



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Vienna University of Technology

## Diplomarbeit

# Charakterisierung von Festelektrolyten mittels Zyklovoltammetrie

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades

## Diplom-Ingenieur

unter der Leitung von

**Ao. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Günter FAFILEK**

(E164 Institut für Chemische Technologien und Analytik, Forschungsbereich: Elektrochemische Methoden  
und Korrosion)

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Institut für Verfahrenstechnik  
Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften von

**Markus Groß, BSc**

**Matrikelnummer: 0825313 (473)**

**Tattendorfsgasse 7B/6**

**2452 Mannersdorf**

Wien, im August 2014

---

Markus Groß



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna University of Technology

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

## **Charakterisierung von Festelektrolyten mittels Zyklovoltammetrie**

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, im August 2014

---

Markus Groß

# Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle zunächst einmal bei all meinen Lektoren bedanken, die im Laufe des Studiums sehr interessante und lehrreiche Lehrveranstaltungen gehalten haben und mich dahingehend aufgebaut und meinen Wissenszuwachs gefördert haben, um nun diese Arbeit einreichen zu können.

Ebenfalls bedanke ich mich bei all jenen, die mich während dem Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben und mir zu jeder Zeit zur Seite gestanden sind. Allen voran bei meinem Betreuer Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Günter Fafilek, der mir vom Anfang bis zum Ende mit Rat und Tat beiseite gestanden ist. Er gab mir nicht nur jede Menge wertvollen Tipps und Informationen während der Literatursuche, sondern unterstützte mich immer wieder bei den zykovoltammetrischen Messungen, angefangen bei der Probennahme, über die Auswertungen der Analysen, bis hin zur Umgestaltung der Messzelle.

Außerdem möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie, besonders bei meinen Eltern Gerhard und Gabriele Groß, die mein Studium erst ermöglichten und mir während meiner gesamte Studienzeit beiseite gestanden haben und mich während den herausfordernden Zeiten immer wieder aufmunterten.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Studienkollegen, und bei allen anderen Personen die mir geholfen haben, für die Unterstützung und die Zusammenarbeit bedanken.

# Kurzfassung

Diese Diplomarbeit wurde im Rahmen eines gemeinsamen Projektes mit der Technischen Universität Warschau angefertigt. Hierbei gilt es herauszufinden, ob es zu den derzeitig eingesetzten Festelektrolyten für Brennstoffzellen gute Alternativen gibt. Dabei ist das Wissen über die thermodynamische Stabilität eines Festelektrolyten von großer Bedeutung, welche mittels Zyklovoltammetrie überprüft werden kann.

Es wurde mit folgenden Substanzen zykvoltammetrische Messungen durchgeführt:

$\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ,  
 $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Diese Zelle wird mit einer 3 Elektroden-Anordnung betrieben, welche eine Yttrium stabilisierte Zirkoniumplatte (YSZ) beinhaltet. Als Gegenelektrode (engl. Counter Electrode CE) wurde an der Unterseite der Zirkoniumplatte Platin-Leitpaste dünn aufgetragen. Der Kontakt wurde mit einem Platinplättchen sichergestellt. Die Referenzelektrode (engl. Reference Electrode RE), war ein einfaches Platinplättchen das an die Oberfläche des YSZ gedrückt wurde. Es wurde an zwei Arbeitselektroden gemessen. Die Arbeitselektroden (engl. Working Electrode WE) bestehen aus Platinplättchen, wobei sich unter der ersten der beiden die Probe und unter der zweiten ein Kupferdraht befindet. Die Messung an der Kupferelektrode dient der Kalibration der Referenzelektrode auf die Potentiallage der reversiblen Sauerstoffelektrode bei 1 bar Partialdruck und der jeweiligen Temperatur.

Für das Kupfersystem wurde das Auftreten von Strommaxima mit Stabilitätsdiagrammen (von Defekten - Brouwerdiagrammen) korreliert. Der Strom im Zyklovoltammogramm steigt genau dann an, wenn die Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis  $\delta$  einer oxidischen Verbindung gleich 0 ist. Das angelegte Potential kann mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung auf den Sauerstoffpartialdruck umgerechnet werden. Der theoretische Wert der Lage von  $\delta = 0$  bei Kupferoxid passt sehr gut mit den in der Arbeit gemessenen Wert überein.

Es konnten die theoretischen mittleren Potentiale der Oxidationen und Reduktionen bei den  $\text{CeO}_2$ -Messungen bestätigt werden. Die theoretischen und gemessenen Werte liegen sehr knapp beieinander. Die Verläufe der einzelnen Zyklovoltammogramme unterscheiden sich allerdings voneinander.

Bei den  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  -Messungen sind Oxidations- und Reduktionspeaks der Probe identifizierbar, welche der Reaktion  $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{PrO}_2$  zuzuschreiben sind. Diese Peaks liegen sehr nahe an den Oxidations- und Reduktionspeaks des Platins, das eine sichere und eindeutige Zuerkennung schwierig macht.

Generell wurde beobachtet, dass die zu untersuchenden Materialien sehr stabil sind, da mit wenigen Ausnahmen (bei den  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  -Messungen) nur wenige Reaktionen aufgetreten sind. Zu sehen waren fast ausschließlich Reaktionen, welche durch das Ceroxid entstanden sind.

## Abstract

The master thesis has been written as part of a joint project with the Technical University of Warsaw. The investigation has started to find out, whether there exist good alternatives to the currently used solid electrolytes for fuel cells. For this purpose the knowledge of the stability of solid electrolytes is very essential, which can be verified by cyclic voltammetry.

The cyclic voltammetry measurements are performed with following substances:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

This cell is operated in a three electrode arrangement, which includes an Yttrium Stabilized Zirconium plate (YSZ). A thin platinum conductive paste was applied on the bottom of the zirconium plate, which is used as a Counter Electrode (CE). The contact was made with a platinum plate. The Reference Electrode (RE) is a simple platinum plate, pressed against the surface of the YSZ. The measurement was carried out with two Working Electrodes (WE). These electrodes are made of platinum plate. Under the first of two there is the sample, under the second a copper wire. The measurement on the copper electrode is used for the calibration of the reference electrode in relation to the reversible oxygen electrode at partial pressure 1 bar and the respective temperature.

For the copper system, the occurrence of current maxima was correlated with stability diagrams (of defects - Brouwer-diagrams). The current in the cyclic voltammogram increases, namely, if the deviation of the stoichiometric ratio  $\delta$  of an oxide is equal to 0. The applied potential is converted to the oxygen partial pressure using the Nernst equation. The theoretical value of the position of  $\delta = 0$  fits very well with the measured value in this work.

The theoretical mean value between the reduction and oxidation peak potential of the  $\text{CeO}_2$  measurements are confirmed. The theoretical and measured values are very close to each other. However, the profiles of the individual cyclic voltammograms differ.

In the  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  measurements oxidation and reduction peaks of the sample can be determined, which are attributed to the reaction  $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{PrO}_2$ . These peaks are very close to the oxidation and reduction peaks of platinum, which makes a reliable and unequivocal attribution difficult.

Generally, it was observed, that the investigated materials are very stable, due to the fact that only a few reactions have occurred, excluding in the  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  measurements. Almost exclusively reactions of cerium oxide could be identified.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	9
2	Grundlagen- / Theorieteil .....	10
2.1	Thermodynamik elektrochemischer Reaktionen .....	12
2.2	Potentiostatische Messmethoden .....	13
2.3	Dreiecksspannungsmethode-Zyklovoltammetrie .....	13
2.4	Zusammenhang Sauerstoffpartialdruck - Potential .....	16
2.5	Zyklovoltammogramm einer Kupferprobe .....	18
2.6	Solid Oxide Fuel Cells (SOFC's) .....	19
2.7	Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid .....	20
2.8	Untersuchte Festelektrolyte .....	20
2.8.1	CeO <sub>2</sub> .....	21
2.8.2	(CeO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub> .....	21
2.8.3	Ce <sub>0,85</sub> Pr <sub>0,15</sub> O <sub>2-δ</sub> .....	21
2.8.4	(Ce <sub>0,6</sub> Gd <sub>0,4</sub> ) <sub>0,85</sub> Pr <sub>0,15</sub> O <sub>2-δ</sub> und (Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> ) <sub>0,85</sub> Pr <sub>0,15</sub> O <sub>2-δ</sub> .....	22
2.8.5	LSM, La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> .....	22
2.9	Leitfähigkeit, Brouwer-Diagramm .....	22
3	Berechnungen .....	26
3.1	Redoxreaktionen .....	26
3.1.1	Kupfer .....	26
3.1.2	Cerium .....	26
3.1.3	Gadolinium .....	27
3.1.4	Praseodym .....	27
3.1.5	Strontium .....	28
3.1.6	Lanthan .....	29
3.1.7	Eisen .....	29
3.1.8	Zirkon .....	30
3.1.9	Yttrium .....	30
3.2	Elektromotorische Kraft .....	30
3.2.1	Kupfer .....	31
3.2.2	Cerium .....	32

Einleitung	8
3.2.3 Gadolinium.....	34
3.2.4 Praseodym.....	35
3.2.5 Strontium.....	37
3.2.6 Lanthan.....	38
3.2.7 Eisen.....	39
3.2.8 Zirkonium.....	40
3.2.9 Yttrium.....	41
4 Versuchsaufbau.....	43
5 Probenentnahme und Messdurchführung.....	45
6 Auswertungen.....	48
6.1 $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ .....	49
6.2 $\text{CeO}_2$ .....	55
6.3 $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ .....	60
6.4 $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ .....	64
6.5 $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ und LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .....	67
6.6 Brouwer-Diagramm von Kupfer.....	67
7 Diskussion und Zusammenfassung.....	70
8 Literaturverzeichnis.....	73
9 Abbildungsverzeichnis.....	75
10 Formelverzeichnis.....	78
11 Tabellenverzeichnis.....	79
12 Anhang.....	80

# 1 Einleitung

Diese Diplomarbeit wurde im Rahmen eines gemeinsamen Projektes mit der Technischen Universität Warschau angefertigt. Hierbei gilt es herauszufinden, ob es zu den derzeitig eingesetzten Festelektrolyten für Brennstoffzellen gute Alternativen gibt. Dabei ist das Wissen über die Stabilität eines Festelektrolyten von großer Bedeutung, welche mittels Zyklovoltammetrie überprüft werden kann.

Derzeit eingesetzte Brennstoffzellen arbeiten bei höheren Temperaturen. Es ist daher erforderlich die zykvoltammetrischen Messungen in einem Temperaturbereich von 400-800 °C durchzuführen. Ein höheres Temperaturniveau fördert die Leitfähigkeit, wobei die thermodynamische Effizienz sinkt und die Materialbeanspruchungen zunehmen.

Die Messungen für die Diplomarbeit wurden im „Institut für Chemische Technologien und Analytik“ (E164) im Forschungsbereich „Elektrochemische Methoden und Korrosion“ durchgeführt. Im Rahmen der Arbeit wurden die Räumlichkeiten und vor allem die Laborräume dieses Institutes verwendet. Die notwendige Apparatur mit allen anderen wichtigen Komponenten (Ofen, Computer, Programm für die Regelung, Temperaturfühler, etc.) für die Durchführung der Messungen existierte bereits. Abbildung 16 zeigt die bestehende Messanordnung.

Da die Messzelle nicht einwandfrei funktionierte (die Referenzelektrode übte zu wenig Druck auf die Yttrium-stabilisierte Zirkoniumplatte aus, womit der Kontakt nicht hinreichend gegeben war), musste diese vor Beginn der Messreihen ein wenig umgestaltet und gebaut werden.

Vor und während den Messungen wurde eine umfangreiche Literaturrecherche betrieben, um in weiterer Folge die Zyklovoltammogramme interpretieren und auswerten zu können. Die Auswertung erfordert sehr viel Erfahrung und die Messungen mussten aufgrund der kaum sehbaren Mikrosamples und der Empfindlichkeit der Apparatur öfter durchgeführt werden.

## 2 Grundlagen- / Theorieteil

Die Elektrochemie befasst sich mit allen Erscheinungen, bei denen der simultane Transport von Stoffen und elektrischen Ladungen eine ausschlaggebende Rolle spielt. Dieser Transport wird durch ein messbares elektrisches Feld beeinflusst, das entweder vom System selbst entwickelt oder von außen vorgegeben wird. [1], S. 10

Folgende Themengebiete werden von der Elektrochemie abgedeckt: [1], S. 8 f.

- Möglichkeit von Reaktionen „unfreiwilliger“ Richtung, die eventuell auf normalen chemischen Weg schwer möglich sind.
- Beeinflussung bzw. Modifikation von Oberflächen
- Analyseapparate
- Möglichkeit von einigen Reaktionen unter Normalbedingung, welche oftmals nur unter Druck stattfinden können
- Raffinationsverfahren, die zu hohen Reinheitsgraden führen
- Speicherung elektrischer Energie
- Umwandlung von chemischer in elektrischer Energie

Zur Untersuchung von Elektrodenprozessen wird eine breite Palette an Methoden angewendet. Eine Unterteilung dieser Methoden ist in Abbildung 1 ersichtlich.

