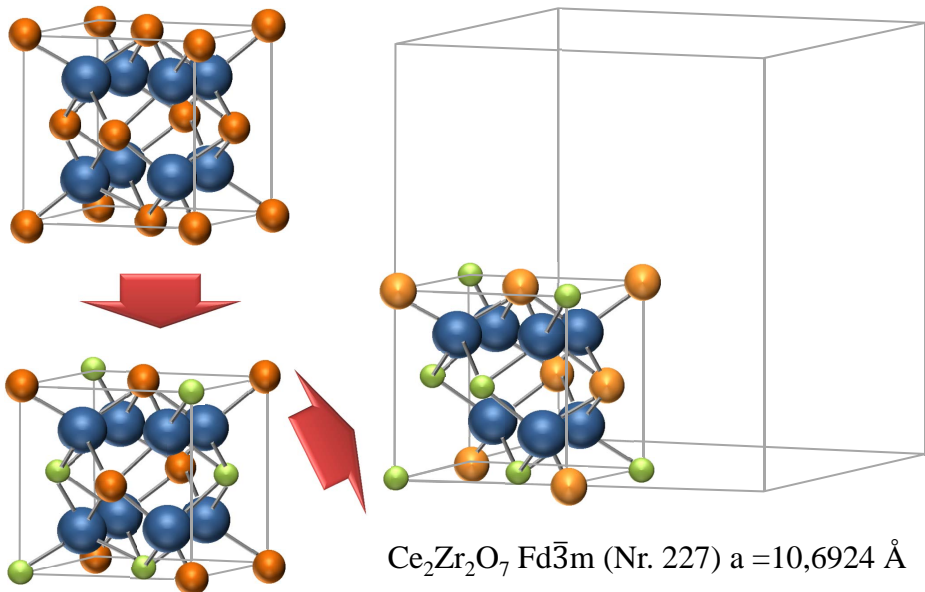


Abbildung 11.40.: Darstellung der Elementarzellen der  $\text{CaF}_2$ -Struktur von  $\text{CeO}_2$  (oben links), nach einer Dotierung mit Zr (unten links) und nach Reduktion und Fernordnung in Form einer Pyrochlorstruktur (rechts). Die Farben Blau, Orange, Grün und Gelb sind den Ionen von  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  und  $\text{Ce}^{3+}$  zugeordnet.

Für einen Vergleich mit den experimentellen Daten ist es notwendig, die gemessene chemische Längenänderung in Abb. 11.38 und 11.39 von der rein thermischen Längenänderung zu separieren. Hierfür wurden Dilatometermessungen unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Da die chemische Längenänderung bereits während des Aufheizens beginnt, wird dieser Anteil der isothermen Längenänderung addiert. In Abbildung 11.41 und 11.42 sind die resultierenden chemischen Expansionen dargestellt.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_2$

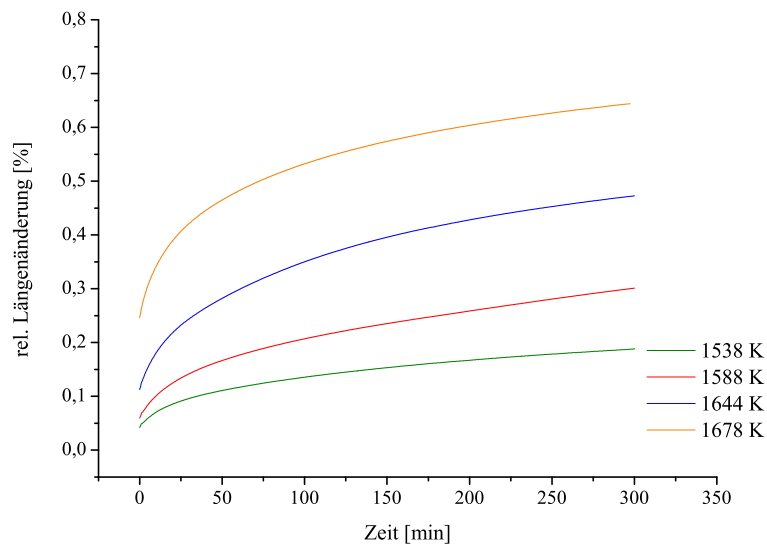


Abbildung 11.41.: Darstellung der relativen Längenänderung einer polykristallinen  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_2$ -Probe bei unterschiedlichen Temperaturen (1538 K = grün, 1588 K = rot, 1641 K = blau, 1690 K = orange) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $1 \cdot 10^{-9}$  atm).

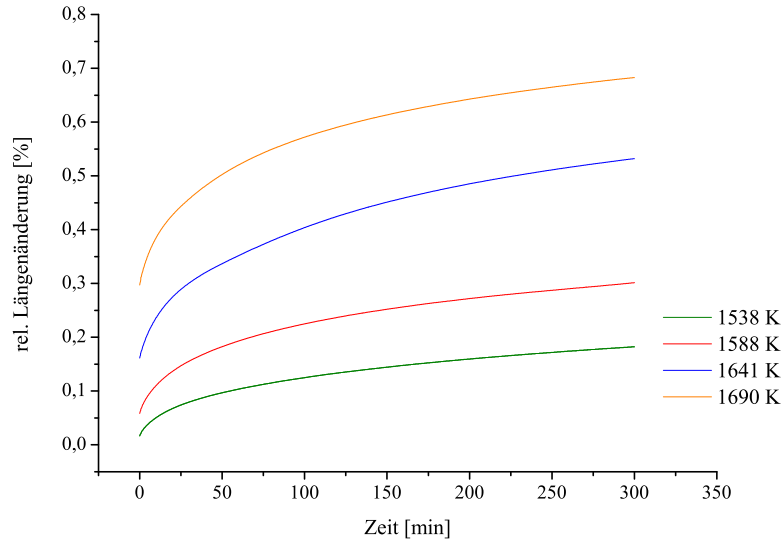


Abbildung 11.42.: Darstellung der relativen Längenänderung einer polykristallinen  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Probe bei unterschiedlichen Temperaturen (1538 K = grün, 1588 K = rot, 1641 K = blau, 1690 K = orange) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $1 \cdot 10^{-9}$  atm).

Die gemessenen relativen Längenänderungen steigen mit zunehmender Sauerstofffreisetzung bei zunehmender Reduktionstemperatur. Außerdem nimmt die chemische Expansion mit steigender Zr-Konzentration zu.

Dieser Anstieg kann auf die verbesserte Reduzierbarkeit der Zr-reicheren Dotierung zurückgeführt werden (siehe auch Kapitel 6.1.1). Für eine Korrelation der erhaltenen chemischen Expansionen mit den vorliegenden Sauerstoffunterschüssen werden die Massendifferenzen nach Abkühlung betrachtet. Abbildung 11.43 zeigt die erhaltenen  $\delta$ -Werte basierend auf der chemischen Längenänderung und der Massenänderung von undotiertem und Zr-dotiertem Ceroxid, jeweils als Funktion der Reduktionstemperatur.

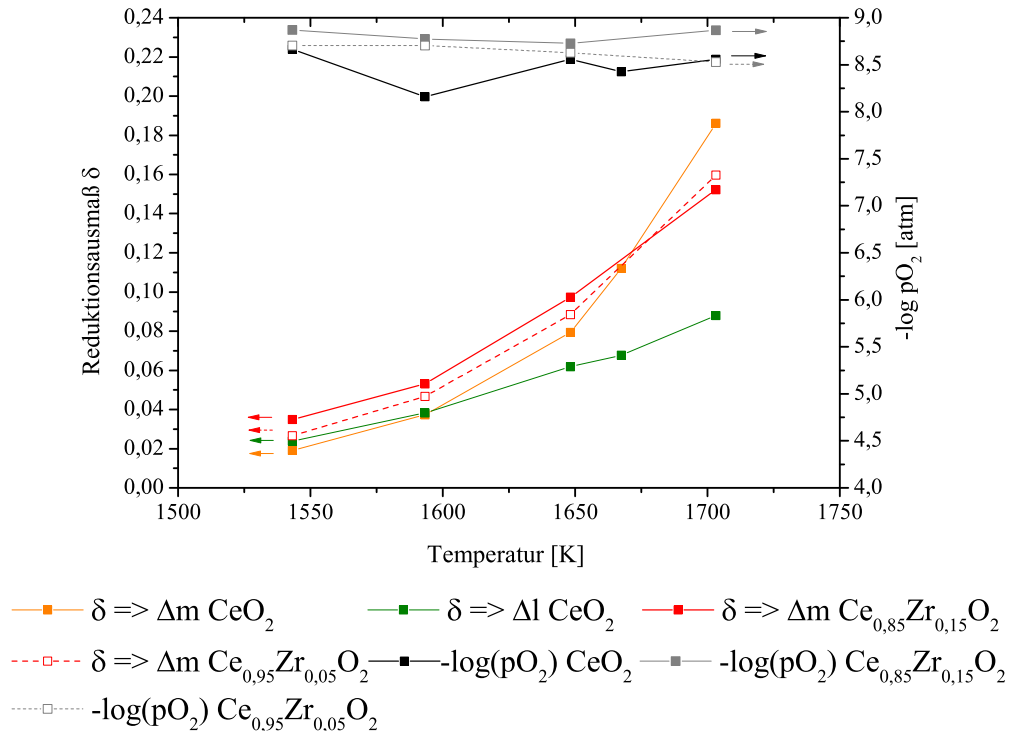


Abbildung 11.43.: Darstellung der  $\delta$ -Werte basierend auf der chemischen Längenänderung (grün) und Massenänderung von CeO<sub>2</sub> (orange), Ce<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> (rot) und Ce<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> (rot gestrichelt) als Funktion von T und pO<sub>2</sub>.

Unter Berücksichtigung der bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken stattfindenden Sublimation von CeO<sub>2</sub> (siehe auch Kapitel 11.1.3) können nur die Messwerte bei 1538 K und 1588 K betrachtet werden. Zur Untersuchung von zuvor beschriebenen Interaktionen zwischen Zr<sup>4+</sup>-Ionen, Ce<sup>3+</sup>-Ionen und Leerstellen wird nachfolgend die höhere Zr-Konzentration von x = 0,15 betrachtet (bei x = 0,05 sind die betrachteten  $\delta$ -Werte > 0,025). In Abbildung 11.44 sind die experimentellen chemischen Längenänderungen der Zr-Dotierung x = 0,15 im Vergleich zu berechneten Ausdehnungen ausgewählter Umwandlungen A und D dargestellt. Weitere Längenänderungen der Umwandlungsreaktionen B, C und E werden im Anhang unter A.6. vorgestellt. Im Vergleich zur Expansion (orange Gerade in Abb. 11.44), wie sie im Falle eines Mischkristalls mit statistisch verteilten Zr-Ionen vorliegen würde (Umwandlung A), zeigen die experimentellen Daten (rosa Dreiecke in Abb. 11.44) eine geringere chemische Längenänderung mit zunehmenden  $\delta$ -Werten. Infolge einer Pyrochlorbildung im Verlauf der Sauerstofffreisetzung aus dem Mischkristall entsprechend einer Umwandlung D1 wäre hingegen eine stärkere Verminderung der chemischen Expansion zu erwarten. Wenn jedoch schon eine Pyrochlorvorordnung im oxidierten Zustand in Form von Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> bestehen würde (Umwandlung D2), wäre mit einer geringeren Herabsetzung der chemischen Expansion zu rechnen. Die chemische Expansion dieser möglichen Umwandlungsreaktion D2 passt sehr gut zu den experimentell bestimmten Daten.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

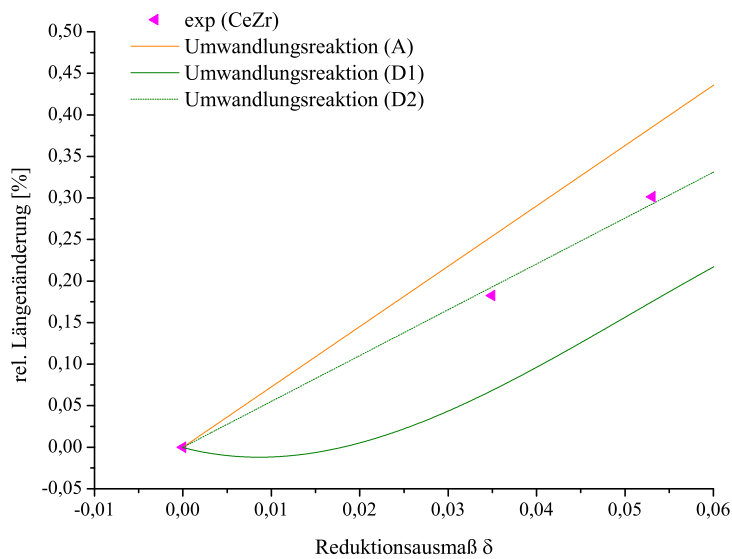


Abbildung 11.44.: Darstellung der experimentellen Längenänderung während der Reduktion von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  bei 1538 K und 1588 K (rosa Dreiecke) im Vergleich zu berechneten Expansionen ausgewählter Umwandlungen von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  zu  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$  (orange) und von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  oder  $(Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{0,3}$  ( $CeO_2$ )<sub>0,7</sub> zu  $(Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75})_e + (CeO_2)_{f2} + (Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_h$  (grün und grün gestrichelt).

Eine frühzeitige pyrochlorartige Leerstellenkonfiguration könnte auch die Änderung der thermodynamischen Eigenschaften (siehe Kapitel 11.2.1) der bei hohen Temperaturen gesinterten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Probe erklären. Eine Vorordnung der Zr-Ionen und der dadurch herabgesetzten möglichen Sauerstoffleerstellen-Positionen würden eine Verminderung der Entropie zur Folge haben. Im undotierten Ceroxid ist eine Fernordnung von Sauerstoffleerstellen und  $Ce^{3+}$ -Ionen in Form von Überstrukturen erst bei niedrigeren Temperaturen zu beobachten (siehe auch Kapitel 6 und 11.1.5). Die Bildung solcher Überstrukturen (bei reduzierten Phasen wie z. B.  $\beta$  und  $\tau$ ) konnte auch in Form von Längenänderungssprüngen während des Abkühlens, des bei hohen Temperaturen erhaltenen reduzierten Zustandes, beobachtet werden.

### 11.2.3. Längenänderungen während Phasenumwandlungen

*In diesem Kapitel werden Längenänderungen der partiell reduzierten Zr-dotierten Ceroxidproben während des Abkühlens unter sauerstoffarmer Atmosphäre diskutiert. Charakteristische Temperaturen chemischer Längenänderungen werden mit dem vorliegenden Ce-Zr-Phasendiagramm (siehe Kapitel 6.1.1 Abb. 6.4) hinsichtlich möglicher Umwandlungen in Verbindung gebracht.*

Nach isothermer Reduktion bei ausgewählten Temperaturen wird der erhaltene reduzierte Zustand unter sauerstoffarmer Atmosphäre abgekühlt. Wenn die Abkühlung unter Ausschluss einer Oxidation erfolgt, ist hier eine lineare thermische Kontraktion zu erwarten. Abbildung 11.45 und 11.46 zeigen die für partiell reduzierten  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ -Proben gemessenen relativen Längenänderungen und ihre korrespondierenden Ausdehnungskoeffizienten während des Abkühlprozesses (weitere Abkühlkurven sind im Anhang A.5. unter Abb. A.46 bis A.48 und A.50 bis A.52 dargestellt).

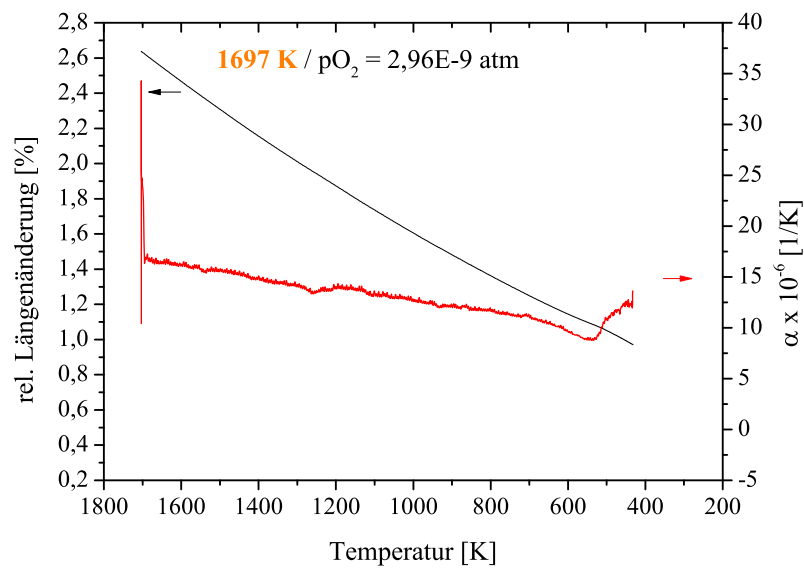


Abbildung 11.45.: Darstellung der relativen Längenänderungen und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer bei 1697 K für 5 h partiell reduzierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_{2-\delta}$ -Probe während des Abkühlens (-6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $pO_2 = 2,96E-9$  atm).

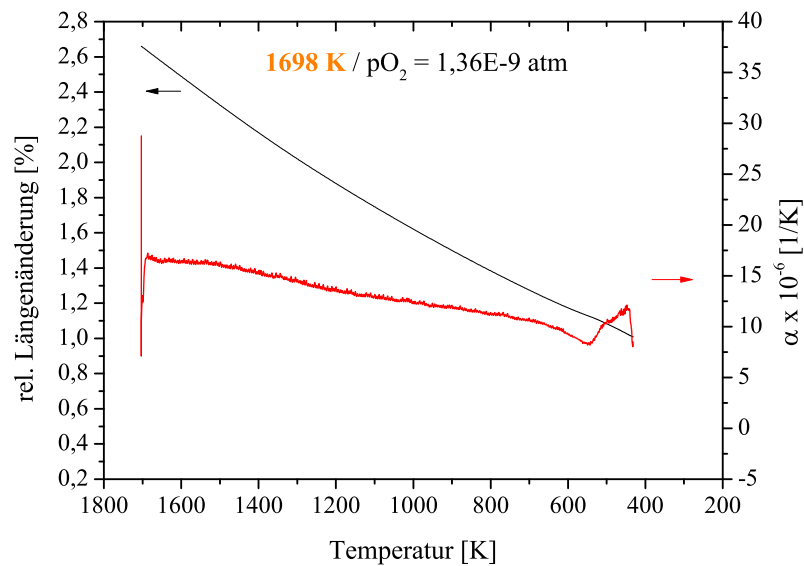


Abbildung 11.46.: Darstellung der relativen Längenänderungen und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer bei 1698 K für 5 h partiell reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe während des Abkühlens (-6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $pO_2 = 1,36E-9$  atm).

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_2$

Die aufgezeichneten Kurven weisen bis auf sehr kleine Diskontinuitäten an charakteristischen Temperaturen von 1300 K und 550 K einen linearen Verlauf auf. Der Vergleich der detektierten Diskontinuitäten zeigt, dass die bei 550 K beobachtete Diskontinuität stärker ausgeprägt ist und sowohl unabhängig von der Zr-Konzentration als auch der Sauerstoffunterschusskonzentration zu beobachten ist. Bei 550 K konnte im Falle der höheren Zr-Konzentration auch schon während des Aufheizprozesses ein ähnlicher Effekt (Abb. 11.39) festgestellt werden. Hier wurde dieser dem Phasenübergang von  $t''$  zu  $t'' + c$  zugeordnet. Da jedoch dieser Phasenübergang bei geringerer Zr-Konzentration laut Phasendiagramm nicht zu erwarten ist, ist auch eine andere strukturelle Änderung möglich. Interessanterweise konnte bei 550 K während des Abkühlens auch in undotiertem Ceroxid nach Reduktion bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken eine vergleichbare Diskontinuität (siehe Abb. 11.21 bis 11.24) beobachtet werden, deren Ursprung ebenfalls ungeklärt ist.

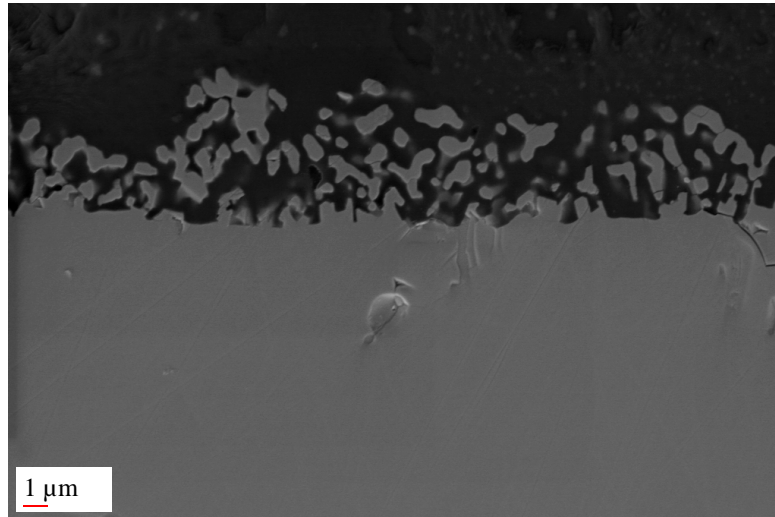
Die beobachteten Längenänderungen beeinflussen die nach vollständiger Abkühlung erhaltene Proben dimension nicht, da sie sich in Summe gegenseitig kompensieren. So sind die angenommenen Zusammenhänge zwischen Sauerstoffunterschusskonzentration und chemischer Expansion weiterhin gültig. Die Ergebnisse einer weiterführenden Analyse des bei Raumtemperatur vorliegenden Reduktionszustandes werden im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

### 11.2.4. Charakterisierung reduzierter $CeO_2$ - $ZrO_2$ -Phasen

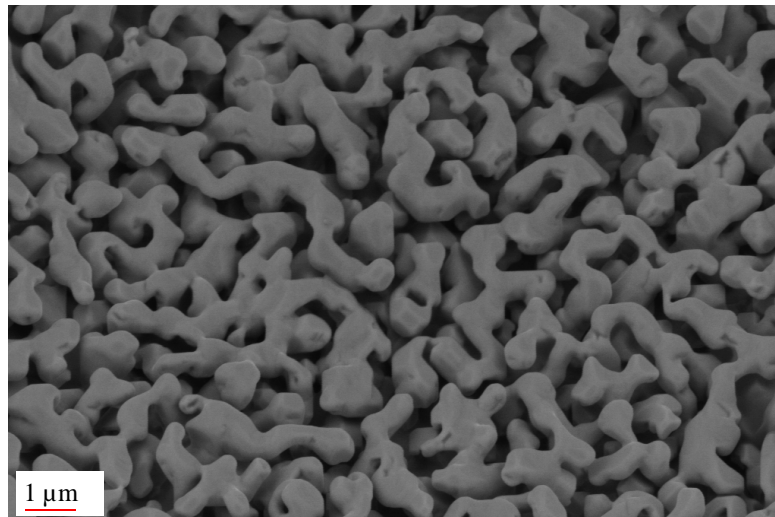
*Die weitere Charakterisierung des reduzierten Zustandes der Zr-dotierten Ceroxidproben erfolgte mit Hilfe von Röntgenbeugung, der Rasterelektronenmikroskopie und der EDX-Analyse. Nachfolgend werden die Ergebnisse einer Probe mit der Zusammensetzung  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  nach einer Reduktion bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken dargestellt und erläutert. Die mikrostrukturelle Charakterisierung von reduzierten Pelletproben soll Aufschluss über konstitutionelle Veränderungen geben.*

Im vorangehenden Kapitel 11.2.3 wurden die Sauerstoffunterschusskonzentrationen aus dem Massenverlust ermittelt und mit den aus der chemischen Expansion berechneten Werten in Abb. 11.43 verglichen. Der Vergleich zeigt im Falle einer Zr-Dotierung einen geringeren Massenverlust durch Sublimation, der auf einen niedrigeren Dampfdruck von  $ZrO_2$  im Vergleich zu  $CeO_2$  zurückzuführen ist [33, 133]. Infolgedessen sind Veränderungen an der Probenoberfläche wie Segregationseffekte zu erwarten, die bei der Charakterisierung zu berücksichtigen sind. Somit wird die Probenoberfläche, die die Kontaktfläche für die spätere Oxidation mit Wasserdampf darstellt, als auch das Probeninnere, welches beim Sauerstofftransport eine Rolle spielt, analysiert. Hierzu erfolgt zunächst eine REM-Untersuchung von bei 1683 K ( $pO_2 = 1E-8$  atm,  $t_1 = 2,5$  h,  $t_2 = 5$  h und  $t_3 = 15$  h) reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pelletproben. Abbildung 11.47 zeigt exemplarisch Aufnahmen von einem Querschnitt und einer Aufsicht einer Pelletprobe nach 15 h Reduktion bei 1683 K.





a) Querschnitt



b) Aufsicht

Abbildung 11.47.: REM-Aufnahmen einer bei 1683 K (15 h) partiell reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe nach Abkühlung auf Raumtemperatur unter sauerstoffarmer Atmosphäre. Bild a) zeigt einen Querschnitt und Bild b) eine Aufsicht.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_2$

Die Aufsicht zeigt eine poröse Oberflächenstruktur, die auf eine selektive Verdampfung von  $CeO_2$  hindeutet. Im Querschliff ist das Ausmaß der schwammartigen Zone zu erkennen. Der Übergang zum Probeninneren ist klar begrenzt. Es ist kein kontinuierlicher Übergang, wie er bei einer graduellen Zr-Anreicherung zu erwarten wäre, festzustellen. Das Ausmaß der sublimationsbedingten Oberflächenzone nimmt mit zunehmender Reduktionsdauer kontinuierlich zu. Abbildung 11.48 zeigt die mittels REM ermittelten Tiefen ( $l$ ) nach einer Reduktion für 2,5 h, 5 h und 15 h bei 1683 K unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $pO_2 = 1E-8$  atm). Das Wachstum der porösen Struktur folgt somit einem parabolischen Zeitgesetz ( $l \approx 2\sqrt{D \cdot t}$  [137]), mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten von  $2E-16 \frac{m^2}{s}$

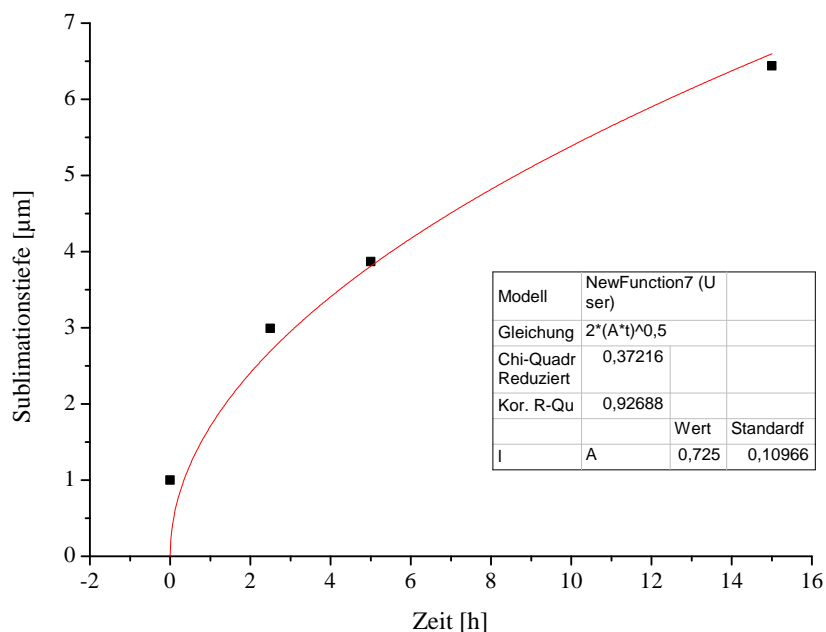


Abbildung 11.48.: Darstellung der erhaltenen Sublimationstiefen der  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe nach einer Reduktion bei 1683 K für 2,5 h, 5 h und 15 h ( $pO_2 = 1E-8$  atm).

Eine weitere Charakterisierung der durch Sublimation freigelegten Oberflächenschicht erfolgte mittels REM, TEM und EDX-Analyse. Abbildung 11.49 zeigt eine TEM-Aufnahme einer für 2,5 h reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe und Abbildung 11.50 eine REM-Aufnahme einer für 5 h reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe. Die dargestellten Farben in Abb.11.49b charakterisieren verschiedene Ce-Zr-Zusammensetzungen. Diese orts aufgelöste Elementanalyse zeigt, dass nach einer Reduktion von 2,5 h innerhalb der Schwammstruktur vorwiegend ein Ce/Zr-Verhältnis von 9/91 vorherrscht (Bild a Fläche in dunkelrot). Die Grenzschicht zwischen schwammartiger Oberflächenschicht und Probeninneren ist hier durch eine charakteristische Ce-Zr-Zusammensetzung von 59 Mol-% zu 41 Mol-% in grün gekennzeichnet. Dieses Ce-Zr-Verhältnis entspricht annähernd dem bei einer Pyrochlorphase zu erwartendem Verhältnis von 50:50. Unterhalb dieser Grenzschicht liegt unverändert ein Ce-Zr-Verhältnis von 83 Mol-% zu 17 Mol-% vor.

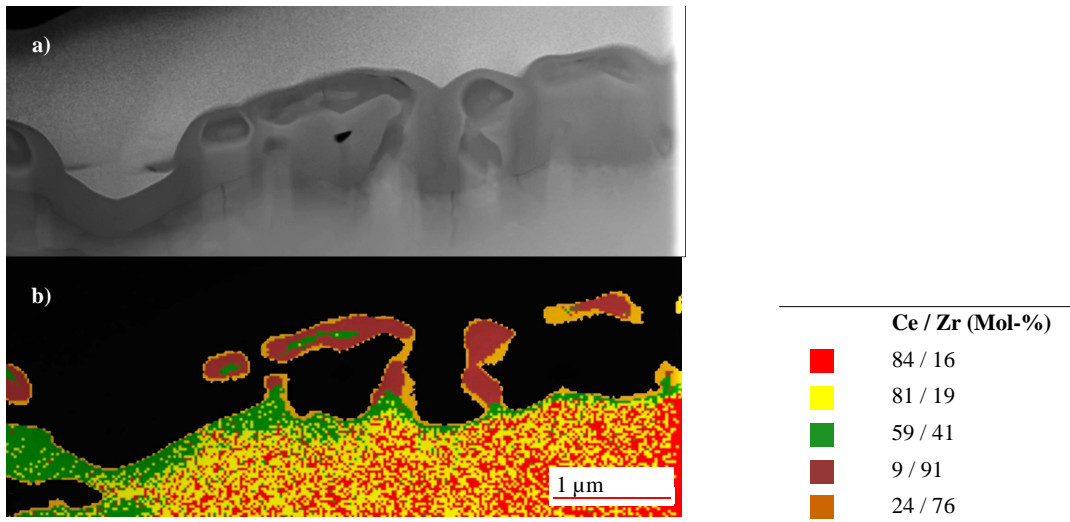


Abbildung 11.49.: a) TEM-Aufnahme (FIB-Schnitt) einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe nach einer Reduktion bei 1683 K für 2,5 h ( $pO_2 = 1E-8$  atm). Bild b) zeigt Bereiche von unterschiedlichen Ce/Zr (Mol-%) Verhältnissen.

Die Elementanalyse der oberflächennahen Schicht einer für 5 h reduzierten Probe in Abb. 11.50 zeigt ein anderes Elementverteilungsbild. Hier liegt laut einer Linienanalyse innerhalb der Schwammstruktur ein Ce/Zr-Verhältnis von 47 Mol-% zu 53 Mol-% vor (siehe Abb. 11.51).

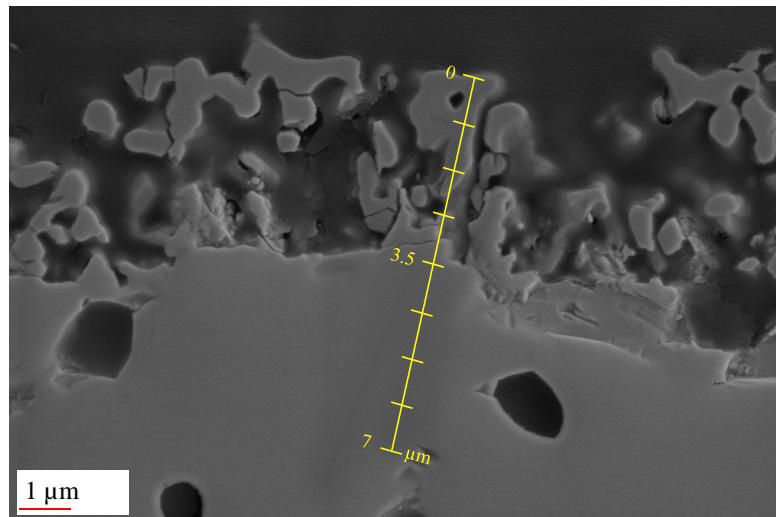


Abbildung 11.50.: REM-Aufnahme einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe nach einer Reduktion bei 1683 K für 5 h ( $pO_2 = 1E-8$  atm).

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_2$

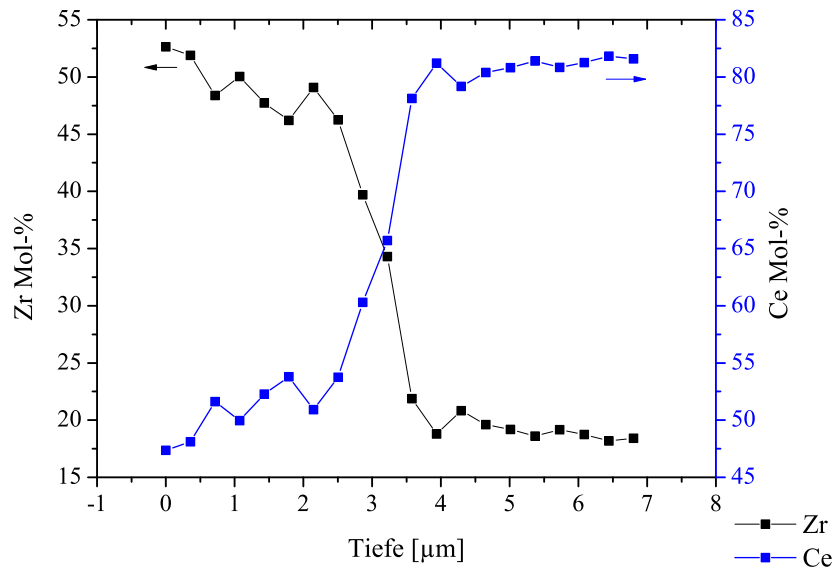


Abbildung 11.51.: Resultierende Ce/Zr-Verhältnisse einer EDX-Analyse entlang eines Querschnitts (siehe Abb. 11.50) einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe nach einer Reduktion bei 1683 K für 5 h ( $pO_2 = 1E-8$  atm).

Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtungen wäre ein zweistufiger Bildungsmechanismus der porösen Oberflächenschicht (siehe Abb. 11.52).

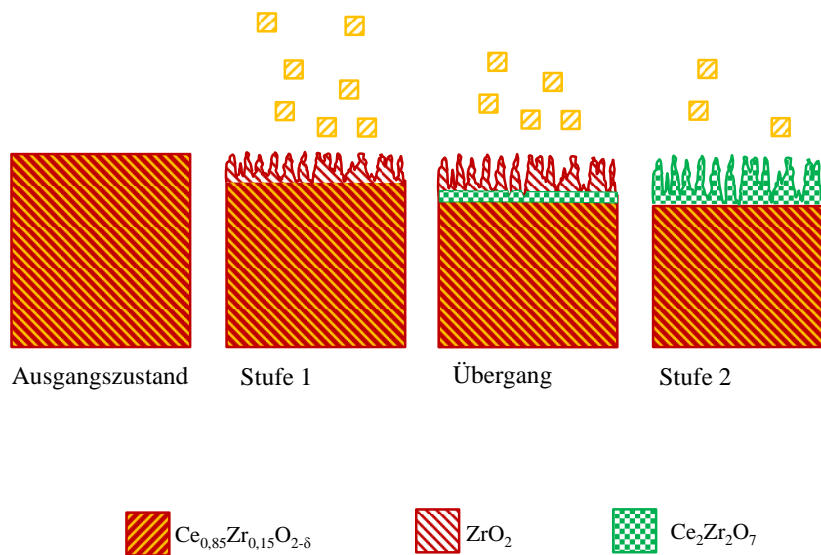


Abbildung 11.52.: Schematische Darstellung eines mehrstufigen Verdampfungsprozesses einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe.

Hierbei erfolgt zunächst eine Zr-Anreicherung durch Sublimation von  $CeO_2$  an der Oberfläche (Stufe 1). Die Verdampfung von  $CeO_2$  ist hier schneller als die Diffusion weiterer Ce-Ionen durch die  $ZrO_2$ -reiche Schicht. Durch eine Festkörperreaktion zwischen der  $ZrO_2$ -reichen Oberflächenzone und  $Ce_{0,83}Zr_{0,17}O_{2-\delta}$  bildet sich dann im Übergang zur zweiten Stufe eine Grenzschicht aus pyrochlorähnlicher Phase  $Ce_{0,59}Zr_{0,41}O_{2-\delta}$ . In der zweiten Stufe wächst diese pyrochlorähnliche Phase infolge weiterer  $CeO_2$ -Verdampfung. Aufgrund der geringeren Aktivität des  $CeO_2$  ist die Sublimationsrate in diesem Stadium geringer. Die homogene Zusammensetzung der porösen Schicht in diesem Stadium signalisiert, dass die Diffusion von Ce-Ionen aus dem Probeninneren mit der Verdampfungsgeschwindigkeit an der Oberfläche Schritt hält. Zum Nachweis der postulierten Pyrochlorphase werden die reduzierten Proben zusätzlich mittels XRD untersucht. Abbildung 11.53 zeigt Röntgendiffraktogramme von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$  nach einer Reduktion bei 1683 K für 2,5 h (blau) und 15 h (schwarz) sowie nach Abtragung der porösen Oberflächenschicht (rot) und vor der Reduktion (grün).

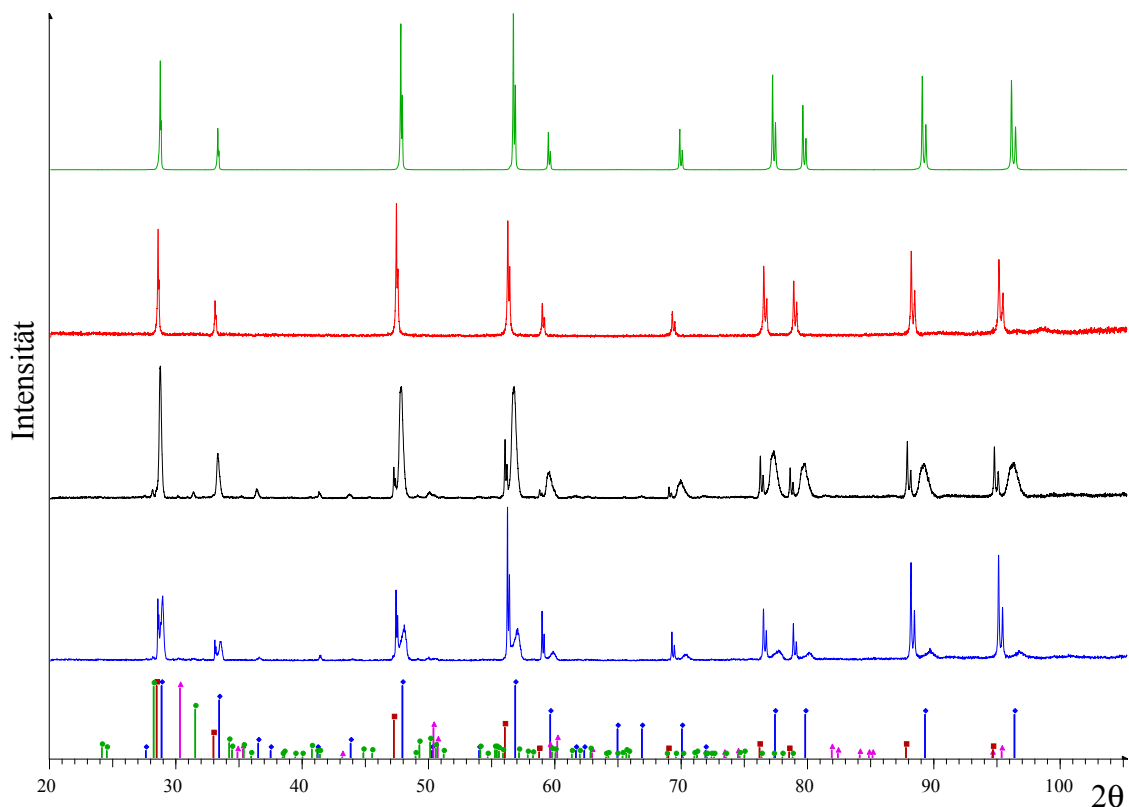


Abbildung 11.53.: Darstellung der Röntgendiffraktogramme einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Pelletprobe nach einer Reduktion bei 1683 K ( $pO_2 = 1E-8$  atm) für 2,5 h (blau) und 15 h (schwarz) sowie nach Abtragung der porösen Oberflächenschicht (rot) und vor der Reduktion (grün). Zum Vergleich sind die theoretischen Reflexlagen der Phasen  $Ce_2Zr_2O_7$  [138] in blau,  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  (Gitterkonstante von  $CeO_2$  [55] zu  $a = 5,43839$  Å angepasst) in rot,  $ZrO_2$  monoklin [139] in grün und  $ZrO_2$  tetragonal [140] in rosa unterhalb der Röntgendiffraktogramme dargestellt.

Neben den zu erwartenden Reflexen einer kubisch-flächenzentrierten Struktur von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$  (theoretische Reflexlagen in rot) sind weitere Reflexe anderer Phasen wie  $Ce_2Zr_2O_7$  (theoretische Reflexlagen in blau) und  $ZrO_2$  in monokliner als auch tetragonaler Form (theoretische Reflexlagen in grün und rosa) zu sehen.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_2$

Die Reflexe der Pyrochlorphase  $Ce_2Zr_2O_7$  lassen sich in Haupt- und Nebenreflexe unterteilen. Die Hauptreflexe liegen nahe bei den Reflexen der  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Phase. Es besteht hier nur aufgrund der höheren Zr-Konzentration und der dadurch kleineren Gitterkonstante eine leichte Verschiebung zu höheren  $2\theta$ -Werten. Neben diesen Hauptreflexen existieren Reflexe geringerer Intensität, die auf die Fernordnung von Leerstellen und  $Ce^{3+}$ -Ionen und die daraus resultierenden Symmetrieeigenschaften zurückzuführen sind ( $Fm\bar{3}m$  vs.  $Fd\bar{3}m$  in Abb. 11.40).