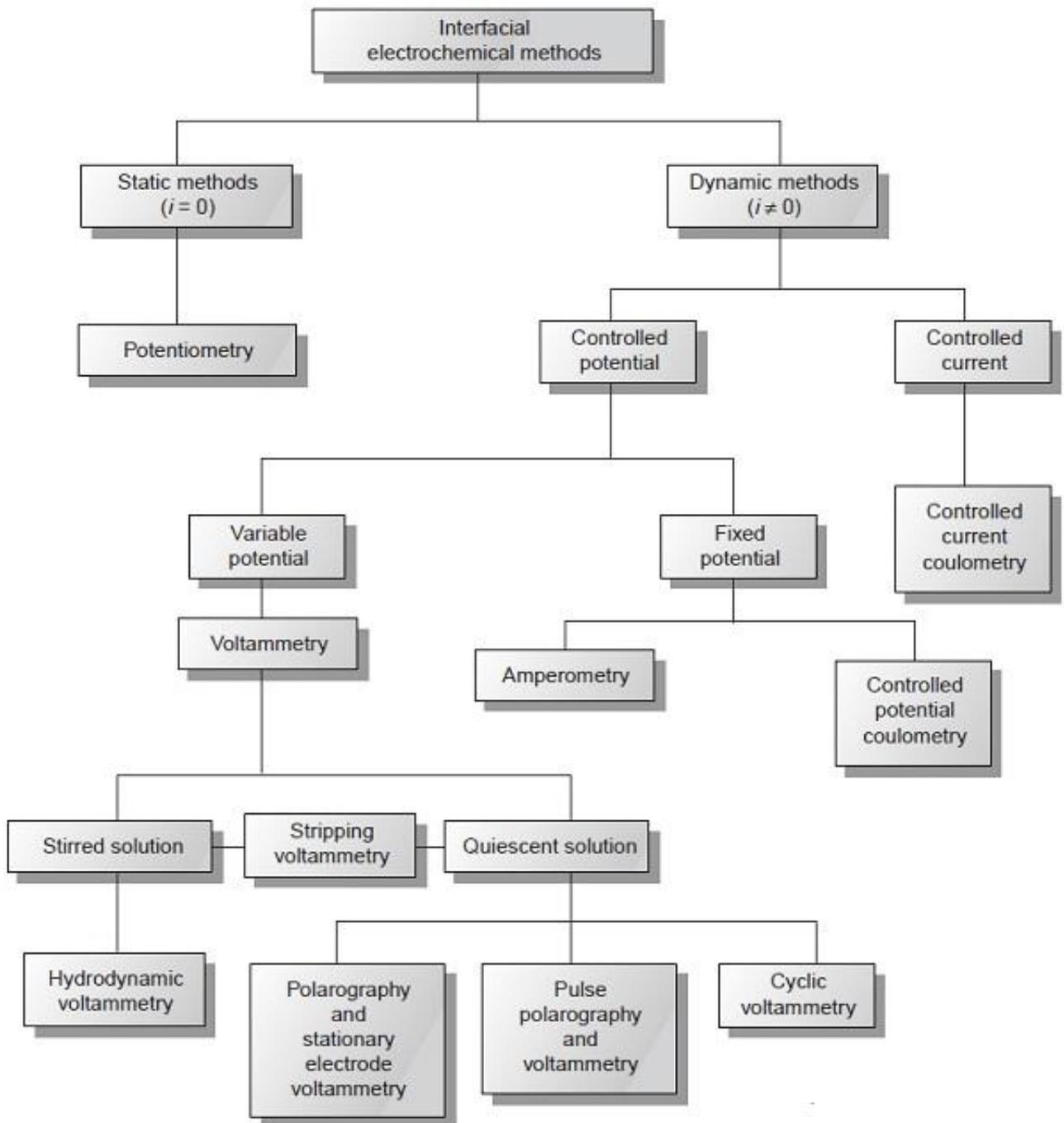


Abbildung 1: Einteilung von elektroanalytischen Messmethoden [2], S. 162

## 2.1 Thermodynamik elektrochemischer Reaktionen

Die folgenden Gleichungen sind in zahlreichen Lehrbüchern wie zum Beispiel in [3] zu finden.

Die elektromotorische Kraft  $E_0$  (EMK), die beim Ablauf einer elektrochemischen Reaktion entsteht, lässt sich mit Hilfe der Gibbs-Energie (freie Reaktionsenthalpie)  $\Delta G$  berechnen, wobei  $n$  die Anzahl an Ladungsträger, und  $F$  die Faraday-Konstante mit dem Wert  $96485 \text{ Asmol}^{-1}$ , sind:

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF}$$

**Formel 1: Elektromotorische Kraft**

Die Berechnung der Standard-EMK erfolgt auf gleicher Weise wie bei  $E_0$ :

$$E_{00} = -\frac{\Delta G^0}{nF}$$

**Formel 2: Standard-EMK**

Des Weiteren gilt die Nernst'sche Gleichung:

$$E_0 = E_{00} - \frac{RT}{nF} * \ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right)$$

**Formel 3: Nernst'sche Gleichung**

Da die Aktivität von reinen Feststoffen 1 ist, ergibt sich Formel 1 zu:

$$E_0 = E_{00} = -\frac{\Delta G^0}{nF}$$

**Formel 4: Elektromotorische Kraft bei Feststoffen**

Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass sich bei Standardbedingungen die freie Reaktionsenthalpie mit der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung berechnen lässt:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

**Formel 5: Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung**

Die Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen  $\Delta H^0$  [kJ/mol] lässt sich durch die Differenz der Standard-Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe A und Endprodukte E ermitteln:

$$\Delta H^0 = \sum_{E,A} (v_E \Delta H_E^0 - v_A \Delta H_A^0)$$

**Formel 6: Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen**

Die Standard-Reaktionsentropie  $\Delta S^0$  lässt sich wiederum durch die Differenz der Reaktionsentropien bei Standardbedingungen vor und nach der Reaktion bestimmen:

$$\Delta S^0 = \sum_{E,A} (v_E \Delta S_E^0 - v_A \Delta S_A^0)$$

**Formel 7: Reaktionsentropie bei Standardbedingungen**

Fasst man nun Formel 1 bis Formel 7 zusammen, so ergibt sich die elektromotorische Kraft zu:

$$E_0 = - \frac{\sum_{E,A} (v_E \Delta H_E^0 - v_A \Delta H_A^0) - T \sum_{E,A} (v_E \Delta S_E^0 - v_A \Delta S_A^0)}{nF}$$

**Formel 8: Zusammengefasste Elektromotorische Kraft**

## 2.2 Potentiostatische Messmethoden

Das potentiostatische Verfahren erfordert einen ständigen Vergleich des gemessenen Potentials zwischen einer Arbeits- bzw. Messelektrode und einer Bezugslektrode mit dem gewünschten Wert. Eine Regelschaltung, der so genannte Potentiostat, regelt das System dahin gehend, dass der gewünschte vorgegebene Potentialverlauf eingehalten wird. Hierbei wird die Istspannung, welche die Potentialdifferenz zwischen Messelektrode und Bezugslektrode darstellt, mit der Sollspannung verglichen. Der Strom durch die Zelle wird vom Potentiostaten nun so lange verändert bis die Abweichung der Istspannung zur Sollspannung verschwindet. Dabei kann die Sollspannung ein zeitunabhängiger konstanter Wert sein, oder einen Spannungsverlauf darstellen. Dieser Sollwert wird über einen Funktionsgenerator eingespeist. Legt man nun eine zeitlich veränderte Sollspannung fest und misst dabei den Strom, welcher z.B. als Spannungsabfall an einem Widerstand abgegriffen wird, so kann man mit Hilfe eines Oszillographen direkt eine Strom-Potentialkurve aufnehmen. [3], S. 258

## 2.3 Dreiecksspannungsmethode-Zyklovoltammetrie

Die Dreiecksspannungsmethode gehört zu den quasistationären Methoden und wird auch als Zyklovoltammetrie (Cyclic-Voltammetry, CV) bezeichnet. Bei quasistationären Methoden benötigt das System bei einer Änderung eines Elektrodenparameters (z.B. Strom, Potential oder Konzentration) Zeit, um einen abermals stabilen und stationären Zustand zu erreichen. Die Änderung dieser Parameter erfolgt langsam und man erhält an den Elektroden quasistationäre Zustände. [3], S. 274 f.

Die Zyklovoltammetrie ist die am meisten angewendete Technik für die Analyse qualitativer Merkmale elektrochemischer Reaktionen. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich Informationen zu erhalten über die Thermodynamik von Redox-Prozessen, über die Kinetik von heterogenen Elektronentransfer-Reaktionen, über eine Vielzahl an chemische Reaktionen und über Adsorptionsprozessen. [4] S. 28

Bei dieser Methode wird ein stückweise linearer dreieckförmiger Potentialverlauf (siehe Abbildung 2) über die Arbeitselektrode mit Hilfe eines Funktionsgenerators vorgegeben und der auftretende Strom gemessen. Die Scangeschwindigkeit ( $d\phi/dt$ ) ist dabei konstant. Abhängig von der gesuchten Information kann der Zyklus einmalig oder öfter durchlaufen werden. [4] S. 28

Zyklovoltammetrische Messungen werden im Allgemeinen mit Scangeschwindigkeit zwischen  $10 \mu\text{Vs}^{-1}$  bis  $1 \text{Vs}^{-1}$  durchgeführt. Bei geringen Geschwindigkeiten können einzelne Prozesse genauer untersucht werden, da das System den elektrochemischen Umsetzungen folgen kann. Eine solche Messung hat den Nachteil, dass diese eine lange Dauer aufweist. Kinetische Daten werden mit größeren Scangeschwindigkeiten bestimmt. [19], S.41

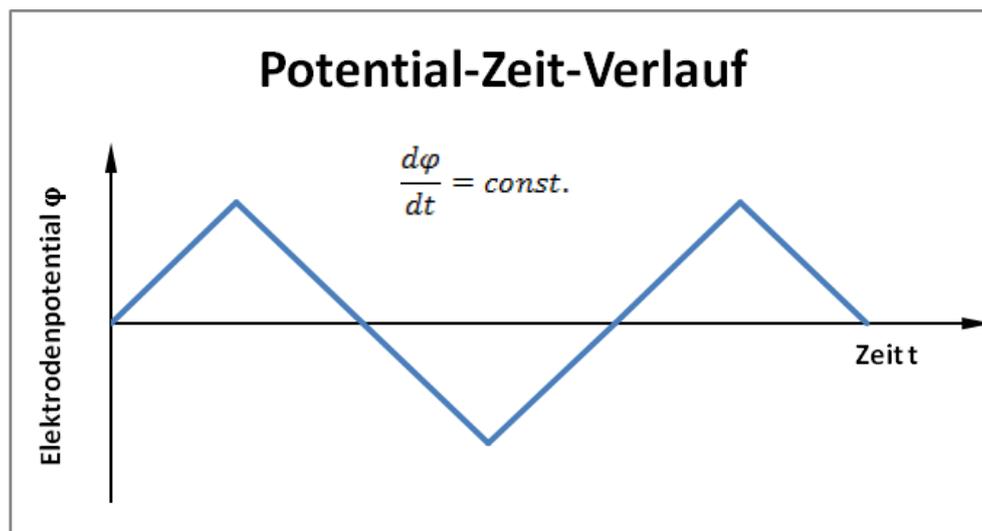
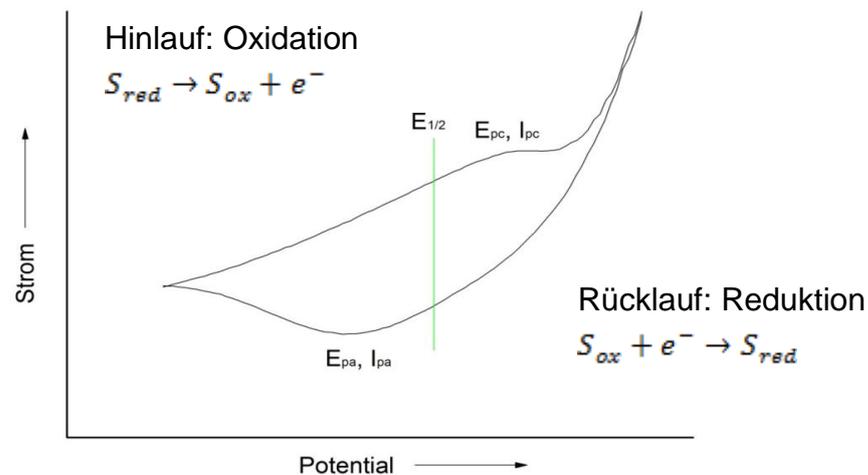


Abbildung 2: Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode

Das resultierende Diagramm des Stromes in Abhängigkeit vom angelegten Potential heißt Zyklovoltammogramm (auch Dreieckspannungsdiagramm bzw. Strom-Potenzial-Diagramm genannt). [3], S. 275

Die Vorgabe des Potentials erzeugt je nach dem zu untersuchenden Medium einen, oder mehrere Strompeaks. Während des Durchlaufes wird die Probe zunächst im „Hinlauf“ (positive Rampe) anodisch oxidiert, welche danach im „Rücklauf“ (negative Rampe) wieder kathodisch reduziert wird. [5], S. 35f.

In Abbildung 3 ist ein Teil eines Zyklovoltammogramm einer Probe von  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  zu sehen.



**Abbildung 3: Allgemeines Zyklovoltammogramm (Auszug aus einer Messung an  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ )**

Das Zyklovoltammogramm wird durch folgende wichtige Parameter charakterisiert, welche ebenfalls in Abbildung 3 zu sehen sind: [6], S. 290

- Mittelwert des Potenziales ( $E_{1/2}$ ) zwischen Oxidationpeak und Reduktionpeak
- Kathodisches ( $E_{pc}$ ) und anodisches ( $E_{pa}$ ) Peakpotential
- Kathodischer ( $i_{pc}$ ) und anodischer ( $i_{pa}$ ) Peakstrom

$E_{1/2}$  ist abhängig von der Elektronenaffinität bzw. des Ionisierungspotential der betrachteten Spezies und lässt sich mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung berechnen:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$

**Formel 9: Mittleres Potenzial**

Das mittlere Potenzial liegt (bei diffusionskontrollierter Reaktion und idealem, reversiblen Reaktionsablauf) genau zwischen dem Oxidations- und Reduktionspeak:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$

**Formel 10: Mittleres Potential**

Das kathodische bzw. anodische Potential ist gegeben durch:

$$E_{pc} = E_{1/2} + 1,109 * \left( \frac{RT}{nF} \right)$$

**Formel 11: Kathodisches Potential**

$$E_{pa} = E_{1/2} - 1,109 * \left(\frac{RT}{nF}\right)$$

#### Formel 12: Anodisches Potential

Der Peakstrom ist abhängig von der Scangeschwindigkeit und lässt sich bei diffusionsgesteuerten, reversiblen Systemen mit der Randles-Sevik-Gleichung folgendermaßen berechnen, wobei  $k$  eine Konstante mit dem Wert 0,4463,  $n$  die Anzahl der übertragenden Elektronen,  $A$  die Elektrodenfläche,  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $c_a$  die Konzentration der reagierenden Spezies und  $v$  die Scangeschwindigkeit sind:

$$i_p = k * c_a * A * (F * n)^{3/2} * \left(\frac{D * v}{R * T}\right)^{1/2}$$

#### Formel 13: Peakstrom

## 2.4 Zusammenhang Sauerstoffpartialdruck - Potential

Über die Potentialdifferenzen der verwendeten Elektroden, kann der Sauerstoffpartialdruck berechnet werden.

$$E = \Delta\varphi_{01} - \Delta\varphi_{02}$$

#### Formel 14: Potentialdifferenz

Mit dieser Gleichung lässt sich mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung wie folgt anschreiben:

$$E = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{zF} * \ln\left(\frac{a_{Ox1}}{a_{Red1}}\right) - \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{zF} * \ln\left(\frac{a_{Ox2}}{a_{Red2}}\right)$$

#### Formel 15: Potentialdifferenz, Nernst-Gleichung

Dies lässt sich vereinfachen zu:

$$E = \frac{RT}{zF} [\ln(a_{Ox1}) - \ln(a_{Red1}) - \ln(a_{Ox2}) + \ln(a_{Red2})]$$

Die beiden Aktivitäten der reduzierten Spezies sind gleich groß, da beide Spezies im YSZ-Plättchen auftreten:

$$a_{Red1} = a_{Red2}$$

Weiteres Vereinfachen ergibt:

$$E = \frac{RT}{zF} [\ln(a_{Ox1}) - \ln(a_{Ox2})]$$

$$E = \frac{RT}{zF} * \ln\left(\frac{a_{Ox1}}{a_{Ox2}}\right)$$

$$E = \frac{RT}{zF} * \ln\left(\frac{\sqrt{p_{O2,1}}}{\sqrt{p_{O2,2}}}\right) = \frac{RT}{2zF} * \ln\left(\frac{p_{O2,1}}{p_{O2,2}}\right)$$

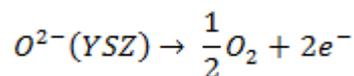
Man erhält schließlich für die Potentialdifferenzen die nachstehende Gleichung. Aus dieser Formel lässt sich der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  berechnen und man erhält Formel 16.  $p_{O_2}$  ist abhängig von der Temperatur  $T$ , welche allerdings für jede Messung konstant gehalten, und von der Potentialdifferenz  $E$ .

$$E = \frac{RT}{2zF} * \ln(p_{O_2})$$

$$\ln(p_{O_2}) = \frac{E * 2zF}{RT}$$

#### Formel 16: Sauerstoffpartialdruck

Die allgemeine Gaskonstante  $R$  beträgt  $8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . Die Variable  $z$  beschreibt die Anzahl der transportierten Elektronen. Nach Formel 17 kann die Anzahl der Elektronen ermittelt werden.



#### Formel 17: Oxidationsreaktion des YSZ

Der natürliche Logarithmus kann mit Hilfe von Formel 18 in den 10-er-Logarithmus umgerechnet werden.

$$\ln(y) = \log(y) * \ln(10)$$

#### Formel 18: Umrechnung der Logarithmen

## 2.5 Zyklovoltammogramm einer Kupferprobe

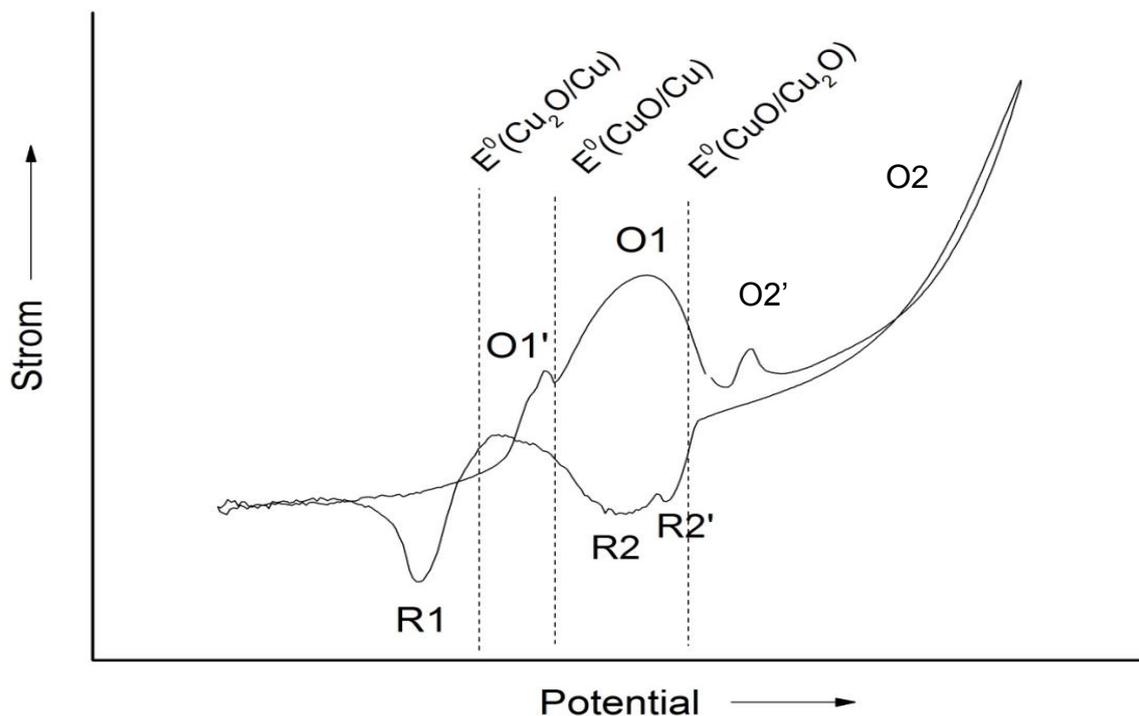
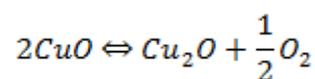
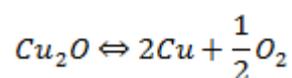


Abbildung 4: schematischer Verlauf des Zyklovoltammogramms einer Kupferprobe

Die 2 Hauptoxidationen (O1 und O2) und Reduktionen (R1, R2) korrelieren mit den Oxidationsstufen von Kupfer ( $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ ). Oxidationspeaks O2' und O2 überlappen sich mit Teilen von Peak O1 und mit anodischem Strom durch Sauerstoffentwicklung bei positiverem Potential. Der vorangehende Reduktionspeak R2' ist vor dem Beginn von R2 ersichtlich. Die Gleichgewichtspotentiale der Reaktionen



Formel 19: Redoxreaktion  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ; [7], S.93



Formel 20: Redoxreaktion  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ; [7], S.93

können durch die Startpunkte der jeweiligen Oxidation bzw. Reduktion experimentell bestimmt werden. Die Redoxpotentiale können auch aus der Gibbs-Energie mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnet werden. In Abbildung 4 sind exemplarisch die berechneten Gleichgewichtspotentiale von Kupfer eingezeichnet. [7], S.93

Zu erwähnen sei, dass aus rein thermodynamischer Sicht nur 2 Oxidations- und Reduktionsprozesse auftreten sollten, nämlich jene der stabilen existierenden Oxide.

Die Peaks O1', O2' und R2' entstehen wahrscheinlich durch die Bildung einer dünnen, passivierenden Oxidschicht und dem Wechsel zwischen unterstoichiometrischer und überstoichiometrischer Zusammensetzung an der Oberfläche des Metalls (Beschreibung des Reaktionsmechanismus siehe Kapitel 6). [7], S.94

## 2.6 Solid Oxide Fuel Cells (SOFC's)

Allgemein entstand die Idee einer Brennstoffzelle (erstmalig von Grove entwickelt), um bei konstanter Zufuhr elektrochemisch aktiver Stoffe zu einer galvanischen Zelle, kontinuierlich elektrische Energie zu gewinnen. Ein Aufschwung der Brennstoffzellen erfolgte 1950, als man ein galvanisches System für die Weltraumfahrt suchte. [3] S. 532

Bei Solid Oxide Fuel Cells handelt es sich um Sauerstoffionen leitende Oxidkeramiken (meist ein  $Y_2O_3$  stabilisiertes  $ZrO_2$ , auch YSZ genannt), die mit porösen Katalysatorschichten belegt sind. Anfangs lag die Arbeitstemperatur solcher Zellen, wegen der geringen Ionenleitfähigkeit der Elektrolyten, bei ca. 1000 °C. Man versuchte die Temperatur zu senken, um Dichtungsprobleme und die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in den Griff zu bekommen. Ebenfalls entwickelte man sehr dünne Elektrolytschichten, um den ohmschen Spannungsabfall gering zu halten. Für die Anode ist Nickel ein aktiver und gut geeigneter Katalysator. Das Nickel wird in ein YSZ-Skelett eingesintert, um die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Nickel und von YSZ anzugleichen. Für die Kathode kommen Katalysatoren vom Perowskit-Typ in Frage. Es handelt sich hierbei um Oxide, beispielsweise  $LaMnO_3$ ,  $LaSrMnO_3$  oder  $LaCoO_3$ . Um die katalytische Aktivität des Materials für die Sauerstoffreaktion noch weiter zu steigern wird fein verteiltes Platin bzw. Palladium hinzugefügt. Hauptverantwortlich für die überwiegend ohmschen Verluste sind der Festelektrolyt und das so genannte Interconnect-Material (ICM, Verbindung der Katalysatorschichten von Anode und Kathode). [3], S. 545 f.

Die Entwickler von SOFC's verfolgen 2 unterschiedliche Strategien. Eine Möglichkeit eine solche Zelle zu nutzen ist, diese in einem Kraftwerk als erste Stufe bei ca. 850 °C mit einer nachgeschalteten Gas-Turbine zu betreiben. Man erreicht einen elektrischen Wirkungsgrad von etwa 70% wobei die Leistung eines solchen Kraftwerks im Allgemeinen im MW-Bereich liegt. [8], S. 96

Bei kleineren Einheiten, bei denen eine Kopplung einer Gasturbine nicht geplant ist, ist es vorteilhaft die Arbeitstemperatur so weit als möglich zu senken, ohne dabei Kompromisse bezüglich der Kinetik der Elektroden einzugehen. Man versucht eine derartige Brennstoffzelle bei ca. 500 °C zu betreiben. Man spricht bei einer solchen Zelle von einer IT-SOFC (Intermediate Temperatur Solid Oxid Fuel Cell).

Niedrigere Temperaturen erzielen höhere Nernst-Spannungen und erlauben es, billige und rostfreie Stähle als Bipolarplatten einzusetzen. [8], S. 96

## 2.7 Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid

Im Allgemeinen muss ein guter Festelektrolyt folgende Kriterien erfüllen: [9], S. 623 f.

- Gute ionische Leitfähigkeit
- Geringe elektronische Leitfähigkeit
- Elektrochemische und mechanische Stabilität während des Betriebs
- Geringe Kosten

Das Yttrium stabilisierte Zirkoniumoxid (YSZ) erfüllt in bestimmten Situationen und Arbeitsbereichen diese Kriterien hinreichend. Es besitzt eine exzellente Stabilität gegenüber Reduktionen über einen weiten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks, eine geringe elektronische Leitfähigkeit, und verfügt über eine akzeptable Sauerstoff-Ionen-Leitfähigkeit bei Temperaturen über 500°C. Es ist daher ein sehr geeignetes und weit verbreitetes Elektrolytmaterial, welches zum Beispiel als Sensormaterial für die Messung des Sauerstoffpartialdruckes in Gasen bei potentiometrischen und amperometrischen Messungen, oder für die Beobachtung von Oxidation-Reduktions-Phänomenen in Metall/Metall Oxidsystemen via Voltammetrie, in Frage kommt. Die hohe thermische und mechanische Stabilität von YSZ erlaubt die Untersuchung der Sauerstoffaktivität in Schmelzen. [7], S. 91 f.

Voltammetriemessungen an solchen Zellen (YSZ als Elektrolyt) werden für die Untersuchung thermodynamischer Eigenschaften von verschiedenen Metalloxiden herangezogen, um Rückschlüsse auf die Eigenschaften als Elektrolyt- oder Elektrodenmaterial zu ziehen. [7], S. 91

## 2.8 Untersuchte Festelektrolyte

Festelektrolyte zeigen je nach Stoffart bei gewissen Temperaturbereichen, welche zwischen 0°C und 1000°C liegen, ionische Leitfähigkeit. Man unterscheidet prinzipiell zwischen ionische und polymere Festelektrolyte (diese werden in der Arbeit nicht behandelt). Keramische Materialien sind klassische Festelektrolyte mit einer hohen ionischen Leitfähigkeit. Es werden hierbei entweder Anionen oder Kationen im Festkörpergitter beweglich. Oft kommt es zusätzlich zu einer geringen elektronischen Leitfähigkeit, welche unerwünscht ist, da dies zu einer elektrischen Kurzschlussbildung zwischen den Elektroden führen kann. [18]

### 2.8.1 $\text{CeO}_2$

Das Ceroxid ist ein sehr guter Ionenleiter. Fremdionen wie beispielsweise  $\text{Zr}^{4+}$  oder  $\text{La}^{3+}$  hindern die Bildung von geordneten nichtstöchiometrischen Phasen wie zum Beispiel  $\text{CeO}_{1,8}$  beziehungsweise  $\text{CeO}_{1,89}$ , welche die Ionenleitung begrenzen können. [20], S.13

Eine weitere Verwendung des Materials ist der Einsatz von Dünnschicht- $\text{CeO}_2$  als Gassensormaterial, welches eine Herstellung von sehr kleinen Halbleiter-Gassensoren ermöglicht, die im Vergleich zu konventionellen Sensoren schnellere Reaktionszeiten besitzen. [21], S.2513

Ceroxid wird zusätzlich als Elektrolyt in Mikro-Brennstoffzellen verwendet ([21], S.2513) und kann mit Additiven wie zum Beispiel  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  oder  $\text{Sm}^{3+}$  auch für Brennstoffzellen mit einer mittleren Arbeitstemperatur betrieben werden. [22], S.291

Ein Nachteil von Ceroxid ist die erhöhte elektronische Leitfähigkeit bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck. [23], S.229

### 2.8.2 $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$

Gadolinium dotiertes Ceroxid wird als dünner Film in Mikro-Festoxidbrennstoffzellen verwendet. Das dotierte Material hat folgende Vorteile: [21], S.2513

- Höhere ionische Leitfähigkeit bei mittleren Temperaturbereichen im Vergleich zu YSZ
- Man hat die Möglichkeit günstige keramische Dünnschicht-Methoden zu kombinieren, wie zum Beispiel Sprüh-Pyrolyse mit traditionellen Silizium-Mikrotechnologien
- Bessere Leistung durch Reduktion von Ohmschen Verlusten in der Zelle

Die Leistungsdichte kann zusätzlich durch das Herstellungsverfahren enorm beeinflusst werden. Bei einer Sinterung von  $1400^\circ\text{C}$  erreicht diese ein Maximum. [24], S.119

### 2.8.3 $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$

$\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  Praseodym-Cerium-Oxid ist ein ionischer und elektronischer Leiter mit einer hohen Nichtstöchiometrie unter oxidierenden Bedingungen. [25], S.799

Die relative hohe ionische Leitfähigkeit, die elektronische Sprungleitfähigkeit und die hohe Nichtstöchiometrie macht dieses Material für diverse Gassensoren (zum Beispiel massenempfindliche Sensoren) und Elektroden für Brennstoffzellen einsetzbar. [25], S.803

### 2.8.4 $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ und $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$

Dotiert man ein bereits mit Gadolinium dotiertes Ceroxid mit 1-3 mol% Praseodym, so bewirkt das einen leichten Rückgang an n-Leitung (elektronische Leitfähigkeit, Elektronenüberschuss), jedoch einen großen Anstieg an Oxidionen-Leitung (ionische Leitfähigkeit). Erhöht man die Dotierung (>3 mol% Pr), so nimmt die elektronische Leitfähigkeit wieder zu. [23], S.230

### 2.8.5 LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Lanthan-Strontium-Manganit (LSM) als Elektrodenmaterial ist heutzutage das meist untersuchte und vielleicht wichtigste Elektrodenmaterial in Festoxidbrennstoffzellen. Die elektrochemische Aktivität bzw. Elektrodenpolarisation von LSM-basierten Kathoden sind in komplexer Weise abhängig von der Zusammensetzung, der Mikrostruktur und der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche. [26], S.6800

Es gibt folgende Vorteile beim Einsatz von LSM-Kathoden in Hochtemperatur-Festoxidbrennstoffzellen: [26], S.6828

- Hohe elektrische Leitfähigkeit
- Hohe elektrochemische Aktivität für die  $\text{O}_2$ -Reduktion
- Hohe thermische Stabilität
- Ausgezeichnete Gefügestabilität und langfristige Leistungsstabilität
- Kompatibilität gegenüber konventionellen Festelektrolyten wie YSZ oder GDC (Gadolinium-dotiertes Ceroxid)