Entsprechend dem zuvor postulierten Mechanismus ist nach 2,5 h Reduktion die poröse Oberflächenschicht noch klein, wodurch die Intensität der Reflexe, welche auf die Pyrochlorphase zurückzuführen sind, kleiner ist als die der Fluoritstruktur der  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Phase. Zusätzlich ist bei genauerer Betrachtung der (111)-Reflexe in Abb. 11.54 eine Verbreiterung zu beobachten, die auf höhere Zr-Konzentration ( $x > 0,5$ ) zurückzuführen ist. Das Röntgendiffraktogramm der für 2,5 h reduzierten Probe stellt somit den Übergangszustand in Abb. 11.52 dar. Nach 15 h Reduktion/Sublimation überwiegt der Pyrochlorphasenanteil ( $Ce_2Zr_2O_7$ ) gegenüber dem Anteil an reinem  $ZrO_2$  und  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$  (vergl. 2,5 h und 15 h in Abb. 11.54). Im Hinblick auf die Reoxidation mit Wasser ist die Zr-Anreicherung an der Oberfläche nachteilig. Die thermodynamischen Eigenschaften von Zr-reichen Ceroxiden wie  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{2-\delta}$  führen zur Herabsetzung der maximalen Wasserspaltemperatur auf  $\sim 200$  °C, wodurch es kinetisch nicht möglich ist, ausreichend Wasserstoff zu erzeugen. Nach Entfernung der oberflächennahen Schicht sind nach dem roten Röntgendiffraktogramm in Abb. 11.53 und 11.54 nur noch die auf die kubisch-flächenzentrierte Struktur von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$  zurückzuführenden Reflexe vorhanden. Im Vergleich zum Ausgangszustand (grünes Röntgendiffraktogramm in Abb. 11.53 und 11.54) sind die Reflexe entsprechend der vorliegenden Reduktion zu kleineren  $2\theta$ -Werten verschoben. Im Gegensatz zum reinen  $CeO_2$  sind hier neben den Hauptreflexen keine weiteren Reflexe, die auf weitere reduzierte Phasen mit Überstruktur hindeuten (wie  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\zeta$  und  $\tau$ ), zu beobachten (Vergl. mit Abb. 11.27 in Kapitel 11.1.5)

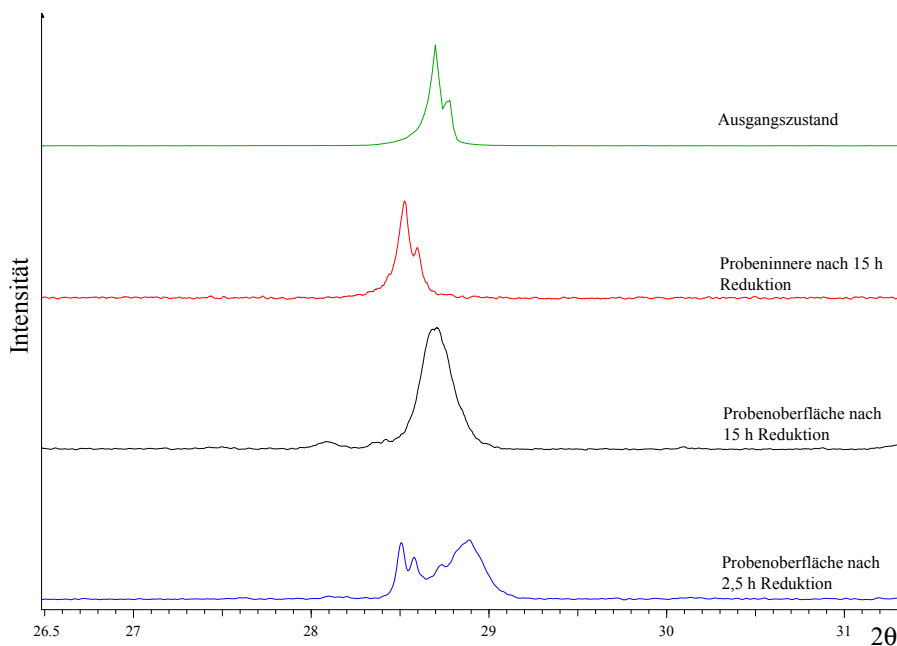


Abbildung 11.54.: Darstellung (111)-Reflexe der Röntgendiffraktogramme einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Pelletprobe nach einer Reduktion bei 1683 K ( $pO_2 = 1E-8$  atm) für 2,5 h (blau) und 15 h (schwarz) sowie nach Abtragung der porösen Oberflächenschicht (rot) und vor der Reduktion (grün).

Zusammenfassung der neuen Erkenntnisse zu CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>:

- TG-Untersuchungen zeigen, dass die Reduzierbarkeit von Zr-dotierten Ceroxiden nicht nur von der Zr-Konzentration, sondern auch von der thermischen Vorbehandlung abhängig ist. So steigt die Sauerstofffreisetzung um ~4 %, wenn die thermische Vorbehandlung nicht bei 1200 °C, sondern bei 1650 °C erfolgt.
- Auch die thermodynamischen Eigenschaften von CeO<sub>2</sub> wurden neben der Einführung von Zr durch thermische Vorbehandlungen verändert. Es veränderte sich abgesehen von der relativen Aktivierungsenergie auch die  $\delta/pO_2$ -Abhängigkeit und die Entropie. So zeigte die partielle Sauerstofffreisetzung während der Reduktion in einem Bereich von 0,022-0,005 (1471-1559 K,  $pO_2 = 1E-5$  bis  $1E-2$  atm) eine Sauerstoffpartialdruck-Abhängigkeit von:  $\delta \propto pO_2^{-1/5}$  für 1650 °C und  $\delta \propto pO_2^{-1/6}$  für 1200 °C vorbehandelte Proben. Die Entropie konnte durch eine höhere thermische Vorbehandlung von 164 J/0,5molO<sub>2</sub>K auf 137 J/0,5molO<sub>2</sub>K herabgesetzt werden. Aufgrund der Entropieänderung kommt es durch eine Vorbehandlung bei 1650 °C auch zur Herabsetzung der theoretischen maximalen Wasserspalttemperatur.
- Im Verlauf von Aufheizmessungen polykristalliner Proben treten bei Messung der relativen Längenänderungen an charakteristischen Temperaturen, der zu erwartenden Phasenumwandlungen, Diskontinuitäten auf. Während Abkühlmessungen konnte zusätzlich unabhängig von Reduktionszustand und Zr-Konzentration eine weitere Diskontinuität bei 550 K beobachtet werden, die nicht direkt mit dem Phasendiagramm zu erklären ist.
- Die chemischen Expansionen infolge des Reduktionsprozesses fallen im Vergleich zu undotiertem CeO<sub>2</sub> geringer aus und sind nicht mit einer kontinuierlichen Ausdehnung eines Mischkristalls vereinbar. Durch Gitterexpansionsberechnungen wurde eine mögliche Umwandlungsreaktion  $((Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_a (CeO_2)_b \rightarrow (Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75})_e + (CeO_2)_{f2} + (Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_h$  für Zr-Konzentrationen von  $x = 0,15$  vorgeschlagen. Hierbei ist die geringere chemische Expansion auf eine bereits vorliegende pyrochlorartigen Konfiguration und deren Reduktion neben CeO<sub>2</sub> zurückzuführen.
- EDX-, REM- und XRD-Analysen reduzierter Proben zeigen im Verlauf einer CeO<sub>2</sub>-Sublimation bei niedrigen  $pO_2$ -Drücken eine Zr-Anreicherung an der Probenoberfläche. Die oberflächennahe Schicht konnte mittels REM und EDX in verschiedene Bereiche unterschiedlicher Ce/Zr-Verhältnisse unterteilt werden. So besteht zu Beginn des Sublimationsprozesses eine Zr-reiche Schicht und infolge einer Reaktion dieser mit dem CeO<sub>2</sub>-reichen Grundmaterial und weiterer Sublimation eine wachsende Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>-Schicht an der Oberfläche. Mit Hilfe der XRD-Analyse wurden die unterschiedlichen Ce/Zr-Verhältnisse den Phasen Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und ZrO<sub>2</sub> zugeordnet. Unterhalb der Grenzschicht liegt nur eine Mischkristallphase von Ce<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  vor.

Fazit: Durch eine Zr-Dotierung konnte die Reduzierbarkeit von CeO<sub>2</sub> gesteigert werden. Die Erhöhung der Sauerstofffreisetzung ist auf eine Stabilisierung der Sauerstoffleerstellen zurückzuführen, die eine Herabsetzung der Entropie zur Folge hat. Die Veränderung der thermodynamischen Eigenschaften ist zusätzlich von der thermischen Vorbehandlung abhängig. So liegen die abgeschätzten Gesamtwirkungsgrade für die Wasserstoffherstellung für Ce<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub>1200 bei etwa 22 % und für Ce<sub>0,85</sub>Zr<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub>1650 bei etwa 19 % (Reduktionstemperatur: 1400 °C, Oxidationstemperatur 700 °C (1200)/ 400 °C (1650), Wärmerückgewinnungsgrad: 80 %,  $pO_2$ : 1E-3 bis 1E-2 bar) [122]. Die Entropieveränderung, die sich negativ auf den Wirkungsgrad der thermochemischen Wasserspaltung auswirkt, wird auf pyrochlorartige Zustände zurückgeführt. Da eine Pyrochlorbildung aus einer Fluoritstruktur hauptsächlich aus der Differenz der Ionenradien resultiert, kann eine Unterdrückung der Pyrochlorbildung durch Einbringung weiterer dreiwertiger Dotierungselemente mit geeignetem

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

Ionenradius sinnvoll sein. Hierfür wird im nachfolgenden Kapitel eine zusätzliche Dotierung mit Sm untersucht.

### 11.3. Zusätzliche Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dotierung im CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-System

Durch Dotierung mit Sm<sup>3+</sup> werden strukturelle Sauerstoffleerstellen im Ceroxid-Kristallgitter erzeugt [74, 75], die zur Erhöhung der Sauerstoffionenleitfähigkeit beitragen [76, 78, 83, 87]. Im Falle einer zusätzlichen Zr-Dotierung ist die Existenz einer ungeordneten Fluoritstruktur in Form von [SmZr]<sub>2</sub>O<sub>7</sub> möglich [141, 142, 143, 144]. Im Rahmen dieses Kapitels wird die Auswirkung einer Sm-Dotierung auf den Reduktionsprozess genauer betrachtet. So werden neben der Bestimmung des Reduktionsausmaßes auch thermodynamische Eigenschaften wie die Entropie ermittelt. Des Weiteren wird mittels Dilatometrie, REM, EDX und XRD die mögliche Bildung einer ungeordneten Fluoritstruktur und deren Veränderung durch Anwesenheit größerer Ce<sup>3+</sup>-Ionen untersucht.

#### 11.3.1. Thermogravimetrische Untersuchung

Im Rahmen dieser Arbeit werden unterschiedliche Sm-Dotierungen von x = 0,025 und x = 0,15 mit und ohne zusätzliche Zr-Dotierung untersucht. Die nachfolgende Abbildung 11.55 zeigt die ermittelten  $\delta$ -Werte bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen für variierende Ce-(Zr)-Sm Zusammensetzungen von:

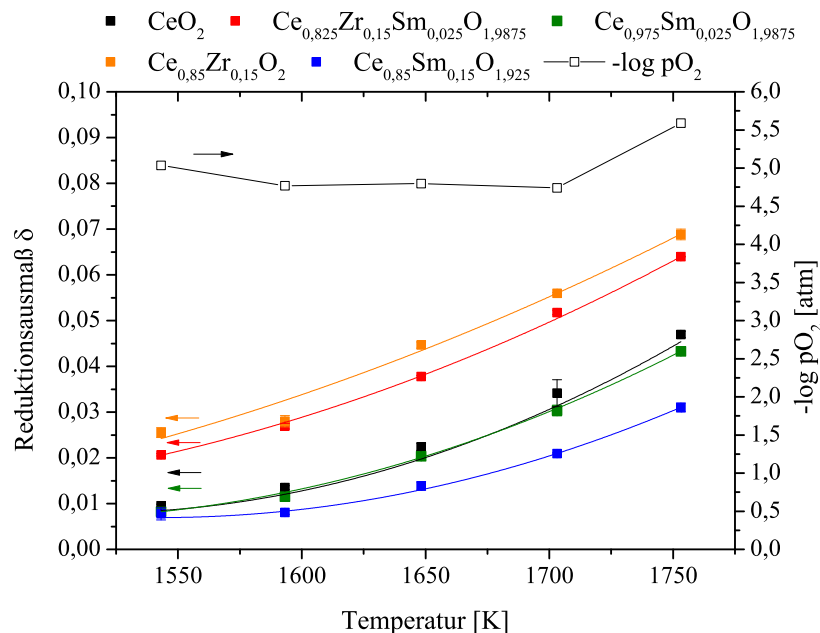
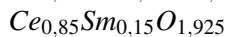
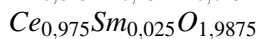


Abbildung 11.55.: Darstellung der resultierenden  $\delta$ -Werte variierender Ce-(Zr)-Sm Zusammensetzungen von  $\text{Ce}_{0,825}\text{Zr}_{0,15}\text{Sm}_{0,025}\text{O}_{1,9875}$  (rot),  $\text{Ce}_{0,975}\text{Sm}_{0,025}\text{O}_{1,9875}$  (grün) und  $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  (blau) nach einer Reduktion im kontinuierlichen Gasstrom (Ar 5,0, 85 ml/min), bei unterschiedlicher Reduktionstemperatur. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von undotiertem Ceroxid (schwarz) und  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (orange) sowie die entsprechenden  $p\text{O}_2$ -Drücke dargestellt.



Durch den Zusatz von Sm kommt es mit und ohne Zr zu einer Verminderung der Reduzierbarkeit. Im Falle eines inerten Verhaltens des  $Sm^{3+}$ -Ions, wäre eine mit der Sm-Konzentration korrelierte verminderte Sauerstofffreisetzung von 2,5 % und 15 % zu erwarten. Die Herabsetzung der Reduzierbarkeit ist hier jedoch größer. So liegt bei einer Reduktionstemperatur von 1753 K eine Abnahme von  $\sim 8\%$  für  $x = 0,025$  und  $\sim 34\%$  für  $x = 0,15$  vor. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zr-Ionen verhält sich die Abnahme im betrachteten Temperaturbereich konstant. Im Gegensatz dazu ist bei einer reinen Sm-Dotierung eine mit zunehmender Reduktionstemperatur größer werdende Abnahme zu beobachten. Eine mögliche Ursache wären Ausscheidungen, die sich infolge der größeren  $Sm^{3+}$ -Ionen (107,9 pm [114]) und einer Überschreitung des Mischkristallbereichs bilden. Dieser Effekt würde sich mit zunehmender Reduktion, d. h. mit steigender  $Ce^{3+}$ -Konzentration verstärken. Andererseits würde der Einbau kleinerer  $Zr^{4+}$ -Ionen (84 pm [114]) den  $Ce_{0,975}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ -Mischkristall stabilisieren. Zur genaueren Untersuchung der Reduktionseigenschaften von  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  wurde zusätzlich eine Variation der  $pO_2$ -Bedingungen vorgenommen.

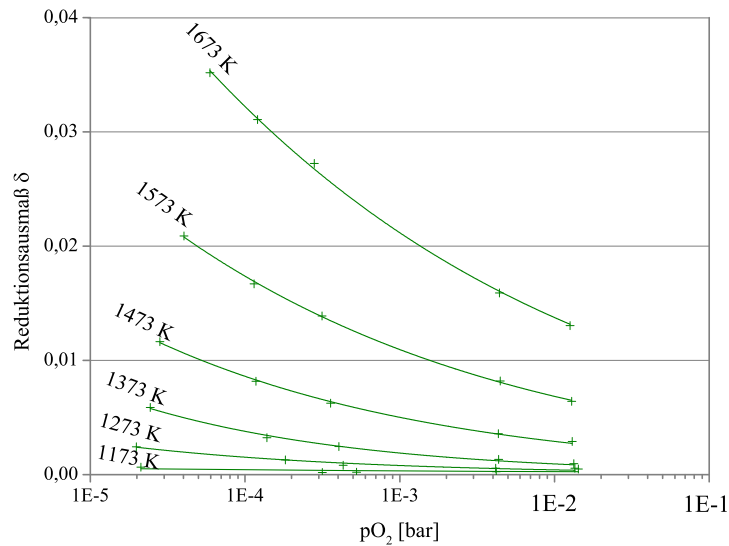


Abbildung 11.56.: Darstellung der resultierenden  $\delta$ -Werte von  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ , bestimmt durch thermogravimetrische Analyse in Abhängigkeit der Reduktionstemperatur und den mit der Sauerstoffionpumpe eingestellten  $pO_2$ -Werten sowie der entsprechenden Anpassung der Daten nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Abbildung 11.56 zeigt die erhaltenen Sauerstoffunterschusskonzentrationen ( $\delta$ ) bei verschiedenen Reduktionstemperaturen und  $pO_2$ -Bedingungen [145]. Die erhaltenen Messwerte wurden mit Hilfe der Funktion Gl. 3.22 angepasst (siehe auch Kapitel 3). Die entsprechenden Anpassungsparameter sind in Tabelle 11.11 aufgeführt.

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem CeO<sub>2</sub>

Tabelle 11.11.: Anpassungsparameter  $A_{Red}/A_{Ox}$ ,  $n$  und  $\Delta E$  der Funktion von  $\delta(pO_2, T)$  aus Gleichung (3.22).  $\delta_{max}$  wurde auf 0,4125 festgesetzt. Die Parameter wurden durch die Anpassung der experimentellen Daten in Abbildung 11.56 nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt.

	$\delta_{max}$	$A_{Red} / A_{Ox} [bar^n]$	$1/n$	$\Delta E [kJ/mol]$	$R^2$
$Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$	0,4125	$361,44 \pm 49,56$	$0,2025 \pm 0,0037$	$142,15 \pm 1,90$	0,998

Im Vergleich zu undotiertem und Zr-dotiertem Ceroxid konnte durch Einführung von Sm neben den präexponentiellen Faktoren die effektive Aktivierungsenergie verändert werden. Die ermittelte relative Aktivierungsenergie  $\Delta E$  von 142 kJ/mol liegt unterhalb des Wertes von undotiertem Ceroxid (206 kJ/mol), aber oberhalb von Zr-dotiertem Ceroxid (120 kJ/mol). Die für die  $T$ - $pO_2$ -Funktion charakterisierenden Partialdruckexponenten ( $n$ ) haben sich durch die Anwesenheit von Sm kaum verändert. So entspricht hier der erhaltene Wert von  $1/n \approx 1/5$  annähernd dem Wert der für die Redoxreaktion mit Zr-dotiertem Ceroxid erhalten wurde (siehe auch Kapitel 11.2.1 Tab.11.10). Aus der vorliegenden  $\delta/pO_2$ - Funktion können über thermodynamische Gleichungen 3.1 und 3.7 (siehe Kapitel 3) für verschiedene  $\delta$ -Werte Ellingham-Geraden berechnet werden (Abb. 11.57).

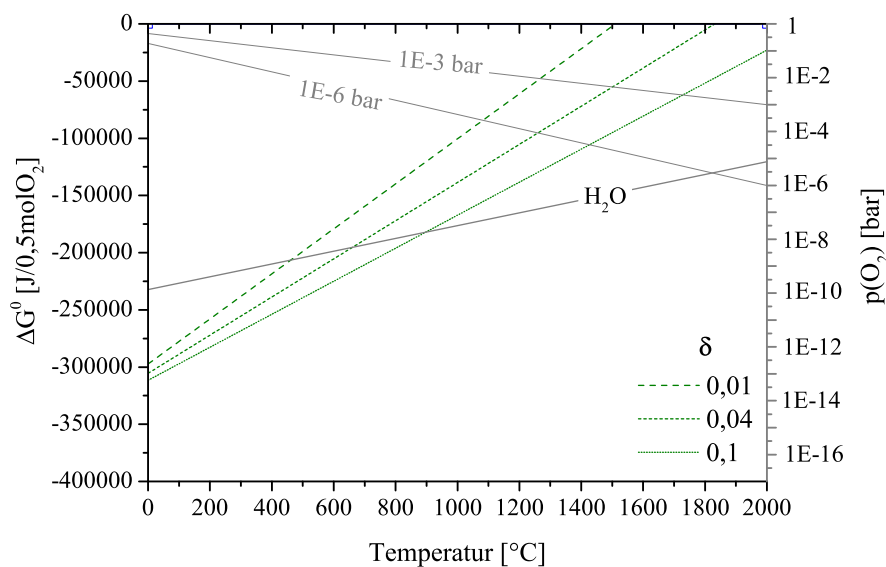


Abbildung 11.57.: Darstellung der berechneten Ellingham-Geraden der Redoxreaktion von  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875-\delta}$  (thermische Vorbehandlung bei 1650 °C) für  $\delta$ -Werte von 0,01, 0,04 und 0,1. Die Geraden basieren auf den von Esser [145] im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Sauerstoffausträgen (siehe auch Abbildung 11.56).

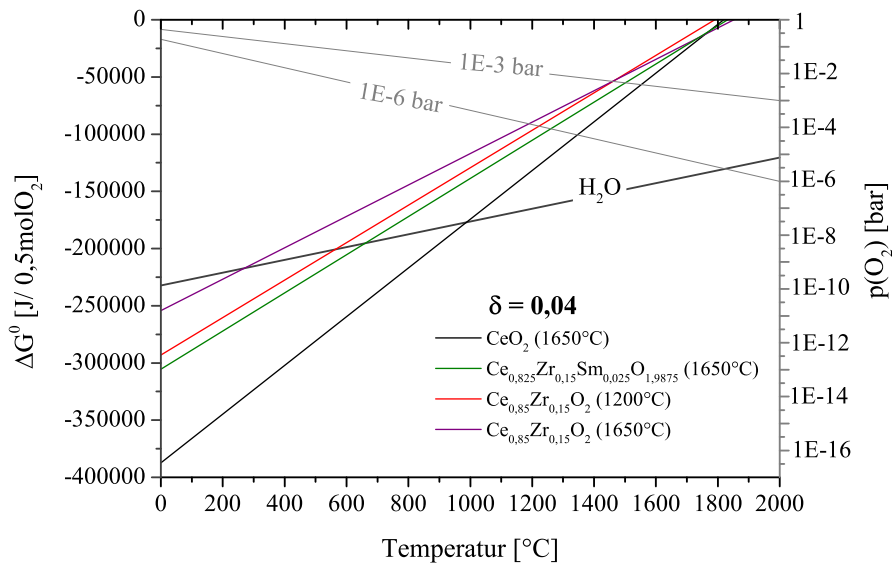


Abbildung 11.58.: Darstellung eines Ellingham-Diagramms der Redoxreaktionen von undotiertem Ceroxid (schwarz), Zr-dotiertem Ceroxid, welches bei Temperaturen von 1200 °C (rot) und 1650 °C (lila) vorbehandelt wurde und Zr-Sm-dotiertem Ceroxid (grün) für einen  $\delta$ -Wert von 0,04. Die Geraden basieren auf den von Hoffmann [122] und Esser [145] im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Sauerstoffausträgen.

Im dargestellten Ellingham-Richardson-Diagramm in Abb. 11.58 sind für einen festgelegten  $\delta$ -Wert von 0,04 die entsprechenden Gleichgewichtskurven von undotierten, unterschiedlich vorbehandelten Zr-dotierten und Zr-Sm-dotierten Ceroxiden dargestellt. Während das hochgesinterte Zr-dotierte Ceroxid eine relativ niedrige Redoxentropie zeigt, die auf eine verminderte Zahl an Sauerstoffleerstellenpositionen zurückgeführt wurde (siehe Kapitel 11.2.1), beobachtet man nach Zugabe von Sm eine höhere Entropie für die Redoxreaktion ( $\Delta S \approx 167 \text{ J}/0,5\text{molO}_2\text{K}$ ). Eine naheliegende Begründung ist, dass im  $(\text{Ce}, \text{Zr}, \text{Sm})\text{O}_{2-\delta}$ -Mischkristall eine im Vergleich zum  $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$ -Mischkristall höhere Zahl potenzieller Sauerstoffleerstellenpositionen vorliegt. Tatsächlich können im Ce-Zr-Sm-System die Ionen in Abhängigkeit ihrer Konzentration und Ionengröße sowohl in Fluoritkoordination (F) als auch in Pyrochlorkoordination (P) oder ungeordneter Fluoritkoordination (dF) (Abb. 11.59) vorliegen [146]. So bestehen für die Zusammensetzung von  $\text{Ce}_{0,825}\text{Zr}_{0,15}\text{Sm}_{0,025}\text{O}_{1,9875}$  folgende mögliche Wechselwirkungen:

=> Ce- und Zr-Ionen liegen im vorliegenden Konzentrationsverhältnis zunächst in Form einer Fluoritkoordination F vor, können aber infolge der Reduktion ( $\text{Ce}^{4+}$  wird zu  $\text{Ce}^{3+}$ ) bei hohen Temperaturen auch Pyrochlorkonfigurationen P ausbilden ( $\text{F} \Rightarrow \text{P} + \text{F} / \text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2 \Rightarrow (\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{1,75})_{0,3} (\text{CeO}_2)_{0,7}$ ). Voruntersuchungen hierzu zeigten, dass die Kationenverteilung nach vollständiger Ausbildung der Pyrochlorkluster, auch nach Abkühlung und Reoxidation stabil bleibt ( $(\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{1,75})_{0,3} (\text{CeO}_2)_{0,7} \Rightarrow (\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2)_{0,3} (\text{CeO}_2)_{0,7}$  siehe auch Kapitel 11.2.2). => Sm und Zr-Ionen können entweder eine ungeordnete Fluoritstruktur dF ( $(\text{SmZr})_2\text{O}_7$  in Abb. 11.59) oder aber eine Pyrochlorkonfiguration P ausbilden. Der Übergang zwischen diesen Konfigurationen entspricht einer Ordnung-Unordnung-Umwandlungsreaktion. Laut Cleave [146] ist eine ungeordnete Fluoritstruktur, mit einer statistischen Kationenverteilung, nur bei hohen Temperaturen wahrscheinlich. Nach theoretischen Berechnungen von Fabrichnaya et al. [147] liegt die Umwandlungstemperatur für P zu dF bei ca. 1000 °C.

11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem  $CeO_2$

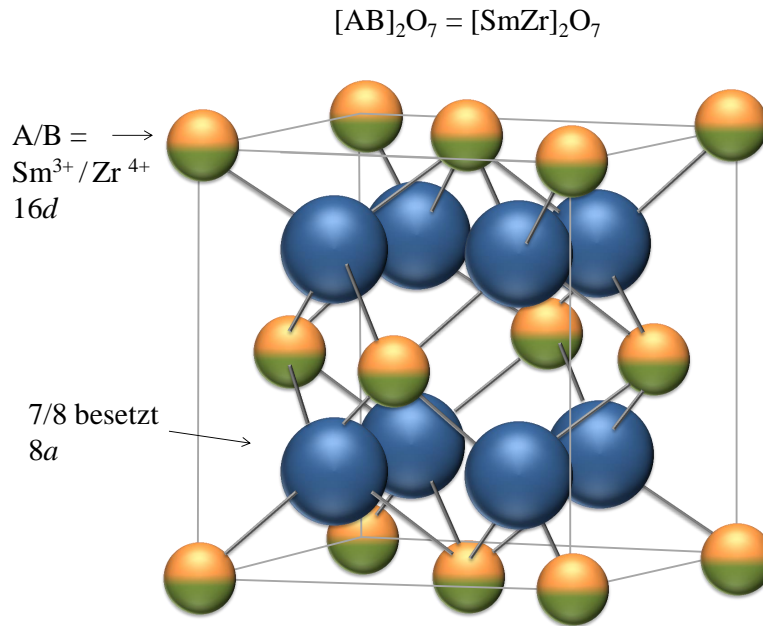
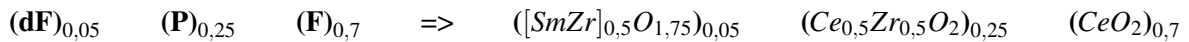


Abbildung 11.59.: Darstellung der Einheitszelle der ungeordneten Fluoritstruktur von  $[SmZr]_2O_7$  (Lit. z. B. [141, 142, 143, 144]).

Bei der vorliegenden Zusammensetzung von  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  ist im untersuchten Temperaturbereich von  $900\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  folgende Phasenzusammensetzung wahrscheinlich:



Durch die anteilige Unterdrückung der Pyrochlorkonfiguration durch Bildung einer ungeordneten Fluoritstruktur ( $[AB]_2O_7 \Rightarrow [SmZr]_2O_7$ ), mit statistisch verteilten Sauerstoffleerstellen, kann die beobachtete Erhöhung der Entropie erklärt werden. Aufschluss über eine solche anteilige Unterdrückung einer Pyrochlorkoordination durch zusätzliches Samarium könnte das chemische Ausdehnungsverhalten geben.

### 11.3.2. Untersuchung zum chemischen Ausdehnungsverhalten

Im Rahmen dieses Kapitels wird der Einfluss von zusätzlichem Samarium auf das chemische Ausdehnungsverhalten einer Zr-dotierten Ceroxidprobe näher untersucht.

Zur Untersuchung des chemischen Ausdehnungsverhaltens wird mit einer  $\text{Ce}_{0,825}\text{Zr}_{0,15}\text{Sm}_{0,025}\text{O}_{1,9875}$ -Probe eine Dilatometermessung unter sauerstoffarmer Atmosphäre bei einer Reduktionstemperatur von 1533 K durchgeführt. Abbildung 11.60 zeigt die relativen Längenänderungen während der Aufheizmessung.

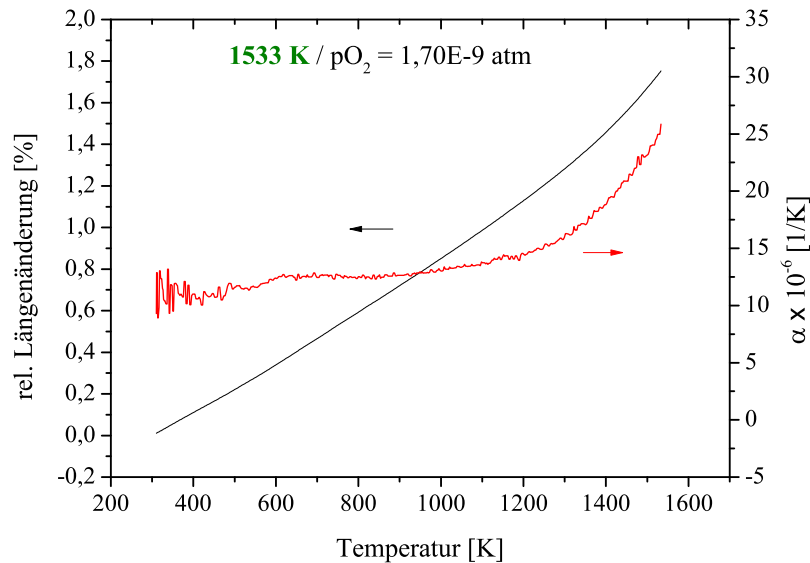


Abbildung 11.60.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer oxidierten  $\text{Ce}_{0,825}\text{Zr}_{0,15}\text{Sm}_{0,025}\text{O}_{1,9875}$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $p\text{O}_2 = 1,7\text{E}-9$  atm).

Die Längenänderung verläuft zunächst linear, bis die Reduktionstemperatur von 1200 K erreicht ist. Oberhalb der Reduktionstemperatur steigt die temperaturabhängige Ausdehnung zusätzlich an. Dieser zusätzliche Anteil ist der chemischen Längenänderung, hervorgerufen durch Reduktion, zuzuschreiben. Eine nähere Untersuchung der Ausdehnungskoeffizienten (rote Kurve in Abb. 11.60) zeigt keine Diskontinuitäten, wie bei undotiertem und Zr-dotiertem Ceroxid (Zr = 15 Mol-%) beobachtet wurden. Zur Trennung der chemischen Längenänderung von der thermischen Längenänderung wird nachfolgend in Abb. 11.61 die relative Längenänderung unter isothermen Bedingungen betrachtet. Da die Reduktion bereits beim Aufheizen beginnt, liegt der Ursprung der Kurve oberhalb von 0. Zur Berechnung der vorliegenden Sauerstoffunterschusskonzentration wird der Massenverlust nach der Reduktion bestimmt und  $\delta$  ermittelt. Die betrachtete Expansion entspricht somit einer Leerstellenkonzentration von  $\delta = 0,051$ .

## 11. Reduktionseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_2$

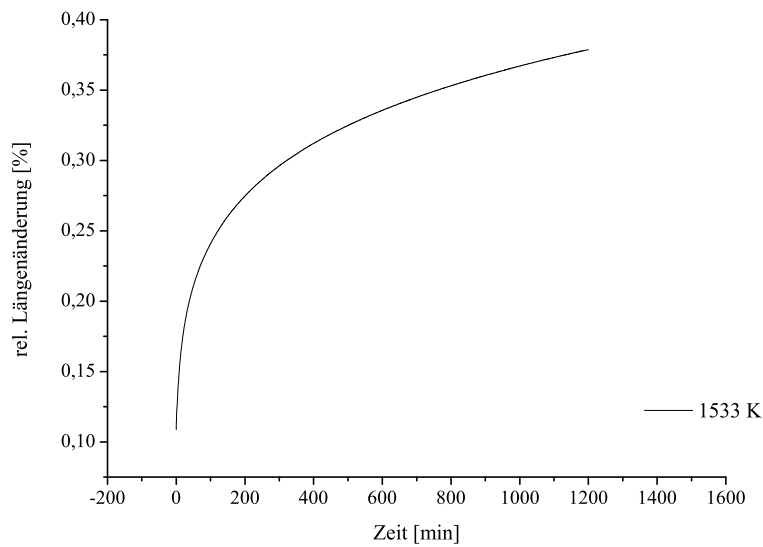


Abbildung 11.61.: Darstellung der relativen Längenänderungen einer oxidierten  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ -Probe während der Reduktion bei 1533 K unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $pO_2 = 1,7E-9$  atm).

Im Falle der linearen Ausdehnung eines Mischkristalls ist für  $\delta = 0,051$  eine chemische Expansion von 0,37 % zu erwarten (Gl. 11.5). Die gemessene Expansion von 0,38 % stimmt sehr gut mit diesem theoretischen Wert überein. Die  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ -Probe zeigt daher ein dem undotierten Ceroxid ähnliches lineares Ausdehnungsverhalten. Bei einer reinen Zr-Dotierung wurde ein vermindertes Expansionsverhalten während der Reduktion beobachtet. Das verminderte Expansionsverhalten wurde hier auf eine Ausbildung von Pyrochlorclustern zurückgeführt (Kapitel 11.2.2). Durch die zusätzliche Sm-Dotierung bzw. durch Einbringung größerer dreiwertiger Ionen könnte die pyrochlorähnliche Ordnungstendenz der Zr-Ionen vermindert werden. So kann sich eine ungeordnete Fluoritstruktur zwischen Zr und Sm ausbilden (siehe auch Abb. 11.59 und Lit. z. B. [141, 142, 143, 144]). Ein ungeordneter  $(Ce, Zr, Sm)O_{2-\delta}$ -Mischkristall ohne pyrochlorähnliche Kationenverteilung würde das beobachtete Ausdehnungsverhalten zwanglos erklären.

### 11.3.3. Längenänderungen beim Abkühlen des reduzierten Zustandes

In diesem Kapitel werden Längenänderungen der partiell reduzierten  $\text{Ce}_{0,825}\text{Zr}_{0,15}\text{Sm}_{0,025}\text{O}_{1,9875-\delta}$ -Probe während des Abkühlens unter sauerstoffarmer Atmosphäre diskutiert. Charakteristische Temperaturen chemischer Längenänderungen werden mit dem vorliegenden Ce-O und Ce-Zr-Phasendiagramm (siehe Kapitel 6.1.1 Abb. 6.3 und 6.4/6.5) hinsichtlich möglicher Umwandlungen in Verbindung gebracht.

Nach isothermer Reduktion bei 1533 K wird der erhaltene reduzierte Zustand von  $\delta = 0,051$  unter sauerstoffarmer Atmosphäre abgekühlt. Unter Ausschluss einer Oxidation erfolgt hier eine lineare thermische Kontraktion. Abbildung 11.62 zeigt die gemessene relative Längenänderung und ihre resultierenden Ausdehnungskoeffizienten während des Abkühlprozesses.

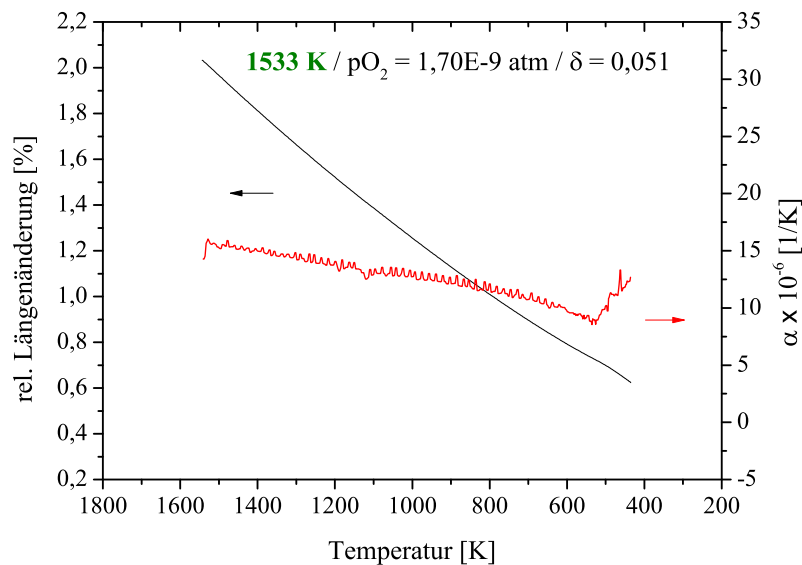


Abbildung 11.62.: Darstellung der relativen Längenänderungen und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer bei 1533 K für 20 h partiell reduzierten  $\text{Ce}_{0,825}\text{Zr}_{0,15}\text{Sm}_{0,025}\text{O}_{1,9875-\delta}$ -Probe während des Abkühlens ( $-6 \text{ K/min}$ ) unter reduzierter Atmosphäre ( $1,70\text{E-}9 \text{ atm}$ ).

Die aufgezeichnete Kurve weist bis auf eine kleine Diskontinuität bei 500 K einen linearen Verlauf auf. Eine vergleichbare Diskontinuität wurde auch bei reinen Zr-dotierten Ceroxidproben bei 550 K beobachtet. Es liegen keinerlei Hinweise auf Phasen mit geordneter Leerstellenverteilung wie  $\beta - \text{CeO}_{1,818}$  oder  $\tau - \text{CeO}_{1,714}$  vor.

### 11.3.4. Charakterisierung einer reduzierten $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875-\delta}$ -Probe

In den vorangehenden Kapiteln gab es mehrere Hinweise auf eine Ausbildung einer ungeordneten Fluoritstruktur  $dF$  und die anteilige Unterdrückung der zuvor diskutierten  $Ce_2Zr_2O_7$ -Pyrochlorclusterkoordination bei hohen Temperaturen durch Zugabe von  $Sm^{3+}$ . Da es während des Abkühlens laut Fabrichnaya et al. [147] bei ca.  $1000^\circ C$  zu einer Umwandlung von  $dF$  zu  $P$  kommt, ist bei Raumtemperatur (RT) keine  $dF$ -Struktur zu erwarten. Zur genauen Phasenanalyse wird in diesem Kapitel der reduzierte Zustand von  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  mittels XRD bei RT näher untersucht.

Abbildung 11.63 zeigt ein Röntgendiffraktogramm von  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875-\delta}$  nach Reduktion bei 1491 K (schwarz).

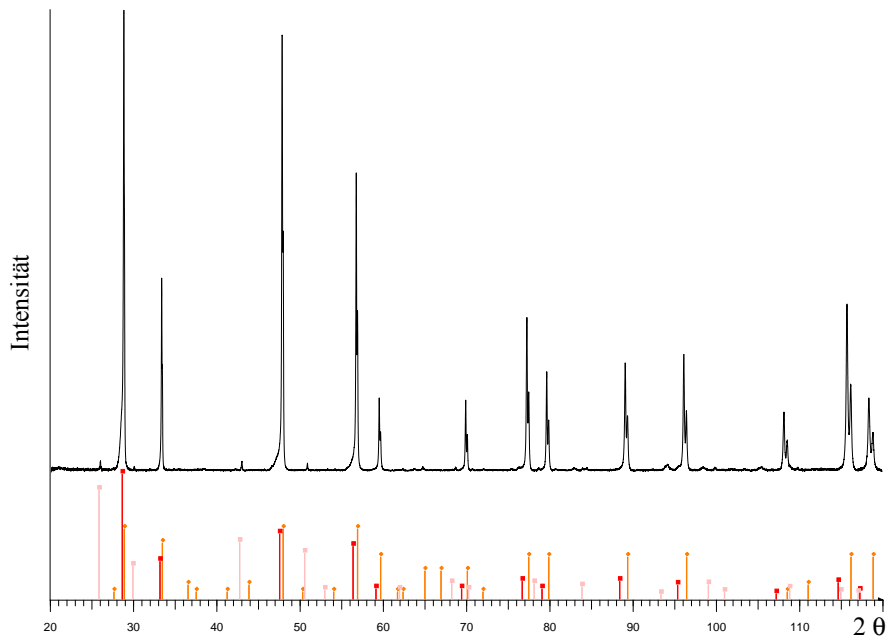


Abbildung 11.63.: Darstellung des Röntgendiffraktogramms einer  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875-\delta}$ -Pelletprobe nach Reduktion bei 1491 K ( $pO_2 = 1E-4$  atm). Zum Vergleich sind die Reflexlagen der Phasen  $CeO_2$  [55] in rot/rosa ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ ) und  $Ce_2Zr_2O_7$  [138] in orange dargestellt.

Im Vergleich zum  $CeO_2$  sind die Hauptreflexe aufgrund der Einbringung von Zr und Sm entsprechend verschoben. Neben den Hauptreflexen sind keine weiteren Reflexe zu beobachten. Allerdings zeigen einige der Hauptreflexe ein asymmetrisches Profil. Im Falle von  $Ce_2Zr_2O_7$ - und  $Sm_2Zr_2O_7$ -Pyrochlorphasen wären weitere Reflexe geringerer Intensität zwischen den Hauptreflexlagen der Fluoritstruktur zu erwarten (Vergl. der Röntgenreflexlagen von  $Ce_2Zr_2O_7$  orange in Abb. 11.63 [138] und  $Sm_2Zr_2O_7$  in [148]). Bei Pyrochlorclustern von geringer Konzentration innerhalb einer  $CeO_2$ -Phase ( $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875-\delta} \Rightarrow (Sm_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75})_{0,05} (Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75})_{0,25} (CeO_2)_{0,7}$ ) könnten diese Reflexe mit nochmals verringerter Intensität vom Untergrund überlagert werden.



Zusammenfassung der neuen Erkenntnisse zu CeO<sub>2</sub>-(ZrO<sub>2</sub>)-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

- *Thermogravimetrische Untersuchungen zeigten, dass es durch den Zusatz von Sm sowohl in Kombination mit Zr als auch ohne zu einer Verminderung der Reduzierbarkeit kommt. Die Herabsetzung der Reduzierbarkeit kann nicht allein mit dem redoxinierten Verhalten von Sm erklärt werden.*
- *Die thermodynamischen Eigenschaften von Zr-dotiertem Ceroxid konnten durch zusätzliches Samarium hinsichtlich der thermochemischen Wasserspaltung verbessert werden. Die Entropie der Redoxgleichgewichtsreaktion von Sm- und Zr-dotiertem CeO<sub>2</sub> liegt mit 167 J/0,5molO<sub>2</sub>K deutlich oberhalb von der für nur mit Zr-dotiertem CeO<sub>2</sub> von 137 J/0,5molO<sub>2</sub>K. Die Erhöhung der Entropie ist auf eine anteilige Ausbildung einer ungeordneten Fluoritstruktur dF zurückzuführen. Jedoch gibt es in der Literatur Hinweise, dass die dF-Struktur nur bei hohen Temperaturen oberhalb von 1000 °C stabil ist. Unterhalb von 1000 °C ist eine Umwandlung zur Pyrochlorstruktur P wahrscheinlich, wodurch hier eine Entropieänderung für die Redoxreaktion zu erwarten wäre. Die ermittelte theoretisch maximale Wasserspalttemperatur von 700 °C, welche auf den thermodynamischen Berechnungen der Gleichgewichtsreaktion im Temperaturbereich von 900-1400 °C beruht, könnte aufgrund einer Umwandlung der dF-Struktur zur P-Struktur zu niedrigeren Temperaturen verschoben sein.*
- *Die chemischen Expansionen infolge des Reduktionsprozesses sind im Gegensatz zum Zr-dotierten CeO<sub>2</sub> nicht vermindert und somit mit einer kontinuierlichen Ausdehnung eines Mischkristalls vereinbar. Eine Ausdehnung wie beim undotierten Ceroxid kann auf eine Ausbildung einer ungeordneten Fluoritstruktur bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C zurückzuführen sein.*
- *Im Verlauf einer Abkühlmessung des reduzierten Zustandes von  $\delta = 0,051$  konnte eine kleine Diskontinuität bei 500 K ähnlich wie bei Zr-dotiertem Ceroxid beobachtet werden.*
- *Die XRD-Analyse einer reduzierten Ce<sub>0,825</sub>Zr<sub>0,15</sub>Sm<sub>0,025</sub>O<sub>1,9875- $\delta$</sub> -Probe zeigt Reflexe einer Fluoritstruktur mit einer leichten Reflexverbreiterung zu niedrigeren 2 $\Theta$ -Werten.*

*Fazit: Durch eine reine Sm-Dotierung konnte die Reduzierbarkeit von CeO<sub>2</sub> nicht gesteigert werden. Durch zusätzliches Sm im Zr-dotierten Ceroxid konnte jedoch die Entropie der Redoxreaktion durch Unterdrückung einer Pyrochlorstruktur infolge der Bildung einer ungeordneten Fluoritstruktur erhöht und dadurch die theoretische maximale Wasserspalttemperatur zu höheren Temperaturen verschoben werden. Jedoch bleibt die für die Entropieverbesserung zugrunde liegende ungeordnete Fluoritstruktur unterhalb von 1000 °C nicht stabil, wodurch tatsächlich eine deutlich niedrigere Wasserspalttemperatur zu erwarten ist.*

## 12. Oxidationseigenschaften von undotiertem und dotiertem $\text{CeO}_{2-\delta}$

*Geeignete thermodynamische und kinetische Eigenschaften der partiell reduzierten Ceroxide sind Voraussetzung für die thermochemische Wasserstoffherstellung. Die thermodynamischen Eigenschaften von undotiertem-, Zr- und Zr-Sm-dotiertem Ceroxid wurden bereits in Kapitel 11 dargestellt und diskutiert. Im Rahmen dieses Kapitels werden die Oxidationseigenschaften hinsichtlich ihrer Kinetik näher untersucht. So erfolgten zunächst eine thermogravimetrische Untersuchung unter Sauerstoffatmosphäre und anschließend eine gasanalytische Untersuchung unter Wasserdampfatmosphäre. Des Weiteren wird die Reoxidation der einzelnen Sauerstoffunterschuss-Phasen mittels XRD analysiert.*

### 12.1. $\text{CeO}_{2-\delta}$

*Im reduzierten Ceroxid liegen laut Reduktionsuntersuchungen bei Temperaturen unterhalb von 900 K eine Vielzahl an Sauerstoffunterschussphasen vor, welche Einfluss auf die Reoxidation nehmen können. Im Rahmen des Kapitels 11.1.5 konnten im  $\delta$ -Bereich  $< 0,076$  drei reduzierte Sauerstoffunterschussphasen der Zusammensetzung von  $\alpha\text{-CeO}_{1,985}$ ,  $\beta\text{-CeO}_{1,778}$  und  $\tau\text{-CeO}_{1,714}$  identifiziert werden.*

#### 12.1.1. Thermogravimetrische und differenzkalorimetrische Untersuchung der Reoxidation unter Sauerstoff

Für eine thermogravimetrische Untersuchung der Reoxidation mittels Sauerstoff wurden zunächst Pelletproben unter sauerstoffarmer Atmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert. Anschließend erfolgte bei vorgegebener Oxidationstemperatur die Reoxidation unter Luft (siehe auch Kapitel 8.4.5). Die entsprechende Massenzunahme der partiell reduzierten  $\text{CeO}_{1,976}$ -Probe ist in Abb. 12.1 dargestellt. Anhand der aufgezeichneten Massenänderungskurven wird die Relaxationszeit  $\tau$  bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts bzw. bis zur vollständigen Reoxidation mit Gl. 4.7 (Kapitel 4) bestimmt. Der zeitliche Verlauf zeigt eine Temperaturabhängigkeit, so erfolgt die Reoxidation bei höheren Temperaturen schneller als bei niedrigeren. Neben der Temperaturabhängigkeit sind auch die vorliegenden Sauerstoffunterschussphasen zu berücksichtigen. Der Vergleich mit dem Phasendiagramm in Abb. 6.3 zeigt, dass bis 722 K die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase vorliegen und die Massenzunahme bei 673 K beeinflussen können. Zwischen 722 K und 900 K sind die Phasen  $\alpha$ - und  $\alpha'$  maßgebend. Die berechneten Relaxationszeiten in Tab. 12.1 sind somit differenziert zu betrachten.