## 2.9 Leitfähigkeit, Brouwer-Diagramm

Viele Eigenschaften, wie zum Beispiel die Leitfähigkeit eines kristallinen Festkörpers, werden durch die Abweichungen von der idealen (stöchiometrischen) Zusammensetzung, wie beispielsweise den Defekten, charakterisiert. Weicht die Temperatur eines realen Kristalls vom absoluten Nullpunkt ( $T = 0\text{K}$ ) ab, so weist dieser Defekte auf. Man unterscheidet zwischen nulldimensionalen Defekte (Punktdefekte), ein-, zwei- und dreidimensionalen Defekten. In weiterer Folge werden Punktdefekte beschrieben. [10], S. 14

Es können Punktdefekte folgendermaßen unterteilt werden:

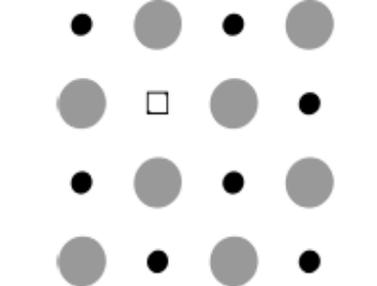
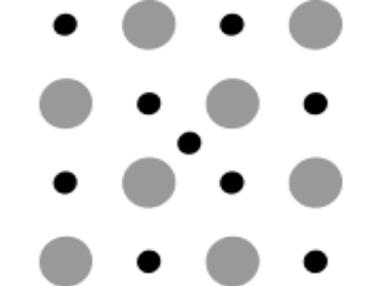
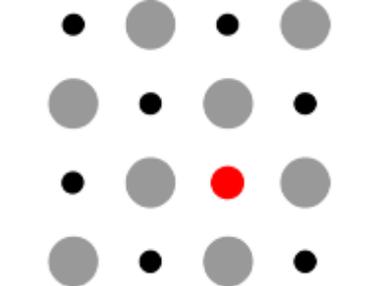
Unbesetzte Gitterplätze, Leerstellen (engl.: „vacancy“)	Atome bzw. Ionen befinden sich auf Zwischengitterplätzen (engl.: „Interstitial“)	Verunreinigungen durch Fremdatomen bzw. –ionen, die gezielt erzeugt werden können
		

Tabelle 1: Gitterstruktur mit möglichen Punktdefekten; [10], S. 14

Diese Defekte treten in zur Erhaltung von Ladung und Stöchiometrie. Die häufigsten Fehlorderungen sind jene nach *Frenkel* (ein überschüssiges Teilchen im Zwischengitter, ein Gitterloch) und *Schottky* (Anionen und Kationenleerstellen), welche in Abbildung 5 zu sehen sind. [10], S. 14

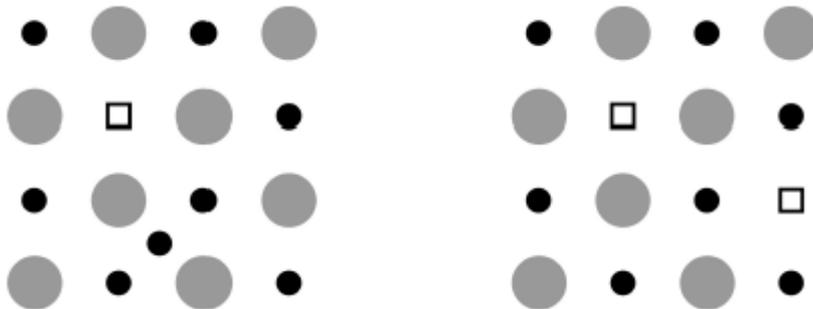


Abbildung 5: links: Frenkel-Fehlordnung, rechts: Schottky-Fehlordnung; [10], S. 15

Neben den oben genannten intrinsischen Defekten, gibt es noch die extrinsischen Defekte. Dies sind jene Defekte, die beabsichtigt eingebaut werden (Dotierungen). [11], S. 7

Will man die Punktdefekte in Kristallen beschreiben, so wird im Allgemeinen die von F. A. Kröger und H. J. Vink erstmals verwendete Notation herangezogen. Bei den Defekten wird hierbei die jeweilige Ladungsdifferenz zum idealen Gitterplatz angeschrieben. [12], S. 150

Die allgemeine Form der Notation lautet wie folgt dargestellt: [11], S. 7

$$\text{Hauptsymbol}_{\text{Platz}}^{\text{rel.Ladung}},$$

wobei das „Hauptsymbol“ das chemische Element bzw. eine Leerstelle *V* (engl. „vacancy“) kennzeichnet.

Der „Platz“ gibt den regulären Gitterplatz an, ein Zwischengitterplatz wird mit  $i$  (engl. „interstitial“) gekennzeichnet. Die „el. Ladung“ gibt die Ladung des Defektes (bezogen auf die Ladung des regulären Gitterplatzes) an. „•“ gibt eine positive, „‘“ eine negative Ladung an. Neutrale Defekte werden mit „x“ dargestellt. [11], S. 7

Mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation (in Tabelle 2 sind die verwendeten Symbole der Notation übersichtlich dargestellt) ist es möglich für sämtliche Defektreaktionen eine Reaktionsgleichung aufzustellen. Es gilt hierbei einige Grundsätze zu beachten. [12], S. 150

- Elektroneutralität: Die Elektroneutralität des gesamten Körpers muss erhalten bleiben
- Massenerhaltung: Die Gesamtmasse aller an der Reaktion beteiligten Atome/Ionen muss konstant bleiben
- Platzverhältnis: Es ist das richtige Verhältnis von der Anzahl Kathodenplätzen (K) und der Anzahl an Anionenplätzen (A) stets einzuhalten (z.B.: MgO:  $x/y = 1$ ;  $\text{PuO}_2$ :  $x/y = 1:2$ )

Symbol	Bedeutung
$K_K^x, A_A^x$	Kation (K) oder Anion (A) auf eigenem Gitterplatz, d.h. gegenüber dem idealen Gitter neutral (x)
$V_K''$	Kationenleerstelle mit der gegenüber dem idealen Gitter effektiven Ladung 2- (").
$V_A'$	Anionenleerstelle mit der gegenüber dem idealen Gitter effektiven Ladung 1+ (').
$K_i^{••••}$	Interstitielles Kation, effektive Ladung 4+ (....).
$A_i''$	Interstitielles Anion, effektive Ladung 2- (").
$Y_{Zr}'$	Substituiertes Yttrium-Kation (3+) auf Zirkonplatz (4+) mit der effektiven Ladung 1- (').
$S_O^x$	Schwefel-Anion (2-) auf Sauerstoffplatz (2-) mit der effektiven Ladung 0 (x).
$(Ce_{Ce}'V_O''')$	Assoziierter Defekt (einfach reduziertes Cer-Kation (3+) auf $Ce^{4+}$ Platz assoziiert mit einer Sauerstoffleerstelle ( ) • • OV auf $O^{2-}$ Platz). Der gesamte Defekt hat die Ladung 1+ (').
$e'$	Elektronen
$h^•$	Loch

Tabelle 2: Kröger-Vink-Notation; [12], S. 151

**Brouwer-Diagramm:**

Das Brouwer-Diagramm, auch Kröger-Vink-Diagramm genannt, gibt Auskunft über die Konzentrationen der Elektronen- und Ionen-Defekte im Kristallgitter in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck einer bestimmten isotherm gehaltenen Temperatur. [13], S. 11

Man kann mit solchen Diagrammen Informationen über die Leitfähigkeit eines Metalls bei einer bestimmten Temperatur ableiten, da für den Transport von Ionen, bzw. Elektronen, Defekte Voraussetzung sind. Einen Aufschluss über die Anzahl der Defekte liefert das stöchiometrische Verhältnis  $\delta$ . Ist  $\delta$  größer, bzw. kleiner als 0, so herrscht ein Ungleichgewicht und es existiert nicht exakt das Verhältnis laut Formel. Dies führt zu einer vermehrten Anzahl an Defekten.

In Abbildung 6 ist ein allgemeines Brouwer-Diagramm eines Metalloxides ( $\text{MO}_{1-\delta}$ ) zu sehen, wobei 3 Bereiche zu erkennen sind. In Bereich II dominieren die intrinsischen Defekte ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  und  $V_{\text{M}}^{\prime\prime}$ ). [13], S. 11

Das stöchiometrische Verhältnis  $\delta$  ist gerundet 0. Dies bedeutet, dass es gerundet gleich viele Elektronen ( $e^{\prime}$ ) wie elektronische Löcher ( $h^{\bullet}$ ) gibt. Der Schnittpunkt des Elektronen-Graphen und des Löcher-Graphen entspricht genau dem stöchiometrischen Verhältnis  $\delta = 0$ .

In den Bereichen I und III ist  $\delta > 0$  bzw.  $\delta < 0$ . Ein niedriger Sauerstoffpartialdruck ermöglicht die Bildung von Sauerstoffleerstellen, was eine Zunahme an Elektronen zur Folge hat. Ein erhöhter Sauerstoffpartialdruck führt hingegen vermehrt zu Löchern. [13], S. 11

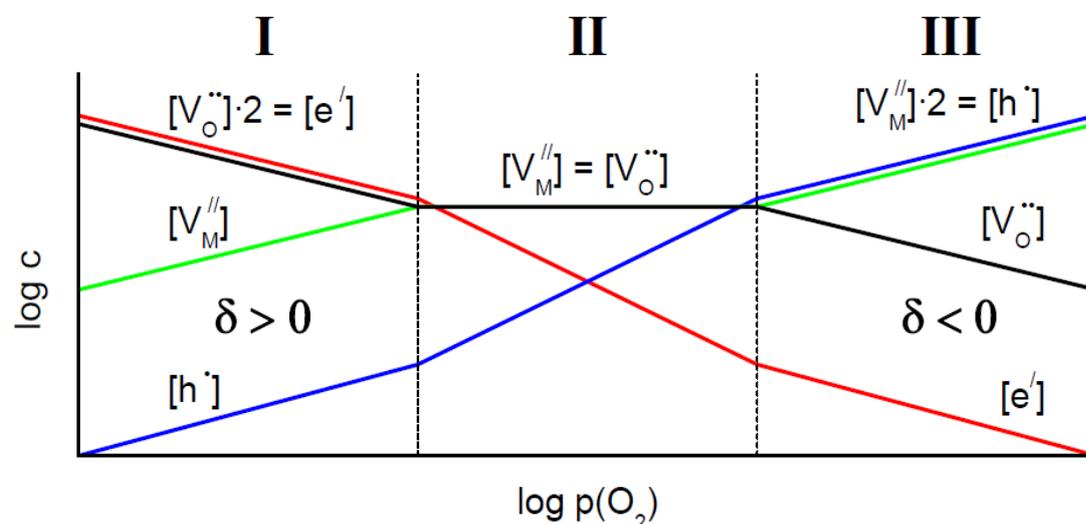


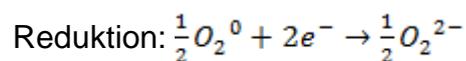
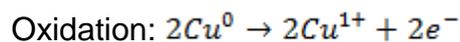
Abbildung 6: Allgemeines Brouwer-Diagramm eines undotierten Metalloxides; [13], S. 11

### 3 Berechnungen

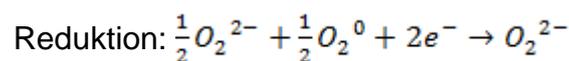
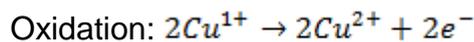
#### 3.1 Redoxreaktionen

Um die Redoxreaktionen anschreiben zu können, ist es notwendig zu wissen, welche Oxidationsstufen die einzelnen Metalle annehmen können. Es ist nur die Kenntnis der Oxidationsstufen der festen Phase (wird in den Reaktionen mit eckigen Klammern [ ] symbolisiert) von Bedeutung, weil ausschließlich Untersuchungen an Festelektrolyte durchgeführt werden. Es wird jeweils die Oxidation und Reduktion angeschrieben, was zur Gesamtreaktion führt. Hierbei ist es eine Notwendigkeit über die Anzahl der transportierten Elektronen  $z$  (wird in der Literatur auch mit  $n$  abgekürzt) Bescheid zu wissen. Bei der Oxidation werden Elektronen frei, welche bei der Reduktion wieder benötigt und verbraucht werden. Es handelt sich hierbei also immer um 2 Reaktionen, welche örtlich getrennt sein können (dabei müssen zumindest die Elektronen transportiert werden).

##### 3.1.1 Kupfer

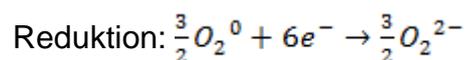
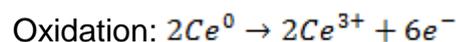


Gesamtreaktion führt zu Formel 20:  $2[\text{Cu}] + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow [\text{Cu}_2\text{O}]$



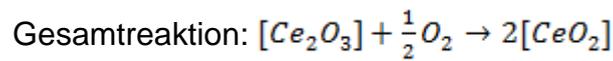
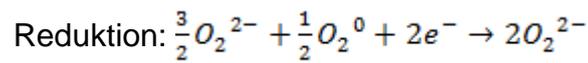
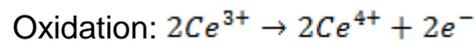
Gesamtreaktion führt zu Formel 19:  $[\text{Cu}_2\text{O}] + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2[\text{CuO}]$

##### 3.1.2 Cerium



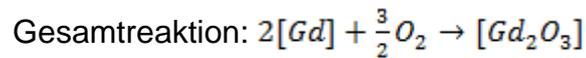
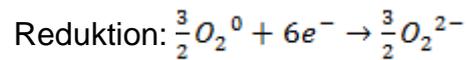
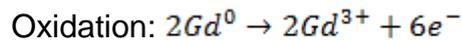
Gesamtreaktion:  $2[\text{Ce}] + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow [\text{Ce}_2\text{O}_3]$

**Formel 21: Redoxreaktion Ce/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**



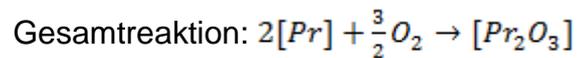
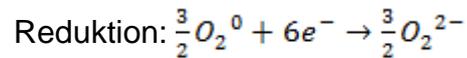
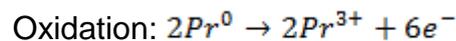
Formel 22: Redoxreaktion Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>

### 3.1.3 Gadolinium

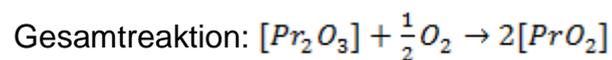
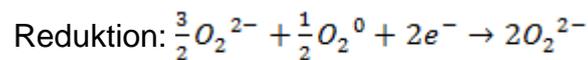
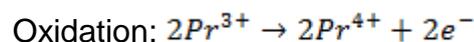


Formel 23: Redoxreaktion Gd/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

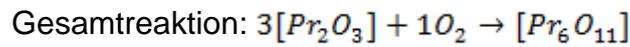
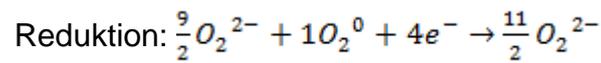
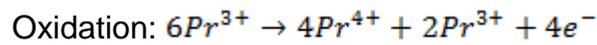
### 3.1.4 Praseodym