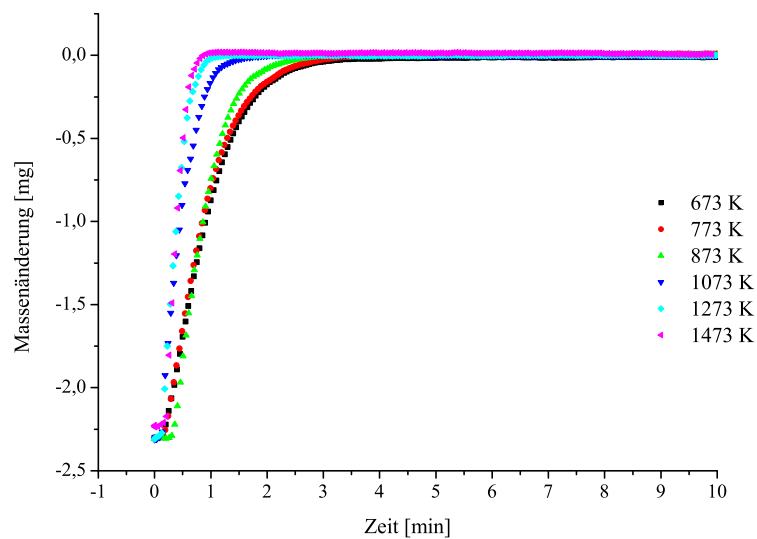


Abbildung 12.1.: Darstellung der Massenzunahme während der Reoxidation einer partiell reduzierten  $CeO_{1,976}$ -Pelletprobe (13 mm x 1,3 mm).

Tabelle 12.1.: Relaxationszeiten und Oberflächenaustauschkoeffizienten von der Reoxidation einer  $CeO_{1,976}$ -Pelletprobe (13 mm x 1,3 mm).

T [K]	1/T [1/K]	$\tau$ [min]	K [m/s]	lnK [m/s]
673,15	0,00149	$0,76326 \pm 0,00474$		
773,15	0,00129	$0,74269 \pm 0,00355$		
873,15	0,00115	$0,54384 \pm 0,00305$		
1073,15	9,31836E-4	$0,35906 \pm 0,00231$	3,01714E-5	-10,40862
1273,15	7,85453E-4	$0,26352 \pm 0,00285$	4,11101E-5	-10,09926
1473,15	6,78817E-4	$0,20037 \pm 0,00508$	5,40666E-5	-9,82529

Mit den  $\tau$ -Werten in Tabelle 12.1 können unter der Annahme, dass bei hohen Temperaturen oberhalb von 1000 K die Oberflächenaustauschreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist (siehe auch Kamiya et al. [125] 1000 K  $\Rightarrow$   $L < 0,3$ ), die Oberflächenaustauschkoeffizienten K mit Gl. 4.7 (Kapitel 4) berechnet werden. Im Gegensatz zu erhaltenen  $\tau$ - und K-Werten aus den Massenverlustkurven der Reduktion (siehe Kapitel 11.1.2) werden hier die  $\tau$ -Werte mit steigender Temperatur kleiner und dadurch die K-Werte zunehmend größer. Die Zunahme der Oberflächenaustauschkoeffizienten führt somit in einer Arrheniusdarstellung zu einer positiven Aktivierungsenergie. Abbildung 12.2 zeigt die berechneten lnK-Werte als Funktion von 1/T unter Berücksichtigung der vorliegenden Sauerstoffunterschussphasengebiete. Durch das Vorhandensein unterschiedlicher Phasen kann die Oxidationskinetik beeinflusst werden. Zum Vergleich der Aktivierungsenergien der Reduktion und Oxidation werden nur die Messwerte oberhalb 900 K bzw. nach Vorliegen der Hochtemperaturphase betrachtet. Ähnlich wie bei dem Reduktionsprozess ist die Temperaturabhängigkeit gering. Als Aktivierungsenergie wird hier ein Wert von 19 kJ/mol ermittelt. Die Reduktionsrate nimmt dagegen mit steigender Temperatur ab, hier ergab sich eine effektive Aktivierungsenergie von -64 kJ/mol. Allgemein umfasst die Aktivierungsenergie der Oberflächenaustauschreaktion mehrere Teilprozesse. Möglicherweise sind

## 12. Oxidationseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_{2-\delta}$

die geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte von Oxidation und Reduktion unterschiedlich.

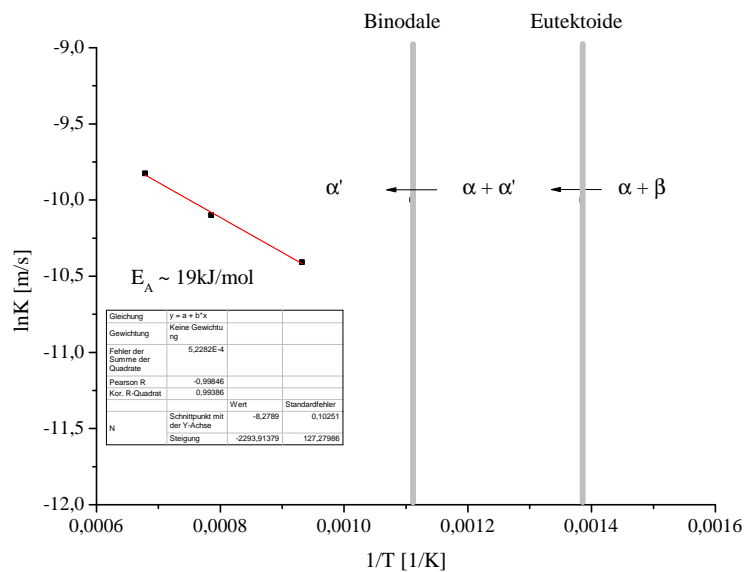
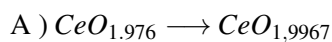


Abbildung 12.2.: Arrheniusgraph der temperaturabhängigen Oberflächenaustauschkoeffizienten, berechnet aus den Relaxationszeiten der Oxidation von  $CeO_{1,976}$  mittels sprunghafter Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks.

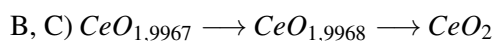
Neben der thermogravimetrischen Analyse der Reoxidation wurde der Oxidationsprozess auch differenzkalorimetrisch untersucht. Abbildung 12.3 zeigt die Massenzunahme und den Wärmestrom einer Reoxidation von  $CeO_{1,976}$  unter dynamischen Bedingungen. Sowohl die Massekurve als auch der Wärmestrom zeigen einen mehrstufigen Verlauf. Die Reoxidation beginnt hier bei 373 K und ist bei 1140 K abgeschlossen. Ein Großteil der Massenzunahme findet zwischen 373-600 K statt. Anschließend erfolgt bis 1040 K die restliche Massenzunahme bis zur vollständigen Reoxidation. Diese zweite Massenzunahme ist mit einer Farbänderung der Pelletprobe von Blau nach Gelb verbunden. Eine solche Beobachtung wurde auch von Nowick et al. [57] beschrieben und mit einer Reoxidation von  $CeO_{1,995}$  zu  $CeO_2$  bei 773 K in Verbindung gebracht. Nachfolgend sind die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Massendifferenzen, die daraus resultierenden Sauerstoffunterschusskonzentrationen und die entsprechenden Wärmedifferenzen in Form von kJ pro 0,5 mol  $O_2$  zusammengefasst:



Temperaturbereich: 373-600 K

Massendifferenz: 0,902 mg

Wärmedifferenz: -320,79 kJ/0,5mol $O_2$



Temperaturbereich: 600-1140 K

Massendifferenz: 0,240 mg

Wärmedifferenz: -79,2 kJ/0,5mol $O_2$  , -93,6 kJ/0,5mol $O_2$

In Summe besteht eine Wärmedifferenz von -493,59 kJ/0,5mol $O_2$  welche im Bereich der berechneten Standardbildungsenthalpie von -445,45 kJ/0,5mol $O_2$  (Berechnung auf Grundlage der in Kapitel 11.1.1 bestimmten  $\delta/pO_2$ -Funktion) liegt.

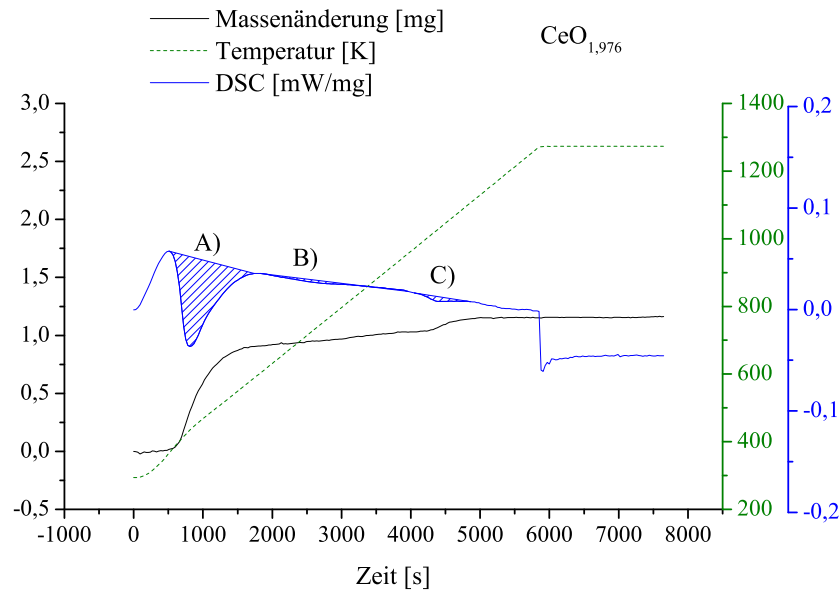


Abbildung 12.3.: Darstellung des Wärmestroms (blau) und der Massenänderung (Schwarz) während einer Reoxidation von  $CeO_{1,976}$  unter dynamischen Aufheizbedingungen (10 K/min).

### 12.1.2. Charakterisierung teilreoxidierter Sauerstoffunterschussphasen

Zur Zuordnung der zuvor beschriebenen stufenartigen Massenzunahmen und Wärmedifferenzen mit vorliegenden Sauerstoffunterschussphasen werden teilreoxidierte Pelletproben bei verschiedenen Temperaturen abgeschreckt und mittels XRD analysiert.

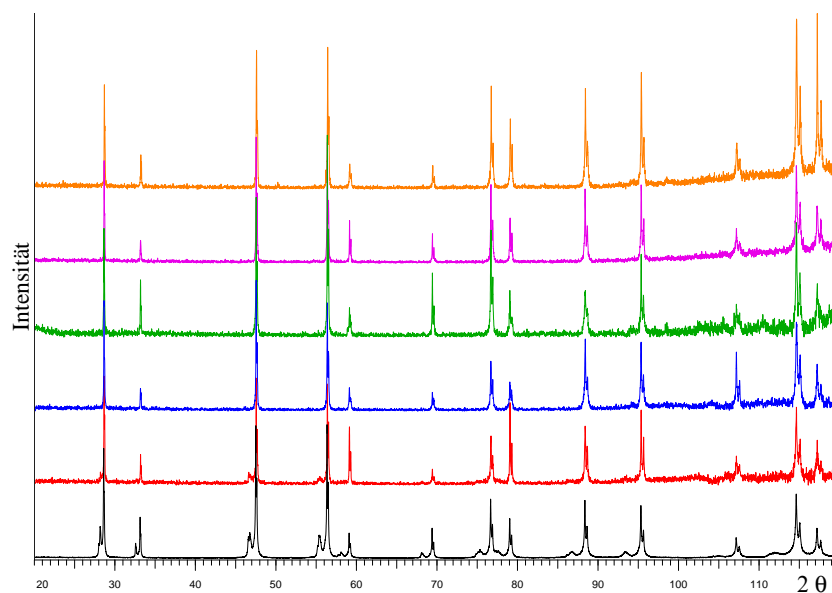


Abbildung 12.4.: Darstellung der Röntgendiffraktogramme von  $CeO_{1,937}$  (schwarz) nach einer partiellen Oxidation bei 397 K (rot), 637 K (blau), 917 K (grün), 1149 K (lila) und 1273 K (orange) unter Luftatmosphäre.

## 12. Oxidationseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_{2-\delta}$

Abbildung 12.4 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer  $CeO_{1,937}$ -Probe nach einer Oxidation unter Luftatmosphäre bei 397 K (rot), 637 K (blau), 917 K (grün), 1149 K (lila) und 1273 K (orange). Das Röntgendiffraktogramm der reduzierten Ceroxidprobe (schwarz) zeigt Reflexe der  $\alpha$ -Phase sowie kleinere Reflexe der höher reduzierten Phasen  $\beta$  und  $\tau$  (siehe auch Kapitel 11.1.5). Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme nach Reduktion und Oxidation bei 397 K deutet auf eine frühe Reoxidation hin. Somit nimmt die Intensität der Reflexe der höher reduzierten Phasen bereits bei Temperaturen von 397 K ab. Infolge der Abnahme der  $\beta$ - und  $\tau$ -Phase bis 917 K nimmt der Anteil an  $\alpha$ -Phase zu (siehe Abb. 12.5). Anschließend beginnt ab 917 K die Reoxidation der  $\alpha$ -Phase ( $CeO_{1,985}$ ) zum  $CeO_2$ . Diese Reoxidation kann anhand einer Verschiebung der Reflexe in Richtung größerer  $2\Theta$ -Werte beobachtet werden.

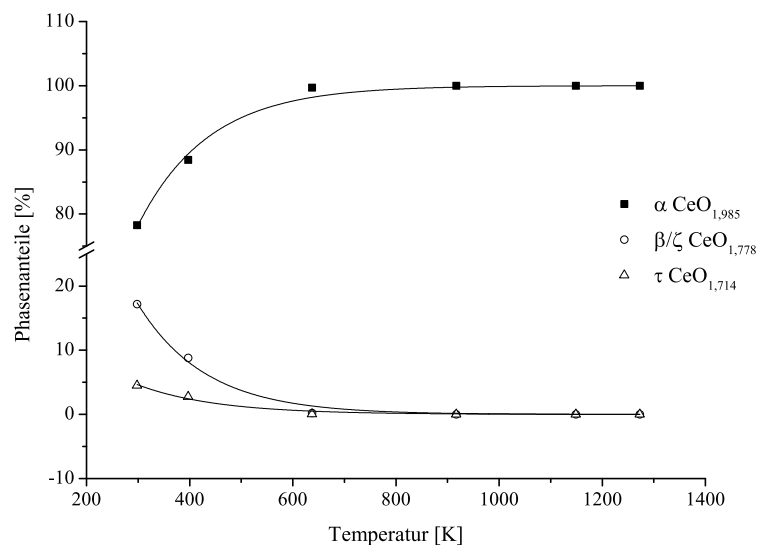


Abbildung 12.5.: Darstellung der Phasenanteile (Rietveld-Analyse, Güteparameter im Anhang A.3. unter Tab. A.4) einer partiell reduzierten  $CeO_{1,937}$ -Probe, während einer Oxidation unter Luftatmosphäre, in Folge einer stufenartigen Temperaturerhöhung.

### 12.1.3. Chemische Längenänderung während der Reoxidation

*Die chemische Längenänderung beschreibt hier den Prozess der Gitterkontraktion durch Änderung der Ionenradien und Aufnahme von Sauerstoff während einer Reoxidation. In diesem Kapitel werden der Beginn der Gitterkontraktion sowie dessen Ausmaß im Zusammenhang mit dem vorliegenden Reduktionsausmaß diskutiert.*

Die chemische Längenänderung während der Oxidation wird durch den Einbau von Sauerstoff und der Änderung der Kationenradien hervorgerufen. Die Sauerstoffaufnahme allein würde zu einer Expansion des Kristallgitters führen. Diese Expansion wird jedoch überkompensiert von einer gleichzeitigen Kontraktion, durch Änderung des Kationenradius von  $Ce^{3+}$  zu  $Ce^{4+}$ . Somit ist die Summe beider Prozesse eine Kristallgitterkontraktion. Zur Untersuchung dieser chemischen Kontraktion werden partiell reduzierte Probenstäbchen unter Luftatmosphäre aufgeheizt. Abbildung 12.6 zeigt eine repräsentative Reoxidation einer reduzierten  $CeO_{1,949}$ -Probe.

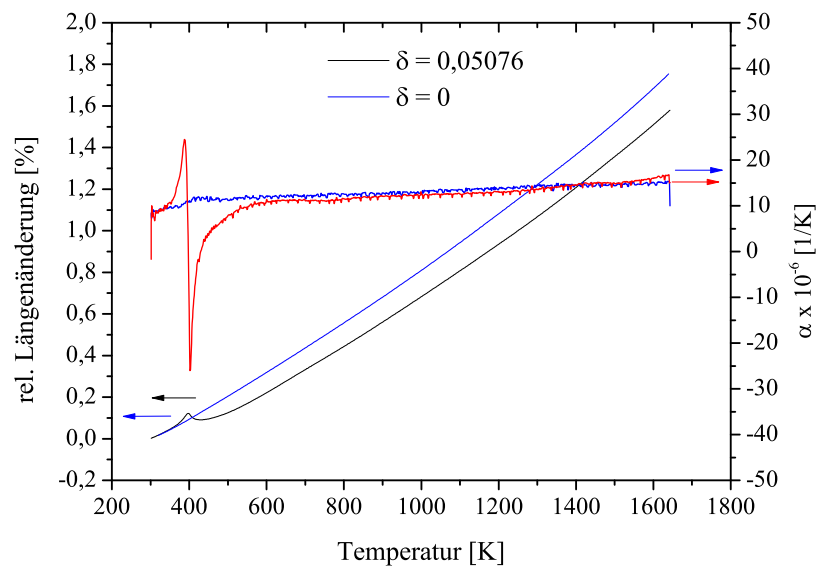


Abbildung 12.6.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $\text{CeO}_{2-\delta}$ -Probe sowie einer vollständig oxidierten Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter Luftatmosphäre.

Im Verlauf der gemessenen relativen Längenänderung kommt es unabhängig vom  $\delta$ -Wert bei 400 K zunächst zu einer Expansion und anschließend zur erwarteten Kontraktion. Diese Änderungen sind in der entsprechenden Ableitung bzw. der Kurve der Ausdehnungskoeffizienten in Form von sprunghaftigen Änderungen festzustellen. Die Kontraktion, welche mit der Reoxidation einhergeht, wird hier von der vorangehenden Expansion und der thermischen Kristallgitterausdehnung überlagert. Aufgrund der Überlagerung ist das Ausmaß der Kontraktion nicht mit dem Ausmaß der Expansion während der Reduktion zu vergleichen. Der Expansionseffekt bei 400 K konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden. Möglicherweise führt die beim Abkühlen des reduzierten Zustandes beobachtete Längenkontraktion infolge von Phasenumwandlungen (siehe auch Kapitel 11.1.4) bei entsprechender Umkehrung zur Expansion.

*Zusammenfassung der neuen Erkenntnisse zur Reoxidation von  $\text{CeO}_{2-\delta}$ :*

- *Relaxationsmessungen während der Oxidation mit Luft zeigen eine von der Temperatur und den vorliegenden reduzierten Sauerstoffunterschussphasen abhängige Kinetik. Im Gegensatz zur Reduktion wird hier eine positive Aktivierungsenergie von 19 kJ/mol ermittelt und ein mehrstufiger Oxidationsprozess, aufgrund der sukzessiven Oxidation der vorliegenden Unterschussoxide, sowohl bei TG- und DSC-Untersuchungen als auch bei XRD-Analysen beobachtet. Des Weiteren sind im Vergleich zum Reduktionsprozess die Relaxationszeiten deutlich kürzer und die erhaltenen Oberflächenaustauschkoeffizienten dementsprechend größer.*
- *Untersuchungen der chemischen Längenänderung während des Oxidationsprozesses zeigen, dass der erwarteten Kontraktion ein Expansionseffekt vorgelagert ist. Die durch die Oxidation hervorgerufene Längenkontraktion scheint die vorherige, reduktionsbedingte Expansion nicht vollständig zu kompensieren.*

*Fazit: Die Reoxidation von partiell reduzierten Ceroxidproben, welche sowohl die Umwandlung von Sauerstoffunterschussphasen als auch die Sauerstoffaufnahme umfasst, verläuft sehr schnell und beginnt schon bei Temperaturen unterhalb von 400 K.*

## 12.2. $CeO_{2-\delta}$ - $ZrO_2$ und zusätzliches $Sm_2O_3$

Im reduzierten Zr-dotierten Ceroxid liegt laut Reduktionsuntersuchungen in Kapitel 11.2.4 nach Abkühlung zunächst eine reduzierte Mischkristallphase von  $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$  vor. Des Weiteren gaben Untersuchungen mittels Dilatometrie und XRD zusätzlich Hinweise auf das Vorhandensein von Pyrochlorclustern innerhalb der Mischkristallphase (siehe auch Kapitel 11.2.1 und 11.2.2). Zusätzliches Samarium wirkt der Bildung der pyrochlorartigen strukturellen Ordnung (bei  $T > 1000^\circ C$ ) entgegen. In diesem Kapitel werden die Auswirkungen der Wechselwirkung zwischen  $Ce^{3+}$  und  $Zr^{4+}$ -Ionen und der Einfluss von zusätzlichem Sm auf die Reoxidation untersucht.

### 12.2.1. Thermogravimetrische und differenzkalorimetrische Untersuchung der Reoxidation unter Sauerstoff

Die thermogravimetrische Untersuchung der Reoxidation mittels Sauerstoff wurde an reduzierten Pelletproben bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die entsprechenden Massenzunahmen einer partiell reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{1,952}$ -Probe sind in Abb. 12.7 dargestellt.

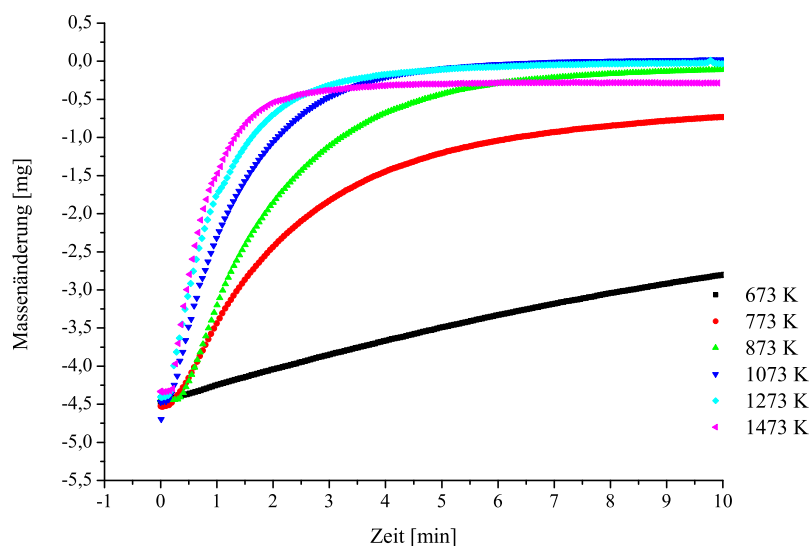


Abbildung 12.7.: Darstellung der Massenzunahme während der Reoxidation einer partiell reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{1,952}$ -Pelletprobe der Dimension von 13 mm x 1,45 mm.

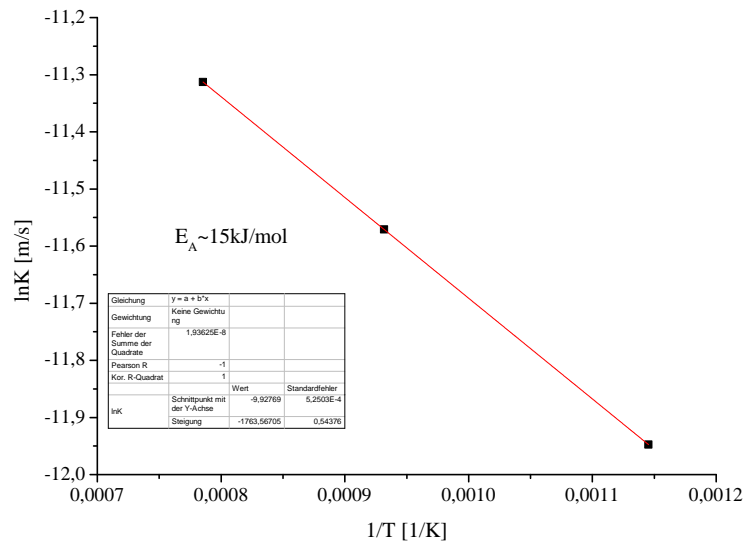
Der Vergleich der Massenkurven zeigt, dass bei Temperaturen unterhalb von 773 K die Reoxidation deutlich langsamer erfolgt. Eine vollständige Oxidation im vorgegebenen Zeitfenster von 10 min wurde nur bei Temperaturen von 873 K, 1073 K und 1273 K erreicht. Bei höheren Temperaturen wie 1473 K verläuft die Reoxidation schneller, jedoch wird hier die Pelletprobe aufgrund der bei hohen Temperaturen vorliegenden nichtstöchiometrischen Gleichgewichtszusammensetzung nicht vollständig zu  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  reoxidiert. Für die weitere Untersuchung der Reoxidationskinetik wird daher nur der Temperaturbereich von 873 K bis 1273 K betrachtet. Die Relaxationszeit  $\tau$  wird hier mit Gl. 4.7 (Kapitel 4) bis zur vollständigen Reoxidation bestimmt. Die charakteristischen Relaxationszeiten sind in Tab. 12.2 für die entsprechenden Temperaturen dargestellt.



Tabelle 12.2.: Relaxationszeiten und Oberflächenaustauschkoeffizienten der Reoxidation einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{1,952}$ -Pelletprobe der Dimension von 13 mm x 1,45 mm.

T [K]	1/T [1/K]	$\tau$ [min]	K [m/s]	lnK [m/s]
873,15	0,00115	$1,8659 \pm 0,00618$	$6,47601E-6$	-11,9474
1073,15	$9,31836E-4$	$1,2808 \pm 0,00229$	$9,4343E-6$	-11,5712
1273,15	$7,85453E-4$	$0,9892 \pm 0,00506$	$1,22151E-5$	-11,3128

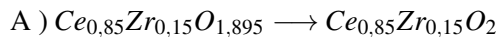
Die  $\tau$ -Werte ermöglichen unter der Annahme, dass die Oberflächenaustauschreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, die Berechnung der Oberflächenaustauschkoeffizienten K mit Gl. 4.7 (Kapitel 4). Die Zunahme der Oberflächenaustauschkoeffizienten führt in einer Arrheniusdarstellung in Abb. 12.8 zu einer Aktivierungsenergie von  $\sim 15$  kJ/mol ( $\delta = 0,048$ ). Die ermittelte Aktivierungsenergie ist etwas kleiner als die für undotiertes Ceroxid ermittelte von  $\sim 19$  kJ/mol ( $\delta = 0,024$ ). Die geringen Unterschiede könnten sowohl auf die Zr-Dotierung als auch auf die unterschiedlichen Reduktionszustände zurückzuführen sein.

Abbildung 12.8.: Arrheniusgraph der temperaturabhängigen Oberflächenaustauschkoeffizienten, berechnet aus den Relaxationszeiten der Oxidation von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{1,952}$  mittels sprunghafter Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks.

Zur weiteren Analyse der Reoxidation wurde der Oxidationsprozess auch hinsichtlich der Wärmetönung untersucht. Abbildung 12.9 zeigt die Massenzunahme und den Wärmestrom einer Reoxidation von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{1,895}$  unter dynamischen Bedingungen. Die Massenkurve, als auch der Wärmestrom zeigen im Vergleich zum undotierten Ceroxid keinen eindeutigen mehrstufigen Verlauf. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat hier ihr Maximum bei 600 K und nimmt danach kontinuierlich ab. Eine vollständige Reoxidation wird erst bei einer Temperatur von 1200 K erreicht.

## 12. Oxidationseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_{2-\delta}$

Nachfolgend sind die berechnete Massendifferenz, die daraus resultierende Sauerstoffunterschusskonzentration und die entsprechende Wärmedifferenz ( $\text{kJ}/0,5\text{mol}O_2$ ) zusammengefasst:



Temperaturbereich: 455-1273 K

Massendifferenz: 4,357 mg

Wärmedifferenz:  $-320,28 \text{ kJ}/0,5\text{mol} O_2$

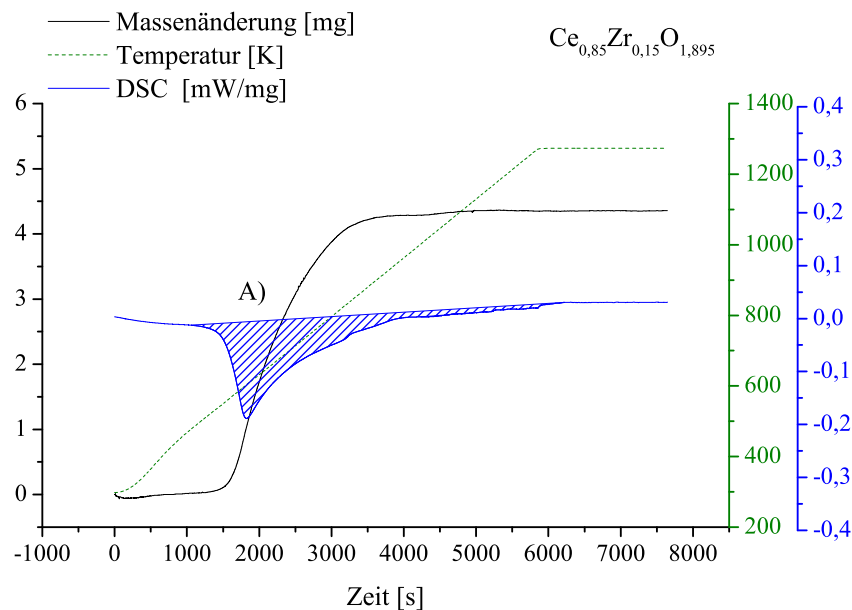


Abbildung 12.9.: Darstellung des Wärmestroms (blau) und der Massenänderung (schwarz) während einer Reoxidation von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{1,895}$  unter dynamischen Aufheizbedingungen (+10 K/min).

Die Wärmedifferenz von  $-320,28 \text{ kJ}/0,5\text{mol}O_2$  entspricht annähernd der berechneten Standardbildungsenthalpie von  $-337,90 \text{ kJ}/0,5\text{mol} O_2$  (Berechnung auf Grundlage der in Kapitel 11.2.1 bestimmten  $\delta/pO_2$ -Funktion).

### 12.2.2. Chemische Längenänderung während der Reoxidation

Die chemische Gitterkontraktion durch Änderung der Ionenradien und Aufnahme von Sauerstoffionen während einer Redoxreaktion wird durch das Vorhandensein von Zr nicht grundsätzlich verändert. Untersuchungen der chemischen Gitterveränderungen infolge der Reduktion zeigten jedoch eine verminderte Expansion, die auf eine Pyrochlorclusterbildung zurückgeführt wurde. Zur Untersuchung des Einflusses der Pyrochlorcluster wird in diesem Kapitel der Beginn der Gitterkontraktion, sowie dessen Ausmaß in Relation zum vorliegenden Reduktionsausmaß diskutiert.

Zur Untersuchung der chemischen Kontraktion werden vorreduzierte Probenstäbchen unter Luftatmosphäre aufgeheizt. Abbildung 12.10 und Abb. 12.11 zeigen die Reoxidationen zweier unterschiedlicher Reduktionszustände.

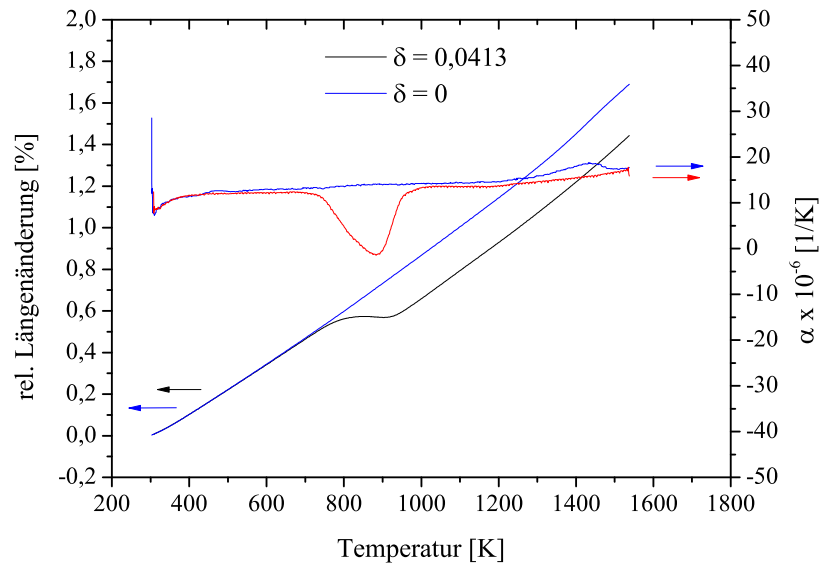


Abbildung 12.10.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{1,9587}$ -Probe (schwarz), sowie einer oxidierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Probe (blau) während des Aufheizens (+6 K/min) unter Luftatmosphäre.

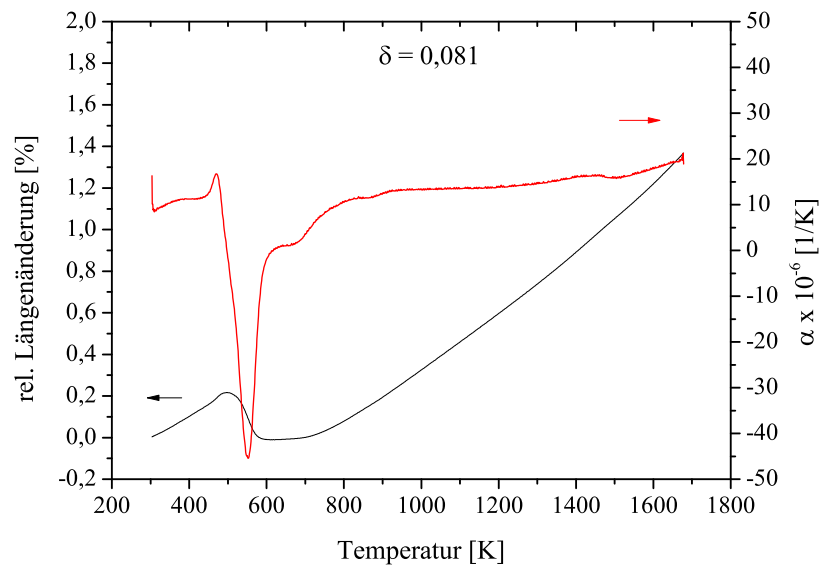


Abbildung 12.11.: Darstellung der relativen Längenänderung und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{1,919}$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter Luftatmosphäre.

## 12. Oxidationseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_{2-\delta}$

In Abb. 12.10 ist die rel. Längenänderung einer reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{1,9587}$ -Probe (schwarz) im Vergleich zur thermischen Ausdehnung einer bereits vollständig oxidierten Probe (blau) dargestellt. Wie zu erwarten, kommt es beim Einsetzen der Reoxidation zur Längenkontraktion. Die Längenkontraktion von  $\sim 0,247\%$  entspricht annähernd dem nach Reduktion zu erwartenden Wert von  $\sim 0,229\%$ . Im Vergleich zum undotierten Ceroxid findet die Volumenkontraktion erst bei höheren Temperaturen ab 800 K im zu erwartenden Ausmaß statt. Im Gegensatz zum undotierten Ceroxid wird im Zr-dotierten Ceroxid die Bildung von diskreten Sauerstoffunterschussphasen wie z. B.  $\beta$  und  $\tau$ , welche mit einer zusätzlichen Volumenänderung einhergehen, unterdrückt. So wird hier die Kontraktion nicht durch eine Längenexpansion infolge einer eutektoiden Phasenumwandlung kompensiert (siehe auch Kapitel 12.1.3). Neben der vorliegenden Reoxidation von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{1,9587}$  wurde auch die Reoxidation höherer Reduktionszustände untersucht. Abbildung 12.11 zeigt die Reoxidation eines Reduktionszustandes von  $\delta = 0,081$ . Hier ist eine Verschiebung des Reoxidationsbeginns zu niedrigeren Temperaturen festzustellen.

Vorangehende Untersuchungen zur Längenexpansion während des Reduktionsprozesses lassen vermuten, dass im Zr-dotierten Ceroxid  $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$  Wechselwirkungen zwischen  $Zr^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$ -Ionen und Sauerstoffleerstellen zur Ausbildung von Pyrochlorclustern führen (siehe Kapitel 11.2.2 und Abb. 12.12). Die Bildung von Pyrochlorclustern ( $Ce_2Zr_2O_7$ ) steht mit der vorliegenden Zr-Konzentration im Zusammenhang (Abb. 12.12  $\delta < x/2$ ,  $\delta = x/2$  und  $\delta > x/2$ ). Allgemein kann erwartet werden, dass die Pyrochlorcluster Einfluss auf die Reoxidation nehmen. Laut Achary et al. [94] findet die Oxidation von reinem  $Ce_2Zr_2O_7$  zwischen 325-873 K statt. Im Falle des höheren Reduktionszustandes liegt aufgrund der vorliegenden Dampfdruckbedingungen während der Reduktion zusätzlich zu den Pyrochlorclustern im Probeninneren eine Pyrochlorschicht ( $Ce_2Zr_2O_7$ ) an der Probenoberfläche vor (siehe auch Kapitel 11.2.4). Die Pyrochlorschicht an der Oberfläche kann jedoch nicht die alleinige Ursache für die frühe Reoxidation sein, da diese nur einen Bruchteil des Probenvolumens darstellt und nur sehr wenig zur beobachteten Längenkontraktion beiträgt. Da die Reduktionszustände in Abb. 12.10 und Abb. 12.11 laut Voruntersuchungen in Kapitel 11.2.2 beide Pyrochlorcluster enthalten, aber ein unterschiedliches Oxidationsverhalten zeigen, ist anzunehmen, dass die Oxidierbarkeit neben den Pyrochlorclustern auch von der Leerstellenkonzentration abhängig ist.

Folgende Modellvorstellung könnte den Einfluss des Reduktionsgrades  $\delta$  auf das Reoxidationsverhalten erklären (siehe Abb. 12.12):

**Bedingung** ) Zunächst wird für die vorliegende Zr-Dotierung von  $x = 0,15$  angenommen, dass der Mischkristall  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  durch die vorangehende thermische Vorbehandlung bei 1650 °C Pyrochlorkonfigurationen ausbildet und in Form von  $(CeO_2)_{0,7} (Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{0,3}$  beschrieben werden kann (siehe auch Kapitel 11.2.2). Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass die Reoxidation im vorgegebenen Temperaturbereich unterhalb von 1000 °C von der Diffusion bestimmt wird.

**Regime 1**  $\delta < x/2$  ) Bei schwacher Reduktion bzw. kleinen  $\delta$ -Werten werden die Leerstellen zunächst bevorzugt in den Pyrochlorclustern ausgebildet (leichtere Reduzierbarkeit von Zr-reichen Ceroxiden im Vergl. zu Zr-armen Ceroxiden, siehe auch Kapitel 6.1.1). Dies führt zu  $(Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2) \Rightarrow (Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75})$  (orange Bereiche  $\Rightarrow$  grüne Bereiche). Die Reoxidation der Pyrochlorcluster verläuft schnell, jedoch wird die Sauerstoffdiffusion durch die benachbarten  $CeO_2$ -Bereiche, welche nur wenige Leerstellen beinhalten, gehemmt. Erst mit Temperaturerhöhung finden eine ausreichende Diffusion und eine vollständige Reoxidation statt.

**Grenzwert**  $\delta = x/2$  ) Durch die vorgegebene Zr-Konzentration liegen nur eine bestimmte Anzahl an Pyrochlorclustern vor, wodurch ab  $\delta = x/2$  keine weiteren Leerstellen in Pyrochlorclusterumgebung (grüne Bereiche) erzeugt werden können. So liegen bei  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-0,075}$  alle vorhandenen Pyrochlorcluster ( $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ ) in der reduzierten Form ( $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75}$ ) vor.

**Regime 2** ( $\delta > x/2$ ) Bei höheren  $\delta$ -Werten entstehen zunehmend Leerstellen im Bereich der  $CeO_2$ -Matrix (rote Bereiche), wodurch diese als  $CeO_{2-\delta}$ -Matrix beschrieben werden kann (blaue Bereiche). Da die Leerstellen in den  $CeO_{2-\delta}$ -Matrix eine hohe Beweglichkeit zeigen und statistisch verteilt sind, wird die Sauerstoffdiffusion zwischen den Pyrochlorclustern (grüne Bereiche) verbessert und dadurch die benötigte Reoxidationstemperatur herabgesetzt.

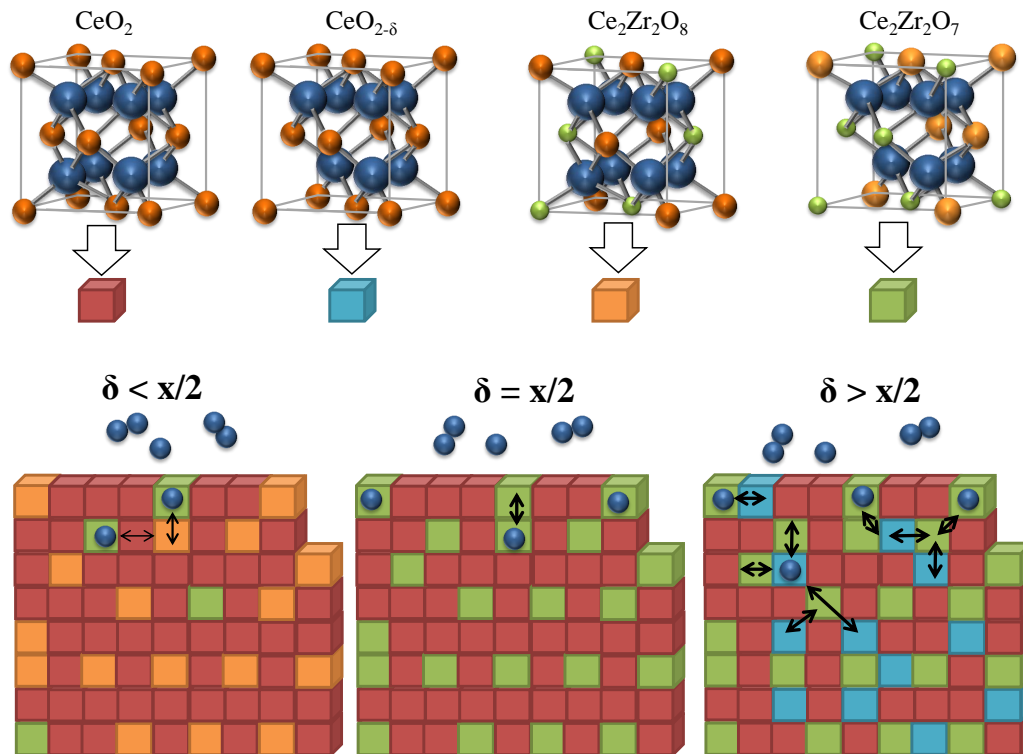


Abbildung 12.12.: Schematische Darstellung der Reoxidation von  $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$  für unterschiedliche Reduktionszustände von  $\delta < x/2$ ,  $\delta = x/2$  und  $\delta > x/2$ .

Nach dieser Modellvorstellung liegen beim vorliegenden Reduktionszustand  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{1,9587}$  in Abb. 12.10 nur Leerstellen in Pyrochlorclusterumgebung vor (Regime 1,  $\delta < x/2$ ), wodurch die Reoxidation erst bei höheren Temperaturen ab 800 K möglich ist. Beim höheren Reduktionszustand in Abb. 12.11 besteht nach der Modellvorstellung eine höhere Konzentration an Sauerstoffleerstellen in der  $CeO_{2-\delta}$ -Matrix und dadurch eine schnellere Reoxidation bei niedrigeren Temperaturen ab 500 K.

Durch Zugabe von  $Sm^{3+}$ -Ionen bilden sich in der  $CeO_2$ -Matrix auch schon bei  $\delta < x/2$  strukturelle Sauerstoffleerstellen, sodass die Reoxidation der Pyrochlorcluster erleichtert wird. Tatsächlich beobachtet man, dass die Reoxidation einer partiell reduzierten  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,93679}$ -Probe ähnlich wie bei höher reduziertem Zr-dotiertem Ceroxid bei 500 K beginnt. So zeigt die relative Längenänderung während des Aufheizens unter Luftatmosphäre in Abbildung 12.13 schon bei 500 K die zu erwartende Kontraktion. Das Ausmaß mit 0,42 % entspricht annähernd dem nach vorangehender Reduktion zu erwartender Längenänderung von 0,38 %. Der Vergleich der resultierenden Ausdehnungskoeffizienten von niedrig reduzierten Zr-dotiertem und Zr-Sm-dotiertem Ceroxid (Vergl. Abb. 12.10 und Abb. 12.13) zeigt, dass durch die Anwesenheit von Samarium die Reoxidation zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Wie bereits zuvor erläutert, kann durch zusätzliche Sauerstoffleerstellen der Oxidationsprozess positiv beeinflusst werden.

## 12. Oxidationseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_{2-\delta}$

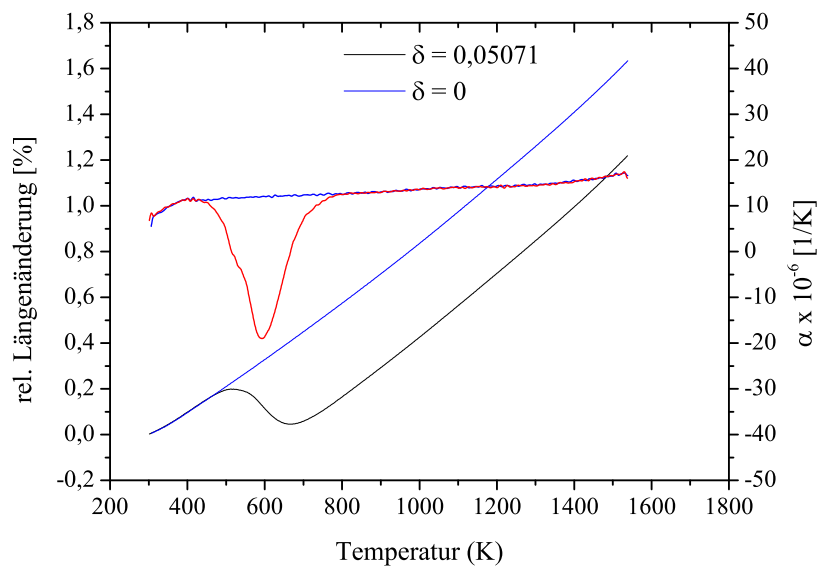


Abbildung 12.13.: Darstellung der relativen Längenänderungen und resultierenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,93679}$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter Luftatmosphäre.

Zusammenfassung der neuen Erkenntnisse zur Reoxidation von  $CeO_{2-\delta}$ -  $ZrO_2$  und dem Einfluss von zusätzlichem  $Sm_2O_3$ :

- Relaxationsmessungen der reduzierten Zr-dotierten Ceroxidproben zeigen im Vergleich zum undotierten Ceroxid eine deutlich langsamere Reoxidationskinetik im Temperaturbereich von 673-873 K. Die bei höheren Temperaturen zwischen 873-1273 K ermittelte Aktivierungsenergie ist im Vergleich zum undotierten Ceroxid geringfügig kleiner.
- Dilatometeruntersuchungen von reduziertem Zr-dotiertem Ceroxid während des Oxidationsprozesses zeigen, dass die zu erwartende chemische Kontraktion im Vergleich zu reinem Ceroxid bei  $\delta$ -Werten kleiner  $x/2$  zu höheren Temperaturen  $T > 800$  K verschoben ist. Erst bei höheren Reduktionsgraden ( $\delta > x/2$ ) findet die Volumenkontraktion bei niedrigeren Temperaturen ab 500 K statt. Eine Ursache hierfür kann die unterschiedliche Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen darstellen. Hierzu wird eine Modellvorstellung entwickelt, die die Oxidationskinetik der postulierten  $Ce_2Zr_2O_7$ -Pyrochlorcluster durch die Sauerstoffbeweglichkeit der umgebenden  $CeO_{2-\delta}$ -Matrix beschreibt. Nach dieser Modellvorstellung wären die postulierten Pyrochlorcluster erst ab  $\delta > x/2$  von weiteren Leerstellen des reduzierten Ceroxids ( $CeO_{2-\delta}$ -Matrix) umgeben und eine schnellere Leerstellendiffusion möglich. Durch Einführung von zusätzlichem Samarium und damit gekoppelten strukturellen Sauerstoffleerstellen konnte eine Reoxidation ab 500 K auch schon bei niedrigeren  $\delta$ -Werten  $\delta < x/2$  beobachtet werden.

Fazit: Die Reoxidation von partiell reduziertem Zr-dotiertem Ceroxid ist abhängig vom vorliegenden Reduktionszustand ein mehrstufiger Mechanismus. Durch die Einführung von frei beweglichen Sauerstoffleerstellen bei höheren Reduktionsgraden oder zusätzlichen strukturellen Sauerstoffleerstellen durch Dotierungselemente wie Samarium kann die Oxidation positiv beeinflusst werden.

### 12.3. Thermochemische Wasserspaltung

Die Voruntersuchungen zur Reoxidation unter Luftatmosphäre gaben Aufschluss über die Kinetik der Sauerstoffaufnahme. Hierbei ist bei Temperaturen kleiner  $\sim 1000$  K die Diffusion und bei höheren Temperaturen die Oberflächenaustauschreaktion geschwindigkeitsbestimmend. Im Falle einer Reoxidation durch Wasserdampf ist eine Änderung in der Oberflächenaustauschreaktion zu erwarten. So werden im Rahmen dieses Kapitels die Ergebnisse der Wasserspaltexperimente im Vergleich zur Oxidation mit Luft vorgestellt und diskutiert. Der Versuchsaufbau und die Durchführung werden in Kapitel 8.6.2 ausführlich beschrieben. Der Fokus der gasanalytischen Untersuchungen liegt auf der Kinetik der Wasserspaltreaktion, die von der spezifischen Oberfläche und der Dotierung beeinflusst wird.

Die Oberflächenaustauschreaktion der Reoxidation besteht aus vielen einzelnen Gleichgewichtsreaktionen (z. B. Dissoziation (O-H Dissoziationsenergie: 463 kJ/mol [149]), Rekombination, Adsorption, Desorption, Ladungsübertragung und Oberflächendiffusion), von denen jeder Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend sein kann [49]. Mit Hilfe von chemischen Sauerstoffaustauschexperimenten mit  $H_2O^{18}$  und  $CeO_{2-\delta}$  wurde von Otsuka et al. [150] der Reaktionsmechanismus in Abb. 12.14 vorgeschlagen. Der Reaktionsmechanismus enthält folgende Schritte:

- 1) dissoziative Adsorption
- 2) Elektronentransfer zwischen  $OH^-$  und  $Ce^{3+}$
- 3) Elektronentransfer zwischen  $H^+$  und  $Ce^{3+}$
- 4) Rekombination von Wasserstoff und Desorption in die Gasphase

Otsuka et al. [150] konnte zeigen, dass die Adsorption und die Diffusion von Sauerstoff sehr schnell verlaufen. Nach Otsuka et al. [150] ist der Ladungstransfer geschwindigkeitsbestimmend (für  $T > 453$  K Schritt 2 und für  $T < 453$  K Schritt 3 in Abb. 12.14).

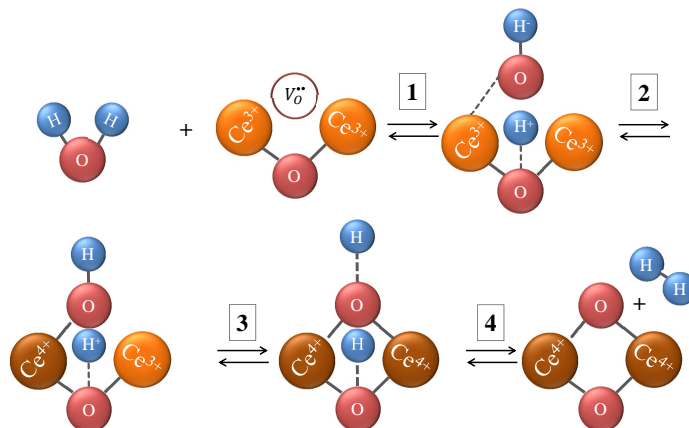


Abbildung 12.14.: Schematische Darstellung der thermochemischen Wasserspaltung mit reduziertem Ceroxid, basierend auf dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus von Otsuka et al. [150].

### 12.3.1. Einfluss von Sauerstoff im Prozessgas

Für den Transport von Wasserdampf zur Probenoberfläche wird im hier verwendeten Versuchsaufbau ein Trägergas (Ar 5.0) eingesetzt. Der verbleibende Restsauerstoff im Trägergas steht in Konkurrenz mit dem im Wasser gebundenen Sauerstoff. In diesem Kapitel werden die Auswirkungen dieses Restsauerstoffanteils auf die Wasserspaltung untersucht.

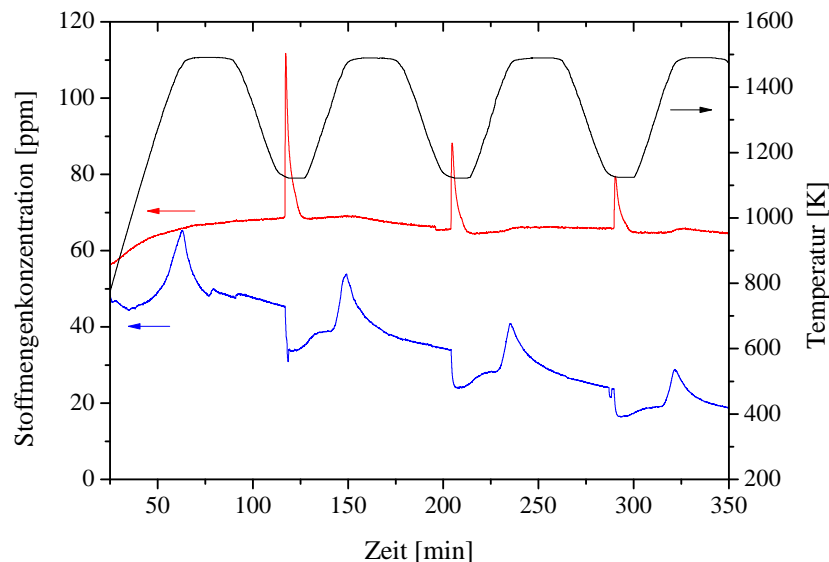


Abbildung 12.15.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $CeO_2$ -Pelletprobe während der Reduktion bei 1490 K (Ar 5.0, 360 ml/min) und der Oxidation mit Wasserdampf bei 1122 K ( $H_2O$  6 g/h).

Abbildung 12.15 zeigt die Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot), die bei der Reduktion (1490 K) bzw. der Reoxidation (1122 K) einer  $CeO_2$ -Pelletprobe registriert werden. Infolge der Reduktion wird zunächst Sauerstoff freigesetzt, wodurch die Sauerstoffkonzentration im Trägergas ansteigt (blaue Kurve). Sobald die Reduktion abgeschlossen und ein Gleichgewicht erreicht ist, sinkt der Sauerstoffanteil im Trägergas. Im Anschluss an den Reduktionsprozess wird die Temperatur herabgesetzt und Wasserdampf zugeführt. Die reduzierte Probe nimmt während des Oxidationsprozesses neben dem Sauerstoff aus dem Wassermolekül auch Sauerstoff aus dem Trägergas auf.

Aus den Oxidationsbedingungen von 360 ml/min Argon (5.0) und 6 g/h Wasserdampf für 5 min können die Sauerstoffanteile zu  $3,2E-6$  mol  $O_2$  im Argonstrom und  $0,0156$  mol  $O_2$  im Wasser berechnet werden. Aus dem Vergleich der Anteile wird ersichtlich, dass der im Wasser gebundene Sauerstoffanteil den Sauerstoffanteil im Trägergas deutlich überwiegt. Dennoch ist der von der Pelletprobe aufgenommene Anteil an Sauerstoff aus dem Trägergas größer als der aus dem Wasser abgespaltene Anteil (siehe Diagramm in Abb. 12.16). Der nach Sauerstoffaufnahme aus dem Trägergas resultierende  $pO_2$ -Druck von  $3,3E-5$  bar liegt deutlich höher als der für eine thermische Spaltung von Wasser benötigte  $pO_2$ -Druck von  $1E-16$  bar. Die Spaltung von Wasser erfolgt demnach nur thermochemisch über das Redoxmaterial.



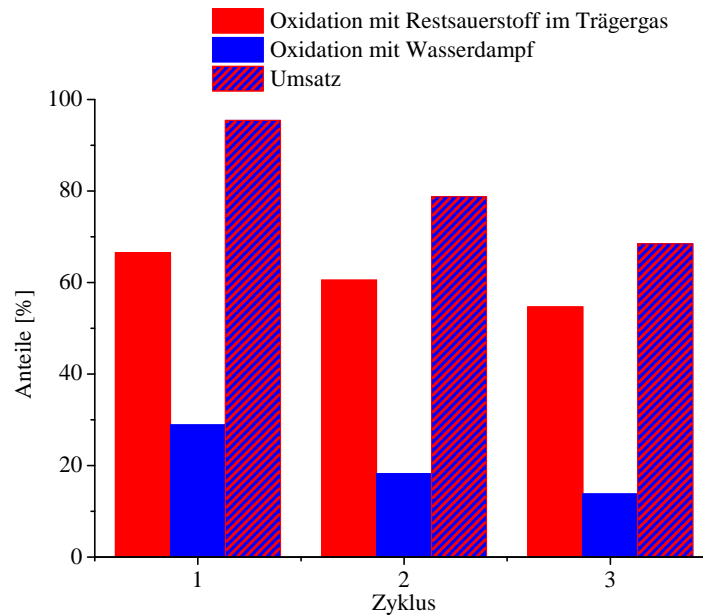


Abbildung 12.16.: Darstellung der prozentualen Anteile von aufgenommenem Sauerstoff aus dem Trägergas und Wasserdampf sowie der Umsatz an vorliegenden Sauerstoffleerstellen während der Oxidation bei 1122 K einer reduzierten  $CeO_{2-\delta}$ -Pelletprobe nach der Reduktion bei 1490 K.

Aus dem vorliegenden Konzentrationsverhältnis von Sauerstoff im Trägergas und im Wasserdampf kann davon ausgegangen werden, dass die Spaltung von molekularem  $O_2$  aus dem Trägergas im Vergleich zur Spaltung von  $H_2O$  sehr schnell erfolgt.

Zur Vermeidung der Sauerstoffaufnahme aus dem Trägergas könnte eine vorangehende Gasreinigung durchgeführt werden. Diese dürfte jedoch mit Blick auf die Wasserstoffgewinnung kaum wirtschaftlich sein. Sinnvoller wäre es, in einem zukünftigen technischen Einsatz auf das Trägergas zu verzichten und mit reinem Wasserdampf zu arbeiten.

*Fazit: Für die nachfolgende Untersuchung des Einflusses von Dotierungselementen werden die  $pO_2$ -Bedingungen beibehalten und der Anteil an Oxidation mit  $H_2O$  in Abhängigkeit zum Umsatz betrachtet.*

### 12.3.2. Qualitative Analyse der Wasserstofffreisetzung von undotierten-, Zr- und Zr-Sm-dotierten Ceroxiden

*Im folgenden Kapitel werden die Auswirkungen von Dotierungselementen wie Sm und Zr auf die Oxidierbarkeit mit  $H_2O$  untersucht. Die Einführung von Sm führt zur Bildung von extrinsischen Leerstellen [74, 75], welche die Oxidationskinetik begünstigen. Durch eine Dotierung mit Zr konnte bisher eine Verbesserung der Reduzierbarkeit festgestellt werden (siehe auch Kapitel 11.2.1). Die höhere Reduzierbarkeit ist auf eine stabile Konfiguration der Sauerstoffleerstellen durch Wechselwirkung mit  $Zr^{4+}$ -Ionen zurückgeführt worden (siehe auch Kapitel 11.2.2). Diese Stabilisierung könnte sich auf eine Reoxidation mit  $H_2O$  negativ auswirken. Für einen ausreichenden Wirkungsgrad ist bei einer Dotierung mit Sm oder Zr zu berücksichtigen, dass die positiven Effekte der Dotierung den Nachteil der geringeren Konzentration an reaktiver Spezies ( $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ) überkompensieren.*

## 12. Oxidationseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_{2-\delta}$

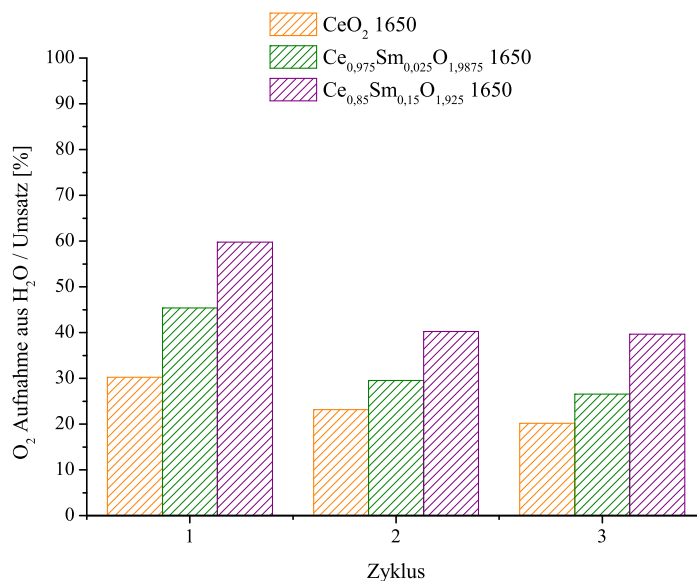


Abbildung 12.17.: Darstellung der prozentualen Anteile von aufgenommenem Sauerstoff aus dem Wasserdampf bezogen auf den Umsatz für  $CeO_2$  (orange),  $Ce_{0,975}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  (grün) und  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$  (lila) Pelletproben (Reduktion: 1490 K, Oxidation: 1122 K)

Zunächst wird der Einfluss von Sm untersucht. Abbildung 12.17 zeigt die prozentualen Anteile an aufgenommenem Sauerstoff, die durch die Wasserspaltung bereitgestellt wurden, bezogen auf die gesamte Reoxidation des Cer-Unterschussoxids (siehe auch in Abb. 12.16 das Verhältnis des blauen Balkens zum schraffierten Balken). Durch die Einführung von Sm konnte der prozentuale Anteil signifikant erhöht und somit eine Verbesserung der Wasserspaltaktivität erzielt werden. Der Anteil an Wasserspaltung nimmt mit der Samariumkonzentration zu. Mit Einführung von Samarium wird die Sauerstoffleerstellenkonzentration im Ceroxid erhöht [74, 75]. Hierdurch kann sowohl die Oberflächenaustauschreaktion (siehe Abb. 12.14 [150]) hinsichtlich der Adsorptionsmöglichkeiten (Schritt 1) als auch die Sauerstoffdiffusion verbessert werden. Unabhängig der verbesserten Oxidationseigenschaften sinkt die Oxidierbarkeit mit zunehmender Zykluszahl beim undotierten und beim Sm-dotierten Ceroxid (vergl. Anteile in Abb. 12.17).

Für einen ausreichenden Wirkungsgrad ist der Stoffmengenanteil von Wasserstoff pro g eingesetzter Redoxkeramik entscheidend. Neben dem Einfluss einer Sm-Dotierung ist in Abb. 12.18 die Wasserstoffmenge einer Zr- und Zr-Sm-Dotierung dargestellt. Zusätzlich zu den Dotierungselementen wurden auch die thermischen Vorbehandlungen der Pelletproben variiert. Somit sind sowohl die Erträge der bei 1200 °C als auch der bei 1650 °C vorbehandelten Proben gegenübergestellt. Zunächst werden die Ergebnisse der bei 1200 °C thermisch vorbehandelten Proben betrachtet. Der Vergleich vom undotierten und Sm-dotierten Ceroxid zeigt hier wie zuvor einen Anstieg der Wasserstoffausbeute mit zunehmender Sm-Dotierung. Durch eine Dotierung mit Zr konnte der Wasserstoffanteil nur leicht erhöht werden, obwohl durch Verbesserung der Reduzierbarkeit (siehe auch Kapitel 11.2.1) prinzipiell eine deutlich höhere Wasserstoffmenge zu erwarten wäre. Die geringe Tendenz zur Wasserspaltung kann auf die in Kapitel 11.2.2 beschriebene stabilere Konfiguration der Sauerstoffleerstellen zurückgeführt werden. Dieser Effekt drückt sich auch durch das veränderte Redoxgleichgewicht aus (geringere Entropieänderung, siehe Ellingham-Diagramm in Kapitel 11.2.1), mit der Folge einer geringeren treibenden Kraft zur Wasserspaltung. Durch eine Kombination mit Sm wird die Reoxidation vom Zr-dotierten Ceroxid verbessert (siehe Kapitel 12.2.2) und dadurch der höchste

Wasserstoffanteil erzielt. Im Vergleich zum undotierten Ceroxid wird die Wasserstoffausbeute um  $\sim 43\%$  gesteigert.

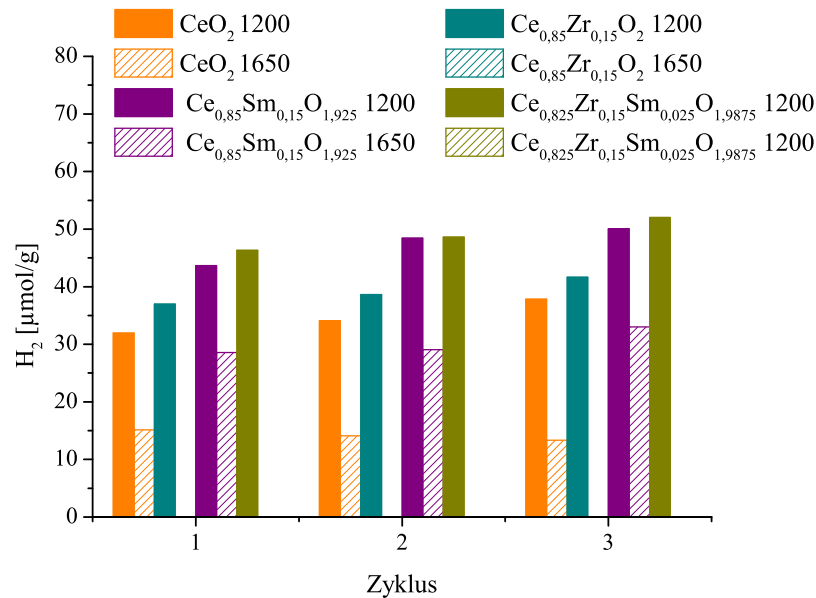


Abbildung 12.18.: Darstellung der erzeugten Wasserstoffmenge in  $\mu\text{mol/g}$  für  $\text{CeO}_2$  (orange),  $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_2$  (türkis),  $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  (lila),  $\text{Ce}_{0,825}\text{Zr}_{0,15}\text{Sm}_{0,025}\text{O}_{1,9875}$  (hellgrün) und  $\text{Ce}_{0,975}\text{Sm}_{0,025}\text{O}_{1,9875}$  (grün) Pelletproben nach unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$  = gefüllte Balken,  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  = gestrichelte Balken) (Reduktion:  $1560\text{ K}$ , Oxidation:  $1120\text{ K}$ )

Neben der Dotierung hat offensichtlich auch die thermische Vorbehandlung einen erheblichen Einfluss auf die Oxidierbarkeit mit Wasser. So nimmt der Wasserstofftransport durch eine thermische Vorbehandlung bei  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  deutlich ab. Im Falle einer Zr-Dotierung ist nach einer Vorbehandlung bei  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  keine Wasserspaltaktivität mehr nachzuweisen. So konnte hier auch bei niedrigerer Reaktionstemperatur oder durch zusätzliches Sm keine Oxidation mit Wasserdampf beobachtet werden. Wie in Kapitel 11.2.1 diskutiert, konnte bei Zr-dotierten Ceroxidproben nach einer thermischen Vorbehandlung bei  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  eine Tendenz zur Ausbildung von Pyrochlorclustern festgestellt werden (siehe auch Kapitel 11.2.2). In der Pyrochlorstruktur sind die Sauerstofflückenstellen, anders als in der  $\text{CeO}_2$ -Fluoritstruktur, strukturell lokalisiert (8a-Position in Abb. 11.35), wodurch es für die Redoxreaktion zu einer Entropieänderung kommt. Somit ist zu erwarten, dass die thermodynamischen Bedingungen für die Reoxidation durch Wasserdampf durch die Ausbildung einer pyrochlorartigen Leerstellenkonfiguration beeinflusst werden und die Wasserspaltreaktion zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Mit einer Unterdrückung der Pyrochlorbildung durch Einführung von Sm und der Ausbildung von einer ungeordneten Fluoritstruktur wäre eine Verbesserung zu erwarten (siehe Kapitel 11.3.1). Jedoch ist die ungeordnete Fluoritstruktur bei Temperaturen unterhalb von  $1273\text{ K}$  [147], welche für die Wasserspaltung benötigt werden, nicht stabil. Somit ist anzunehmen, dass Zr-Sm-dotierte Proben, die bei  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  thermisch vorbehandelt wurden, bei den vorliegenden Temperaturbedingungen Pyrochlorcluster, wie die rein Zr-dotierten Ceroxidproben enthalten.

Auch ein Aufmahprozess der Pelletproben, der eine Vergrößerung der Probenoberfläche bewirkte, führte im Falle einer Zr- und Zr-Sm-Dotierung ( $1650\text{ }^\circ\text{C}$ ) nicht zur gewünschten Reoxidation mit Wasserdampf. Da andererseits Pelletproben identischer Zusammensetzung, die bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  vorbehandelt wurden, durch Wasserdampf reoxidiert werden konnten, ist zu vermuten, dass die pyrochlorar-

## 12. Oxidationseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_{2-\delta}$

tige Leerstellenkonfiguration, die der Wasserspaltung entgegenwirkt, durch hohe Sinterbedingungen begünstigt wird. Daher wurde die Temperatur der thermischen Vorbehandlung sukzessive erniedrigt, um eine mögliche Umwandlungstemperatur zu ermitteln. So konnten Pelletproben einer Dotierung mit Zr, die bei 1500 °C vorbehandelt wurden, nach dem Aufmahlen mit Wasser reoxidiert werden (vergl. Abb. 12.19 und Abb. 12.20).

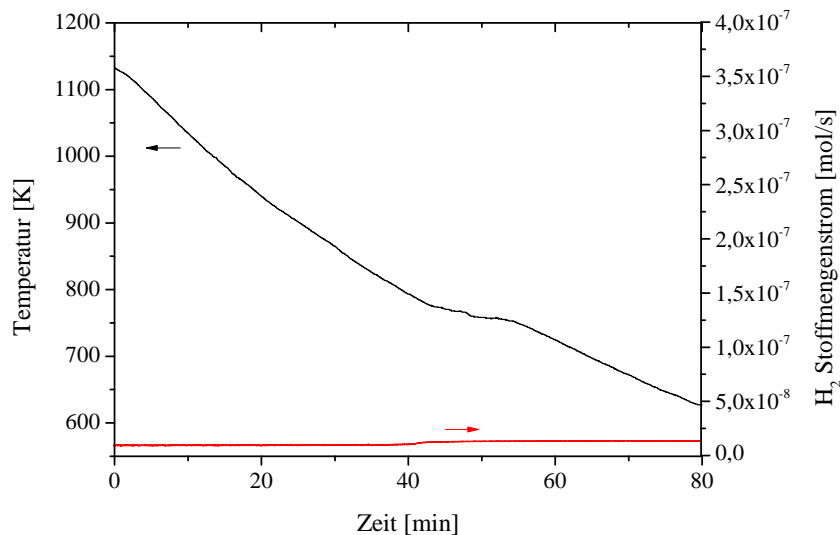


Abbildung 12.19.: Darstellung des Stoffmengenstroms von Wasserstoff (rot) während der Oxidation einer reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Pelletprobe (therm. Vorbehandlung bei 1500 °C für 2 h) mit Wasserdampf ab 1122 K

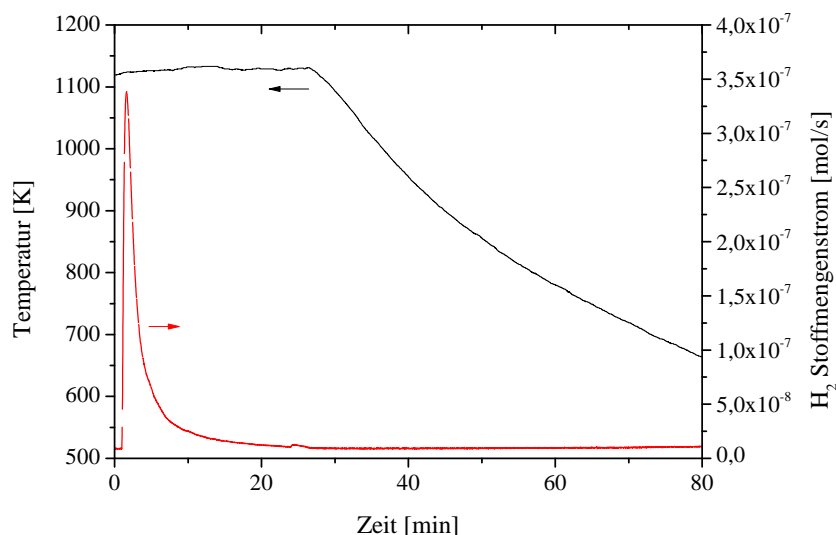


Abbildung 12.20.: Darstellung des Stoffmengenstroms von Wasserstoff (rot) während der Oxidation einer auf gemahlten reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Pelletprobe (therm. Vorbehandlung bei 1500 °C für 2 h) mit Wasserdampf bei 1122 K.

Das Oxidationsverhalten von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Proben unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung in Wasserdampf Atmosphäre lässt sich mit der Beobachtung, dass die postulierte pyrochlorartige Nahordnung mit steigender Sintertemperatur zunimmt, prinzipiell durch folgende Modellvorstellung erklären:

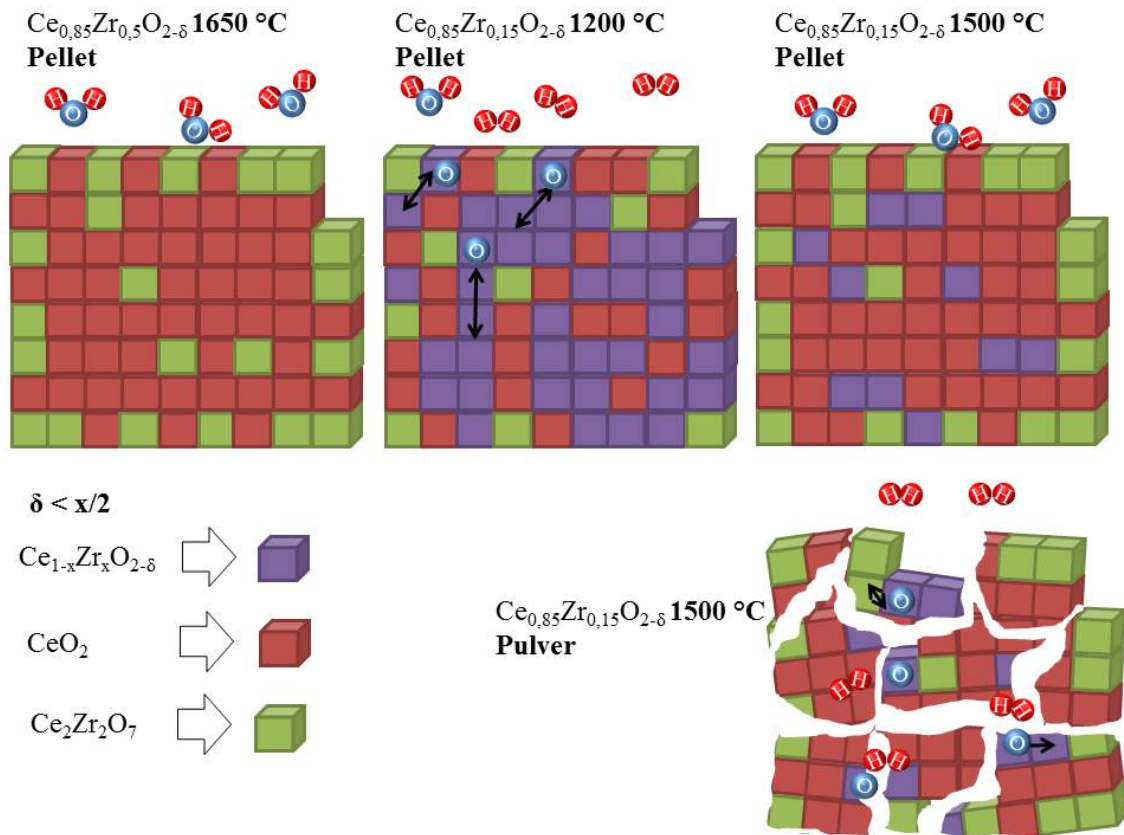


Abbildung 12.21.: Schematische Darstellung der thermochemischen Wasserspaltung mit reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Pelletproben und Pulverproben nach unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung.

**T = 1650 °C** Nach einer thermischen Vorbehandlung bei 1650 °C ist die Pyrochlorclusterbildung abgeschlossen. Da die Gesamtkonzentration von Zr-Ionen vorgegeben ist, muss die Bildung von Pyrochlorclustern (grüne Kästchen in Abb. 12.21) durch die Bildung von  $CeO_2$  (rote Bereiche in Abb. 12.21) ausgeglichen werden. So kann die vorliegende Zr-Dotierung von  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  mit  $x = 0,15$  als  $(Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{0,3}(CeO_2)_{0,7}$  beschrieben werden. Nach dieser Modellvorstellung sind die Zr-reichen Pyrochlorcluster aufgrund der geringen thermodynamischen treibenden Kraft (siehe Kapitel 11.2.1) nicht in der Lage, Wasser zu reduzieren. In den verbleibenden Cer-reichen Zonen liegen praktisch keine Sauerstofflücken vor, sodass auch hier keine Wasserspaltung stattfinden kann.

**T = 1200 °C** Anders ist die Situation nach einer thermischen Vorbehandlung bei 1200 °C; hier ist in Übereinstimmung zur Gleichgewichtskurve in Abb. 11.37 (siehe Kapitel 11.2.1) die Tendenz zur pyrochlorartigen Nahordnung weniger ausgeprägt; es liegen noch  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Mischkristallbereiche mit statistisch verteilten Sauerstofflücken vor, die durch Wasserdampf reoxidiert werden können (Abb. 12.21, violette Bereiche).

**T = 1500 °C** Nach einer Vorbehandlung bei 1500 °C stellt sich offensichtlich ein interessantes strukturelles Zwischenstadium ein. Hier verhalten sich  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Pelletproben gegenüber Wasserdampf inert (Abb. 12.19), während pulverisierte Proben innerhalb kurzer Zeit reoxidiert werden (Abb. 12.20). Generell könnte diese Beobachtung zwar durch größere aktive Oberflächen und kürzere

## 12. Oxidationseigenschaften von undotiertem und dotiertem $CeO_{2-\delta}$

Diffusionswege der Pulverproben erklärt werden, aber mit Blick auf die extremen Unterschiede (Abb. 12.19) vs. 12.20) und die Tatsache, dass nach einer therm. Behandlung bei 1650 °C kein Aufmahlen hilft, wirkt diese Deutung eher unbefriedigend. Eine alternative Erklärung könnte indes aus den Beobachtungen aus Abschnitt 11.2.4 abgeleitet werden. Dort wurde gezeigt, dass sich unter Vakuumbedingungen eine Pyrochlorphase infolge selektiver  $CeO_2$ -Sublimation an der Oberfläche einer kompakten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Pelletprobe bildet. Es wäre daher durchaus denkbar, dass auch bei der hier betrachteten Probe nach einer Vorbehandlung bei 1500 °C die pyrochlorartigen Nahordnungszustände tendenziell eher an der Probenoberfläche als im Probeninneren vorliegen und somit die Wasserspaltungsreaktion unterdrücken (Abb. 12.21 rechts oben). Erst durch Aufmahlen der Pelletprobe (Abb. 12.21 rechts unten) werden die noch vorhandenen Zr-ärmeren Bereiche des Probeninneren freigelegt und eine Wasserspaltreaktion ermöglicht.

Im Falle einer Zr-Sm-Dotierung ist ein ähnlicher Mechanismus zu erwarten. Die Unterdrückung der pyrochlorartigen Sauerstoffleerstellenkonfiguration zugunsten einer ungeordneten Fluoritstruktur durch Samarium findet nur bei hohen Temperaturen oberhalb von 1273 K statt. Im betrachteten Temperaturbereich bei  $T < 1122$  K liegt vermutlich die gleiche Konzentration an Pyrochlorclustern wie bei einer Zr-Dotierung vor.

*Zusammenfassung der neuen Erkenntnisse zur Reoxidation von Zr- und Sm-dotiertem  $CeO_{2-\delta}$  mit Wasserdampf:*

- *Untersuchungen zum Einfluss von zusätzlichem Sauerstoff während der Wasserspaltreaktion haben gezeigt, dass die Oberflächenaustauschreaktion von molekularem Sauerstoff trotz geringer Konzentration schnell verläuft und die Wasserstoffausbeute negativ beeinflusst.*
- *Die Wasserspaltreaktion kann durch eine Erhöhung der intrinsischen ( $CeO_{2-\delta} / Ce_{1-x}M_x^{4+}O_{2-\delta}$ ) als auch extrinsischen ( $Ce_{1-x}M_x^{3+}O_{2-0,5x-\delta}$ ) Sauerstoffleerstellenkonzentration positiv beeinflusst werden. So zeigten Dotierungen mit Zr und/oder Sm nach einer thermischen Vorbehandlung bei 1200 °C im Vergleich zum undotierten Ceroxid eine höhere Wasserspaltaktivität.*
- *Im Falle einer Dotierung mit Zr konnte ein von der thermischen Vorbehandlung abhängiges Reoxidationsverhalten durch Wasser beobachtet werden. So konnten Zr-dotierte Ceroxidproben, welche bei Temperaturen von  $T > 1650$  °C vorbehandelt wurden, Wasser nicht reduzieren. Eine mögliche Ursache könnte die schon aufgrund der Voruntersuchungen zur Reduktion vermutete Phasenseparierung in eine Zr-arme und Zr-reiche Phase, in Form einer anteiligen Pyrochlorclusterbildung, sein. Es wird angenommen, dass Zr-reiche Ceroxide  $x > 0,15$  wie Pyrochlor aufgrund der Herabsetzung der thermodynamisch treibenden Kraft kein Wasser spalten können. Ob sie infolge des bestehenden chemischen Potenzials diffundierten Sauerstoff aufnehmen, und so als Sauerstoffspeicher fungieren können, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden.*

*Fazit: Für eine ausreichende Wasserspaltaktivität von Zr-dotiertem Ceroxid ist neben der Zr-Konzentration die Sauerstoffleerstellenkonfiguration von Bedeutung. Die Sauerstoffleerstellenkonfiguration hängt von der thermischen Vorbehandlung ab. Bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1500 °C liegt überwiegend eine fluoritartige Sauerstoffleerstellenkonfiguration vor. Mit steigender Temperatur wird die fluoritartige Sauerstoffleerstellenkonfiguration gestört und schließlich durch eine pyrochlorartige Sauerstoffleerstellenkonfiguration abgelöst. Mit Ausbildung einer pyrochlorartigen Sauerstoffleerstellenkonfiguration sinkt die Entropie und dadurch die thermodynamisch treibende Kraft zur Wasserspaltung. Eine Verbesserung der Wasserstoffausbeute bzw. Oxidationskinetik mit Hilfe von extrinsischen Leerstellen (z. B. durch Sm) konnte nur bei fluoritartiger Sauerstoffleerstellenkonfiguration beobachtet werden.*

## 13. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, grundlegendes Wissen über die Zusammenhänge zwischen Leerstellenkonzentration, Dotierung, Kristallstruktur, thermodynamischen Eigenschaften und Redoxkinetik (Diffusion und Oberflächenaustauschreaktion) zu gewinnen und dadurch die Eigenschaften von Ceroxid für die Anwendung im Bereich der thermochemischen Wasserstoffherzeugung zu verbessern.

Im Themenkomplex *Leerstellenkonzentration und Kristallstruktur von reduzierten Ceroxiden* ( $CeO_{2-\delta}$ ) wurden unterschiedliche Phasen mit  $CaF_2$ -Struktur, bei denen geordnete Sauerstoffleerstellen zur Bildung von Überstrukturen führen, mittels XRD und TEM-Analyse bestimmt. So wurden im  $\delta$ -Bereich von 0,055-0,076 eine Reihe von partiell reduzierten Unterschussphasen gefunden und den reduzierten Phasen  $CeO_{1,985}$ ,  $CeO_{1,778}$  und  $CeO_{1,714}$  zugeordnet. Für  $CeO_{1,778}$  wurde eine Überstruktur mit 11-facher Periodizität gefunden, die prinzipiell mit der von Kümmerle et al. [1] beschriebenen  $\beta$ -Phase übereinstimmt, obwohl die Defektkonzentration ( $2-\delta$ ) nicht der zu erwartenden von  $CeO_{1,818}$  entspricht. Die Zusammensetzung der Defektstrukturen scheint neben T und  $pO_2$  abhängig von den Reduktionsbedingungen wie den Abkühlgeschwindigkeiten leicht zu variieren. Dies könnte auch die Vielzahl an widersprüchlichen Phaseninformationen in der Literatur erklären. Mit Hilfe der Dilatometrie konnten während der Abkühlung des reduzierten Zustandes Phasenübergänge detektiert und der binodalen Reaktion von  $\alpha'$  zu  $\alpha' + \alpha$  sowie der eutektoiden Reaktion von  $\alpha' + \alpha$  zu  $\beta + \alpha$  zugeordnet werden. Des Weiteren wurde ein Phasenübergang bei 550 K beobachtet, welcher dem anteiligen Zerfall von  $\beta$  in  $\tau + \alpha$  ( $CeO_{1,778}$  in  $CeO_{1,714} + CeO_{1,985}$ ) zugeschrieben wird.

Im Falle einer Dotierung mit Zr treten die beschriebenen Phasenumwandlungen während der Abkühlung nicht auf. Allerdings wurde eine Veränderung der Kristallstruktur während des Reduktionsvorganges festgestellt. So konnte bei der Untersuchung der Kristallgitterausdehnung während der Reduktion im Falle einer Zr-Dotierung eine verminderte Expansion beobachtet werden. Berechnungen zu Folge ist die verminderte Expansion auf die Bildung einer pyrochlorartigen Konfiguration zurückzuführen. Die untersuchte Zr-Dotierung von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  kann somit als eine Mischung aus  $(Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{0,3}$  und  $(CeO_2)_{0,7}$  beschrieben werden.