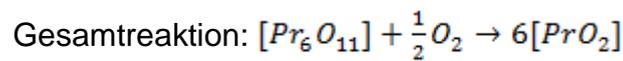
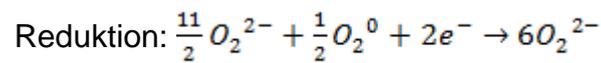
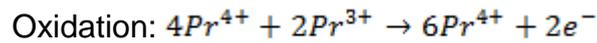
Formel 24: Redoxreaktion Pr/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Formel 25: Redoxreaktion Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PrO<sub>2</sub>

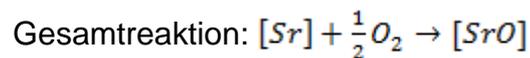
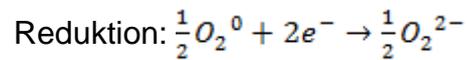
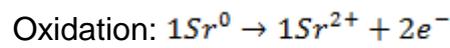


**Formel 26: Redoxreaktion Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>**

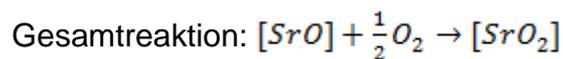
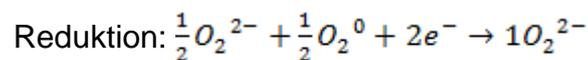
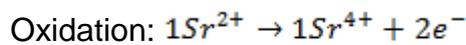


**Formel 27: Redoxreaktion Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>/PrO<sub>2</sub>**

### 3.1.5 Strontium

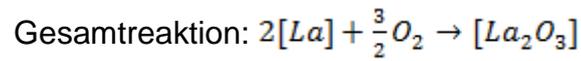
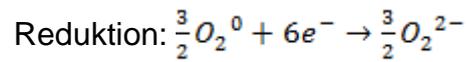
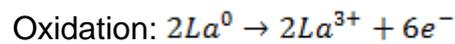


**Formel 28: Redoxreaktion Sr/SrO**



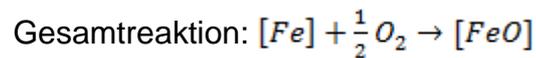
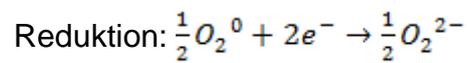
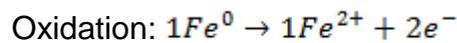
**Formel 29: Redoxreaktion SrO/SrO<sub>2</sub>**

### 3.1.6 Lanthan

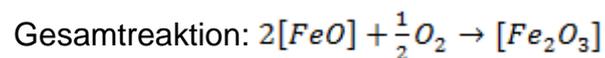
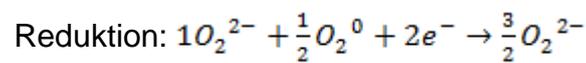
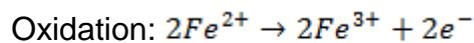


Formel 30: Redoxreaktion La/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

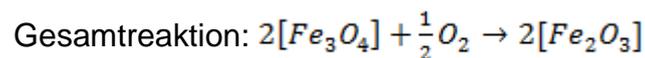
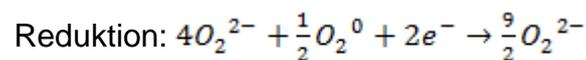
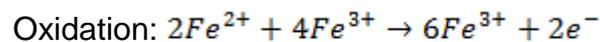
### 3.1.7 Eisen



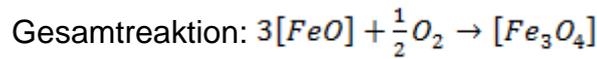
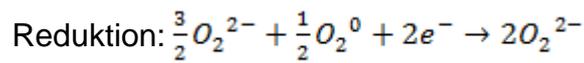
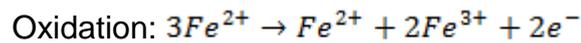
Formel 31: Redoxreaktion Fe/FeO



Formel 32: Redoxreaktion FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

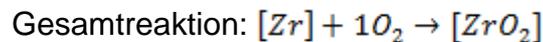
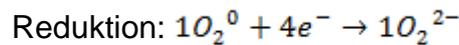
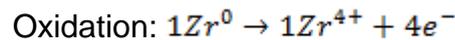


Formel 33: Redoxreaktion Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



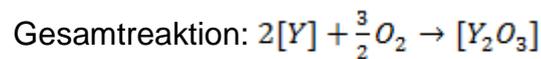
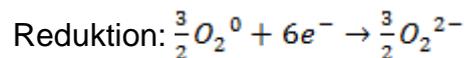
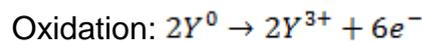
Formel 34: Redoxreaktion FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### 3.1.8 Zirkon



Formel 35: Redoxreaktion Zr/ZrO<sub>2</sub>

### 3.1.9 Yttrium



Formel 36: Redoxreaktion Y/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 3.2 Elektromotorische Kraft

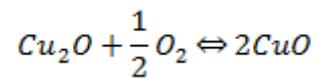
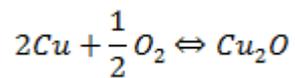
In den folgenden Unterkapiteln 3.2.1 bis 3.2.9 sind für die jeweiligen Metalle zunächst die standardisierten Werte der Reaktions- Enthalpie und Entropie angegeben (bei einem Druck von 1 atm und einer Temperatur von 298,15 K). Es dienen hierfür [14] und [15] als Quellen. Bei allen angegebenen Standardwerten ist ein Vergleich dieser Quellen angestellt worden. Bei keinem, bzw. marginalen Unterschied wurden die Werte von [14] herangezogen.

Aus den Standardwerten lassen sich die Verläufe der elektromotorischen Kräfte in Abhängigkeit der Temperatur der einzelnen Redox-Übergänge ermitteln und grafisch darstellen.

### 3.2.1 Kupfer

	$\Delta H^0$	$S^0$
	[kJ/mol]	[J/molK]
<b>Cu</b>	0	33,2
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	-168,6	93,1
<b>CuO</b>	-157,3	42,6
<b>O<sub>2</sub></b>	0	205,2

Tabelle 3: Standardwerte für das Kupfersystem [14]



T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	117,51	-0,609
450	113,71	-0,589
500	109,92	-0,570
550	106,12	-0,550
600	102,33	-0,530
650	98,53	-0,511
700	94,74	-0,491
750	90,94	-0,471
800	87,15	-0,452

Tabelle 4: Elektromotorische Kraft des Systems Cu<sub>2</sub>O/Cu

T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	71,62	-0,371
450	66,09	-0,342
500	60,57	-0,314
550	55,04	-0,285
600	49,52	-0,257
650	43,99	-0,228
700	38,47	-0,199
750	32,94	-0,171
800	27,42	-0,142

Tabelle 5: Elektromotorische Kraft des Systems CuO/Cu<sub>2</sub>O

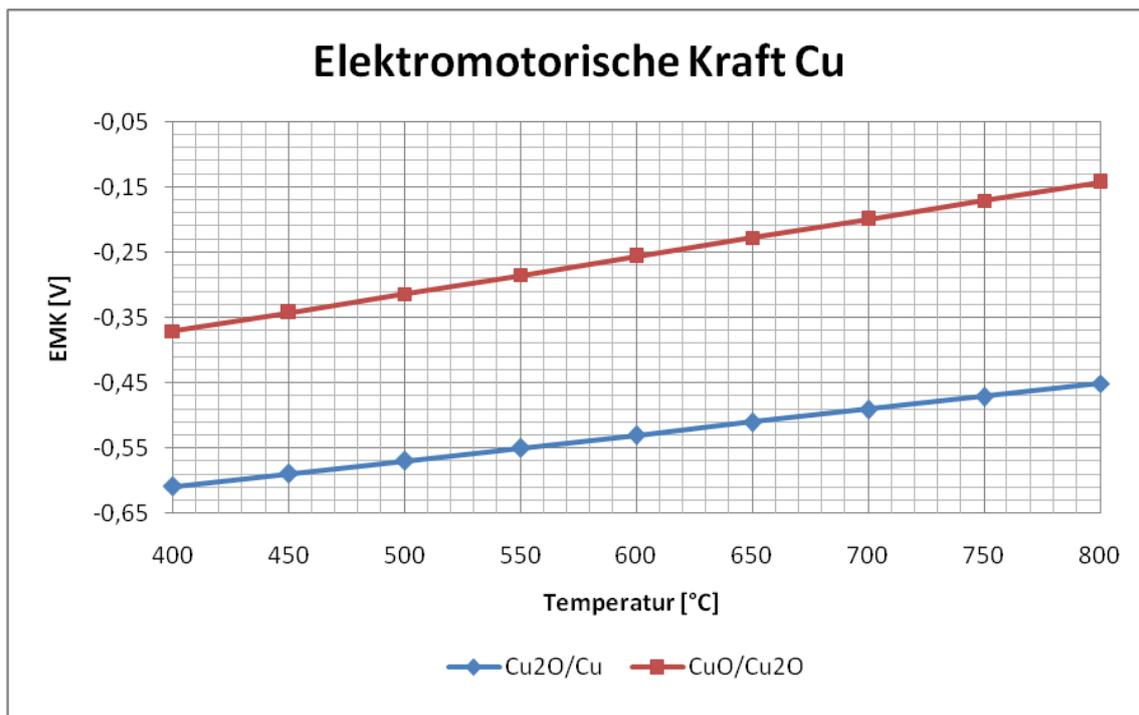
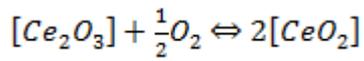


Abbildung 7: Elektromotorische Kraft des Kupfersystems

### 3.2.2 Cerium

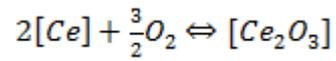
	$\Delta H^0$	$S^0$
	[kJ/mol]	[J/molK]
<b>Ce</b>	0	72
<b>CeO<sub>2</sub></b>	-1088,7	62,3
<b>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-1796,2	150,6
<b>O<sub>2</sub></b>	0	205,2

Tabelle 6: Standardwerte für das Ceriumsystem



T [°C]	ΔG [kJ/mol]	E <sub>0</sub> [V]
400	294,63	-1,527
450	288,20	-1,494
500	281,77	-1,460
550	275,34	-1,427
600	268,91	-1,394
650	262,48	-1,360
700	256,05	-1,327
750	249,62	-1,294
800	243,19	-1,260

Tabelle 7: Elektromotorische Kraft des Systems Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>



T [°C]	ΔG [kJ/mol]	E <sub>0</sub> [V]
400	1593,45	-2,752
450	1578,39	-2,726
500	1563,33	-2,700
550	1548,27	-2,674
600	1533,21	-2,648
650	1518,15	-2,622
700	1503,09	-2,596
750	1488,03	-2,570
800	1472,97	-2,544

Tabelle 8: Elektromotorische Kraft des Systems Ce/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

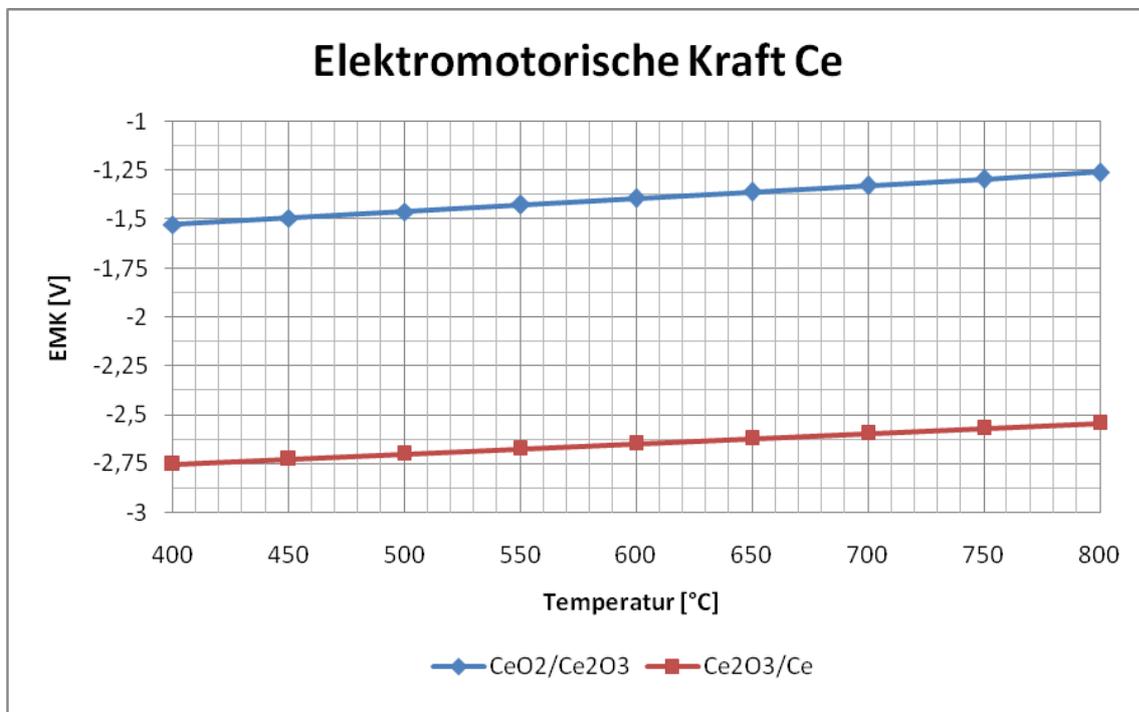
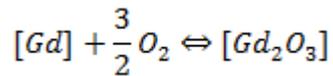


Abbildung 8: Elektromotorische Kraft des Ceriumsystems

### 3.2.3 Gadolinium

	$\Delta H^0$	$S^0$
	[kJ/mol]	[J/molK]
<b>Gd</b>	0	68,1
<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-1819,6	156,9 [15]
<b>O<sub>2</sub></b>	0	205,2

Tabelle 9: Standardwerte für das Gadoliniumsystem [14]



T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	1626,34	-2,809
450	1611,98	-2,785
500	1597,63	-2,760
550	1583,27	-2,735
600	1568,92	-2,710
650	1554,56	-2,685
700	1540,21	-2,661
750	1525,85	-2,636
800	1511,50	-2,611

Tabelle 10: Elektromotorische Kraft des Systems Gd/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