Eine solche postulierte anteilige Pyrochlorausbildung bewirkt eine Veränderung der thermodynamischen Eigenschaften. Im Rahmen von thermogravimetrischen Untersuchungen wurde durch eine Dotierung mit Zr eine Veränderung der  $\delta$ -T- $pO_2$ -Funktion beobachtet. Dadurch wurde für die Redoxreaktion von  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  neben einer veränderten Bildungsenthalpie auch eine abweichende Entropie festgestellt. Die Entropie der Redoxreaktion wurde mit Einführung von Zr gegenüber der Entropie von reinem Ceroxid deutlich gesenkt (von 213 J/0,5mol $O_2$ K auf 137 J/0,5mol $O_2$ K ( $\delta = 0,04$ )). Die Entropiesenkung, welche mit einer Verminderung der möglichen Sauerstoffleerstellenpositionen einhergeht, kann auf die anteilige Pyrochlorausbildung zurückgeführt werden. Im Pyrochlorkristallgitter sind die Positionen der Sauerstoffleerstellen fixiert, und nicht wie im Fluoritkristallgitter statistisch verteilt. Die Lokalisierung der Sauerstoffleerstellen in der Pyrochlorkonfiguration führt zur Verbesserung der Reduzierbarkeit von Ceroxid. Interessanterweise ist die Pyrochlorausbildung im Zr-dotierten Ceroxid abhängig von der thermischen Vorbehandlung. Redoxreaktionen mit Zr-dotierten Proben, welche bei 1200 °C thermisch vorbehandelt wurden, zeigten höhere Entropiewerte (164 J/0,5mol $O_2$ K ( $\delta = 0,04$ )) als die der bei 1650 °C thermisch vorbehandelten Proben (137 J/0,5mol $O_2$ K ( $\delta = 0,04$ )). Diese Erkenntnisse zum Einfluss der thermischen Vorbehandlung können die widersprüchlichen Literaturdaten zu thermodynamischen Eigenschaften und Wasserstoffausbeuten erklären.

### 13. Zusammenfassung und Ausblick

Zusätzliche 3-wertige Dotierungsionen wie Sm wirken der Tendenz zur Pyrochlorstruktur in  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$  entgegen; stattdessen bildet sich eine ungeordnete Fluoritstruktur. Die ungeordnete Fluoritstruktur führte neben der Erhöhung der Entropie auch zu einer mit  $CeO_{2-\delta}$  vergleichbaren Kristallgitterexpansion während der Reduktion. Jedoch ist die ungeordnete Fluoritstruktur bei Temperaturen  $< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die zur Wasserspaltung benötigt werden, nicht stabil und wandelt in die höher geordnete Pyrochlorstruktur um. Die Erhöhung der Reduzierbarkeit in Folge einer pyrochlorartigen Konfiguration von Sauerstoffleerstellen erwies sich für die thermochemische Wasserspaltreaktion als nachteilig. Durch die kleineren Entropiewerte sinkt nicht nur die treibende thermodynamische Kraft zur Reduktion des Wasserdampfs, sondern auch die maximal mögliche Temperatur für diese Reaktion. Daher konnten Ceroxidproben mit Zr (therm. Vorbehandlung bei  $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) als auch Zr-Sm-Dotierungen mit Wasserdampf nicht reoxidiert werden. Nur Zr-dotierte Ceroxidproben, welche zuvor nur bei  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  therm. vorbehandelt wurden und Sm-dotierte sowie undotierte Ceroxidproben konnten Wasser zu Wasserstoff reduzieren.

Die strukturelle Lokalisierung von Sauerstoffleerstellen spielt nicht nur bei den thermodynamischen Eigenschaften, sondern auch für die Redoxkinetik eine einflussreiche Rolle. Die Beweglichkeit der Sauerstoffionen ist in einer anteilig vorliegenden Pyrochloranordnung im Vergleich zu einer vollständig ungeordneten Fluoritdefektstruktur verlangsamt. Die Diffusion ist jedoch bei Temperaturen oberhalb von  $1000\text{ K}$ , bei Probenabmessungen von  $13 \times 1\text{ mm}$  bzw. kleinen Pellets oder porösen Redoxkeramiken nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend. Bei diesen Temperaturen ist die Oberflächenaustauschreaktion entscheidend. Sowohl für die Reduktion als auch für die Oxidation wurden Oberflächenaustauschkoeffizienten für  $T > 1000\text{ K}$  bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der ermittelten Koeffizienten ist sehr gering, wodurch sich für die Reduktion und Oxidation von Ceroxid geringe Aktivierungsenergien von  $-64\text{ kJ/mol}$  bzw.  $15\text{ kJ/mol}$  ergeben. Für die Oberflächenaustauschreaktion ist die Beschaffenheit der Grenzfläche von Gas und Feststoff von großer Bedeutung. Neben der einfachen Vergrößerung der Oberfläche können auch Dotierungselemente Einfluss nehmen. Mit Hilfe von Samarium werden im Ceroxid extrinsische Leerstellen erzeugt und dadurch die Sauerstoffinkorporation verbessert. Im Falle einer Zr-Dotierung wurde nach einer thermischen Behandlung bei Temperaturen  $> 1600\text{ K}$  und niedrigen  $pO_2$ -Drücken, in Folge einer selektiven Sublimation von Ceroxid, eine Zr-Anreicherung an der Probenoberfläche beobachtet. Dadurch bildete sich eine poröse, einphasige Pyrochloranordnung ( $Ce_2Zr_2O_7$ ). Diese höhere Zr-Konzentration an der Probenoberfläche erwies sich sowohl durch die veränderten thermodynamischen Eigenschaften als auch durch die verminderte Oberflächendiffusion für die Reoxidation als nachteilig.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine Erhöhung der Reduzierbarkeit durch eine Dotierung mit Zr zu einer zu starken Herabsetzung der Entropie der Redoxreaktion von Ceroxid führt. Da die Entropie mit der Leerstellenkonfiguration einhergeht, sind für weiterführende Arbeiten zunächst Dotierungsionen auszuwählen, welche im Vergleich zur pyrochlorartigen Leerstellkonfiguration Leerstellkonfigurationen niedrigerer Ordnung bevorzugen. Ein erster Ansatz mit Hilfe von zusätzlichen Sm-Ionen im Zr-dotierten Ceroxidgitter erwies sich durch eine Stabilisierung der ungeordneten Fluoritstruktur als sehr vielversprechend. Der ungeordnete Zustand war hier jedoch bei Abkühlung auf die benötigte Wasserspalttemperatur nicht mehr stabil. Eine weitere Möglichkeit wäre den Anteil von Bereichen mit pyrochlorartiger Nahordnung im Fluoritgitter zu reduzieren. Dadurch würden auch bei niedrigen Defektkonzentrationen ( $0,05 > \delta > x/2$ ,  $x = \text{Zr-Konzentration}$ ) Sauerstoffleerstellen in ungeordneter Fluoritstruktur als auch in Pyrochloranordnungen erzeugt, wodurch die Redoxentropie wieder anteilig zunehmen würde. Zunächst würde man hierfür die Zr-Konzentration verringern, um so ein Optimum zwischen Verbesserung der Reduzierbarkeit und einer möglichst hohen Wasserspalttemperatur zu ermitteln. Zum Vergleich wäre hierfür eine genauere Untersuchung der niedrig gesinterten Zr-reicheren Dotierung sinnvoll. Wenn in einem teilpyrochlorisierten dotierten Ceroxid (z.B.  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2 \Rightarrow (Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_{0,3}$  und  $(CeO_2)_{0,7}$ ) eine Sauerstoffdiffusion zwischen Pyrochlor- und Fluoritcluster möglich ist, sind auch andere Dotierungskombinationen, welche unabhängig von vorliegenden  $Ce^{3+}$ -Ionen zur Pyrochlorbildung neigen, interessant. Hierzu wären beim



Einsatz von Dotierungen mit vierwertigen Ionen ( $M^{4+}$ ) wie Zr, Hf, Sn oder Ti, abhängig vom vorliegenden Ionenradius, zusätzliche Dotierungsionen mit einem günstigeren Ionenradienverhältnis als  $M^{4+}$  zu  $Ce^{3+}$  wie z. B. im Falle von  $Zr^{4+}$   $La^{3+}$  von Interesse. Des Weiteren sind auch Pyrochlorbildungen zwischen fünfwertigen und zweiwertigen Ionen mit entsprechendem Ionenradius möglich. So sollte z. B. neben dem Einfluss von  $La_2Zr_2O_7$ -Clustern auch der Einfluss von  $Ca_2Nb_2O_7$ -Clustern im Ceroxidgitter untersucht werden.

## A. Anhang

### A.1. REM-Aufnahmen

#### A.1.1. $CeO_2$

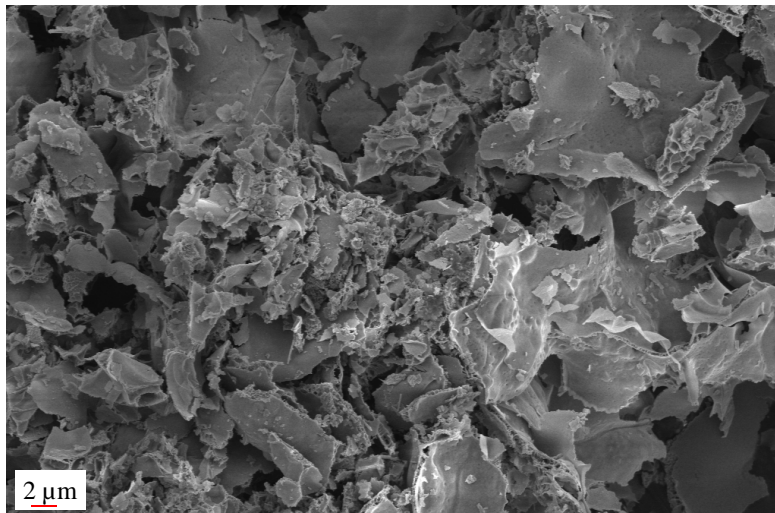


Abbildung A.1.: REM-Aufnahme einer  $CeO_2$ -Pulverprobe nach einer thermischen Behandlung bei 1200 °C (2 h).

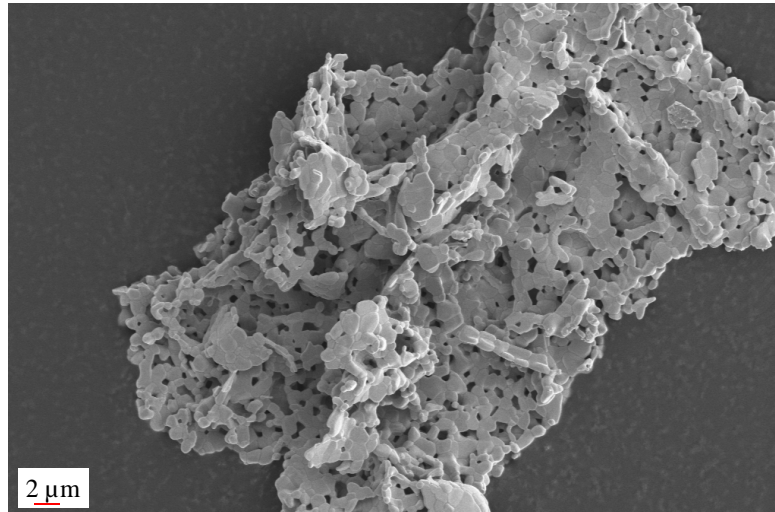


Abbildung A.2.: REM-Aufnahme einer  $CeO_2$ -Pulverprobe nach einer thermischen Behandlung bei 1400 °C (2 h).

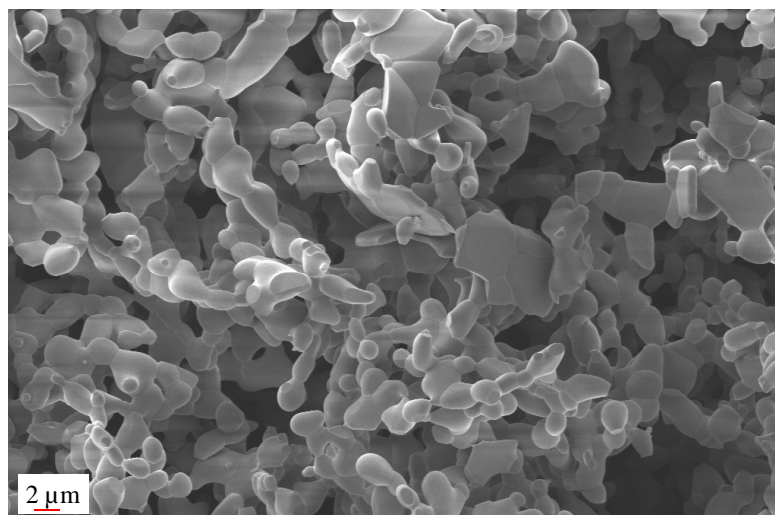


Abbildung A.3.: REM-Aufnahme einer  $CeO_2$ -Pulverprobe nach einer thermischen Behandlung bei 1600 °C (2 h).

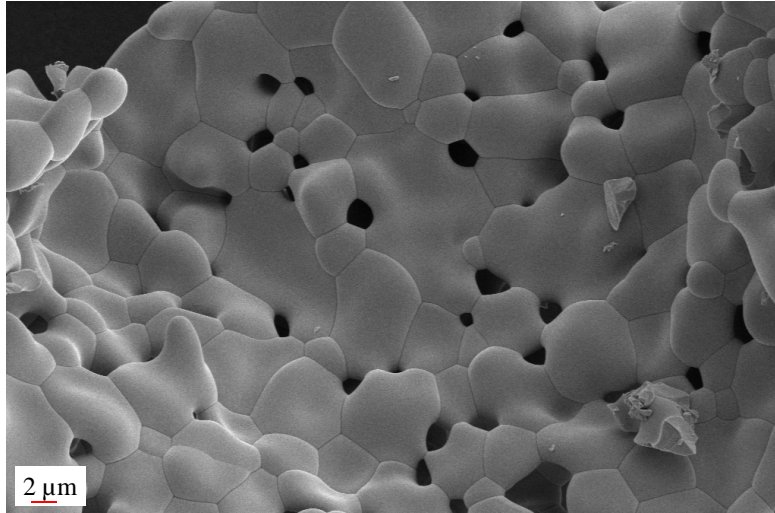


Abbildung A.4.: REM-Aufnahme einer  $CeO_2$ -Pulverprobe nach einer thermischen Behandlung bei 1650 °C (2 h).

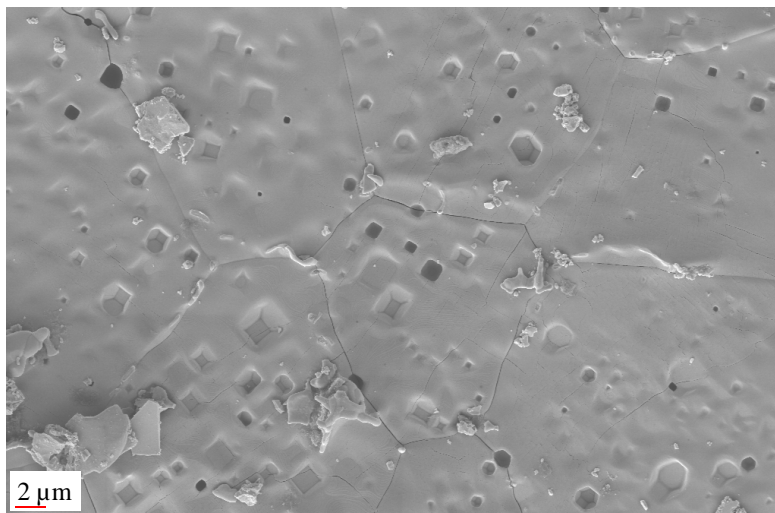


Abbildung A.5.: REM-Aufnahme von oberflächennahen Ausscheidungen einer partiell reduzierten  $CeO_{2-\delta}$ -Probe (1703 K, 3,5E-9 atm).

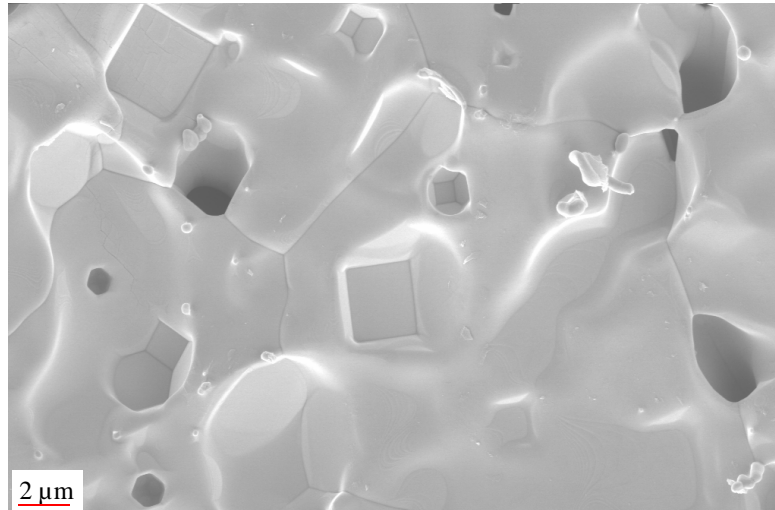


Abbildung A.6.: Weitere REM-Aufnahme der oberflächennahen Ausscheidungen einer partiell reduzierten  $CeO_{2-\delta}$ -Probe (1703 K,  $3,5E-9$  atm).

#### A.1.2. $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$

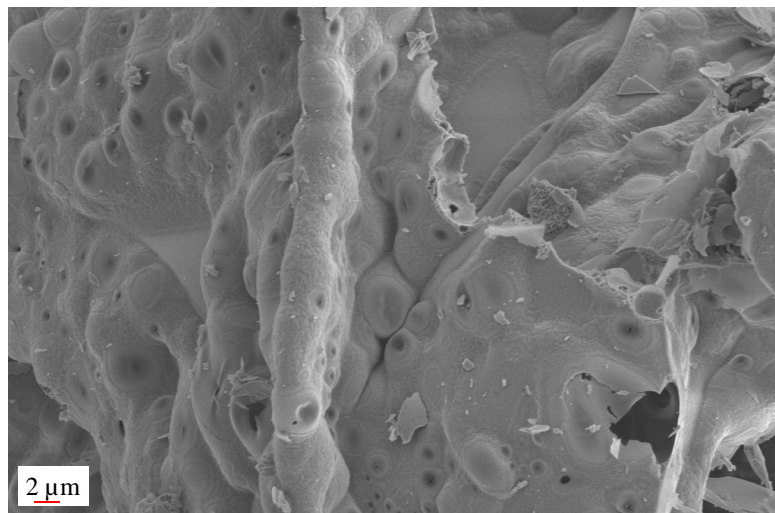


Abbildung A.7.: REM-Aufnahme einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pulverprobe nach einer thermischen Behandlung bei  $1200\ ^\circ\text{C}$  (2 h).

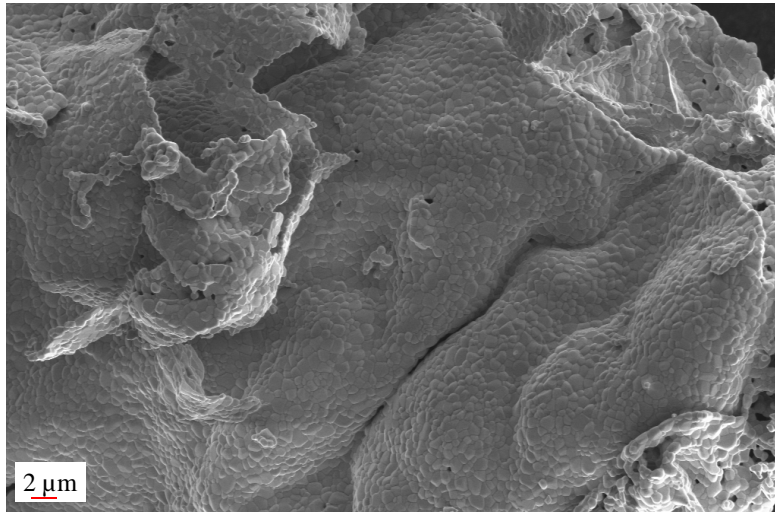


Abbildung A.8.: REM-Aufnahme einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pulverprobe nach einer thermischen Behandlung bei 1400 °C (2 h).

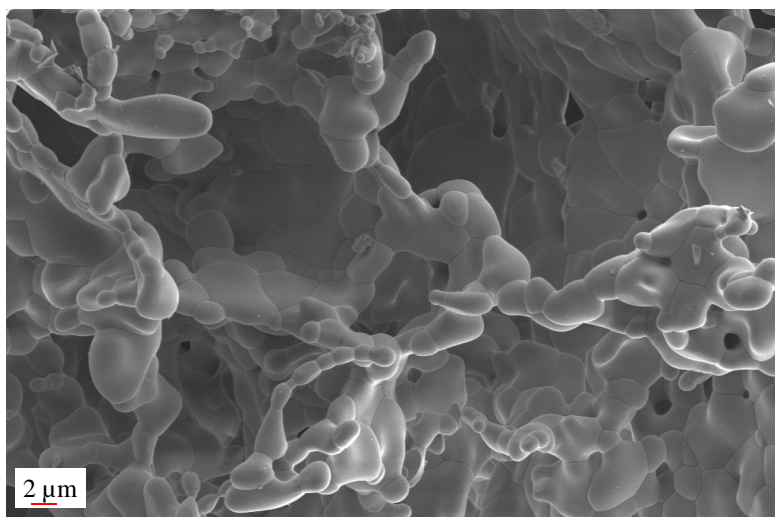


Abbildung A.9.: REM-Aufnahme einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pulverprobe nach einer thermischen Behandlung bei 1600 °C (2 h).

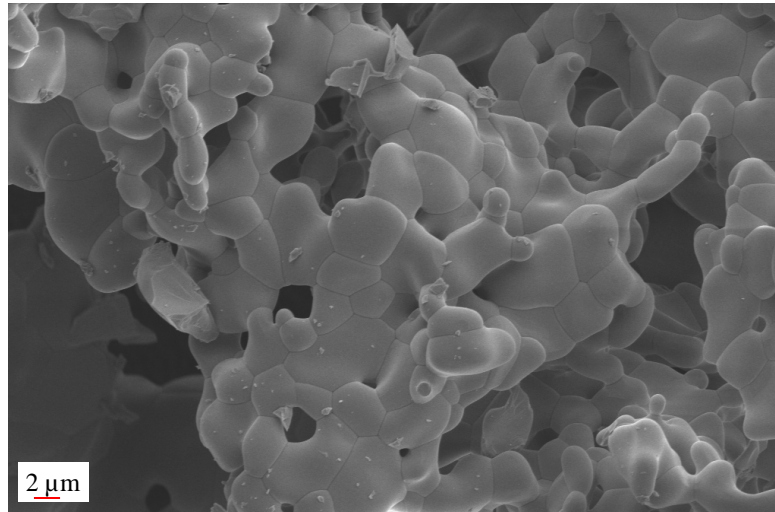


Abbildung A.10.: REM-Aufnahme einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pulverprobe nach einer thermischen Behandlung bei 1650 °C (2 h).

## A.2. Ergebnisse zur Elementanalyse

Tabelle A.1.: ICP-OES Elementanalyse zweier  $CeO_2$ -Pellets synthetisiert aus  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  Salzen unterschiedlicher Reinheit 99 %, 99,99 %.

Element	$CeO_2$ 99 % [mg/kg]	$CeO_2$ 99,99 % [mg/kg]
La	1890	1910
Zr	243	358
Pr	164	217
Ca	121	110
Nd	92	99
Mg	66	63
Nb	52	48
Fe	40	44
Ga	30	<25
Cr	<25	<25
K	<25	<25
Li	<25	<25
Na	<25	192
Sm	<25	<25
Y	<25	<25

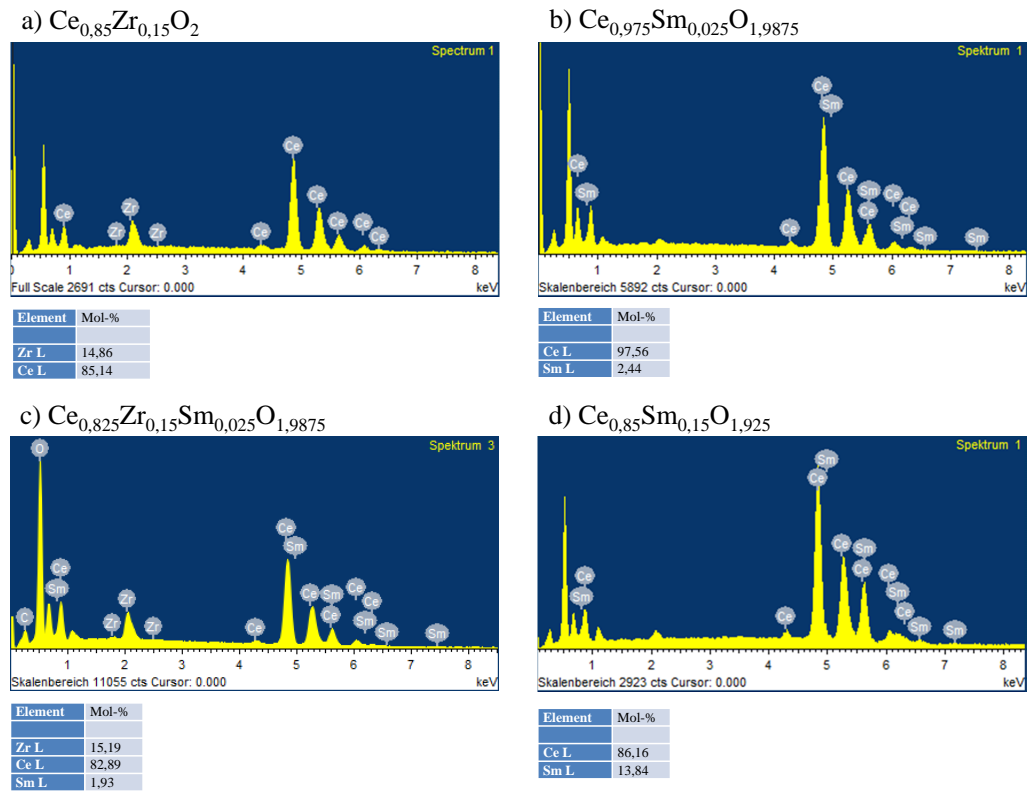


Abbildung A.11.: Ergebnisse zur EDX-Analyse folgender Zusammensetzungen:  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  (a),  $Ce_{0,975}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  (b),  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  (c) und  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$  (d).



A.3. Ergebnisse zur Phasenanalyse mittels XRD

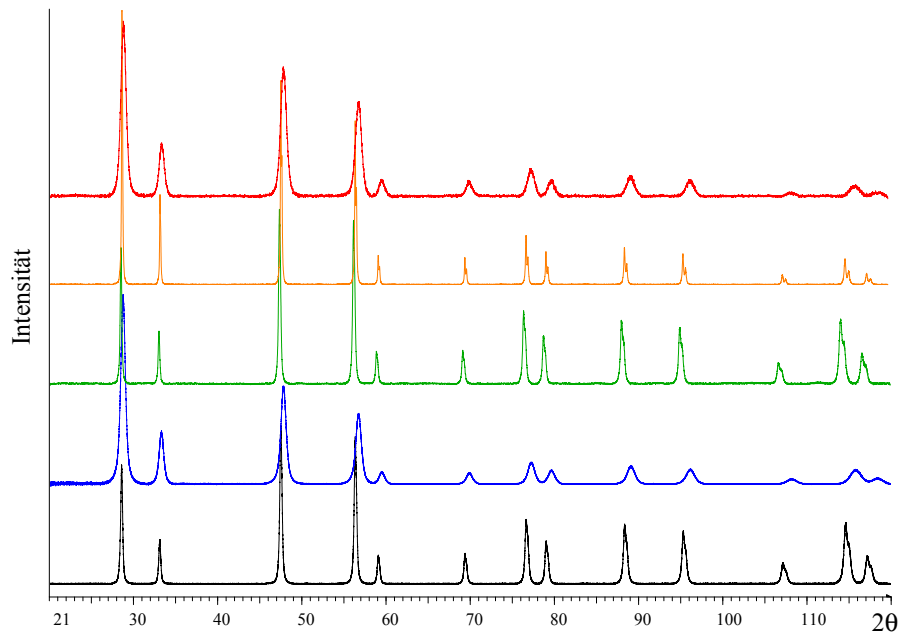


Abbildung A.12.: Darstellung der Pulverdiffraktogramme folgender Zusammensetzung:  $CeO_2$  (schwarz),  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  (blau),  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$  (grün),  $Ce_{0,975}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  (orange) und  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$  (rot).

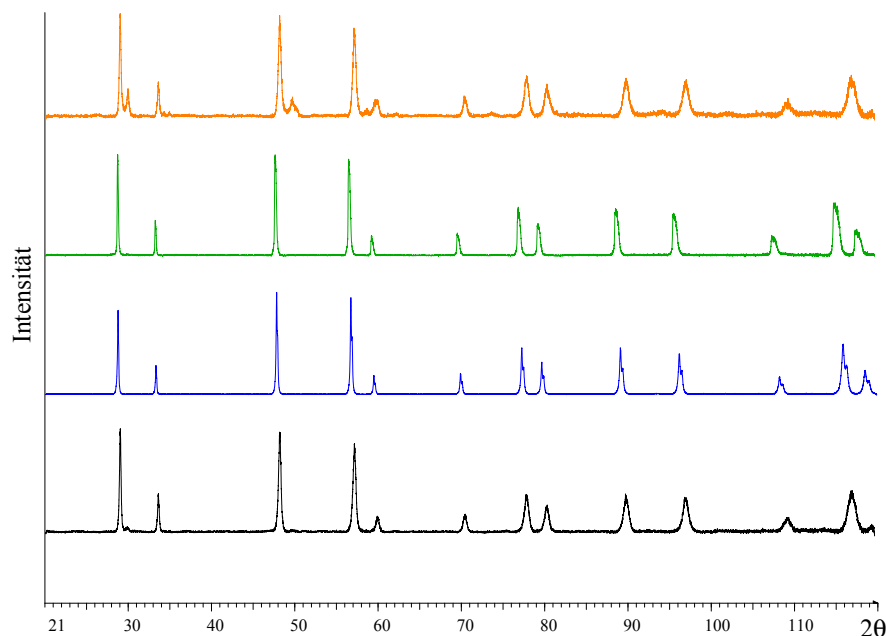


Abbildung A.13.: Darstellung der Diffraktogramme der bei 1200 °C gesinterten Pellets folgender Zr-Dotierungen:  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  x = 0,05 (schwarz) x = 0,15 (blau), x = 0,35 (grün), x = 0,50 (orange).

Tabelle A.2.: Güteparameter der Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme thermisch vorbehandelter  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Proben (Kapitel 9.2).

Temperatur [°C]	$R_E$	Rwp	Rp	GOF
800	2,96	7,96	6,00	2,69
1000	11,16	12,86	9,62	1,15
1200	11,63	14,00	10,52	1,20
1300	11,47	15,73	11,84	1,37
1500	10,55	18,81	13,66	1,78
1650	2,75	7,24	4,73	2,63

Tabelle A.3.: Güteparameter der Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme reduzierter  $CeO_{2-\delta}$ -Proben (Kapitel 11.1.5).

$(CeO_{2-\delta})$	$R_E$	Rwp	Rp	GOF
$CeO_{1,924}$	8,08	42,87	34,03	5,31
$CeO_{1,929}$	7,98	47,03	37,76	5,89
$CeO_{1,945}$	10,17	27,79	20,86	2,73

Tabelle A.4.: Güteparameter der Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme einer stufenartigen Oxidation von  $CeO_{1,937}$ -Proben (Kapitel 12.1.2).

Temperatur [°C]	$R_E$	Rwp	Rp	GOF
124	63,43	64,34	59,01	1,01
364	63,60	66,83	62,25	1,05
644	66,20	64,56	60,15	0,98
876	64,01	56,69	51,95	0,89
1000	62,78	61,21	56,59	0,98

## A.4. TG-Messungen

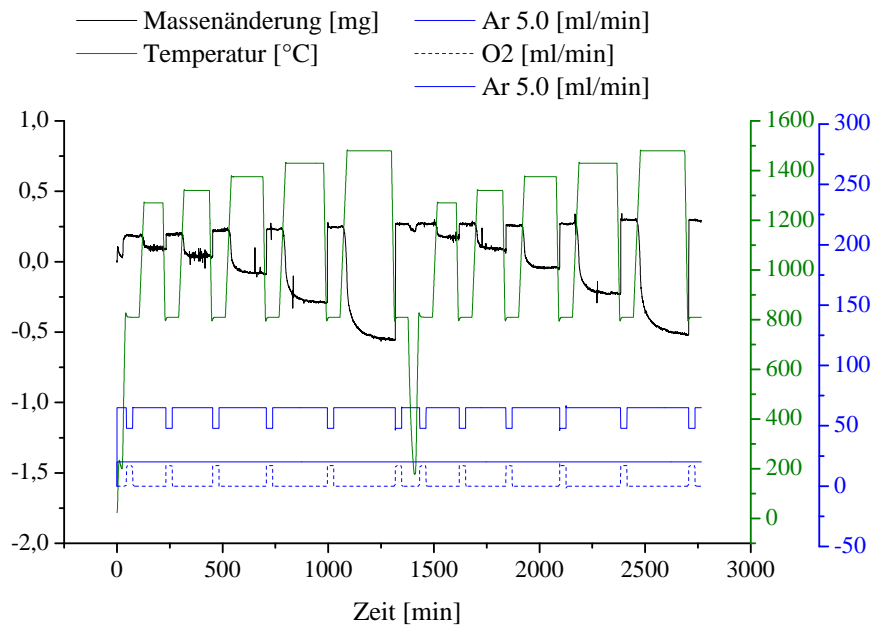


Abbildung A.14.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $CeO_2$ -Pellets (307,9 mg) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Pulvertrichter).

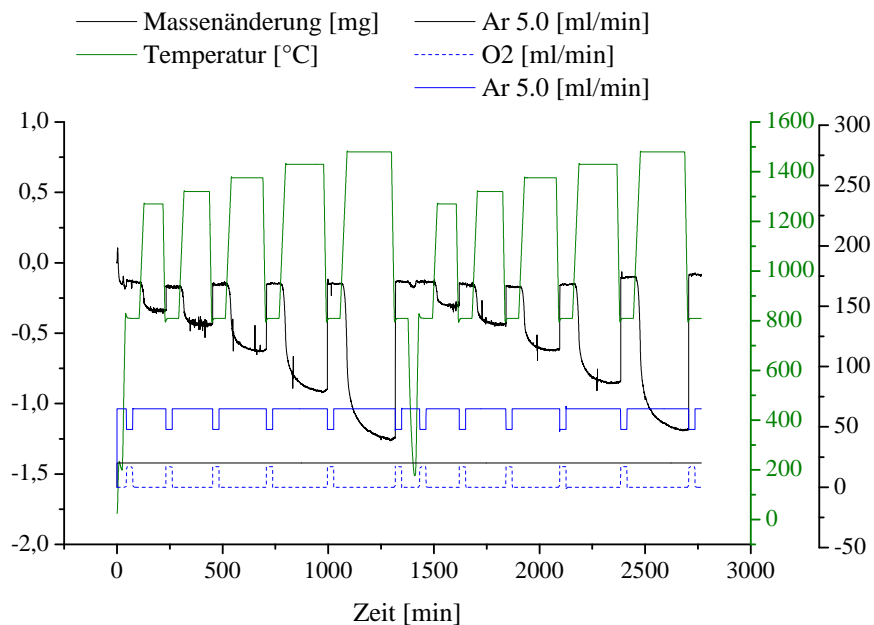


Abbildung A.15.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) einer  $CeO_2$ -Pulverprobe (399,1 mg) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Pulvertrichter).

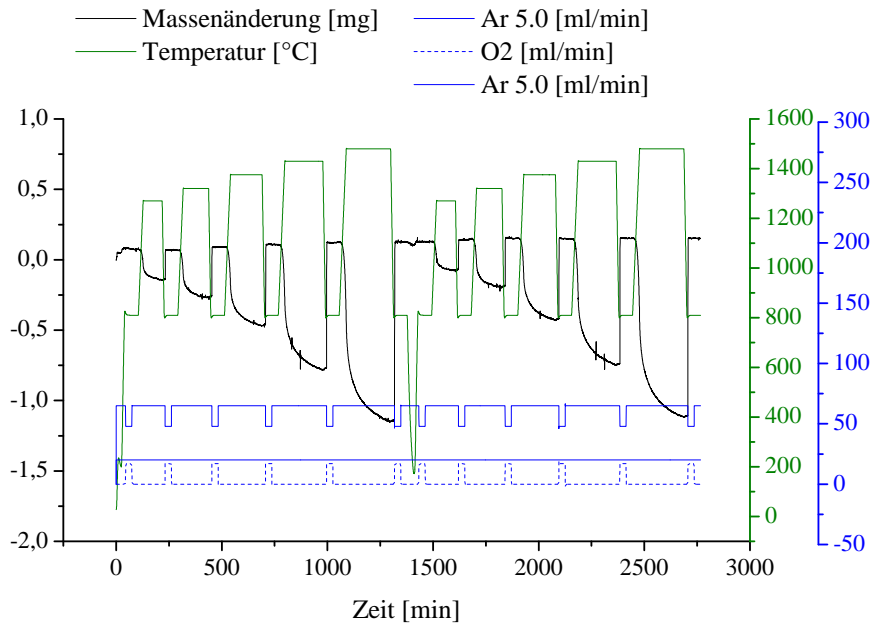


Abbildung A.16.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $CeO_2$ -Pellets (307,9 mg) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

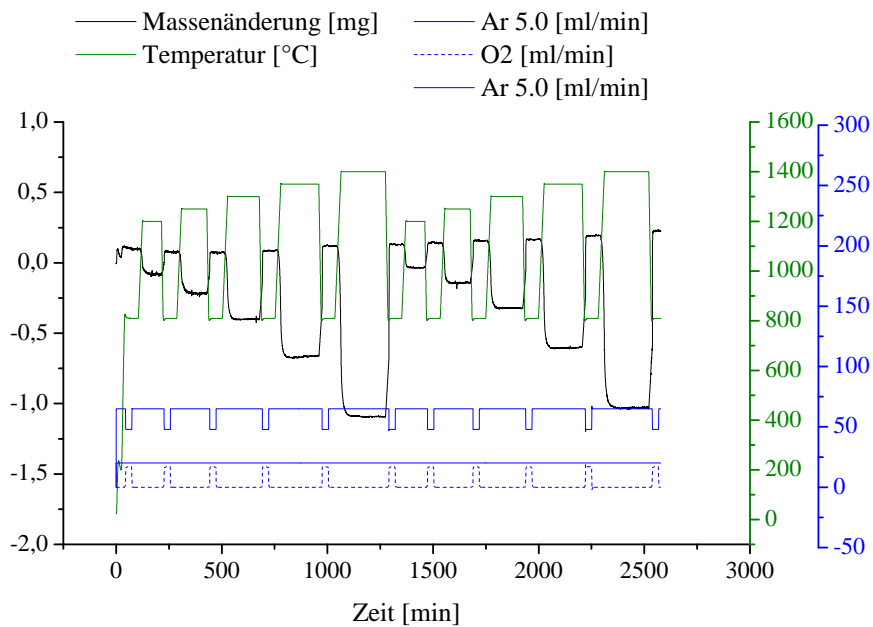


Abbildung A.17.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $CeO_2$ -Pellets (972,7 mg) mit einer nominellen Reinheit von 99 % unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

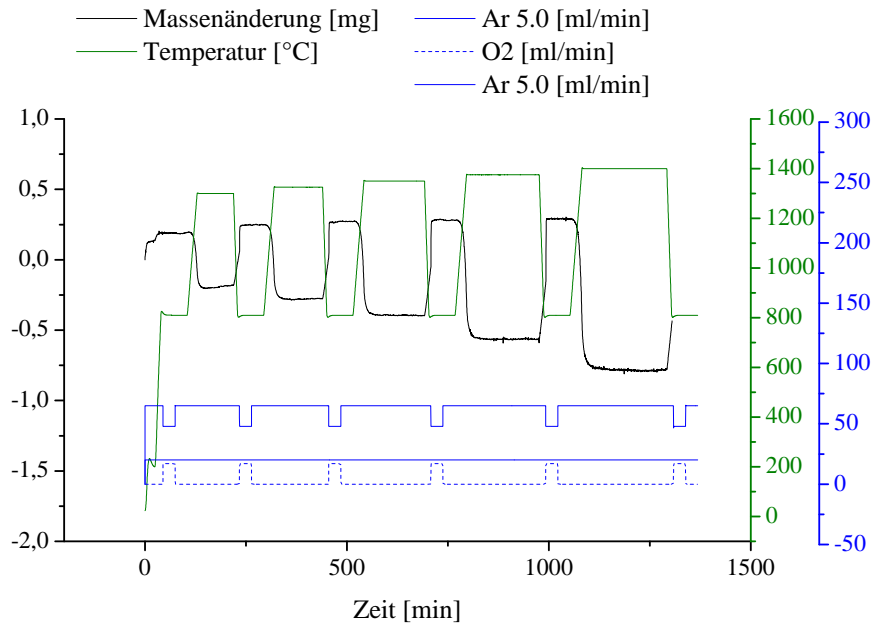


Abbildung A.18.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $CeO_2$ -Pellets (873,9 mg) mit einer nominellen Reinheit von 99,99 % unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

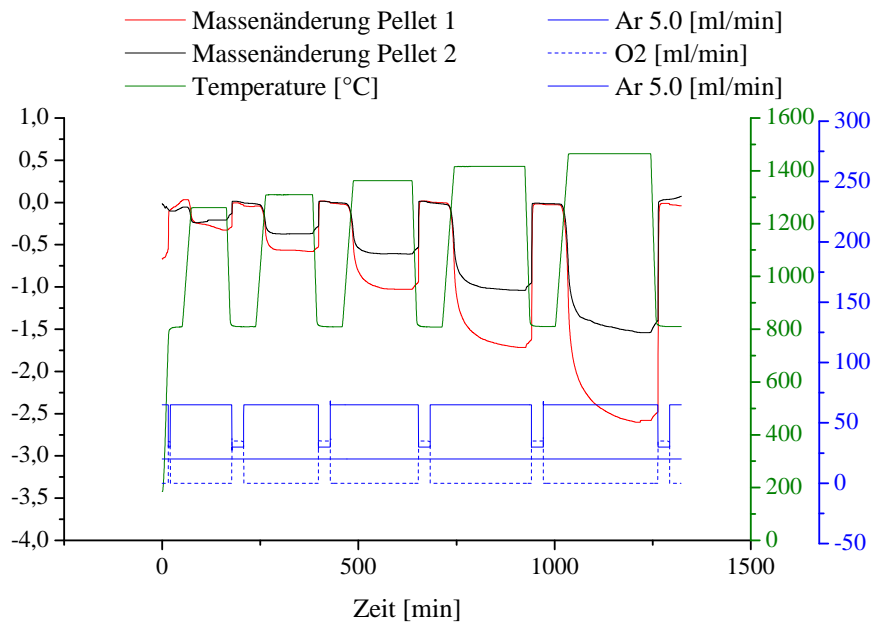


Abbildung A.19.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) zweier  $CeO_2$ -Pellets (Pellet 1 = 977,055 mg / Pellet 2 = 586,082 mg) unterschiedlicher Dicke unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

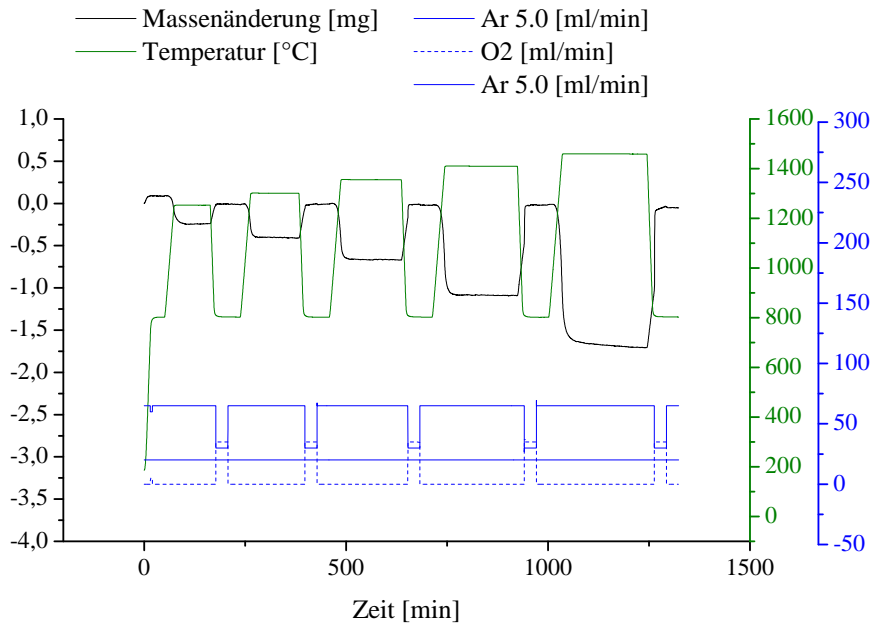


Abbildung A.20.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $CeO_2$ -Pellets (911,4 mg) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