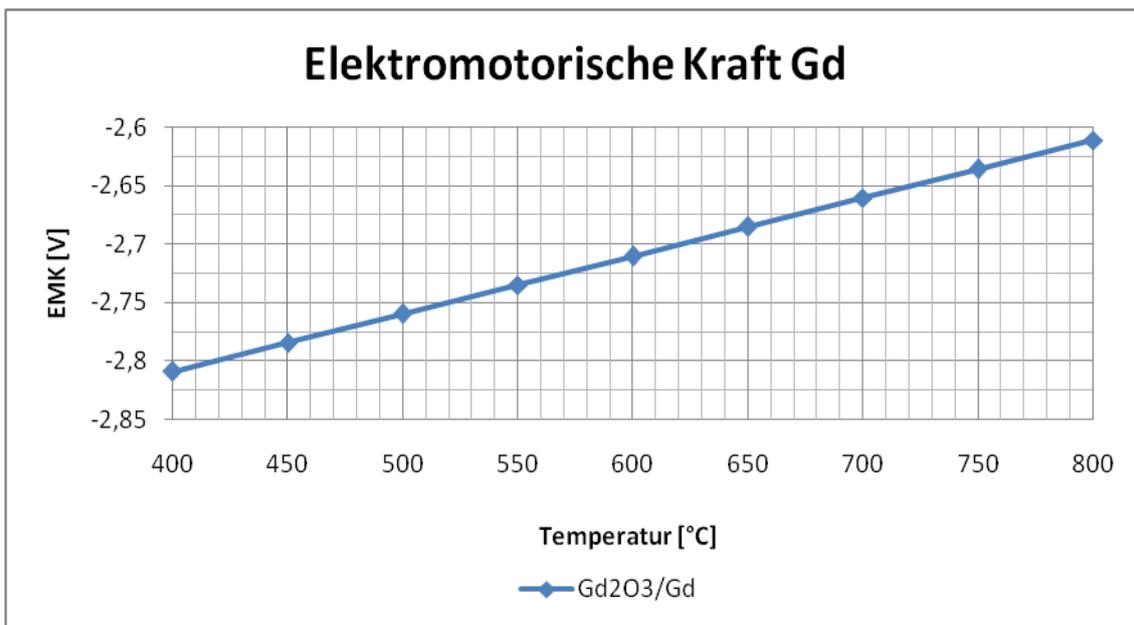
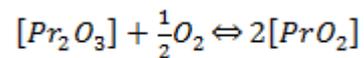
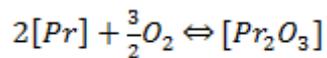


Abbildung 9: Elektromotorische Kraft des Gadoliniumsystems

## 3.2.4 Praseodym

	$\Delta H^0$	$S^0$
	[kJ/mol]	[J/molK]
Pr	0	73,2
PrO <sub>2</sub>	-974,5	79,9
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1809,6	155,6
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5723,8	479,5
O <sub>2</sub>	0	205,2

Tabelle 11: Standardwerte für das Praseodymsystem [14]

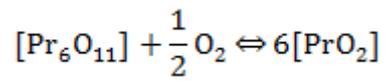
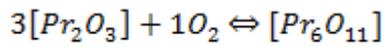


T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	1608,60	-2,779
450	1593,67	-2,753
500	1578,74	-2,727
550	1563,81	-2,701
600	1548,88	-2,676
650	1533,95	-2,650
700	1519,02	-2,624
750	1504,09	-2,598
800	1489,16	-2,572

Tabelle 12: Elektromotorische Kraft des Systems Pr/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	73,16	-0,379
450	68,24	-0,354
500	63,32	-0,328
550	58,40	-0,303
600	53,48	-0,277
650	48,56	-0,252
700	43,64	-0,226
750	38,72	-0,201
800	33,80	-0,175

Tabelle 13: Elektromotorische Kraft des Systems Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PrO<sub>2</sub>



T [°C]	ΔG [kJ/mol]	E <sub>0</sub> [V]
400	165,42	-0,857
450	155,79	-0,807
500	146,17	-0,757
550	136,54	-0,708
600	126,92	-0,658
650	117,29	-0,608
700	107,67	-0,558
750	98,04	-0,508
800	88,42	-0,458

Tabelle 14: Elektromotorische Kraft des Systems Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>

T [°C]	ΔG [kJ/mol]	E <sub>0</sub> [V]
400	54,07	-0,280
450	48,93	-0,254
500	43,80	-0,227
550	38,66	-0,200
600	33,53	-0,174
650	28,39	-0,147
700	23,26	-0,121
750	18,12	-0,094
800	12,99	-0,067

Tabelle 15: Elektromotorische Kraft des Systems Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>/PrO<sub>2</sub>

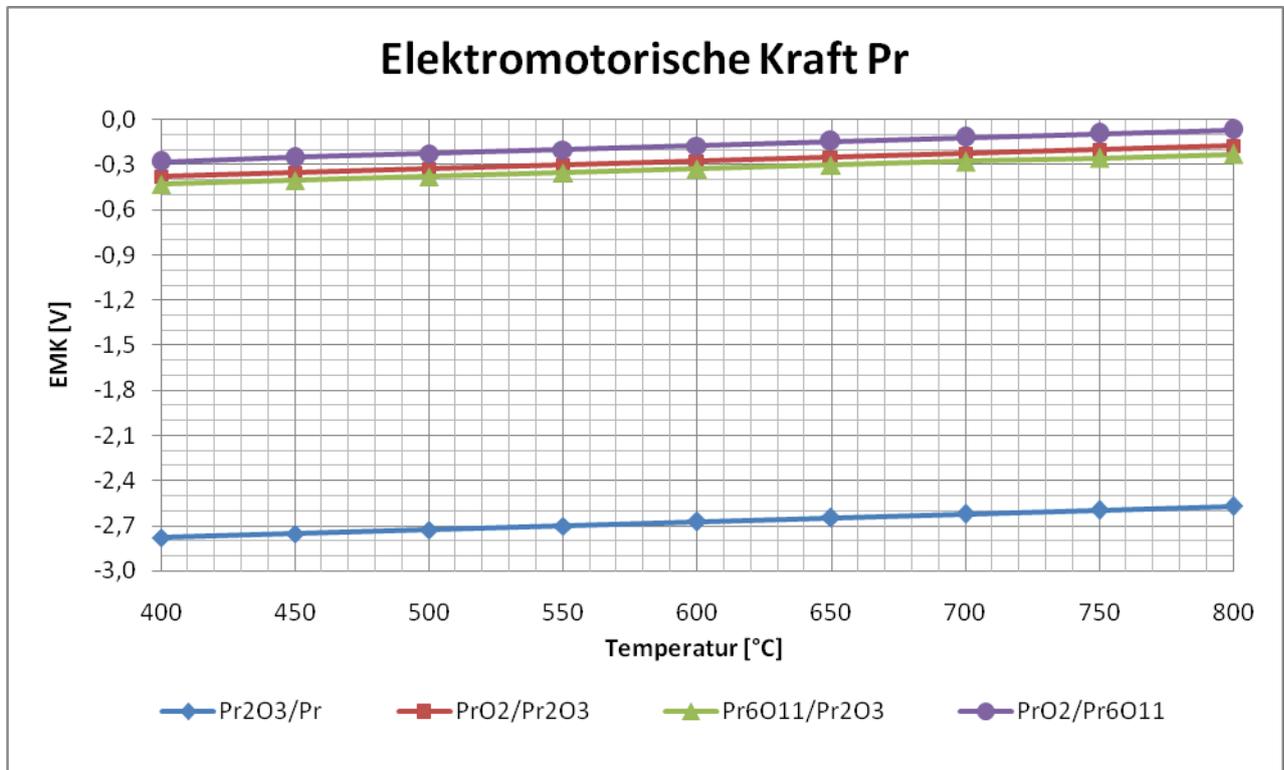
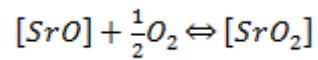
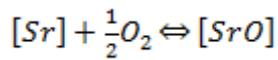


Abbildung 10: Elektromotorische Kraft des Praseodymsystems

### 3.2.5 Strontium

	$\Delta H^0$	$S^0$
	[kJ/mol]	[J/molK]
<b>Sr</b>	0	52,3
<b>SrO</b>	-592	54,4
<b>SrO<sub>2</sub></b>	-633,5 [15]	59 [15]
<b>O<sub>2</sub></b>	0	205,2

Tabelle 16: Standardwerte für das Strontiumsystem [14]



T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	524,35	-2,717
450	519,32	-2,691
500	514,30	-2,665
550	509,27	-2,639
600	504,25	-2,613
650	499,22	-2,587
700	494,20	-2,561
750	489,17	-2,535
800	484,15	-2,509

Tabelle 17: Elektromotorische Kraft des Systems Sr/SrO

T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	-24,47	0,127
450	-29,37	0,152
500	-34,27	0,178
550	-39,17	0,203
600	-44,07	0,228
650	-48,97	0,254
700	-53,87	0,279
750	-58,77	0,305
800	-63,67	0,330

Tabelle 18: Elektromotorische Kraft des Systems SrO/SrO<sub>2</sub>

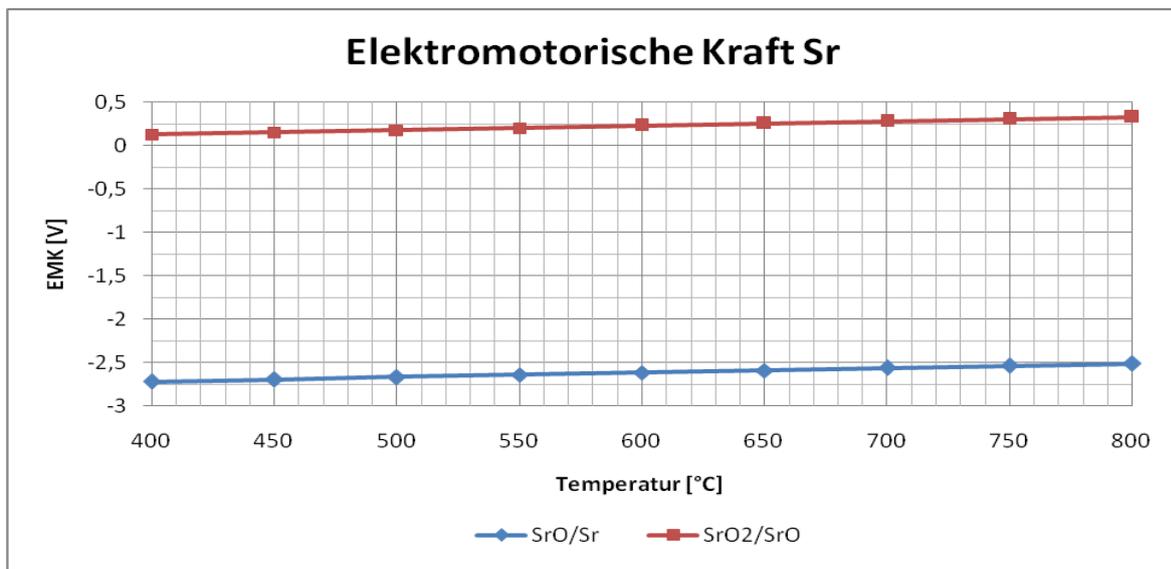
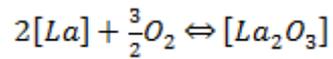


Abbildung 11: Elektromotorische Kraft des Strontiumsystems

### 3.2.6 Lanthan

	$\Delta H^0$	$S^0$
	[kJ/mol]	[J/molK]
La	0	56,9
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1793,7	127,3
O <sub>2</sub>	0	205,2

Tabelle 19: Standardwerte für das Lanthansystem



T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	1595,59	-2,756
450	1580,88	-2,731
500	1566,16	-2,705
550	1551,45	-2,680
600	1536,73	-2,655
650	1522,02	-2,629
700	1507,30	-2,604
750	1492,59	-2,578
800	1477,87	-2,553

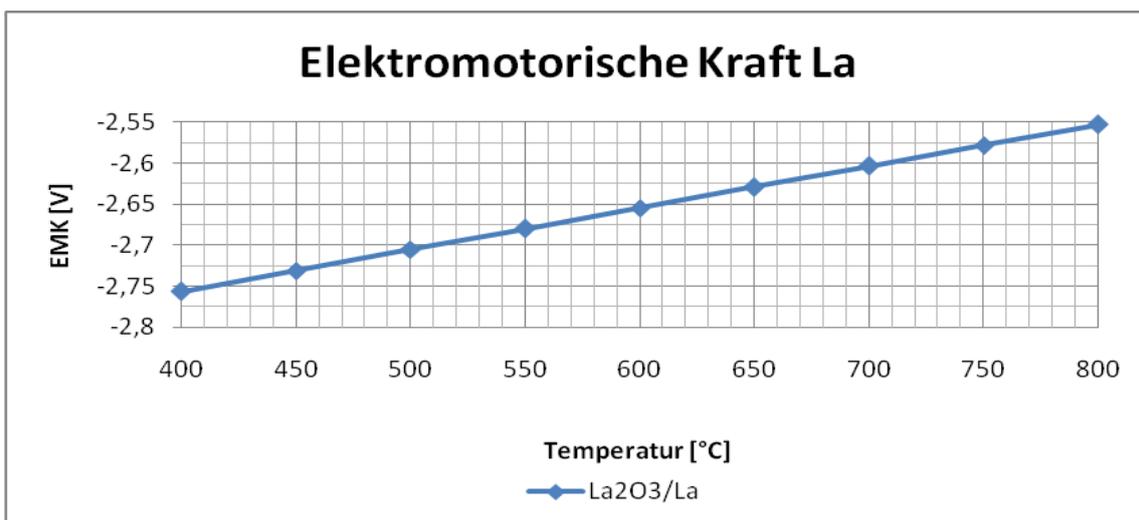
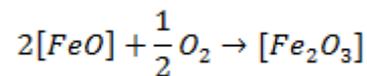
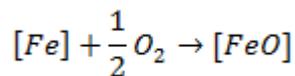
Tabelle 20: Elektromotorische Kraft des Systems La/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Abbildung 12: Elektromotorische Kraft des Lanthansystems

## 3.2.7 Eisen

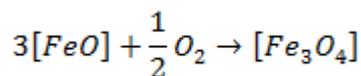
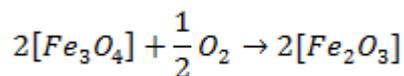
	$\Delta H^0$	$S^0$
	[kJ/mol]	[J/molK]
Fe	0	27,3
FeO	-272 [15]	60,75 [15]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1118,4	146,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-824,2	87,4
O <sub>2</sub>	0	205,2



T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	225,45	-1,168
450	221,99	-1,150
500	218,54	-1,132
550	215,08	-1,115
600	211,62	-1,097
650	208,16	-1,079
700	204,71	-1,061
750	201,25	-1,043
800	197,79	-1,025

T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	188,18	-0,975
450	181,35	-0,940
500	174,51	-0,904
550	167,68	-0,869
600	160,84	-0,833
650	154,01	-0,798
700	147,17	-0,763
750	140,34	-0,727
800	133,50	-0,692

Tabelle 21: Elektromotorische Kraft des Systems Fe/FeO

Tabelle 22: Elektromotorische Kraft des Systems FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	146,14	-0,757
450	139,48	-0,723
500	132,82	-0,688
550	126,16	-0,654
600	119,50	-0,619
650	112,84	-0,585
700	106,18	-0,550
750	99,52	-0,516
800	92,86	-0,481

T	$\Delta G$	$E_0$
[°C]	[kJ/mol]	[V]
400	209,20	-1,084
450	202,28	-1,048
500	195,36	-1,012
550	188,43	-0,976
600	181,51	-0,941
650	174,59	-0,905
700	167,67	-0,869
750	160,74	-0,833
800	153,82	-0,797