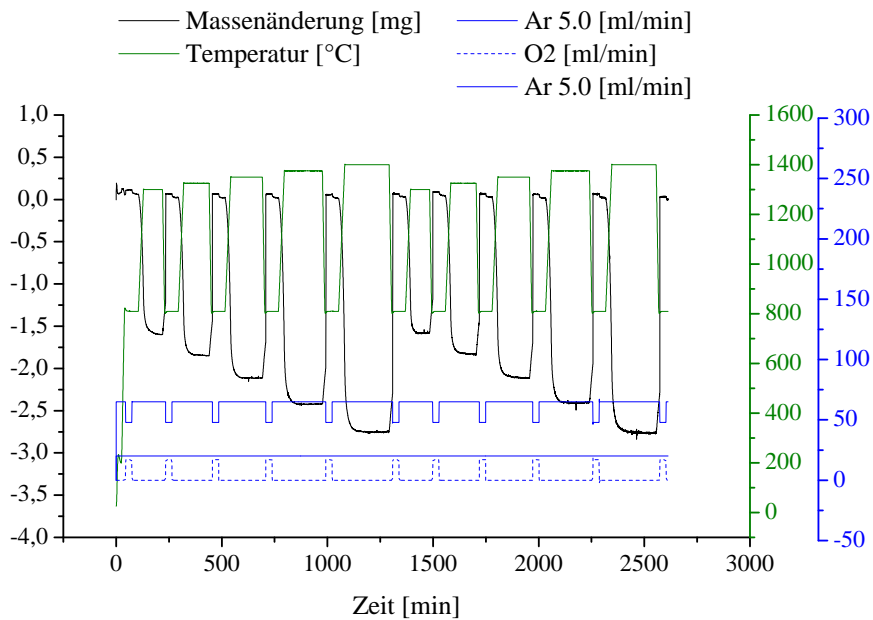


Abbildung A.21.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pellets (853,1 mg/ 1200 °C, 2 h) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

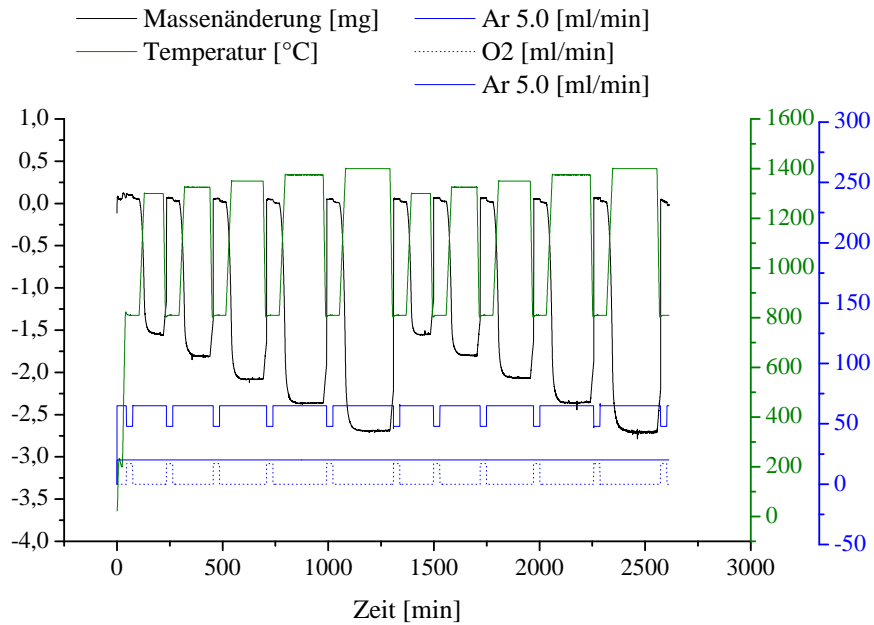


Abbildung A.22.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pellets (851,8 mg/ 1650 °C, 2 h) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

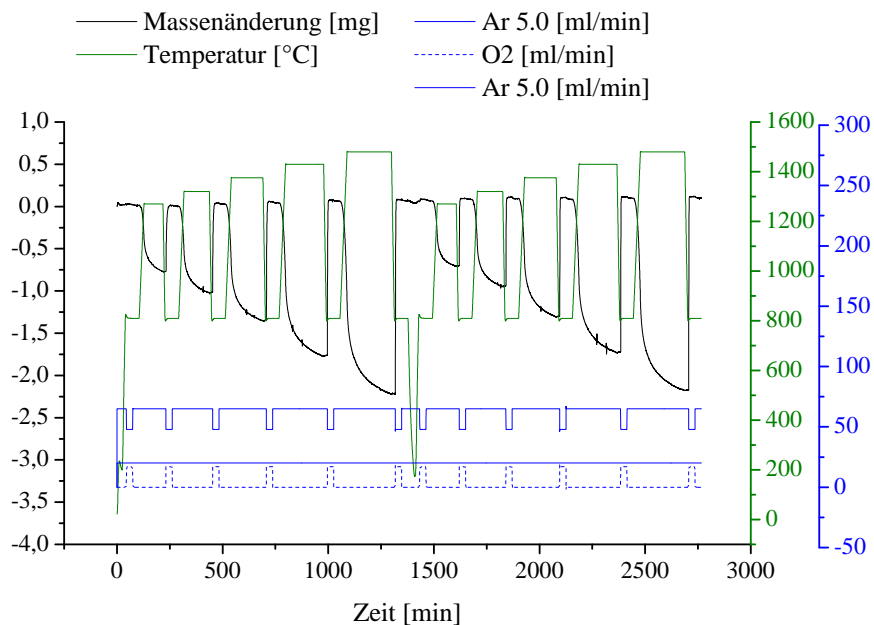


Abbildung A.23.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pellets (347,2 mg/ 1650 °C, 2 h) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

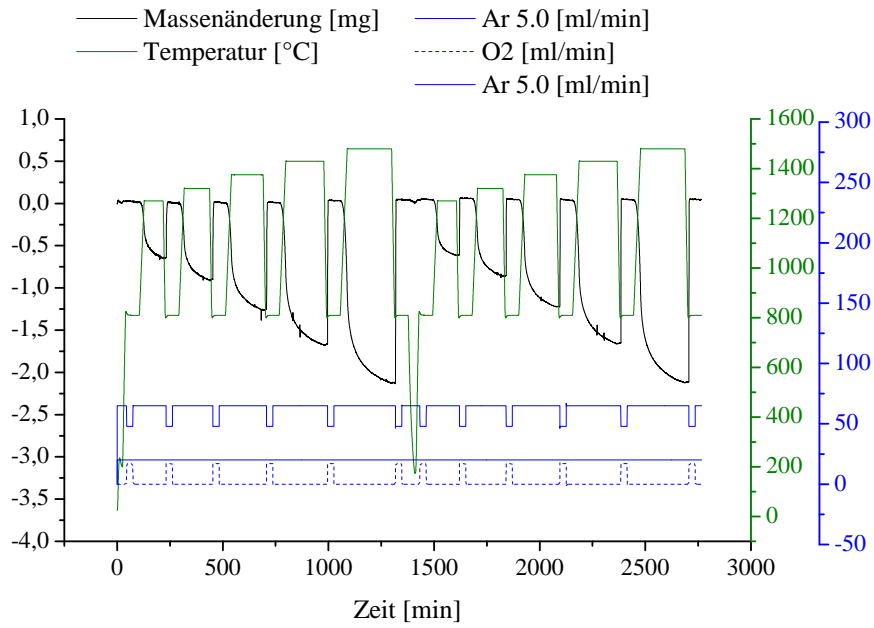


Abbildung A.24.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ -Pellets (364,1 mg/ 1650 °C, 2 h) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

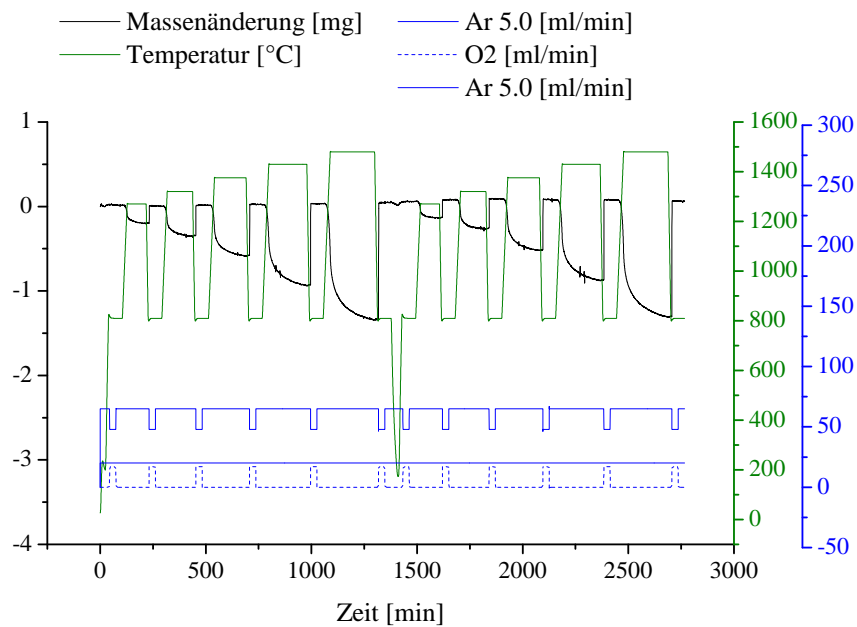


Abbildung A.25.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $Ce_{0,975}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ -Pellets (371,0 mg/ 1650 °C, 2 h) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).



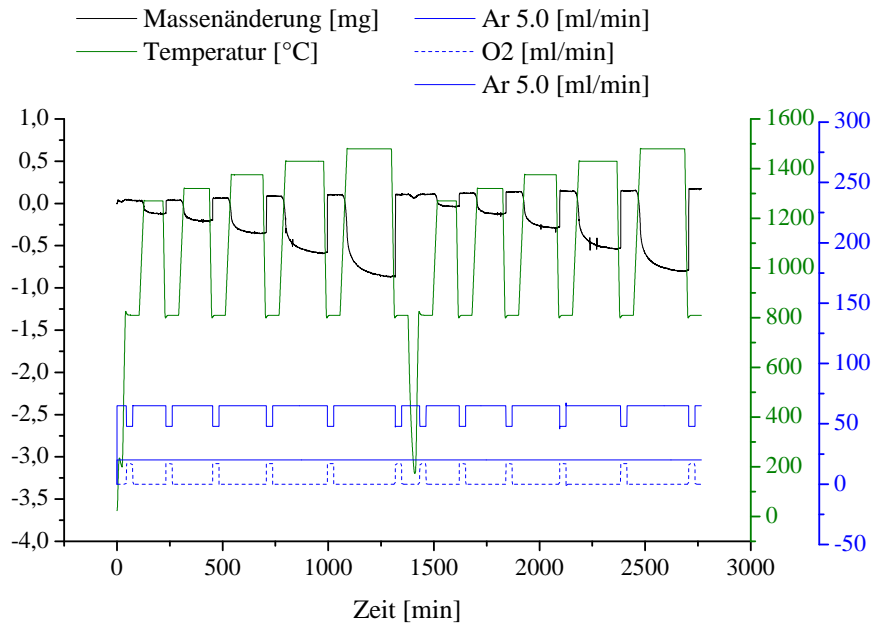


Abbildung A.26.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$ -Pellets (373,0 mg/ 1650 °C, 2 h) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

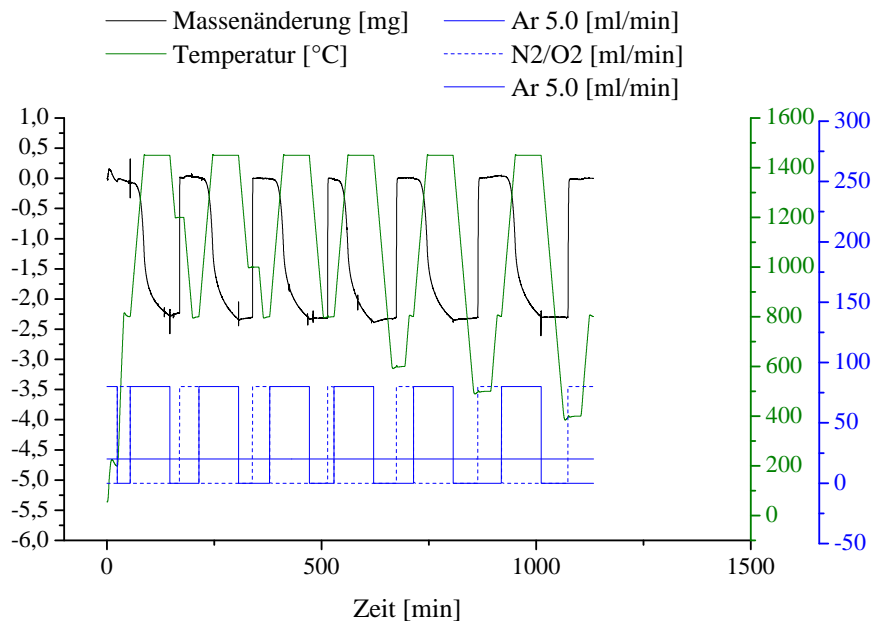


Abbildung A.27.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $CeO_2$ -Pellets (967,414 mg/ 1650 °C, 2 h) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

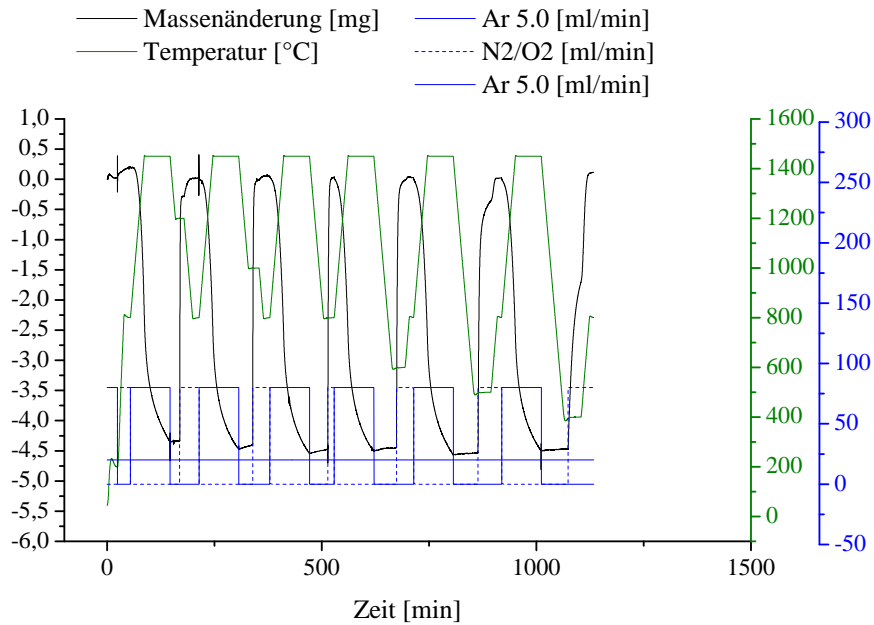


Abbildung A.28.: Darstellung der Massenänderung (schwarz) eines  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pellets (961,593 mg/ 1650 °C, 2 h) unter Variation der Temperatur (grün) und des Gasstroms (blau) (Probenhalterung: Telleraufsatz).

### A.5. Dilatometer-Messungen

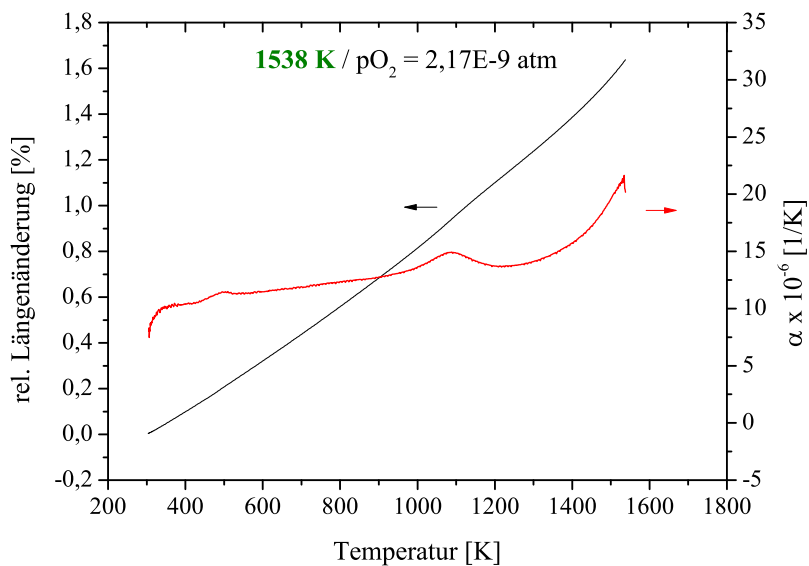


Abbildung A.29.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer polykristallinen  $CeO_2$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $2E-9$  atm).

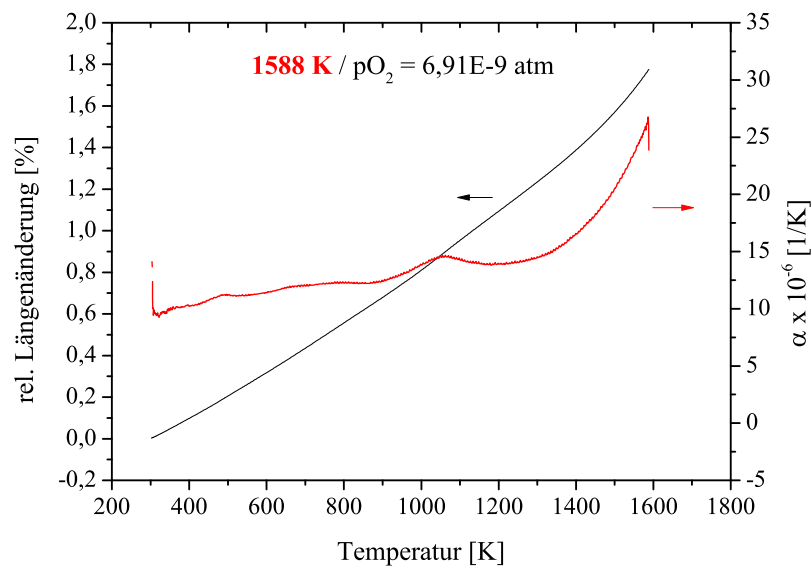


Abbildung A.30.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer polykristallinen CeO<sub>2</sub>-Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre (7E-9 atm).

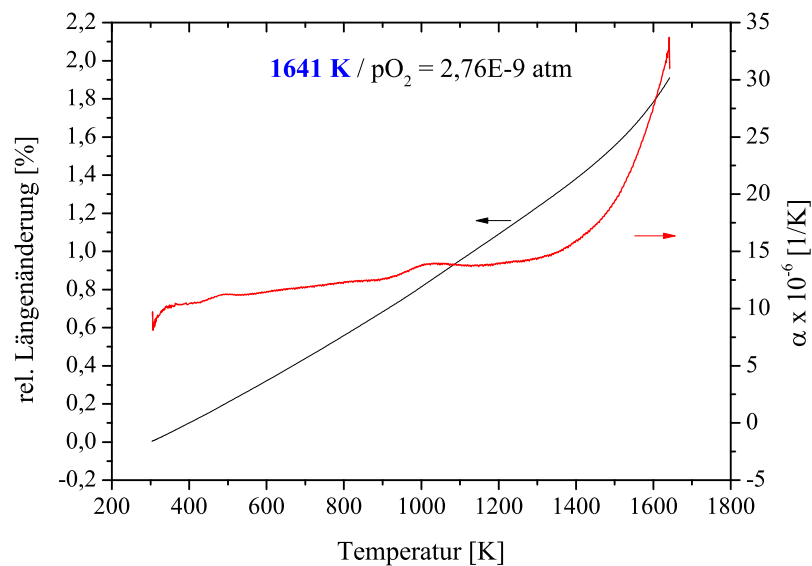


Abbildung A.31.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer polykristallinen CeO<sub>2</sub>-Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre (3E-9 atm).

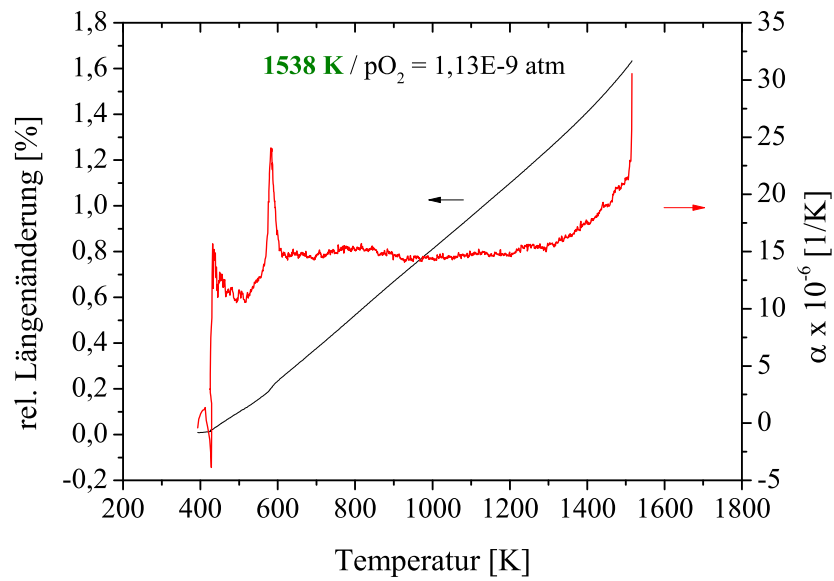


Abbildung A.32.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer polykristallinen  $CeO_2$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $1E-9$  atm).

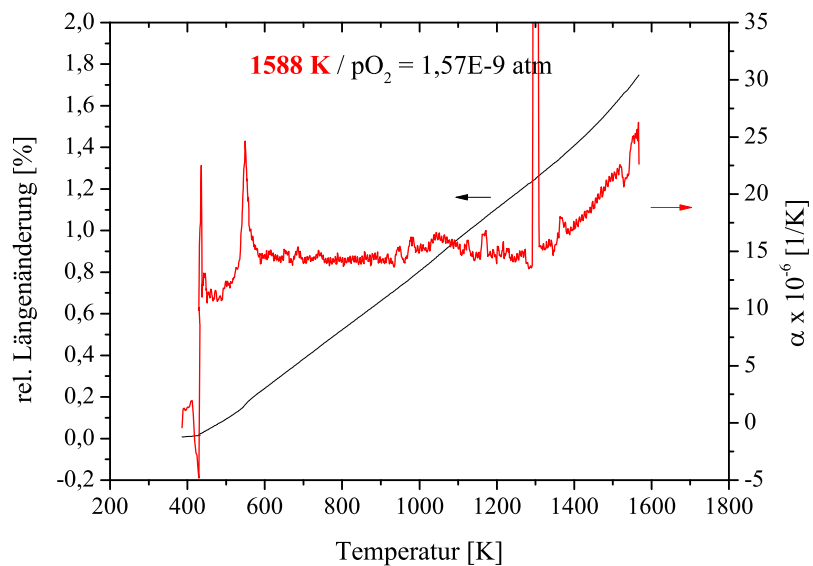


Abbildung A.33.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer polykristallinen  $CeO_2$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $2E-9$  atm).

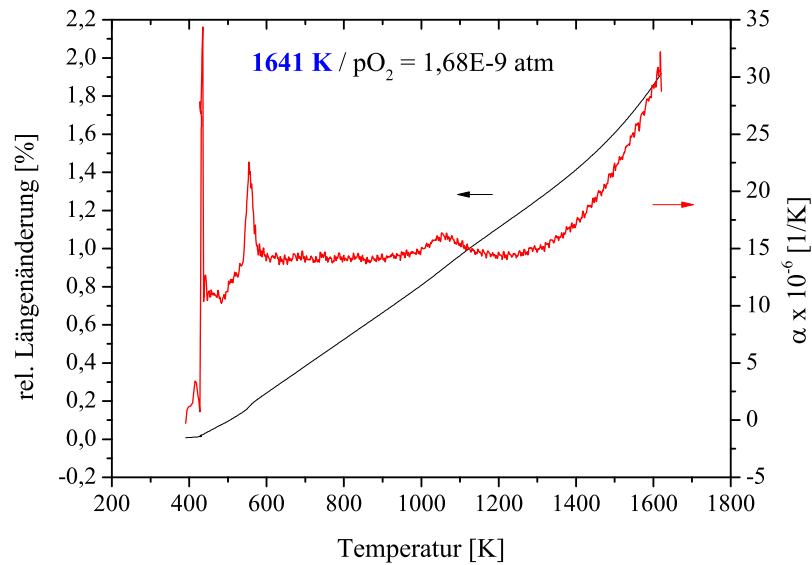


Abbildung A.34.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer polykristallinen  $CeO_2$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $2E-9$  atm).

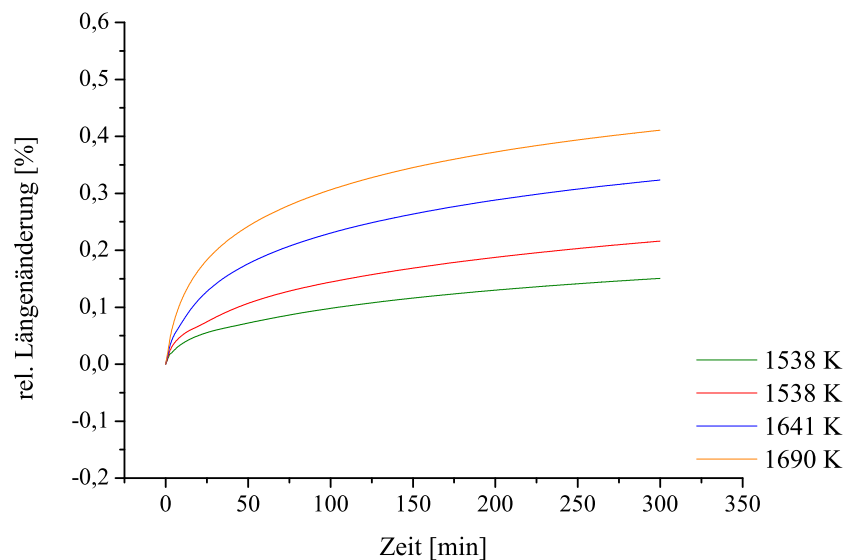


Abbildung A.35.: Darstellung der relativen Längenänderung polykristalliner  $CeO_2$ -Proben bei unterschiedlichen Temperaturen (1538 K = grün, 1588 K = rot, 1641 K = blau, 1690 K = orange) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $1,1-1,7E-9$  atm).

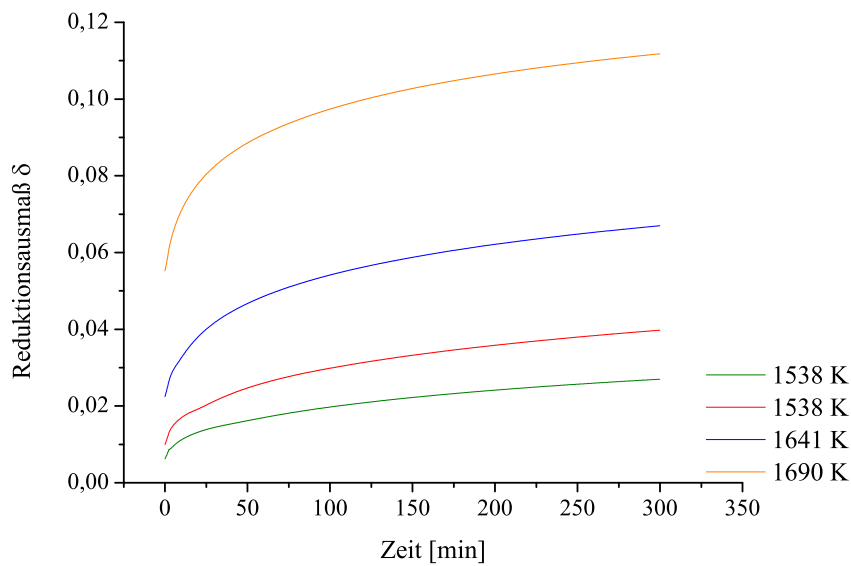


Abbildung A.36.: Darstellung der aus den gemessenen chemischen Längenänderungen (Abb. A.35) mit Gleichung 11.5 berechneten  $\delta$ -Kurven. Die erreichten Reduktionszustände am Endpunkt der Isotherme sind:  $\delta = 0,027$  (grün),  $0,040$  (rot),  $0,067$  (blau) und  $0,112$  (orange).

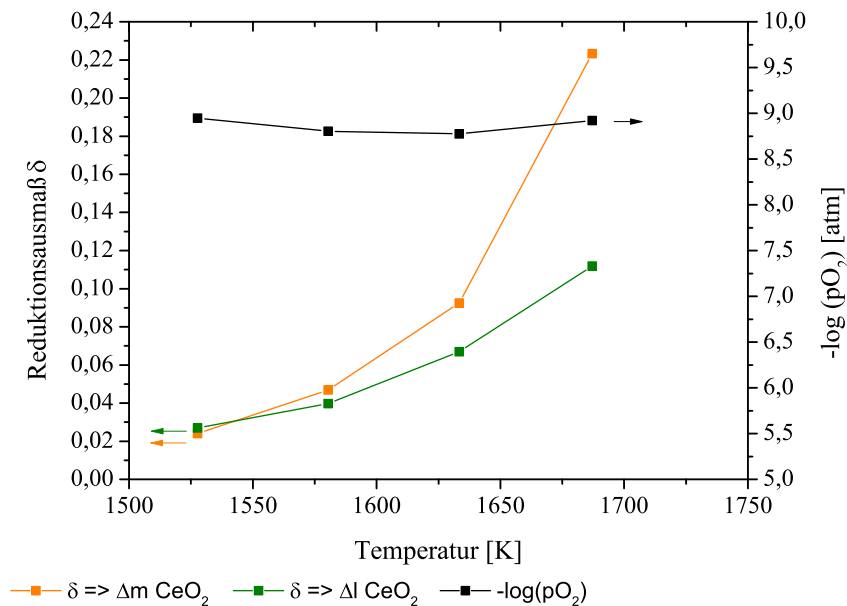


Abbildung A.37.: Darstellung der aus der chemischen Längenänderung (grün) mit Hilfe von Gl. 11.5 berechneten und aus dem Massenverlust (orange) bestimmten Nichtstöchiometrie von  $\text{CeO}_{2-\delta}$ .

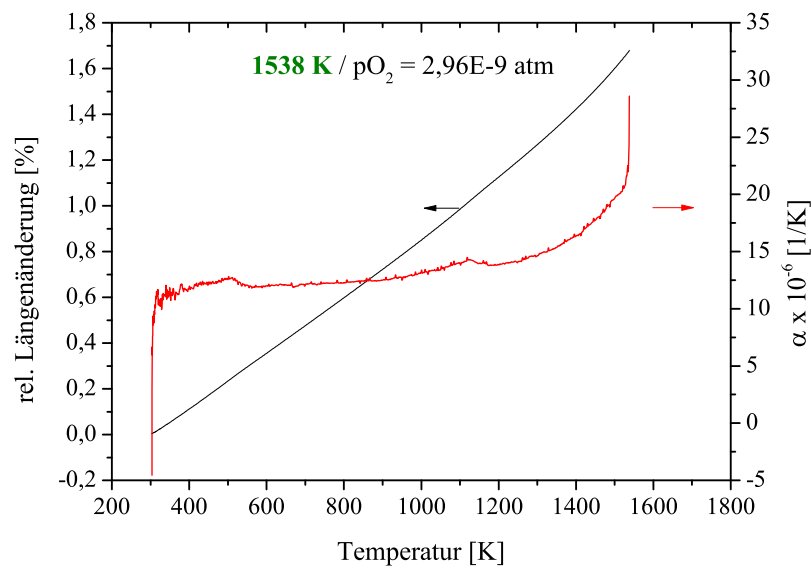


Abbildung A.38.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer oxidierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_2$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $3E-9$  atm).

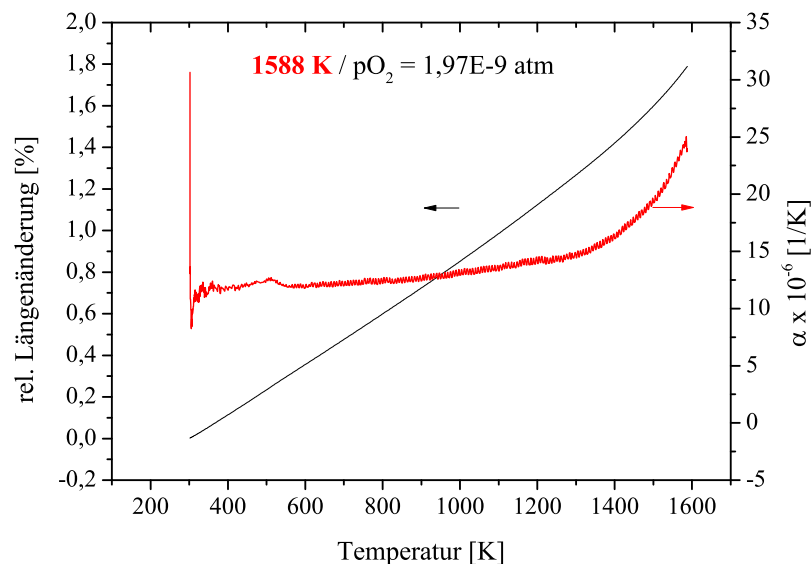


Abbildung A.39.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer oxidierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_2$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $2E-9$  atm).

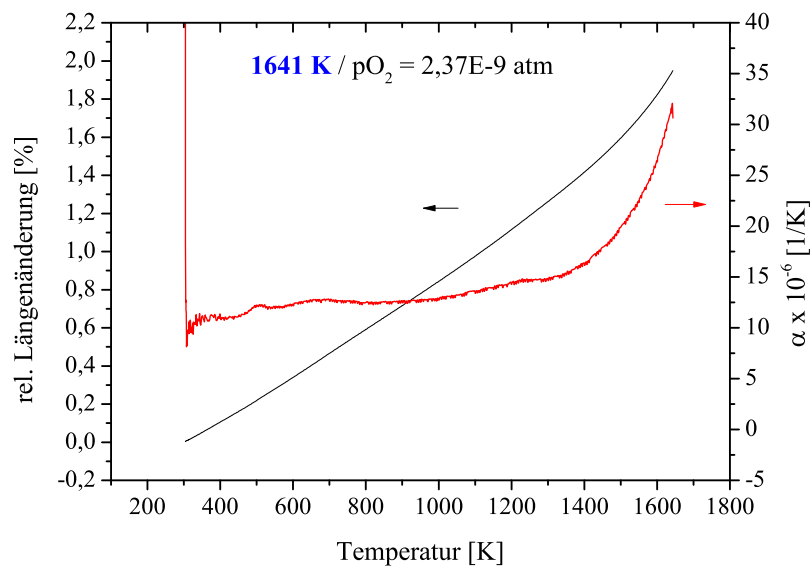


Abbildung A.40.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer oxidierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_2$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre (2E-9 atm).

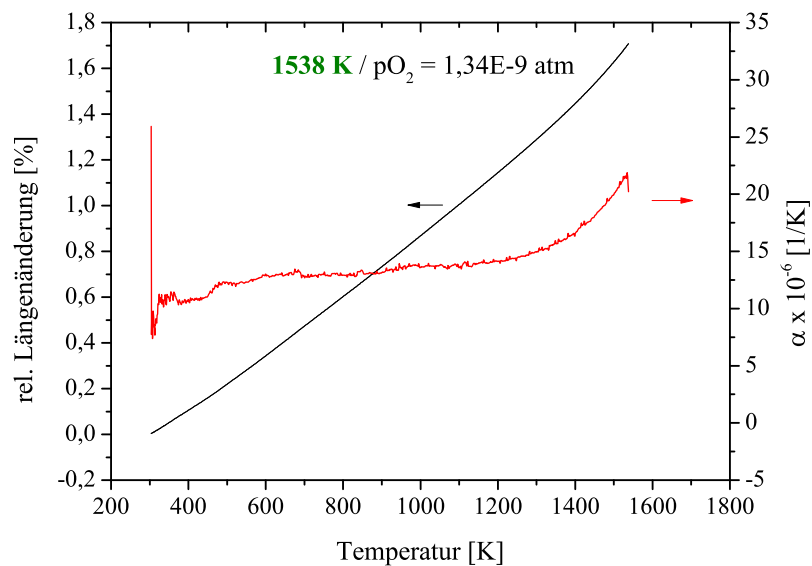


Abbildung A.41.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer oxidierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre (1E-9 atm).



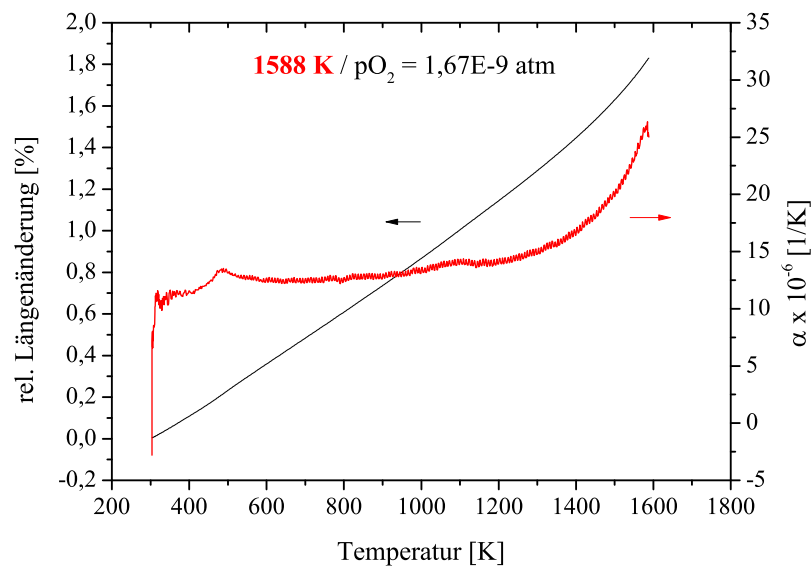


Abbildung A.42.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer oxidierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $2E-9$  atm).

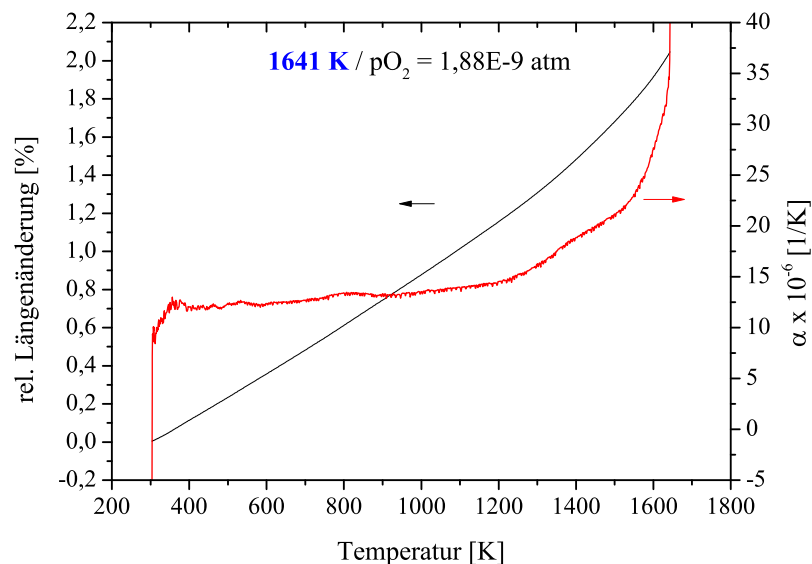


Abbildung A.43.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer oxidierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $2E-9$  atm).

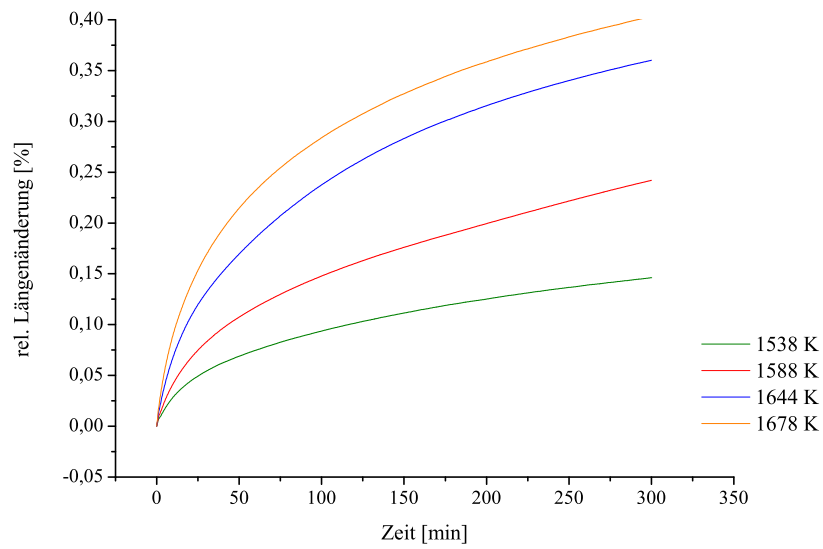


Abbildung A.44.: Darstellung der relativen Längenänderung einer polykristallinen Probe der Zusammensetzung  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_2$  bei unterschiedlichen Temperaturen (1538 K = grün, 1588 K = rot, 1641 K = blau, 1690 K = orange) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $1\cdot 7E-9$  atm).

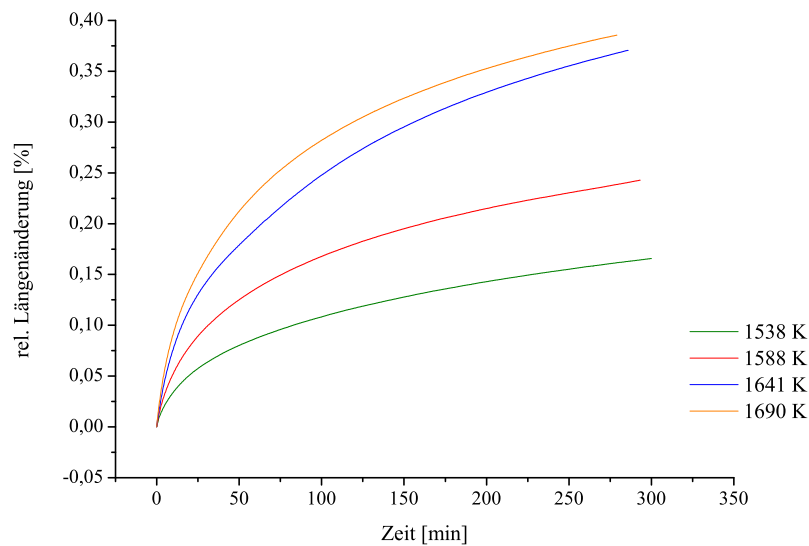


Abbildung A.45.: Darstellung der relativen Längenänderung einer polykristallinen Probe der Zusammensetzung  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$  bei unterschiedlichen Temperaturen (1538 K = grün, 1588 K = rot, 1641 K = blau, 1690 K = orange) unter sauerstoffarmer Atmosphäre ( $1\cdot 7E-9$  atm).

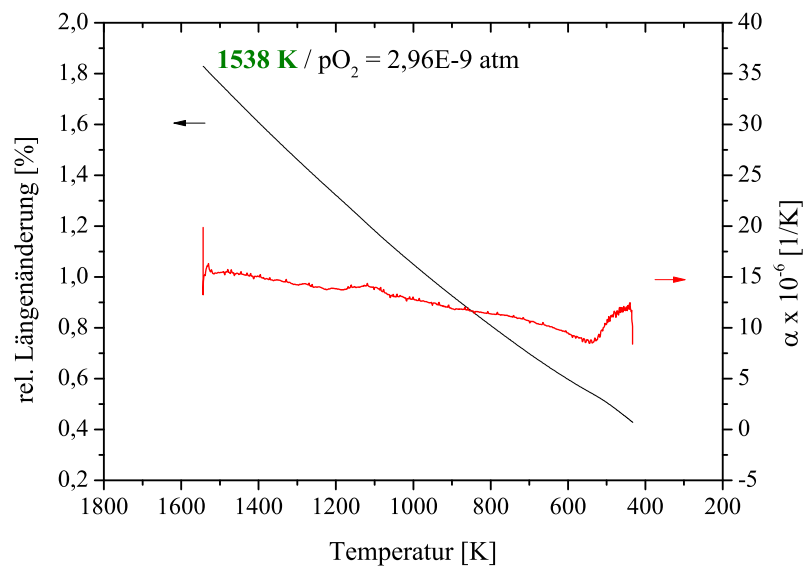


Abbildung A.46.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_{2-\delta}$ -Probe während des Abkühlens (-6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $3E-9$  atm).