Tabelle 23: Elektromotorische Kraft des Systems Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Tabelle 24: Elektromotorische Kraft des Systems FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

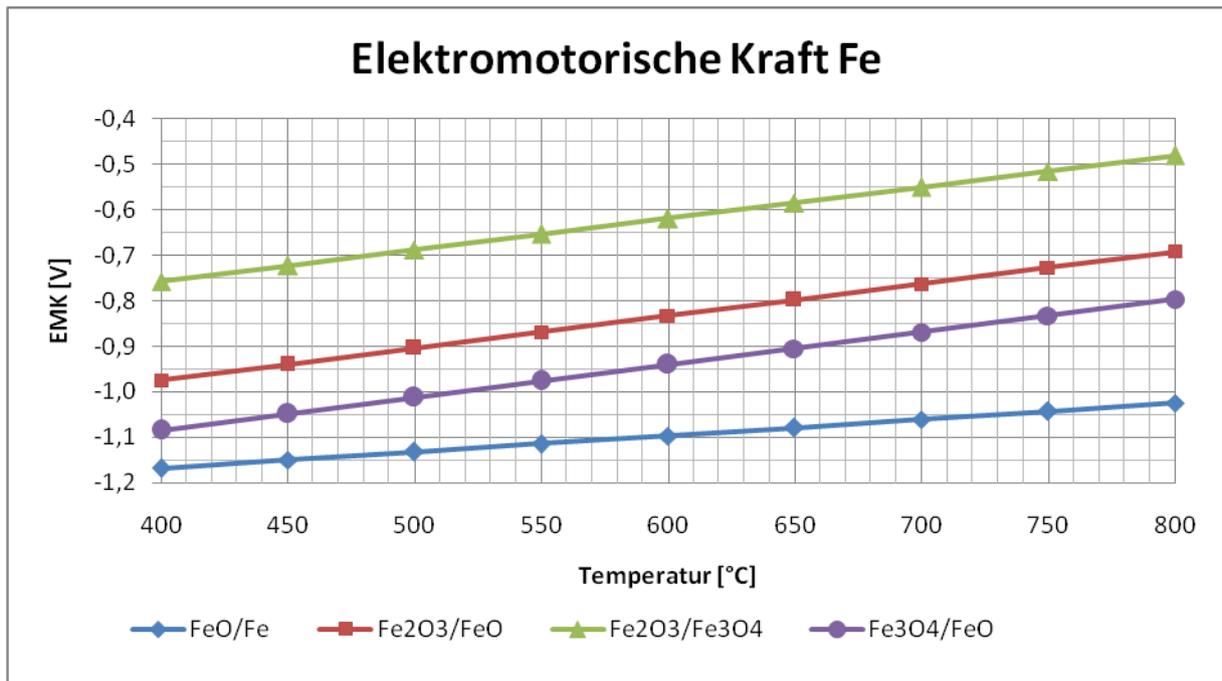
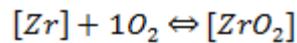


Abbildung 13: Elektromotorische Kraft des Eisensystems

### 3.2.8 Zirkonium

	$\Delta H^0$ [kJ/mol]	$S^0$ [J/molK]
Zr	0	39
ZrO <sub>2</sub>	-1100,6	50,4
O <sub>2</sub>	0	205,2

Tabelle 25: Standardwerte für das Zirkoniumsystem



T [°C]	$\Delta G$ [kJ/mol]	$E_0$ [V]
400	71,62	-0,371
450	66,09	-0,342
500	60,57	-0,314
550	55,04	-0,285
600	49,52	-0,257
650	43,99	-0,228
700	38,47	-0,199
750	32,94	-0,171
800	27,42	-0,142

Tabelle 26: Elektromotorische Kraft des Systems La/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

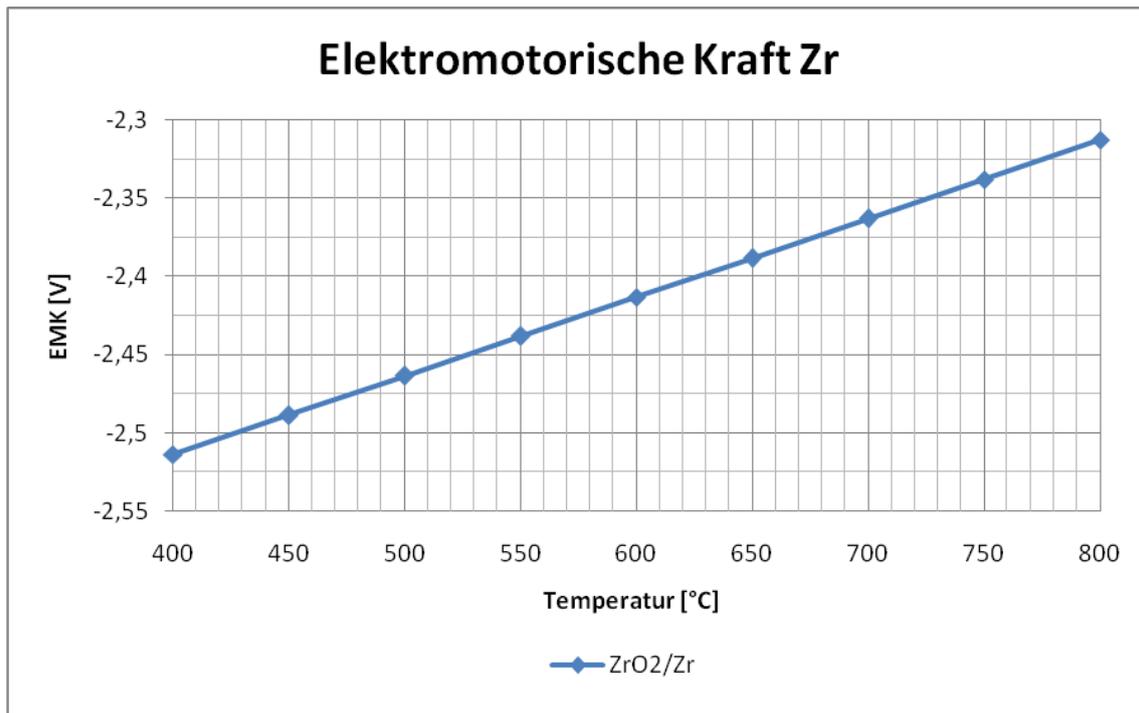


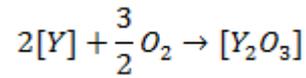
Abbildung 14: Elektromotorische Kraft des Zirkoniumsystems

### 3.2.9 Yttrium

Bei den Standard-Werten für Yttrium gab es in der Literatur stark abweichende Werte. Es werden hier deshalb von beiden verwendeten Quellen ([14] und [15]) die Berechnung der elektromotorischen Kraft durchgeführt und gegenübergestellt. Es ist allerdings anzunehmen, dass die Werte von [14] nicht stimmen, da bei den Messungen der zu untersuchenden Proben rund um diese errechneten Werte, keine Reduktions- bzw. Oxidationspeaks zu sehen waren. Auch in anderen Literaturstellen wie zum Beispiel in [7] und [9] scheinen diese Peaks nicht auf. Es ist jedoch zu beachten, dass Yttrium im YSZ nicht als reines Oxid vorliegt und daher die berechneten Gibbs'sche Energien in der Verbindung abweichen können. Außerdem ist es möglich, dass durch kinetische Hemmung dieser Redoxreaktion praktisch kein Strom messbar ist.

	CRC		FACT	
	$\Delta H^0$	$S^0$	$\Delta H^0$	$S^0$
	[kJ/mol]	[J/molK]	[kJ/mol]	[J/molK]
Y	0	44,4	0	44,4
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1095,3	99,1	-1913,3	82,7
O <sub>2</sub>	0	205,2	0	205,2

Tabelle 27: Standardwerte für das Yttriumsystem



T [°C]	CRC		FACT	
	$\Delta G$ [kJ/mol]	$E_0$ [V]	$\Delta G$ [kJ/mol]	$E_0$ [V]
400	895,04	-1,546	1702,00	-2,940
450	880,16	-1,520	1686,30	-2,913
500	865,29	-1,495	1670,61	-2,886
550	850,41	-1,469	1654,91	-2,859
600	835,54	-1,443	1639,22	-2,832
650	820,66	-1,418	1623,52	-2,804
700	805,79	-1,392	1607,83	-2,777
750	790,91	-1,366	1592,13	-2,750
800	776,04	-1,341	1576,44	-2,723

Tabelle 28: Elektromotorische Kraft des Systems Y/Y2O3

In Tabelle 28 ist der Unterschied der EMK zwischen den beiden Quellen ersichtlich. Der Unterschied kann hier nicht vernachlässigt werden und beträgt in etwa 1,4 V.

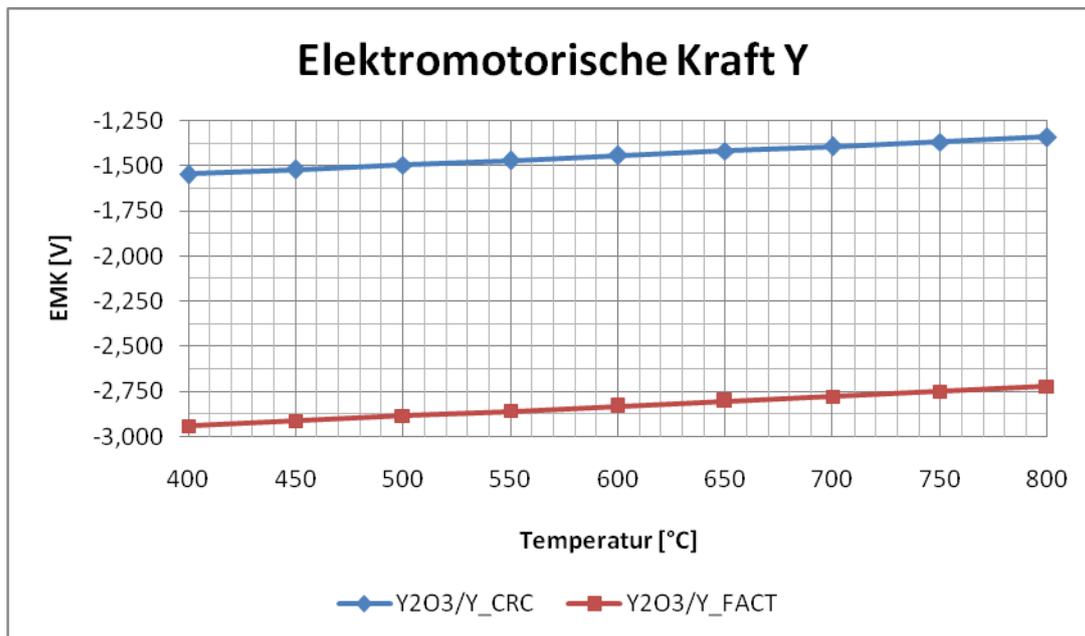


Abbildung 15: Elektromotorische Kraft des Yttriumsystems

## 4 Versuchsaufbau

Einen Gesamtüberblick der Messapparatur für die elektrochemischen Hochtemperatur-Messungen, welche ebenfalls in [16] beschrieben wird, ist in Abbildung 16 dargestellt.

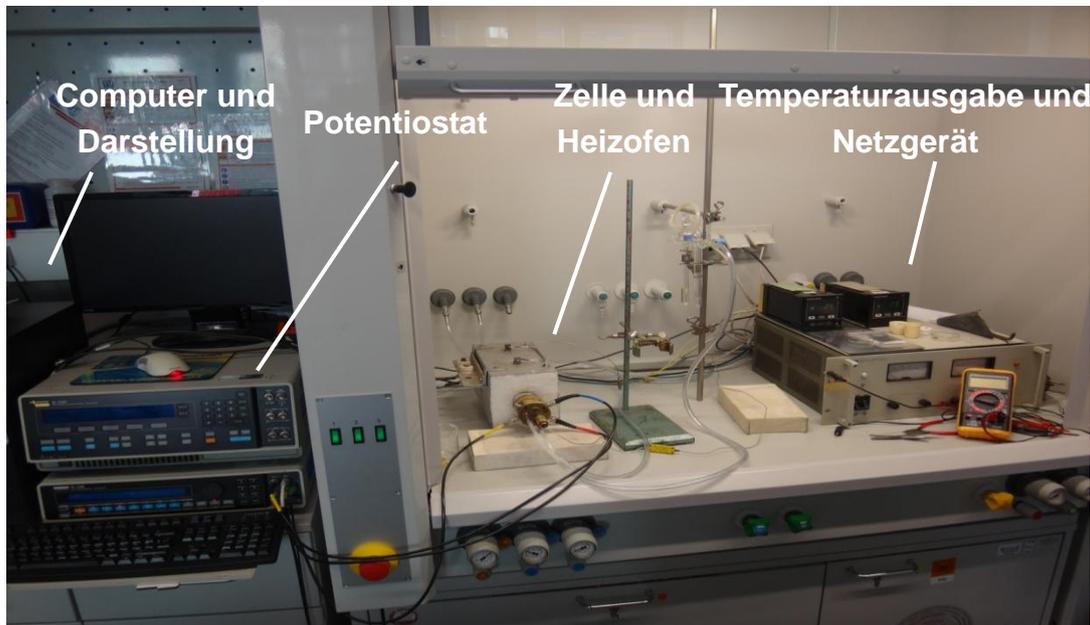


Abbildung 16: Gesamtübersicht des Versuchsaufbaus

Beim programmierbaren Potentiostat handelt es sich um einen Solartron 1286A („Electrochemical Interface“), der vom Computer die Parameter für den Dreiecksspannungsverlauf vorgegeben bekommt und die Spannung für die Arbeitselektrode anlegt. Ein Temperaturregler vom Typ Eurotherm 815S wird ebenfalls vom Computer angesteuert. Der Regler steuert die Leistung des Netzgerätes HP6269B welches mit dem Ofen zur Wärmezufuhr verbunden ist. Sowohl im Inneren des Ofens, direkt an der Heizwicklung in der heißen Zone, als auch im Inneren der Messzelle neben der Messprobe, befindet sich ein Temperaturfühler (Thermoelemente vom Typ K). Die Ofentemperatur wird zur Regelung über den bereits erwähnten Eurotherm herangezogen während das Thermoelement neben der Probe mit einem zweiten Eurotherm 815S verbunden ist. Dieser dient zur genauen Messung der Proben temperatur. Bei Abweichungen von einem vorgegebenen Sollwert wird vom Messprogramm die Ofentemperatur korrigiert, sodass die Proben temperatur auf 1 °C genau eingestellt werden kann.

Eine detaillierte Beschreibung der speziell entworfenen und entwickelten elektrochemischen Messzelle befindet sich ebenfalls in [16]. Eine schematische Darstellung des unteren Endes der Zelle ist in Abbildung 17 zu sehen, die tatsächliche Elektrodenanordnung in Abbildung 18.