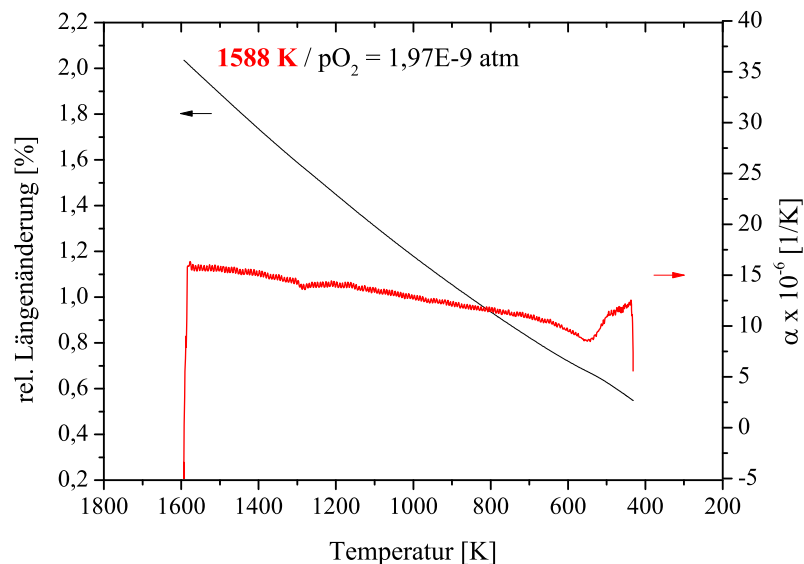


Abbildung A.47.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_{2-\delta}$ -Probe während des Abkühlens (-6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $2E-9$  atm).

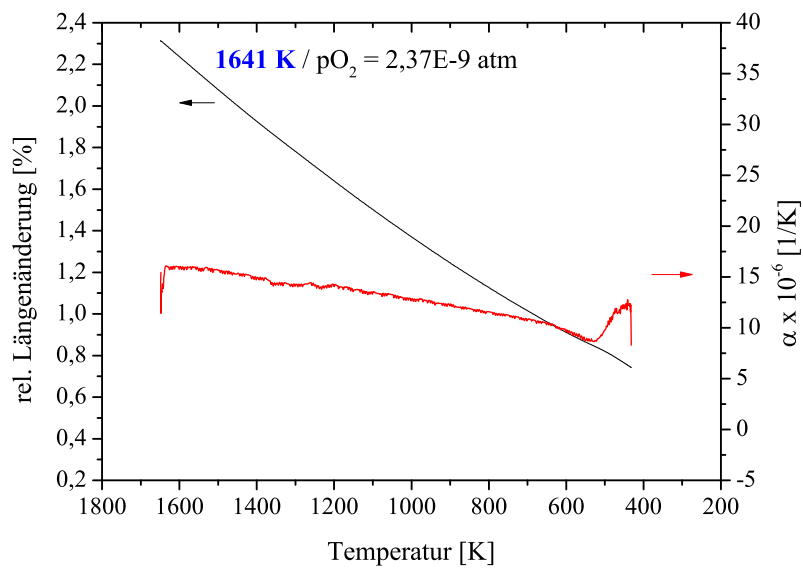


Abbildung A.48.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_{2-\delta}$ -Probe während des Abkühlens (-6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $2E-9$  atm).

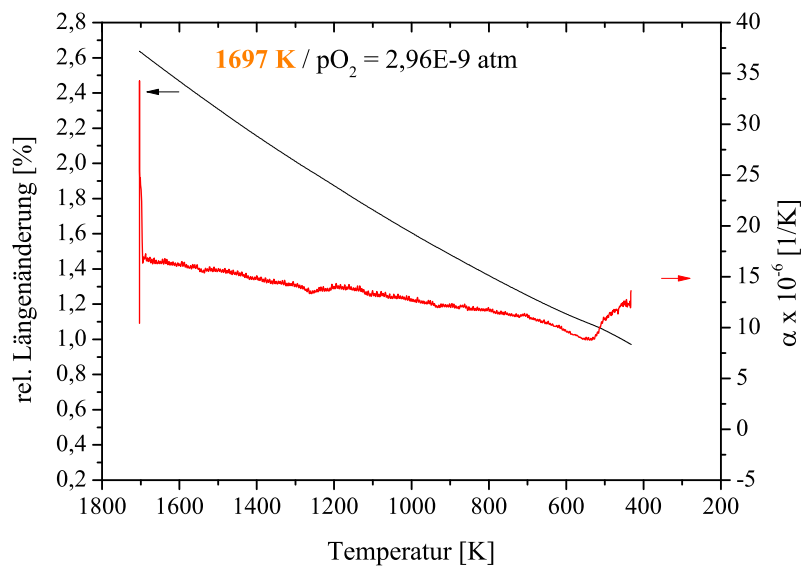


Abbildung A.49.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_{2-\delta}$ -Probe während des Abkühlens (-6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $3E-9$  atm).

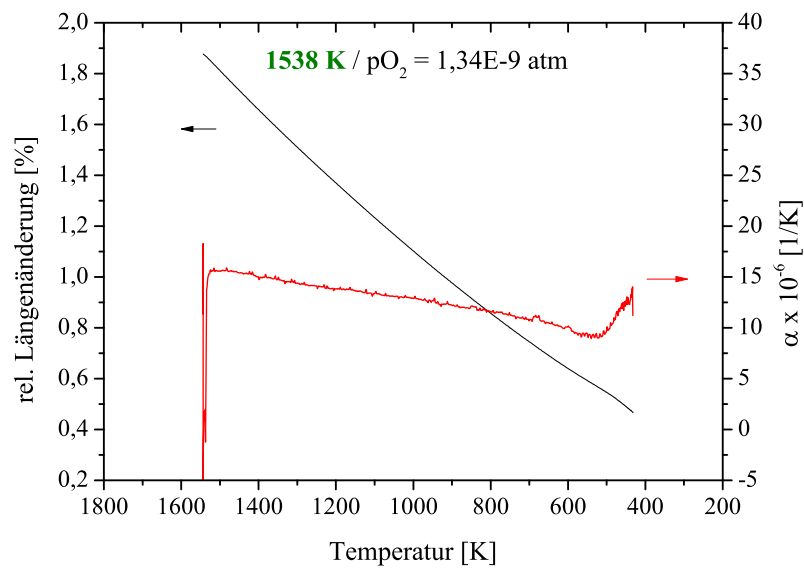


Abbildung A.50.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe während des Abkühlens (-6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $1E-9$  atm).

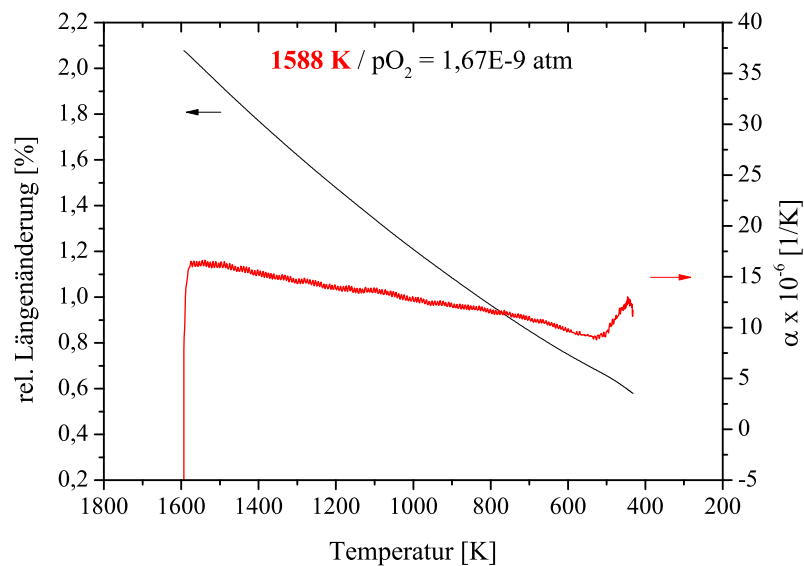


Abbildung A.51.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe während des Abkühlens (-6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $2E-9$  atm).

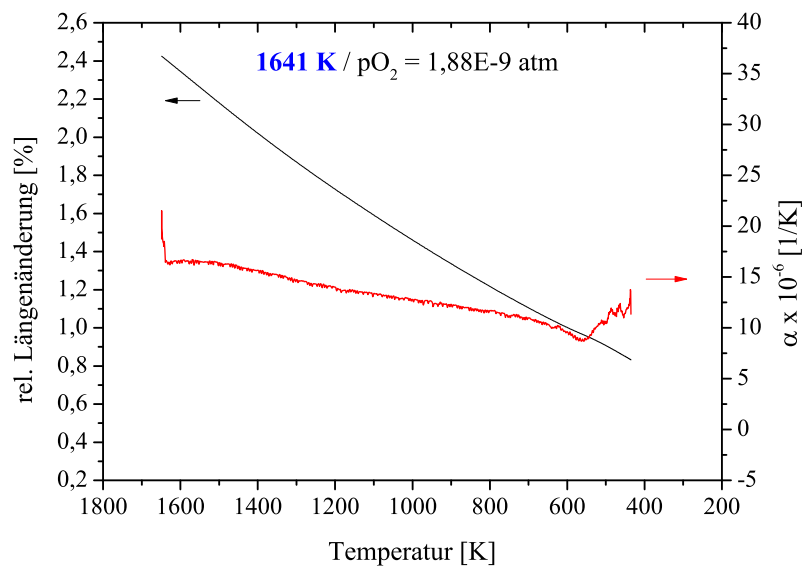


Abbildung A.52.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ -Probe während des Abkühlens (-6 K/min) unter reduzierter Atmosphäre ( $2E-9$  atm).

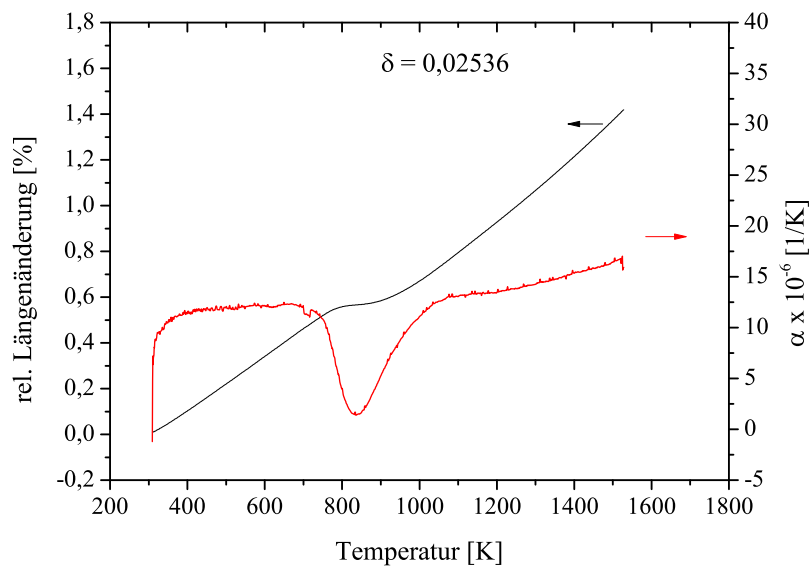


Abbildung A.53.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_{2-\delta}$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter Luftatmosphäre.

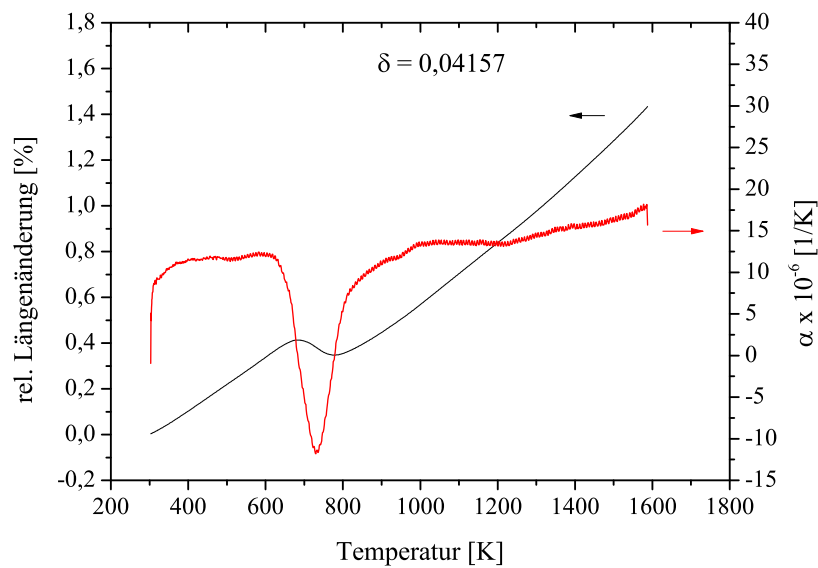


Abbildung A.54.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_{2-\delta}$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter Luftatmosphäre.

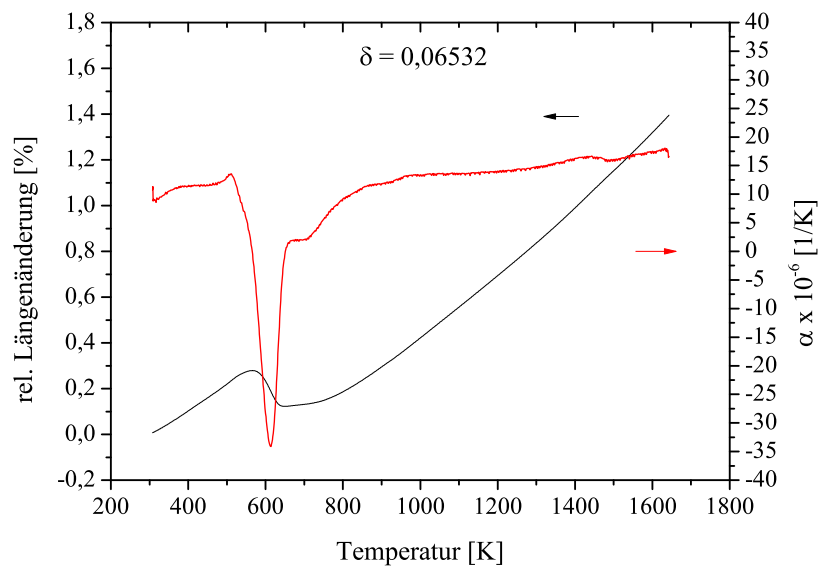


Abbildung A.55.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_{2-\delta}$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter Luftatmosphäre.

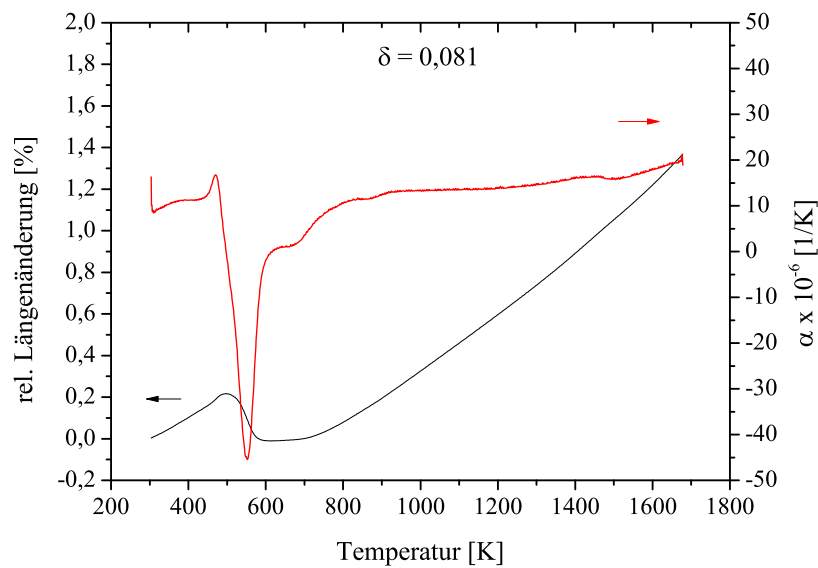


Abbildung A.56.: Darstellung der relativen Längenänderung und entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten einer partiell reduzierten  $Ce_{0,95}Zr_{0,05}O_{2-\delta}$ -Probe während des Aufheizens (+6 K/min) unter Luftatmosphäre.

### A.6. Berechnungen zur chemischen Expansion

Tabelle A.5.: Eingesetzte Gitterkonstanten der Edukte und Produkte mit fester Stöchiometrie der Umwandlungsreaktionen A bis E in Kapitel 11.2.2 .

Zusammensetzung	Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]
$Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$	5,3762 (berechnet mit Gl. 11.11 )
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ (Pyrochlor)	5,2721 ( $Ce_2Zr_2O_8$ a = 10,5443 [94])
$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75}$ (Pyrochlor)	5,3462 ( $Ce_2Zr_2O_7$ a = 10,6924 [94])
$CeO_2$	5,4116 [55]
$[Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2]_{0,3} [CeO_2]_{0,7}$	5,3698 (berechnet nach der Vegardschen Regel [71])

Tabelle A.6.: Resultierende Gitterkonstanten des Mischkristalls  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$  der Umwandlungsreaktion A in Kapitel 11.2.2 für verschiedene  $\delta$ -Werte.

$\delta$	resultierende Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]
0,025	5,3859
0,03495	5,3898
0,05	5,3957
0,05307	5,3969
0,075	5,4055



Tabelle A.7.: Stoffmengenanteile der entstehenden Produkte der Umwandlungsreaktion B1 und B2 in Kapitel 11.2.2 sowie die zugehörigen  $\delta$ -Werte ( $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ ) und die resultierenden Gitterkonstanten.

$\delta$	$(CeO_{2-\delta})c$	$\delta^*$	$(ZrO_2)d$	resultierende Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]
0,025	0,85	0,029411765	0,15	5,3789
0,03495	0,85	0,041117647	0,15	5,3828
0,05	0,85	0,058823529	0,15	5,3887
0,05307	0,85	0,062435294	0,15	5,3899
0,075	0,85	0,088235294	0,15	5,3985

Tabelle A.8.: Stoffmengenanteile der entstehenden Produkte der Umwandlungsreaktion C1 und C2 in Kapitel 11.2.2 sowie die zugehörigen  $\delta$ -Werte ( $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ ) und die resultierenden Gitterkonstanten.

$\delta$	$(CeO_2)f1$	$(Ce_{0,05}Zr_{0,5}O_{1,75})e$	$(ZrO_2)g$	resultierende Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]
0,025	0,8	0,1	0,1	5,3767
0,03495	0,7801	0,1398	0,0801	5,3798
0,05	0,75	0,2	0,05	5,3844
0,05307	0,74386	0,21228	0,04386	5,3853
0,075	0,7	0,3	-	5,3920

Tabelle A.9.: Stoffmengenanteile der entstehenden Produkte der Umwandlungsreaktion D1 und D2 in Kapitel 11.2.2 sowie die zugehörigen  $\delta$ -Werte ( $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ ) und die resultierenden Gitterkonstanten.

$\delta$	$(CeO_2)f2$	$(Ce_{0,05}Zr_{0,5}O_{1,75})e$	$(Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)h$	resultierende Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]
0,025	0,7	0,1	0,2	5,3772
0,03495	0,7	0,1398	0,1602	5,3801
0,05	0,7	0,2	0,1	5,3846
0,05307	0,7	0,21228	0,08772	5,3850
0,075	0,7	0,3	-	5,3920

Tabelle A.10.: Stoffmengenanteile der entstehenden Produkte der Umwandlungsreaktion E1 und E2 in Kapitel 11.2.2 sowie die zugehörigen  $\delta$ -Werte ( $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_{2-\delta}$ ) und die resultierenden Gitterkonstanten.

$\delta$	$(CeO_2)f3$	$(Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75})e$	$(Ce_{1-x}Zr_xO_2)i$	1-x	resultierende Gitterkonstante [ $\text{\AA}$ ]
0,025	0,4	0,1	0,5	0,8	5,3815
0,03495	0,49594352	0,1398	0,36425648	0,7801	5,3836
0,05	0,6	0,2	0,2	0,75	5,3867
0,05307	0,616485519	0,21228	0,171234481	0,74386	5,3874
0,075	0,7	0,3	-	-	5,3920

**Beispiel-Berechnung** der resultierenden relativen Längenänderung der Umwandlungsreaktion D2  
 $(Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_a (CeO_2)_b \rightarrow Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75})_e + (CeO_2)_{f2} + (Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_h$  für  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$

vorgegeben:

$$\delta = 0,025$$

$$x = 0,15$$

berechnet:

$$a = x/0,5 = 0,3$$

$$b = 1 - a = 0,7$$

$$e = (\delta \cdot 2)/0,5 = 0,1$$

$$h = (x - (e \cdot 0,5))/0,5 = 0,2$$

$$f2 = (1 - x) - (\delta \cdot 2) - (h \cdot 0,5) = 0,7$$

Gitterkonstante des Edukts( $a_E$ ):

$$(Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_a (CeO_2)_b = (5,27215 \text{ \AA}) \cdot 0,3 + (5,41162 \text{ \AA}) \cdot 0,7 = 5,369779 \text{ \AA}$$

Gitterkonstante des Produkts ( $a_P$ ):

$$(Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_{1,75})_e + (CeO_2)_{f2} + (Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2)_h = (5,3462 \text{ \AA} \cdot 0,1) + (5,41162 \text{ \AA} \cdot 0,7) + (5,27215 \text{ \AA}) \cdot 0,2 = 5,377184$$

relative Längenänderung:

$$((a_P - a_E)/a_E) \cdot 100 \% = 0,138 \%$$

## A.7. MS-Messungen und weitere Ergebnisse zur Wasserspaltung

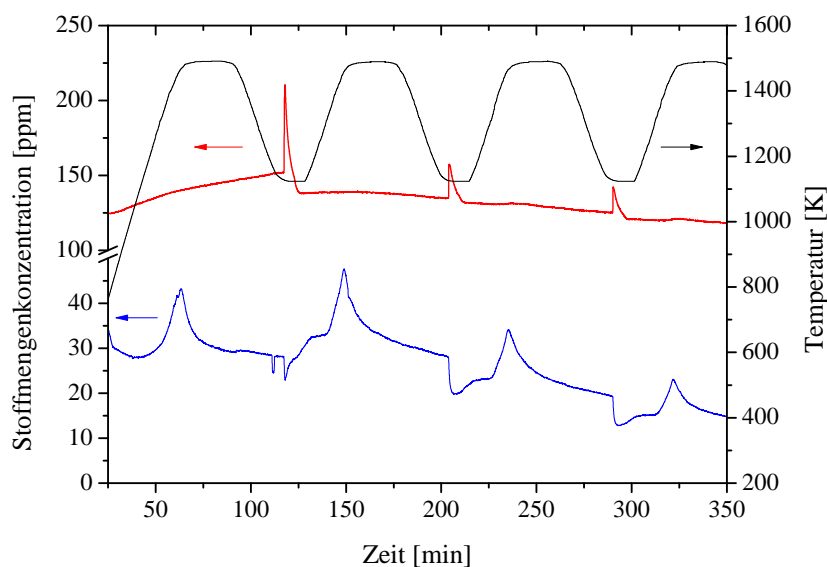


Abbildung A.57.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $Ce_{0,975}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ -Pelletprobe während der Reduktion bei 1490 K und der Oxidation mit Wasserdampf bei 1122 K.

### A.7. MS-Messungen und weitere Ergebnisse zur Wasserspaltung

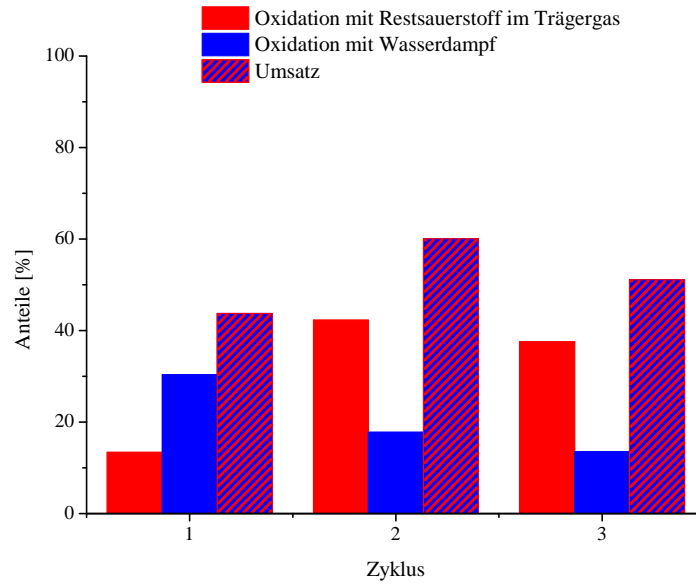


Abbildung A.58.: Darstellung der prozentualen Anteile an aufgenommenem Sauerstoff aus dem Trägergas und Wasserdampf sowie der Umsatz an vorliegenden Sauerstoffstellen während der Oxidation bei 1122 K einer reduzierten  $Ce_{0,975}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ -Pelletprobe nach der Reduktion bei 1490 K.

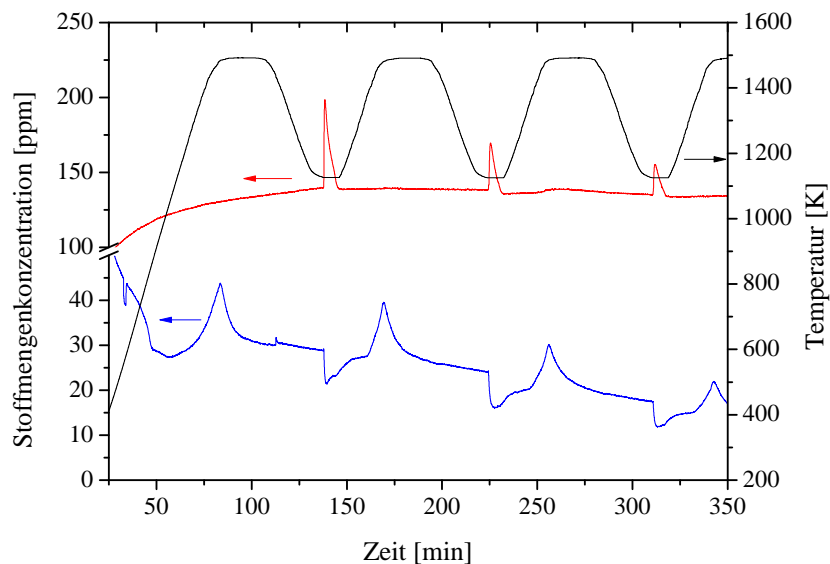


Abbildung A.59.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$ -Pelletprobe während der Reduktion bei 1490 K und der Oxidation mit Wasserdampf bei 1122 K.

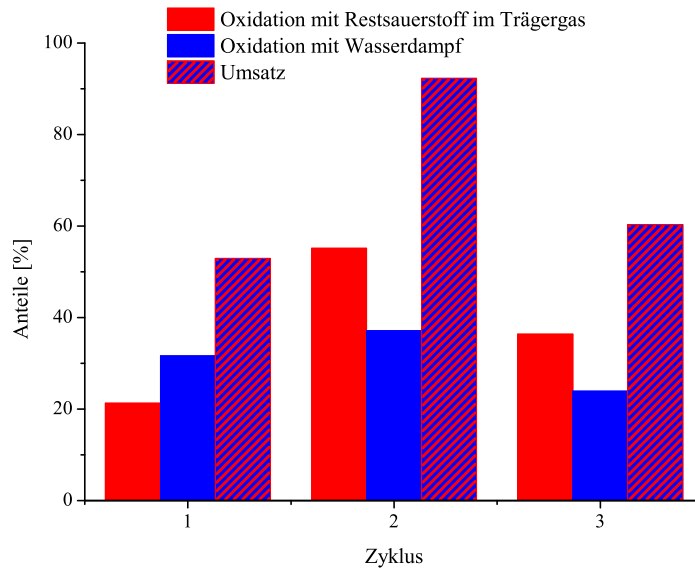


Abbildung A.60.: Darstellung der prozentualen Anteile an aufgenommenem Sauerstoff aus dem Trägergas und Wasserdampf sowie der Umsatz an vorliegenden Sauerstoffleerstellen während der Oxidation bei 1122 K einer reduzierten  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,925}$ -Pelletprobe nach der Reduktion bei 1490 K.

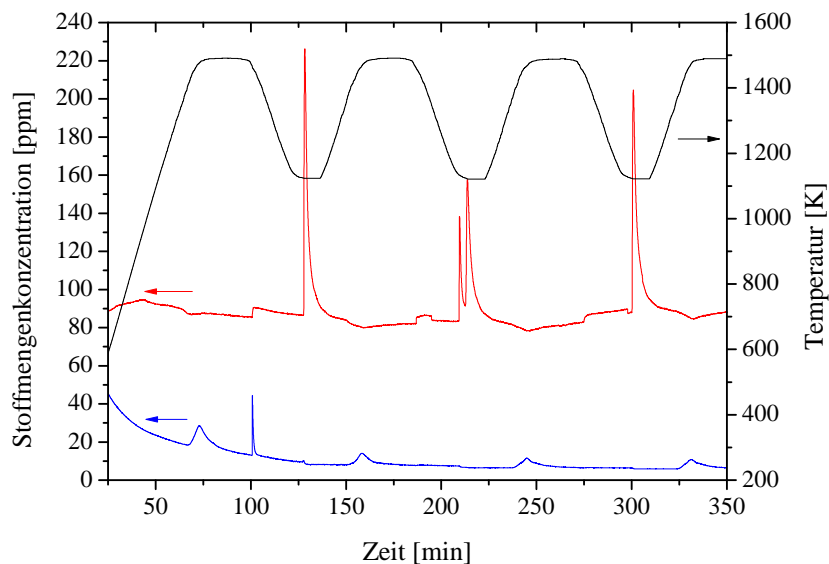


Abbildung A.61.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $CeO_2$ -Pelletprobe während der Reduktion bei 1490 K und der Oxidation mit Wasserdampf bei 1122 K.

### A.7. MS-Messungen und weitere Ergebnisse zur Wasserspaltung

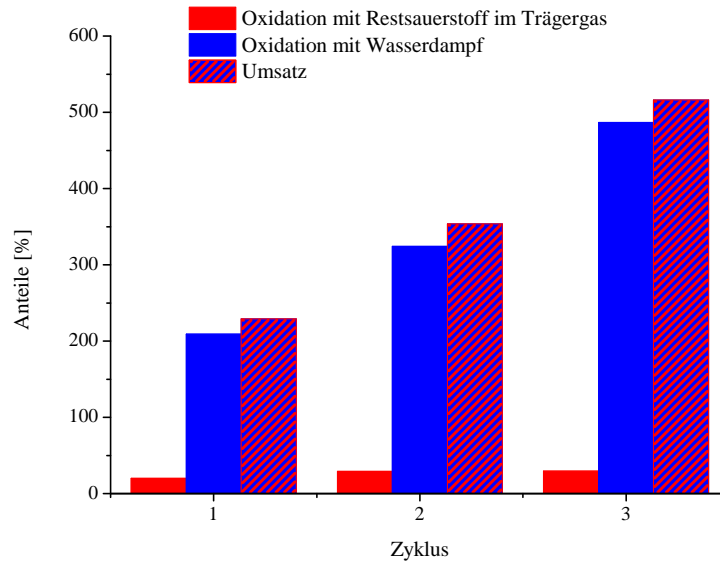


Abbildung A.62.: Darstellung der prozentualen Anteile an aufgenommenem Sauerstoff aus dem Trägergas und Wasserdampf sowie der Umsatz an vorliegenden Sauerstoffleerstellen während der Oxidation bei 1122 K einer reduzierten  $CeO_2$ -Pelletprobe nach der Reduktion bei 1490 K

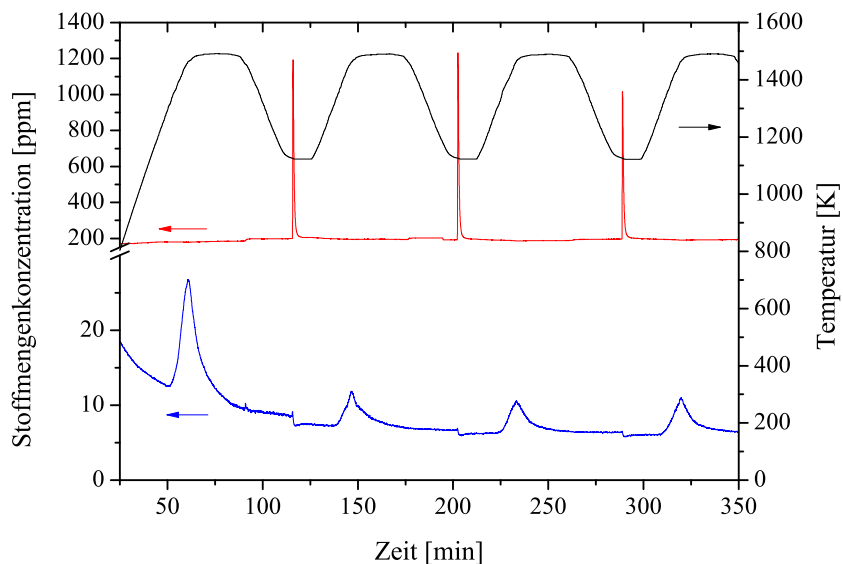


Abbildung A.63.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $CeO_2$ -Pulverprobe während der Reduktion bei 1490 K und der Oxidation mit Wasserdampf bei 1122 K.

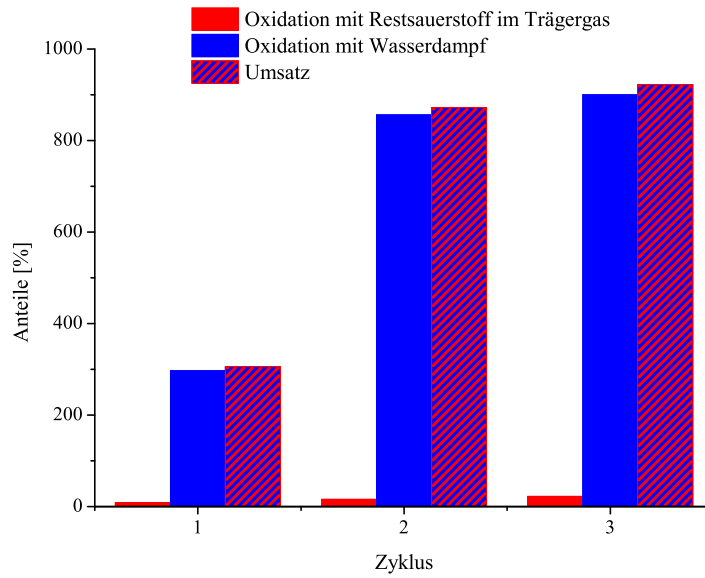


Abbildung A.64.: Darstellung der prozentualen Anteile an aufgenommenem Sauerstoff aus dem Trägergas und Wasserdampf sowie der Umsatz an vorliegenden Sauerstoffstellen während der Oxidation bei 1122 K einer reduzierten  $CeO_2$ -Pulverprobe nach der Reduktion bei 1490 K

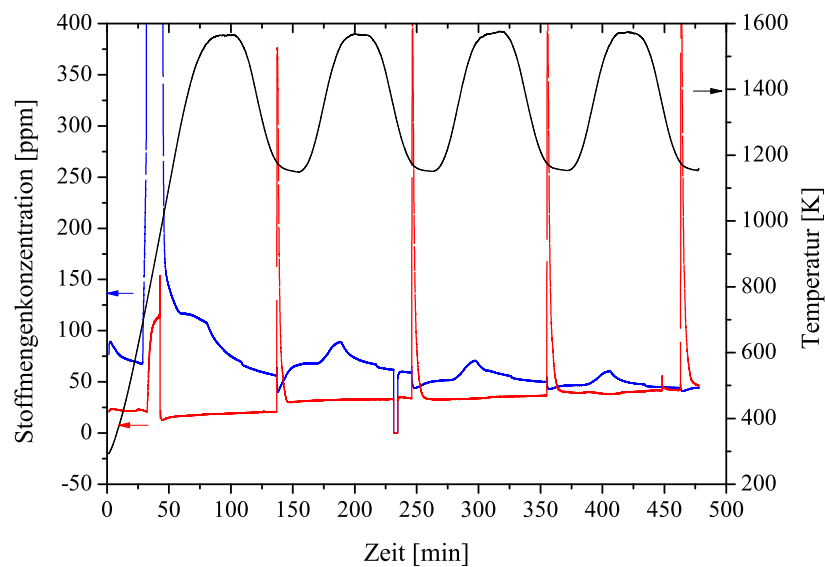


Abbildung A.65.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $CeO_2$ -Pelletprobe (Sintertemperatur: 1200 °C) während der Reduktion bei 1560 K und der Oxidation mit Wasserdampf bei 1150 K.

### A.7. MS-Messungen und weitere Ergebnisse zur Wasserspaltung

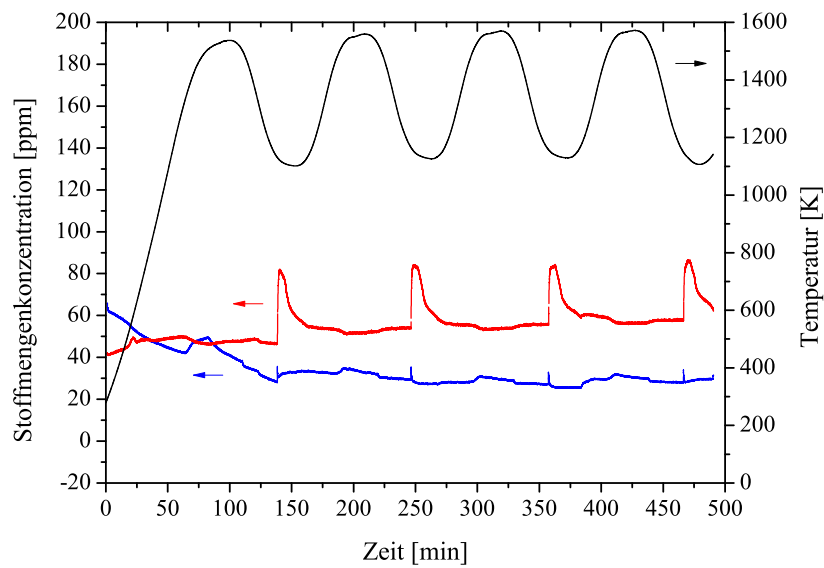


Abbildung A.66.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $CeO_2$ -Pelletprobe (Sintertemperatur:  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ ) während der Reduktion bei  $1560\text{ K}$  und der Oxidation mit Wasserdampf bei  $1100\text{ K}$ .

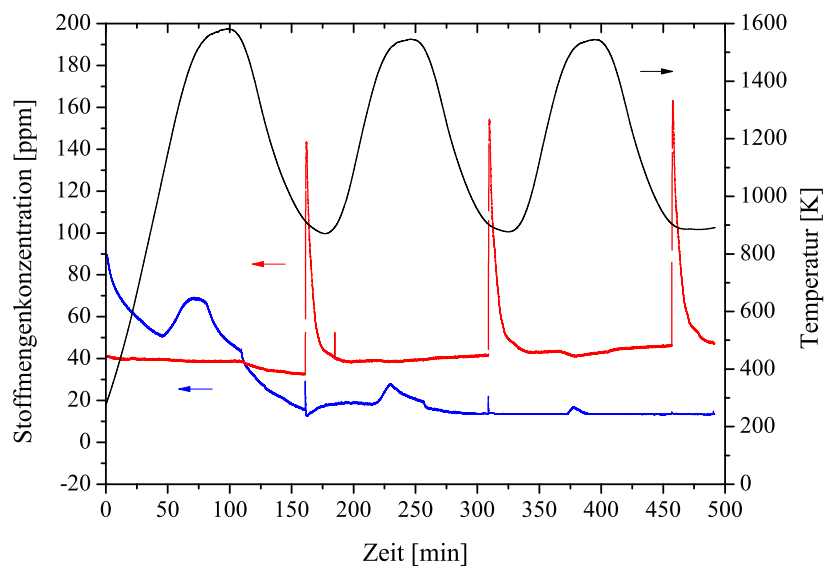


Abbildung A.67.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ -Pelletprobe (Sintertemperatur:  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) während der Reduktion bei  $1560\text{ K}$  und der Oxidation mit Wasserdampf bei  $880\text{ K}$ .

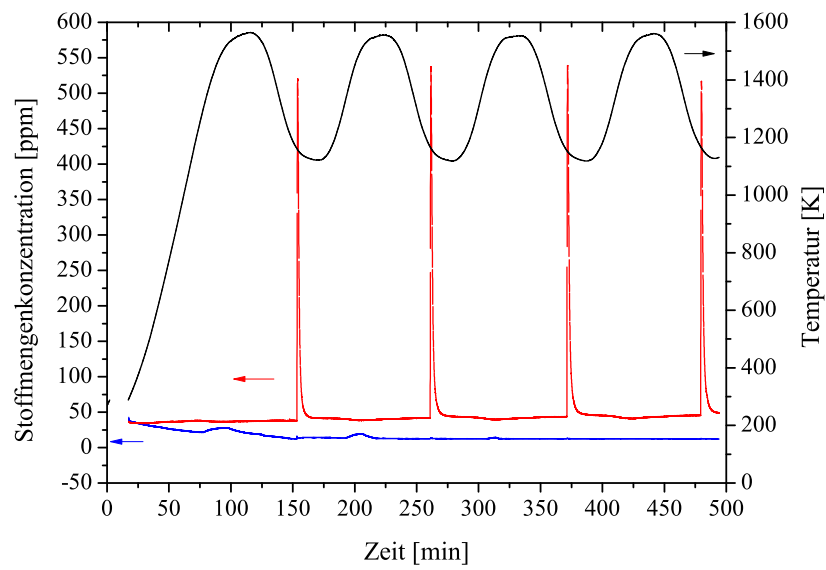


Abbildung A.68.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,9875}$ -Pelletprobe (Sintertemperatur: 1200 °C) während der Reduktion bei 1560 K und der Oxidation mit Wasserdampf bei 1120 K.

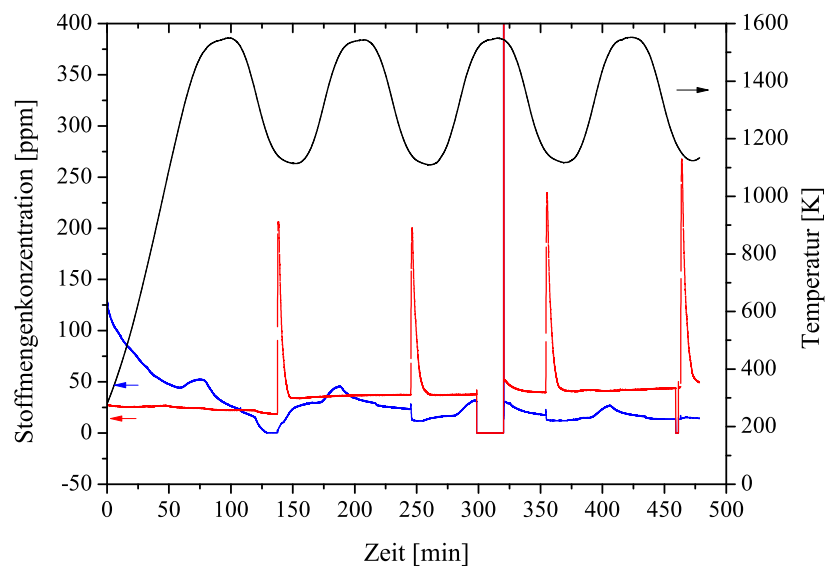


Abbildung A.69.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,9875}$ -Pelletprobe (Sintertemperatur: 1650 °C) während der Reduktion bei 1560 K und der Oxidation mit Wasserdampf bei 1120 K.



### A.7. MS-Messungen und weitere Ergebnisse zur Wasserspaltung

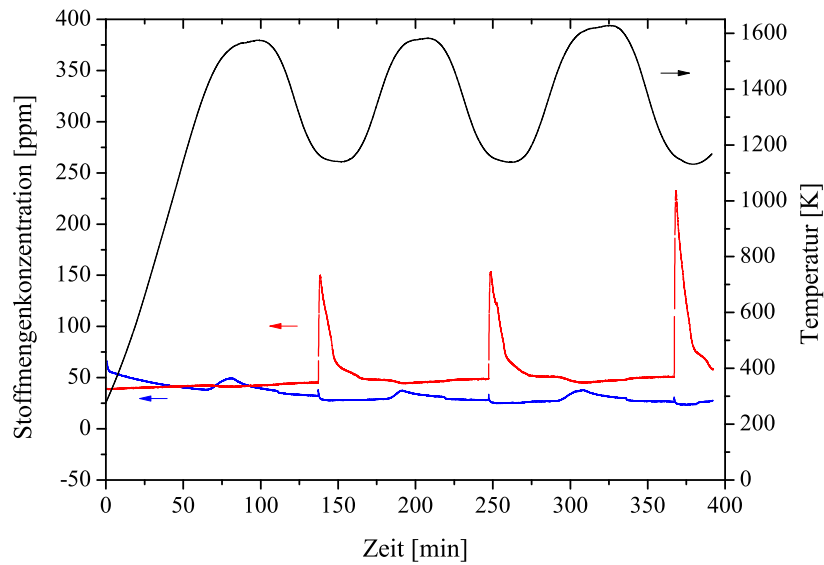


Abbildung A.70.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $Ce_{0,825}Zr_{0,15}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ -Pelletprobe (Sintertemperatur: 1200 °C) während der Reduktion bei 1560 K und der Oxidation mit Wasserdampf bei 1120 K.

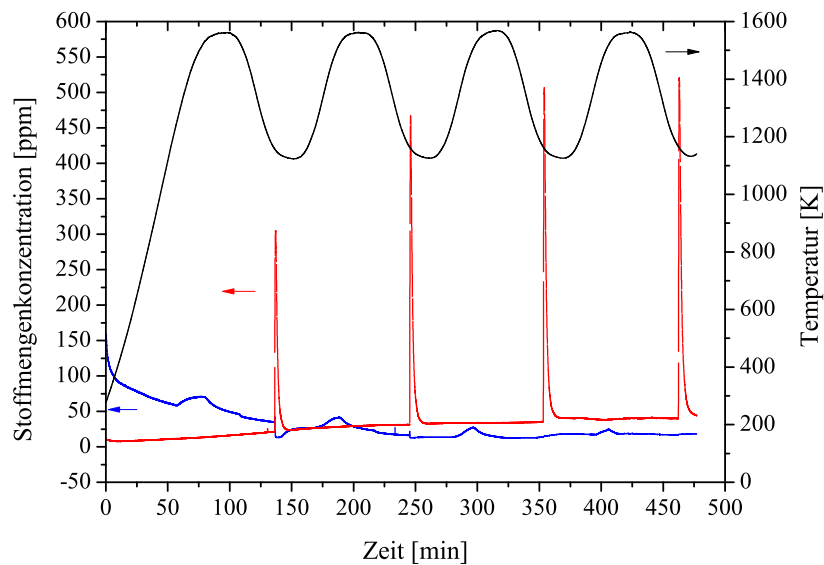


Abbildung A.71.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $Ce_{0,975}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ -Pelletprobe (Sintertemperatur: 1200 °C) während der Reduktion bei 1560 K und der Oxidation mit Wasserdampf bei 1120 K.

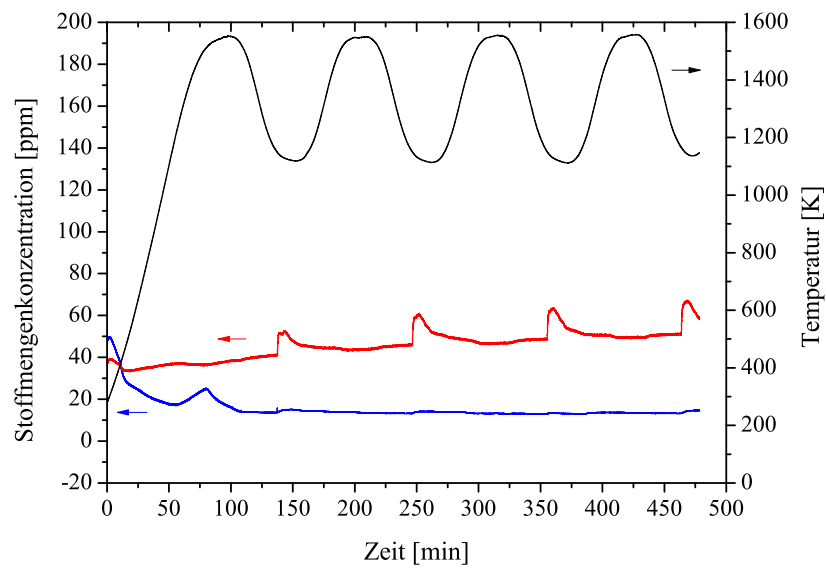


Abbildung A.72.: Darstellung der Stoffmengenströme von Sauerstoff (blau) und Wasserstoff (rot) einer  $Ce_{0,975}Sm_{0,025}O_{1,9875}$ -Pelletprobe (Sintertemperatur:  $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) während der Reduktion bei  $1560\text{ K}$  und der Oxidation mit Wasserdampf bei  $1120\text{ K}$ .

## Literaturverzeichnis

- [1] E.A Kümmerle and G. Heger. The structures of  $C - Ce_2O_{3+\delta}$ ,  $Ce_7O_{12}$ , and  $Ce_{11}O_{20}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 147(2):485–500, 1999. doi: <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8403>.
- [2] V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta and M. Gleria. Solar energy conversion by water photodissociation: Transition metal complexes can provide low-energy cyclic systems for catalytic photodissociation of water. *Science*, 189(4206):852–6, 1975. doi: <https://doi.org/10.1126/science.189.4206.852>.
- [3] R. F. Service. Is it time to shoot for the sun? *Science*, 309(5734):548–551, 2005. doi: <https://doi.org/10.1126/science.309.5734.548>.
- [4] BP. Statistical review of world energy. 2011.
- [5] E. Mahnke und J. Mühlenhoff. Strom speichern. *Renews Spezial 57*, Agentur für Erneuerbare Energie, 2012.
- [6] S. Geitmann. *Wasserstoff und Brennstoffzellen Die Technik von morgen*. Hydrogeit-Verlag, 2002.
- [7] D. Graf, N. Monnerie, M. Roeb, C. Sattler und M. Schmitz. Vergleichende Wirtschaftlichkeitsanalyse von solarthermischen Prozessen zur Wasserstofferzeugung. In *10. Kölner Sonnenkolloquium*, DLR, 2007.
- [8] T. Pregger, D. Graf, W. Krewitt, C. Sattler und S. Möller. Perspektiven solarthermischer Verfahren zur Wasserstofferzeugung, DLR, 2008.
- [9] P. G. Loutzenhiser, A. Meier and A. Steinfeld. Review of the two-step  $H_2O/CO_2$ -splitting solar thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *Materials*, 3(11):4922–4938, 2010. doi: <https://doi.org/10.3390/ma3114922>.
- [10] Y. Ji, J. Choi, T. J. Toops, M. Crocker and M. Naseri. Influence of ceria on the nox storage/reduction behavior of lean nox trap catalysts. *Catalysis Today*, 136(1):146–155, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.059>.
- [11] C.W. Bale, P. Chartrand, S. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, R.B. Mahfoud, J. Melancon, A.D. Pelton and S. Petersen. S. factsage thermochemical software and databases. *Calphad*, 26(2): 189–228, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00035-4).
- [12] C.W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hackbl.-H.Jung, Y.-B. Kang, J. Melancon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer and M-A. Van Ende. Factsage thermochemical software and databases—recent developments. tools comput.thermodyn. *Calphad*, 33(2):295–311, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009>.
- [13] A. Steinfeld. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(6):611–619, 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00177-X).

- [14] C. Perkins, P. R. Lichty and A. W. Weimer. Thermal ZnO dissociation in a rapid aerosol reactor as part of a solar hydrogen production cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(2):499–510, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.021>.
- [15] S. Abanades, P. Charvin, F. Lemont and G. Flamant. Novel two-step  $\text{SnO}_2/\text{SnO}$  water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(21):6021 – 6030, 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.042>.
- [16] T. Nakamura. Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. *Solar Energy*, 19(5):467 – 475, 1977. doi: [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(77\)90102-5](https://doi.org/10.1016/0038-092X(77)90102-5).
- [17] E. N. Coker, A. Ambrosini, M. A. Rodriguez and J. E. Miller. Ferrite-YSZ composites for solar thermochemical production of synthetic fuels: in operando characterization of  $\text{CO}_2$  reduction. *J. Mater. Chem.*, 21(29):10767–10776, 2011. doi: <https://doi.org/10.1039/C1JM11053E>.
- [18] P. Charvin, S. Abanades, G. Flamant and F. Lemont. Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production. *Energy*, 32(7):1124–1133, 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.023>.
- [19] T. Kodama, Y. Nakamuro and T. Mizuno. A two-step thermochemical water splitting by iron-oxide on stabilized zirconia. *Journal of Solar Energy Engineering*, 128(1):3–7, 2004. doi: <https://doi.org/10.1115/1.1878852>.
- [20] N. Gokon, H. Murayama, J. Umeda, T. Hatamachi and T. Kodama. Monoclinic zirconia-supported  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for the two-step water-splitting thermochemical cycle at high thermal reduction temperatures of 1400–1600°C. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3):1208–1217, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.007>.
- [21] T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou and N. Satou. Thermochemical hydrogen production by a redox system of  $\text{ZrO}_2$ -supported co(II)-ferrite. *Solar Energy*, 78(5):623–631, 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.04.008>.
- [22] J. R. Scheffe, A. H. McDaniel, M. D. Allendorf and A. W. Weimer. Kinetics and mechanism of solar-thermochemical  $\text{H}_2$  production by oxidation of a cobalt ferrite–zirconia composite. *Energy & Environmental Science*, 6(3):963–973, 2013. doi: <https://doi.org/10.1039/C3EE23568H>.
- [23] M. D. Allendorf, R. B. Diver, N. P. Siegel and J. E. Miller. Two-step water splitting using mixed-metal ferrites: Thermodynamic analysis and characterization of synthesized materials. *Energy & Fuels*, 22(6):4115–4124, 2008. doi: <https://doi.org/10.1021/ef8005004>.
- [24] J. R. Scheffe, J. Li and A. W. Weimer. A spinel ferrite/hercynite water-splitting redox cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8):3333–3340, 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.140>.
- [25] D. Arifin, V. J. Aston, X. Liang, A. H. McDaniel and A. W. Weimer.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  on a porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanostructure for solar thermochemical  $\text{CO}_2$  splitting. *Energy & Environmental Science*, 5(11):9438–9443, 2012. doi: <https://doi.org/10.1039/C2EE22090C>.
- [26] C. L. Muhich, B. W. Evanko, K. C. Weston, P. Lichty, X. Liang, J. Martinek, C. B. Musgrave and A. W. Weimer. Efficient generation of  $\text{H}_2$  by splitting water with an isothermal redox cycle. *Science*, 341(6145):540–542, 2013. doi: <https://doi.org/10.1126/science.1239454>.
- [27] W. C. Chueh and S. M. Haile. A thermochemical study of ceria: exploiting an old material for new modes of energy conversion and  $\text{CO}_2$  mitigation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1923):3269–3294, 2010. doi: <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0114>.

- [28] P. Furler, J. Scheffe, M. Gorbar, L. Moes, U. Vogt and A. Steinfeld. Solar thermochemical  $CO_2$  splitting utilizing a reticulated porous ceria redox system. *Energy & Fuels*, 26(11):7051–7059, 2012. doi: <https://doi.org/10.1021/ef3013757>.
- [29] Y. Hao, C.-K. Yang and S. M. Haile. High-temperature isothermal chemical cycling for solar-driven fuel production. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(40):17084–17092, 2013. doi: <https://doi.org/10.1039/C3CP53270D>.
- [30] N. Gokon, S. Sagawa and T. Kodama. Comparative study of activity of cerium oxide at thermal reduction temperatures of 1300–1550°C for solar thermochemical two-step water-splitting cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(34):14402–14414, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.108>.
- [31] S. G. Rudisill, L. J. Venstrom, N. D. Petkovich, T. Quan, N. Hein, D. I. B. Boman, J. H. Davidson and A. Stein. Enhanced oxidation kinetics in thermochemical cycling of  $CeO_2$  through templated porosity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(4):1692–1700, 2013. doi: <https://doi.org/10.1021/jp309247c>.
- [32] S. Abanades and G. Flamant. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. *Solar Energy*, 80(12):1611–1623, 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.12.005>.
- [33] S. Abanades, A. Legal, A. Cordier, G. Peraudeau, G. Flamant and A. Julbe. Investigation of reactive cerium-based oxides for  $H_2$  production by thermochemical two-step water-splitting. *Journal of Materials Science*, 45(15):4163–4173, 2010. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4506-4>.
- [34] A. Le Gal, S. Abanades, N. Bion, T. Le Mercier and V. Harlè. Reactivity of doped ceria-based mixed oxides for solar thermochemical hydrogen generation via two-step water-splitting cycles. *Energy & Fuels*, 27(10):6068–6078, 2013. doi: <https://doi.org/10.1021/ef4014373>.
- [35] Q.-L. Meng, C. il Lee, T. Ishihara, H. Kaneko and Y. Tamaura. Reactivity of  $CeO_2$ -based ceramics for solar hydrogen production via a two-step water-splitting cycle with concentrated solar energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(21):13435–13441, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.089>.
- [36] A. H. McDaniel, E. C. Miller, D. Arifin, A. Ambrosini, E. N. Coker, R. O’Hayre, W. C. Chueh and J. Tong. Sr- and Mn-doped  $LaAlO_{3\delta}$  for solar thermochemical  $H_2$  and CO production. *Energy & Environmental Science*, 6(8):2424–2428, 2013. doi: <https://doi.org/10.1039/C3EE41372A>.
- [37] J. R. Scheffe, D. Weibel and A. Steinfeld. Lanthanum–strontium–manganese perovskites as redox materials for solar thermochemical splitting of  $H_2O$  and  $CO_2$ . *Energy & Fuels*, 27(8):4250–4257, 2013. doi: <https://doi.org/10.1021/ef301923h>.
- [38] R.J. Panlener, R.N. Blumenthal and J.E. Garnier. A thermodynamic study of nonstoichiometric cerium dioxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 36(11):1213 – 1222, 1975. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(75\)90192-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(75)90192-4).
- [39] O. Toft Sørensen. *Nonstoichiometric Oxides*. Academic Press, 1981.
- [40] M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, 129(1):63 – 94, 2000. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00318-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00318-5).

- [41] G.J. VanHandel and R.N. Blumenthal. The temperature and oxygen pressure dependence of the ionic transference number of nonstoichiometric  $CeO_{2-x}$ . *J. Electrochem. Soc.*, 121(9):1198–1202, 1974. doi: <https://doi.org/10.1149/1.2402012>.
- [42] R. Dieckmann and H. Schmalzried. Defects and Cation Diffusion in Magnetite (I) *Berichte der Bunsengesellschaft*, 81(3)(3):344–347, 1977. doi: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810320>
- [43] H.J.T. Ellingham. Transactions and communications. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 63(5):125–160, 1944. doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.5000630501>.
- [44] P.W. Atkins und J.de Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [45] F.A. Kröger and H.J. Vink. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. volume 3 of *Solid State Physics*, pages 307 – 435. Academic Press, 1956. doi: [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6).
- [46] A. Fr. Holleman und E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Gruyter, 1995.
- [47] B. Bulfin, A. J. Lowe, K. A. Keogh, B. E. Murphy, O. Lübben, S. A. Krasnikov and I. V. Shvets. Analytical model of  $CeO_2$  oxidation and reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(46):24129–24137, 2013. doi: <https://doi.org/10.1021/jp406578z>.
- [48] H. Dünwald und C. Wagner. Methodik der Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten bei Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 24:53–58, 1934.
- [49] R. Merkle and J. Maier. How is oxygen incorporated into oxides? a comprehensive kinetic study of a simple solid-state reaction with  $SrTiO_3$  as a model material. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(21):3874–3894, 2008. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200700987>.
- [50] R. A. De Souza. A universal empirical expression for the isotope surface exchange coefficients ( $k^*$ ) of acceptor-doped perovskite and fluorite oxides. *Physical chemistry chemical physics*, 8(7):890–897, 2006. doi: <https://doi.org/10.1039/b511702j>.
- [51] N. Knoblauch, L. Dörrer, P. Fielitz, M. Schmücker and G. Borchardt. Surface controlled reduction kinetics of nominally undoped polycrystalline  $CeO_2$ . *Physical chemistry chemical physics*, 17(8):5849–5860, 2015. doi: <https://doi.org/10.1039/C4CP05742B>.
- [52] J.Crank. *The Mathematics of diffusion*. Oxford University Press, second edition, 1975.
- [53] I. Riess, R. Körner, M. Ricken and J. Nölting. Nonstoichiometric phases in cerium oxide. *Solid State Ionics*, 28-30(Part 1):539 – 541, 1988. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80098-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80098-5).
- [54] R. Körner. *Untersuchungen am System Cer-Sauerstoff thermische Ausdehnung im Bereich  $CeO_2$  bis  $CeO_{1.777}$* . PhD thesis, Georg August Universität zu Göttingen, 1985.
- [55] International tables for x-ray crystallography. *Natl. Bur. Stand (US) Monogr.*25, 20(CAS Number: 1306-38-3):38, 1983.
- [56] D.J.M. Bevan. Ordered intermediate phases in the system  $CeO_2$   $Ce_2O_3$ . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1(1):49 – 59, 1955. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(55\)80067-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(55)80067-X).
- [57] Y. Ban and A. S. Nowick. Defect and mass transport in reduced  $CeO_2$  single crystals. In *National Bureau of Standards Special publications 364, Solid State Chemistry: Proceedings of the 5th Materials Research Symposium*, 1972.

- [58] H.L. Tuller and A.S. Nowick. Defect structure and electrical properties of non-stoichiometric  $CeO_2$  single crystals. *Journal of the Electrochemical Society*, 126(2):209–2017, 1979. doi: <https://doi.org/10.1149/1.2129007>.
- [59] P. Knappe and L. Eyring. Preparation and electron microscopy of intermediate phases in the interval  $Ce_7O_{12} - Ce_{11}O_{20}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 58(3):312 – 324, 1985. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90213-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90213-0).
- [60] O.Toft Sørensen. Thermodynamic studies of the phase relationships of nonstoichiometric cerium oxides at higher temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, 18(3):217 – 233, 1976. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90099-2).
- [61] S. Hull, S.T. Norberg, I. Ahmed, S.G. Eriksson, D. Marrocchelli and P.A. Madden. Oxygen vacancy ordering within anion-deficient ceria. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(10):2815 – 2821, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.044>.
- [62] M. Ricken, J. Nölting and I. Riess. Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria ( $CeO_{2-\delta}$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, 54(1):89 – 99, 1984. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90135-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90135-X).
- [63] D.J.M. Bevan and J. Kordis. Mixed oxides of the type  $MO_2$  (fluorite)  $M_2O_3$  oxygen dissociation pressures and phase relationships in the system  $CeO_2 - Ce_2O_3$  at high temperatures. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 26(9):1509 – 1523, 1964. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80038-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80038-5).
- [64] G. Brauer, K.A. Gingerich and U. Holtschmidt. Über die Oxyde des Cers-IV: Die Sauerstoffzersetzungsdrücke im System der Ceroxyde. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 16 (1):77 – 86, 1960. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(60\)80090-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(60)80090-5).
- [65] F. Vasiliu, V. Pârvulescu and C. Sârbu. Trivalent  $Ce_2O_3$  and  $CeO_{2-x}$  intermediate oxides induced by laser irradiation of  $CeO_2$  powders. *Journal of Materials Science*, 29(8):2095–2101, 1994. doi: <https://doi.org/10.1007/BF01154685>.
- [66] H. T. Anderson und B. J. Wuensch. The crystallography of nonstoichiometric cerium oxides. In *Fast Ion Transport in Solids*, 285–299, 1973.
- [67] S.P. Ray and D.E. Cox. Neutron diffraction determination of the crystal structure of  $Ce_7O_{12}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 15(4):333 – 343, 1975. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90289-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90289-3).
- [68] H. Bärnighausen and G. Schiller. The crystal structure of A- $Ce_2O_3$ . *Journal of the Less Common Metals*, 110(1):385 – 390, 1985. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90347-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90347-9).
- [69] V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, L. Tournayan and O. Touret. Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(5):773–781, 1994. doi: <https://doi.org/10.1039/FT9949000773>.
- [70] M. Gasgnier. Rare earth metals, rare earth hydrides, and rare earth oxides as thin films a critical review. *physica status solidi (a)*, 57(1):11–57, 1980. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210570102>.
- [71] L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, 5(1):17–26, Jan 1921. doi: <https://doi.org/10.1007/BF01349680>.

- [72] V. M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente: Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atomarten*. University of Minnesota, 1926.
- [73] D.-J. Kim. Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure  $MO_2$  oxide [ $M = Hf^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}$ ] solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(8):1415–1421, 1989. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb07663.x>.
- [74] L. J. Gauckler, M. Gödickemeier and D. Schneider. Nonstoichiometry and defect chemistry of ceria solid solutions. *Journal of Electroceramics*, 1(2):165–172, 1997. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1009928817542>.
- [75] T. Kobayashi, S. Wang, M. Dokiya, H. Tagawa and T. Hashimoto. Oxygen nonstoichiometry of  $Ce_{1-y}Sm_yO_{2-0.5y-x}$  ( $y = 0.1, 0.2$ ). *Solid State Ionics*, 126(3):349 – 357, 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00259-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00259-3).
- [76] S. Wang, T. Kobayashi, M. Dokiya and T. Hashimoto. Electrical and ionic conductivity of Gd-doped ceria. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(10):3606–3609., 2000. doi: <https://doi.org/10.1149/1.1393946>.
- [77] J. R. Scheffe and A. Steinfeld. Thermodynamic analysis of cerium-based oxides for solar thermochemical fuel production. *Energy & Fuels*, 26(3):1928–1936, 2012. doi: <https://doi.org/10.1021/ef201875v>.
- [78] A. Le Gal and S. Abanades. Dopant incorporation in ceria for enhanced water-splitting activity during solar thermochemical hydrogen generation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(25):13516–13523, 2012. doi: <https://doi.org/10.1021/jp302146c>.
- [79] F. Call, Martin Roeb, M. Schmücker, H. Bru, D. Curulla-Ferre, C. Sattler and R. Pitz-Paal. Thermogravimetric analysis of zirconia-doped ceria for thermochemical production of solar fuel. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4(10A):37–45, 2013. doi: <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.410A1005>.
- [80] M. Kuhn, S.R. Bishop, J.L.M. Rupp and H.L. Tuller. Structural characterization and oxygen nonstoichiometry of ceria-zirconia ( $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$ ) solid solutions. *Acta Materialia*, 61(11):4277 – 4288, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.001>.
- [81] P. R. Shah, T. Kim, G. Zhou, P. Fornasiero and R. J. Gorte. Evidence for entropy effects in the reduction of ceria-zirconia solutions. *Chemistry of Materials*, 18(22):5363–5369, 2006. doi: <https://doi.org/10.1021/cm061374f>.
- [82] Q.-L. Meng and Y. Tamaura. Enhanced hydrogen production by doping pr into ce0.9hf0.1o2 for thermochemical two-step water-splitting cycle. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(3):328 – 333, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.07.023>.
- [83] Q. Jiang, G. Zhou, Z. Jiang and C. Li. Thermochemical  $CO_2$  splitting reaction with  $Ce_xM_{1-x}O_{2-\delta}$  ( $M = Ti^{4+}, Sn^{4+}, Hf^{4+}, Zr^{4+}, La^{3+}, Y^{3+}$  and  $Sm^{3+}$ ) solid solutions. *Solar Energy*, 99(Supplement C):55 – 66, 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.10.021>.
- [84] H. Kaneko, T. Miura, H. Ishihara, S. Taku, T. Yokoyama, H. Nakajima and Y. Tamaura. Reactive ceramics of  $CeO_2-MO_x$  ( $M = Mn, Fe, Ni, Cu$ ) for  $H_2$  generation by two-step water splitting using concentrated solar thermal energy. *Energy*, 32(5):656 – 663, 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.05.002>.



- [85] H. Kaneko, H. Ishihara, S. Taku, Y. Naganuma, N. Hasegawa and Y. Tamaura. Cerium ion redox system in  $CeO_2 - xFe_2O_3$  solid solution at high temperatures (1,273–1,673 K) in the two-step water-splitting reaction for solar  $H_2$  generation. *Journal of Materials Science*, 43(9): 3153–3161, 2008. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2499-z>.
- [86] Q.-L. Meng, C. il Lee, H. Kaneko and Y. Tamaura. Solar thermochemical process for hydrogen production via two-step water splitting cycle based on  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$  redox reaction. *Thermochimica Acta*, 532(Supplement C):134 – 138, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.028>.
- [87] F. Call, M. Roeb, M. Schmücker, C. Sattler and R. Pitz-Paal. Ceria doped with zirconium and lanthanide oxides to enhance solar thermochemical production of fuels. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(13):6929–6938, 2015. doi: <https://doi.org/10.1021/jp508959y>.
- [88] J. R. Scheffe, R. Jacot, G. R. Patzke and A. Steinfeld. Synthesis, characterization, and thermochemical redox performance of  $Hf^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  and  $Sc^{3+}$  doped ceria for splitting  $CO_2$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(46):24104–24114, 2013. doi: <https://doi.org/10.1021/jp4050572>.
- [89] H. Kaneko and Y. Tamaura. Reactivity and XAFS study on  $(1-x)CeO_2-xNiO$  ( $x = 0.025-0.3$ ) system in the two-step water-splitting reaction for solar  $H_2$  production. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(6):1008 – 1014, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2009.05.015>.
- [90] P. Fornasiero, J. Kaspar and M. Graziani. On the rate determining step in the reduction of  $CeO_2-ZrO_2$  mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 22(1):L11 – L14, 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00038-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00038-7).
- [91] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana and M. Yoshimura. Raman scattering study of cubic–tetragonal phase transition in  $Zr_{1-x}Ce_xO_2$  solid solution. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(4):1067–1071, 1994. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07270.x>.
- [92] A. Le Gal and S. Abanades. Catalytic investigation of ceria-zirconia solid solutions for solar hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8):4739 – 4748, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.078>.
- [93] B. K. Cho. Chemical modification of catalyst support for enhancement of transient catalytic activity: nitric oxide reduction by carbon monoxide over rhodium. *Journal of Catalysis*, 131(1):74 – 87, 1991. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90324-W](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90324-W).
- [94] S. N. Achary, S. K. Sali, N. K. Kulkarni, P. S. R. Krishna, A. B. Shinde and A. K. Tyagi. Intercalation/deintercalation of oxygen: A sequential evolution of phases in  $Ce_2O_3/CeO_2$   $ZrO_2$  pyrochlores. *Chemistry of Materials*, 21(24):5848–5859, 2009. doi: <https://doi.org/10.1021/cm902450q>.
- [95] S. Huang, L. Li, O. Van der Biest and J. Vleugels. Influence of the oxygen partial pressure on the reduction of  $CeO_2$  and  $CeO_2-ZrO_2$  ceramics. *Solid State Sciences*, 7(5):539 – 544, 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.02.005>.
- [96] N. Izu, T. Omata and S. Otsuka-Yao-Matsuo. Oxygen release behaviour of  $Ce_{(1-x)}Zr_xO_2$  powders and appearance of  $Ce_{(8-4y)}Zr_{4y}O_{(14-\delta)}$  solid solution in the  $ZrO_2 - CeO_2 - CeO_{1.5}$  system. *Journal of Alloys and Compounds*, 270(1):107 – 114, 1998. doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00464-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00464-2).
- [97] A. Varez, E. Garcia-Gonzalez and J. Sanz. Cation miscibility in  $CeO_2 - ZrO_2$  oxides with fluorite structure. a combined TEM, SAED and XRD rietveld analysis. *Journal of Materials Chemistry*, 16(43):4249–4256, 2006. doi: <https://doi.org/10.1039/B607778A>.

- [98] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, 1976. doi: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [99] H. Kaneko, S. Taku and Y. Tamaura. Reduction reactivity of  $CeO_2 - ZrO_2$  oxide under high  $O_2$  partial pressure in two-step water splitting process. *Solar Energy*, 85(9):2321 – 2330, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.06.019>.
- [100] S. Lemaux, A. Bensaddik, A. M. J. van der Eerden, J. H. Bitter and D. C. Koningsberger. Understanding of enhanced oxygen storage capacity in  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ : The presence of an anharmonic pair distribution function in the Zr– $O_2$  subshell as analyzed by XAFS spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(21):4810–4815, 2001. doi: <https://doi.org/10.1021/jp003111t>.
- [101] Z. Yang, T. K. Woo and K. Hermansson. Effects of Zr doping on stoichiometric and reduced ceria: A first-principles study. *The Journal of Chemical Physics*, 124(22):224704, 2006. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2200354>.
- [102] J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, J.-Y. Kim, G. Liu, A. Iglesias-Juez and M. Fernández-García. Properties of  $CeO_2$  and  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  nanoparticles: X-ray absorption near-edge spectroscopy, density functional, and time-resolved x-ray diffraction studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(15):3535–3543, 2003. doi: <https://doi.org/10.1021/jp022323i>.
- [103] H.-F. Wang, Y.-L. Guo, G.-Z. Lu and P. Hu. Maximizing the localized relaxation: the origin of the outstanding oxygen storage capacity of  $\kappa - Ce_2Zr_2O_8$ . *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 48:8289–92, 2009. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200903907>.
- [104] G. Zhou, P. R. Shah, T. Kim, P. Fornasiero and R. J. Gorte. Oxidation entropies and enthalpies of ceria–zirconia solid solutions. *Catalysis Today*, 123(1):86 – 93, 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.013>.
- [105] Y. Hao, C.-Kai Yang and S. M. Haile. Ceria–zirconia solid solutions ( $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$ ,  $x \leq 0.2$ ) for solar thermochemical water splitting: A thermodynamic study. *Chemistry of Materials*, 26(20):6073–6082, 2014. doi: <https://doi.org/10.1021/cm503131p>.
- [106] M. Takacs, J. R. Scheffe and A. Steinfeld. Oxygen nonstoichiometry and thermodynamic characterization of Zr doped ceria in the 1573–1773 k temperature range. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(12):7813–7822, 2015. doi: <https://doi.org/10.1039/C4CP04916K>.
- [107] A. Le Gal, S. Abanades and G. Flamant.  $CO_2$  and  $H_2O$  splitting for thermochemical production of solar fuels using nonstoichiometric ceria and ceria/zirconia solid solutions. *Energy & Fuels*, 25(10):4836–4845, 2011. doi: <https://doi.org/10.1021/ef200972r>.
- [108] M. P. Pechini. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, 1967.
- [109] K. Peter, C. Vollhardt und N. E. Schore. *Organische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [110] R. Ebermann und I. Elmadfa. *Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung*. Springer-Verlag Wien, 2007. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0211-4>.
- [111] W. Massa. *Kristallstrukturbestimmung*. Vieweg+Teubner Verlag, 5 Edition, 2005.
- [112] B. Skrotzki und E. Hornbogen. *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.

- [113] M. Schulz und H. Fritze. Langzeitstabile Messung und Regelung des Sauerstoffpartialdruckes bei hohen Temperaturen. In *16. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme*, 2012.
- [114] L. H. Ahrens. The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2(3):155–169, 1952. doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(52\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(52)90004-5).
- [115] P. Scherrer. *Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, 387-409. Springer, Berlin, Heidelberg, 1918. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-27>.
- [116] R. Körner, M. Ricken, J. Nölting and I. Riess. Phase transformations in reduced ceria: Determination by thermal expansion measurements. *Journal of Solid State Chemistry*, 78(1):136 – 147, 1989. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90137-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90137-0).
- [117] S. Stecura and W.J. Campbell. Thermal expansion and phase inversion of rare earth oxides, Technical Report BM-RI-5847, Bureau of Mines. College Park Metallurgy Research Center, Md., United States 1961. doi: <https://doi.org/10.2172/4840970>.
- [118] T. Sata und M. Yoshimura. Some material properties of cerium sesquioxide. *Journal of the Ceramic Association, Japan*, 76(872):116–122, 1968. doi: <https://doi.org/10.2109/jcersj1950.76.872116>.
- [119] I. Ermanoski, N. P. Siegel and E. B. Stechel. A new reactor concept for efficient solar-thermochemical fuel production. *Journal of Solar Energy Engineering*, 135(3):031002–1 031002–10, 2013. doi: <https://doi.org/10.1115/1.4023356>.
- [120] H.-I. Ji, T. C. Davenport, C. B. Gopal and S. M. Haile. Extreme high temperature redox kinetics in ceria: exploration of the transition from gas-phase to material-kinetic limitations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(31):21554–21561, 2016. doi: <https://doi.org/10.1039/C6CP01935H>.
- [121] F. Call. *Investigation of Ceria-Based Redox Materials for Thermochemical Solar Fuel Production*. PhD thesis, RWTH Aachen, 2014.
- [122] L. Hoffmann. *Thermodynamische Untersuchung von cer-basierten Redoxmaterialien zur solaren Wasserstoffherstellung*, Master’s thesis, Ruhr-Universität Bochum, 2015.
- [123] P. Fielitz and G. Borchardt. Oxygen exchange at gas/oxide interfaces: how the apparent activation energy of the surface exchange coefficient depends on the kinetic regime. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18:22031–22038, 2016. doi: <https://doi.org/10.1039/C6CP02131J>.
- [124] S. Ackermann, J. R. Scheffe and A. Steinfeld. Diffusion of oxygen in ceria at elevated temperatures and its application to  $H_2O/CO_2$  splitting thermochemical redox cycles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(10):5216–5225, 2014. doi: <https://doi.org/10.1021/jp500755t>.
- [125] M. Kamiyaa, E. Shimadaa, Y. Ikumaa, M. Komatsub and H. Hanedab. Intrinsic and extrinsic oxygen diffusion and surface exchange reaction in cerium oxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(3):1222 1227, 2000. doi: <https://doi.org/10.1149/1.1393340>.
- [126] M.A. Panhans and R.N. Blumenthal. A thermodynamic and electrical conductivity study of nonstoichiometric cerium dioxide. *Solid State Ionics*, 60(4):279 – 298, 1993. doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90006-O](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90006-O).
- [127] E. N. Armstrong, K. L. Duncan and E. D. Wachsman. Effect of a and b-site cations on surface exchange coefficient for  $ABO_3$  perovskite materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (7):2298, 2013. doi: <https://doi.org/10.1039/C2CP42919E>.

- [128] S.R. Bishop, K.L. Duncan and E.D. Wachsman. Defect equilibria and chemical expansion in non-stoichiometric undoped and gadolinium-doped cerium oxide. *Electrochimica Acta*, 54(5): 1436 – 1443, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.026>.
- [129] S. R. Bishop. Chemical expansion of solid oxide fuel cell materials: A brief overview. *Acta Mechanica Sinica*, 29(3):312–317, 2013. doi: <https://doi.org/10.1007/s10409-013-0045-y>.
- [130] D. Marrochelli, S. R. Bishop and H. L. Tuller. Understanding chemical expansion in non-stoichiometric oxides: ceria and zirconia case studies. *Advanced Functional Materials*, 22(9): 1958–1965, 2012. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201102648>.
- [131] M.S. Chandrasekharaiah. *Volatilities of refractory inorganic compounds*. The Characterisation of High-Temperature Vapors (J.L. Margave, ed), Appendix B, 495-507, Wiley, New York . 1967.
- [132] N. Jacobson. *Thermodynamic Properties of Some Metal Oxide-Zirconia Systems*. NASA Technical Memorandum 102351, 1989.
- [133] U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher and C Leyens. Review on advanced eb-pvd ceramic top-coats for tbc applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 1(4):302–315, 2004. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2004.tb00182.x>
- [134] S. P. Ray, A. S. Nowick and D. E. Cox. X-ray and neutron diffraction study of intermediate phases in nonstoichiometric cerium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 15(4):344–351, 1975.
- [135] E. Kümmerle. *Sauerstoffleerstellen-Ordnung in CeO<sub>y</sub>: Neutronenstreuuntersuchungen an Einkristallen*. PhD thesis, RWTH Aachen, 1998.
- [136] H. Tomaszewski and K. Godwod. Influence of oxygen partial pressure on the metastability of undoped zirconia dispersed in alumina matrix. *Journal of the European Ceramic Society*, 15 (1):17 – 23, 1995. doi: [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)91295-Y](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)91295-Y).
- [137] E. Hornbogen. *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*. Springer-Lehrbuch, 1994.
- [138] J. J. Casey, L. Katz and W. C. Orr. Formation of  $Ce_2O_3 - 2ZrO_2$  in the system  $BaCl_2-CeCl_3-BaZrO_3$ . *Journal of the American Chemical Society*, 77(8):2187–2189, 1955. doi: <https://doi.org/10.1021/ja01613a042>.
- [139] H.F. McMurdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettliger and C. Hubbard. *Powder Diffraction, JCPDS file 36-1451*, 1(76), 1986.
- [140] J. Malek, L. Benes and T. Mitsuhashi. Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable t- $ZrO_2$  at low temperature. *Powder Diffraction*, 12(2):96–98, 1997. doi: <https://doi.org/10.1017/S0885715600009519>
- [141] Y. Tabira, R.L. Withers, J.C. Barry and L. Elcoro. The strain-driven pyrochlore to defect fluorite phase transition in rare earth sesquioxide stabilized cubic zirconias. *Journal of Solid State Chemistry*, 159(1):121 – 129, 2001. doi: <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9139>.
- [142] Ya. Tabira and R. L. Withers. Structure and crystal chemistry as a function of composition across the wide range nonstoichiometric  $(1 - x)ZrO_{2-x}SmO_{1.5}$ ,  $0.38 < x < 0.55$ , oxide pyrochlore system. *Journal of Solid State Chemistry*, 148(2):205 – 214, 1999. doi: <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8433>.

- [143] R. L. Withers, J. G. Thompson, P. J. Barlow and J.C. Barry. The defect fluorite phase in the  $ZrO_2 - PrO_{1.5}$  system and its relationship to the structure of pyrochlore. *Australian Journal of Chemistry*, 45(9):1375–1395, 1992. doi: <https://doi.org/10.1071/CH9921375>.
- [144] R.L. Withers, J.G. Thompson and P.J. Barlow. An electron, and x-ray powder, diffraction study of cubic, fluorite-related phases in various  $ZrO_2 - Ln_2O_3$  systems. *Journal of Solid State Chemistry*, 94(1):89 – 105, 1991. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90224-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90224-6).
- [145] C. Esser. *Qualifizierung von ceroxid-basierten Redoxmaterialien für die thermochemische Wasserstoffherstellung*. Master's thesis, TH Köln, 2016.
- [146] A. R. Cleave. *Atomic Scale Simulations for Waste Form Applications*. PhD thesis, Department of Materials Imperial College of Science, Technology and Medicine, 2006.
- [147] O. Fabrichnaya and H.J. Seifert. Assessment of thermodynamic functions in the  $ZrO_2 - Sm_2O_3 - Al_2O_3$  system. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1):86 – 95, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.037>.
- [148] M. C. Hatnean, M.R. Lees and G. Balakrishnan. Growth of single-crystals of rare-earth zirconate pyrochlores,  $Ln_2Zr_2O_7$  (with Ln = La, Nd, Sm, and Gd) by the floating zone technique. *Journal of Crystal Growth*, 418(Supplement C):1 – 6, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.01.037>.
- [149] E. Riedel und C. Janiak. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, 1999.
- [150] K. Otsuka, M. Hatano and A. Morikawa. Decomposition of water by cerium oxide of  $\delta$ -phase. *Inorganica Chimica Acta*, 109(3):193 –197, 1985. doi: [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)81768-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81768-5).

## B. Lebenslauf

Nicole Knoblauch

### Studium und Promotion

- 01/2013 - **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**  
*Projekt:* SolarSynGas  
*Promotion:* Synthese, Charakterisierung und Untersuchung zum Redoxverhalten von ceroxidbasierten Materialien zur Erzeugung solarer Brennstoffe  
Institut für Werkstoff-Forschung  
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
- 10/2012 - 31/2012 **Studentische Hilfskraft**  
Synthese von Redoxmaterialien zur solaren Brennstoffherstellung  
Institut für Werkstoff-Forschung  
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
- 10/2010 - 10/2012 **Student**  
*Studium:* Chemie  
Note: 1,6  
Universität zu Köln  
*Master of Science:* Untersuchung von sauerstoff-basierten Gas-Feststoff-Reaktionen mittels Thermoanalyse für thermochemische Wärmespeicher.  
Institut für technische Thermodynamik  
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
- 09/2007 - 09/2010 **Student**  
*Studium:* Chemie mit Materialwissenschaften  
Note: 1,6  
Hochschule Bonn-Rhein-Sieg  
*Bachelor of Science:* Untersuchung des mechanischen Potentials von hybriden Laminaten aus CF-PEEK und Titan.  
Institut für Werkstoff-Forschung  
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

## Akademische Weiterbildung

- DLR Graduate-Program: > Grundlagen des Projektmanagements -  
Forschungsprojekte erfolgreich initiieren, planen und durchführen  
> Grundlagen der Kommunikation:  
schwierige Gespräche vorbereiten und strukturieren, Umgang mit Konflikten  
> BWL für Nicht-BWLER  
> Die erfolgreiche Bewerbung  
> Umfangreiche Dokumente mit LaTeX erstellen  
> DLR-Doktoranden-Symposium  
> Mastering the PhD study  
> Effective scientific presentations  
> Peer-reviewed publishing  
> English for Business - Lower Intermediate  
> Writing readable scientific papers
- Workshop: > Professional communication in scientific environments (Teil 1)  
> Thermal Storage  
SFERA Winter School 2015

## Veröffentlichungen

Nicole Knoblauch, Heike Simon, Lars Dörrer, Daniel Uxa, Peter Fielitz,  
Jens Wendelstorf, Karl-Heinz Spitzer, Martin Schmücker, Günter Borchardt.  
*Ceria: Recent Results on Dopant-Induced Surface Phenomena*  
Inorganics 5(4), 76-102, 2017

Nicole Knoblauch, Heike Simon, Martin Schmücker.  
*Chemically induced volume change of  $CeO_{2-\delta}$  and nonstoichiometric phases*  
Solid State Ionics 301, 43-52, 2016

Brendan Bulfin, Lukas Hoffmann, Lamark de Oliveira, Nicole Knoblauch, Friedemann Call,  
Martin Roeb, Christian Sattler, Martin Schmücker.  
*Statistical Thermodynamics of Non-Stoichiometric Ceria and Ceria Zirconia Solid Solutions*  
Physical Chemistry Chemical Physics 18, 23147-23154, 2016

Nicole Knoblauch, Lars Dörrer, Peter Fielitz, Martin Schmücker, Günter Borchardt.  
*Surface controlled reduction kinetics of nominally undoped polycrystalline  $CeO_2$*   
Physical Chemistry Chemical Physics 17(8), 5849-5860, 2015

Tina Block, Nicole Knoblauch, Martin Schmücker.  
*The cobalt-oxide/iron-oxide binary system for use as high temperature thermochemical  
energy storage material*  
Thermochimica Acta 577, 25-32, 2014

Sebastian Sahler, Hannelore Konnerth, Nicole Knoblauch, Martin H.G. Prechtl.  
*Hydrogen Storage in Amine Boranes: Ionic Liquid Supported Thermal Dehydrogenation  
of Ethylene Diamine Bisborane*  
International Journal of Hydrogen Energy 38(8), 3283-3290, 2013

## B. Lebenslauf

### Vorträge

- 05/2017 Redox kinetics of pure and  $Zr^{4+}$  doped  $CeO_2$  used for thermochemical hydrogen production  
12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology  
Hawaii, USA
- 06/2015 Redox kinetics of doped ceria used for thermochemical hydrogen production  
11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications,  
Kanada
- 04/2015 Redox kinetics of  $Zr^{4+}$  and  $Sm^{3+}$  doped ceria used for thermochemical hydrogen production  
11th SFERA-SOLLAB Doctoral Colloquium,  
Schweiz
- 03/2014 A thermodynamic study of zirconium, samarium and yttrium doped cerium dioxide  
10th SFERA-SOLLAB Doctoral Colloquium on Solar Concentrating Technologies,  
Frankreich
- 03/2013 Hydrogen production by reduction of  $H_2O$  using concentrated sunlight and metal-redoxreactions  
9th SFERA-SOLLAB Doctoral Colloquium on Solar Concentrating Technologies,  
Deutschland

### Ausbildung und Schule

- 09/2006 - 06/2007 **Fachhochschulreife**  
Fachrichtung Chemie  
Note: 2,0  
Berufskolleg Ulrepforte, Köln  
Fachoberschule für Technik
- 06/2006 - 09/2006 **Pharmazeutische-technische-Assistentin**  
Bahnhof Apotheke, Bonn
- 08/2003 - 06/2006 **Ausbildung**  
Pharmazeutisch-technische Assistentin (PTA)  
Note: 1,8  
Bernd-Blindow-Schule, Bonn
- 08/1997 - 07/2003 **Fachoberschulreife mit Qualifikation**  
Integrierte Gesamtschule Bonn-Beuel
- 08/1993 - 07/1997 **Grundschule**  
Adelheidisschule, Bonn

### Weitere Kenntnisse

Sprachkenntnisse: Englisch in Wort und Schrift  
EDV: MS Office, Origin, Phyton, Latex, Eva, Topas, Diamond, Netzs

Bonn, 27. März 2018