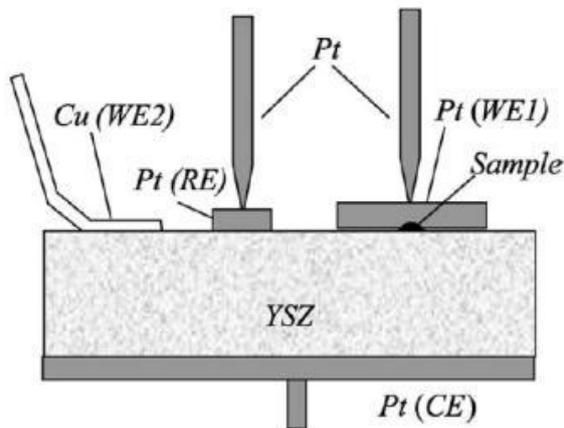


Abbildung 17: Versuchsaufbau der Zelle

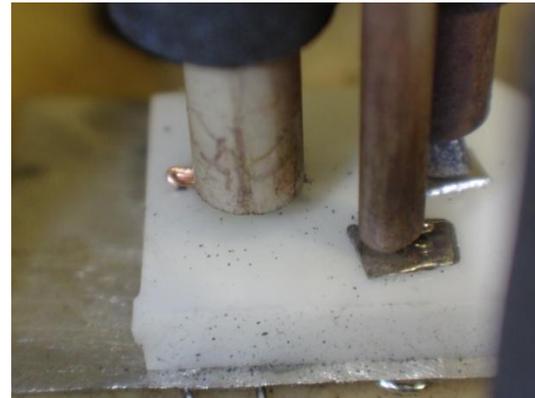


Abbildung 18: Elektrodenanordnung

Diese Zelle besitzt 3 Elektroden und beinhaltet eine Yttrium stabilisierte Zirkoniumplatte (YSZ) mit einer Dicke von 2mm, einer Länge von ca. 12mm und einer Breite von ca. 8mm. Als Gegenelektrode (engl. Counter Electrode CE) wurde an der Unterseite der Zirkoniumplatte Platin-Leitpaste dünn aufgetragen. Der Kontakt wurde mit einem Platinplättchen hergestellt. Die Referenzelektrode (engl. Reference Electrode RE), war ein einfaches Platinplättchen das an die Oberfläche des YSZ gedrückt wurde. Es wurde an zwei Arbeitselektroden gemessen. Die Arbeitselektroden (engl. Working Electrode WE) bestehen aus Platinplättchen, wobei sich unter der ersten der beiden die Probe und unter der zweiten eine Kupferelektrode befindet. Die Messung an der Kupferelektrode dient der Kalibration der Referenzelektrode (Vorgangsweise siehe Kapitel 6). [9], S.624

Die Zelle selbst wird von einem Quarzglaszylinder Abbildung 19 umgeben.

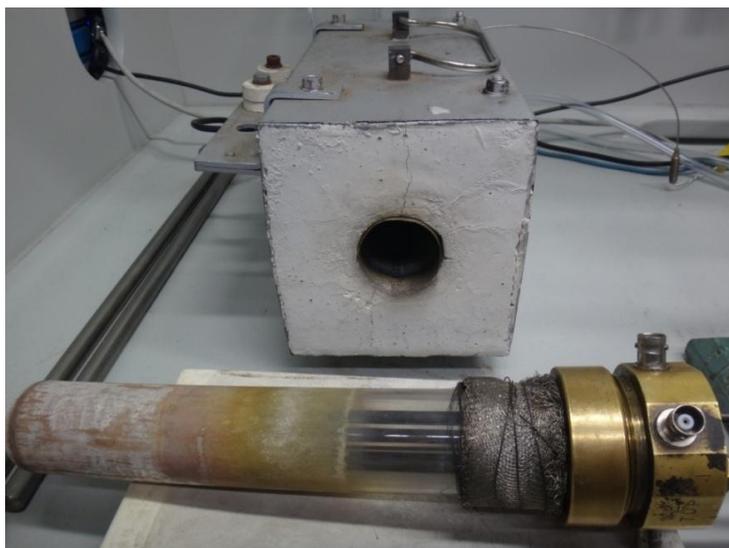


Abbildung 19: Messzelle und Ofen

Die Apparatur kann mit unterschiedlichen Gasen gespült werden. Um den Sauerstoffgehalt gering zu halten, wurde mit einem Inertgas (Stickstoff) gespült.

## 5 Probenentnahme und Messdurchführung

Die zu untersuchenden Proben (in Abbildung 20 zu sehen) wurden dankenswerterweise von der Technischen Universität Polen zur Verfügung gestellt.



Abbildung 20: Probenmaterial

Es waren bei folgenden 7 Substanzen zykelvoltammetrische Messungen durchzuführen:

- $\text{CeO}_2$
- $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$
- $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$
- $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$
- $(\text{Ce}_{0,4}\text{Gd}_{0,6})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}$ : diese Probe konnte im Rahmen der Diplomarbeit nicht mehr genauer analysiert werden.
- $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}$
- LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Bei den Proben war darauf zu achten nur eine sehr kleine Probenmasse (Mikro-Proben) zu applizieren (von ca. 0,1mm), da auf diese Weise die gesamte Umsetzung bei einer Oxidation bzw. Reduktion während einer zykovoltammetrischen Messung gewährleistet werden kann.

Die Oberfläche der YSZ-Platte wird vor jeder Messung sorgfältig bis zu Rauheit von 5µm poliert und anschließend in einem Ultraschallbad gereinigt.

Die Unterseite der zweiten Arbeitselektrode wird mit einem Schleifpapier vor der Wiederbenutzung gereinigt. Dies ist insofern wichtig, um den Kontakt der Elektrode mit dem Kupfer zu verbessern. Während den Messungen wird Kupfer oxidiert, welches sich auch an der Elektrode stark absetzt bzw. haften bleibt. Bei Wiederbenutzung der Elektrode führt dies zu einer Isolierung zum neu eingespannten Kupfer und zum schlechten Kontakt.

Um die Haftung der Probe bei der Platzierung auf die YSZ-Platte zu erhöhen, wird ein kleiner Tropfen Wasser auf die Oberfläche des YSZ gesetzt. Nachdem die zu untersuchende Probe sicher darauf verbleibt, wird das Platinplättchen darauf gelegt und mit Hilfe einer Pinzette die gesamte bestückte YSZ-Platte so in die Apparatur eingespannt, dass sich die darauf befindliche Platinplatte unter der ersten Arbeitselektrode befindet.

Unter der zweiten Arbeitselektrode wird ein dünner Kupferdraht eingespannt, mit welcher jeweils vor und nach einer Probenmessung die Zyklovoltammetrie durchgeführt wird.

Nachdem unter der Referenzelektrode ebenfalls noch eine Platinplatte eingespannt wurde, wird die Apparatur mit dem Quarzglaszylinder geschlossen und abschließend mit Stickstoff gespült. Der Spüldurchgang sollte bereits vor dem Aufheizen ausreichend lange erfolgen (ca. 20 Minuten abhängig von der Spülintensität), um zu gewährleisten, dass sich nur wenig Sauerstoff im Messbereich befindet. Ein zu hoher Sauerstoffgehalt würde zur übermäßigen Oxidation des Kupfers führen. Bei fortlaufender Spülung der Apparatur können danach die Messungen gestartet werden.

Mit Hilfe des Computers und dem darauf installiertem Programm, war es nun möglich den linearen dreieckförmigen Potentialverlauf und die Scangeschwindigkeit ( $d\phi/dt$ ) vorzugeben. Das eingestellte minimale und maximale Potential wurde anhand der untersuchenden Materialien gewählt (abhängig von den in der Probe enthaltenen Elementen). Für die Scangeschwindigkeit wurde ein Wert von 5 mV/s eingestellt.

Während der Messungen musste, um ein stabiles Referenzpotential gewährleisten zu können, die Zelle laufend mit Stickstoff gespült werden. Der Stickstoff verhinderte des Weiteren eine Reduzierung der Probe durch Sauerstoff, welche bei schlechter Spülung eventuell den erzeugten Strom der Probe „verdeckt“. Ein konstanter geringer Sauerstoffpartialdruck ist ebenfalls wichtig, damit das unbekannte Potential der Referenzelektrode stabil bleibt. [9], S. 624 f.

Sowohl die Messungen der Temperatur, als auch das jeweilige Zyklovoltammogramm wird vom Computer grafisch aufbereitet und von dort aus gespeichert.

## 6 Auswertungen

Die Messungen der Proben wurden in einem Temperaturbereich von 400 bis 800 °C durchgeführt. Hierbei wurde jeweils ein Mikrosample für den gesamten Temperaturbereich verwendet. Für die Auswertungen der zykl voltammografischen Messungen der einzelnen Proben, ist die Kenntnis des Potentials der Referenzelektrode essentiell. Dieses Potential wird durch die Kupfermessungen am System Cu/Cu<sub>2</sub>O bzw. CuO/Cu<sub>2</sub>O, welche jeweils vor und nach der Probenmessung bei einer bestimmten Temperatur durchgeführt werden, bestimmt und danach auf das Potenzial eines definierten Referenzsystems, nämlich auf die reversible Sauerstoffelektrode (ROE) bei 1 atm. O<sub>2</sub>, bezogen. Vergleicht man die zwei Kupfermessungen miteinander, so ist ein konstanter Sauerstoffpartialdruck dann gegeben, wenn sich die Lage der Potentiale der elektromotorischen Kraft ( $E_0$ ) nicht ändert. Das theoretische Standardpotenzial des Kupfersystems (bezogen auf ROE) wird mit Hilfe der thermodynamischen Daten aus der Literatur berechnet.

Die Proben-Messungen mit der zweiten Arbeitselektrode liefern das Potential bezogen auf die Referenzelektrode. Schlussendlich kann mit der Kupfer- und Probenmessung das Potential der Probe bezogen auf ROE ermittelt werden:

$$E_{vs.ROE}^{Sample} = E_{vs.RE}^{Sample} - E_{vs.RE}^{Cu} + E_{vs.ROE}^{Cu}$$

### Formel 37: Potential der Probe

Bei den folgenden Unterkapiteln werden die Zyklovoltammogramme der einzelnen Proben näher analysiert. Es befinden sich nur jene Grafiken in diesen Kapiteln, aus denen man Informationen gewinnt. Die anderen Diagramme befinden sich im Anhang. Es werden zunächst immer alle Grafiken dargestellt und im Anschluss erfolgen die Erläuterungen.

Für die Verschiebung der x-Achse wird, wie oben erwähnt, der Verlauf der Kupferproben benötigt. Diese dienen ausschließlich für die Bestimmung der Lage der x-Achse, bezogen auf die Wasserstoffelektrode ROE, und sind daher in den Diagrammen ausgeblendet.

## 6.1 $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$

Bei der Probe wurde aus Testzwecken beim zweiten Durchgang Gold als Plättchen verwendet, mit dem die Probe kontaktiert wurde. Gold hat die Eigenschaft, dass es bei höheren Temperaturen formbar wird und sich sehr gut um die Probe anschmiegt. Dadurch wird noch besser verhindert, dass Sauerstoff aus der Umgebung zur Probe gelangt.

### Messungen mit Goldplättchen:

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 400°C:

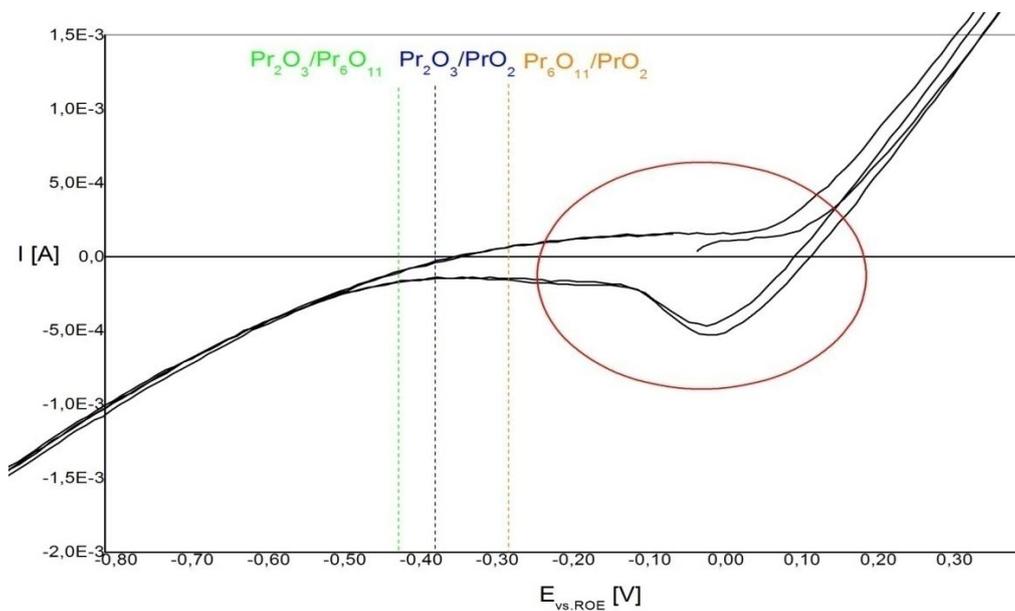


Abbildung 21:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 400°C mit Goldplättchen

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 550°C:

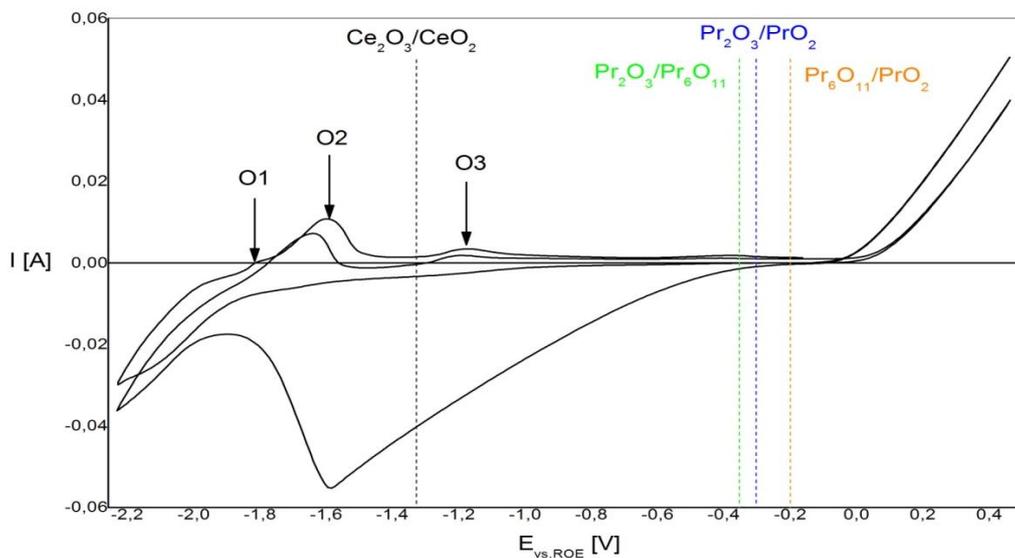


Abbildung 22:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 550°C mit Goldplättchen

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $650^\circ\text{C}$ :

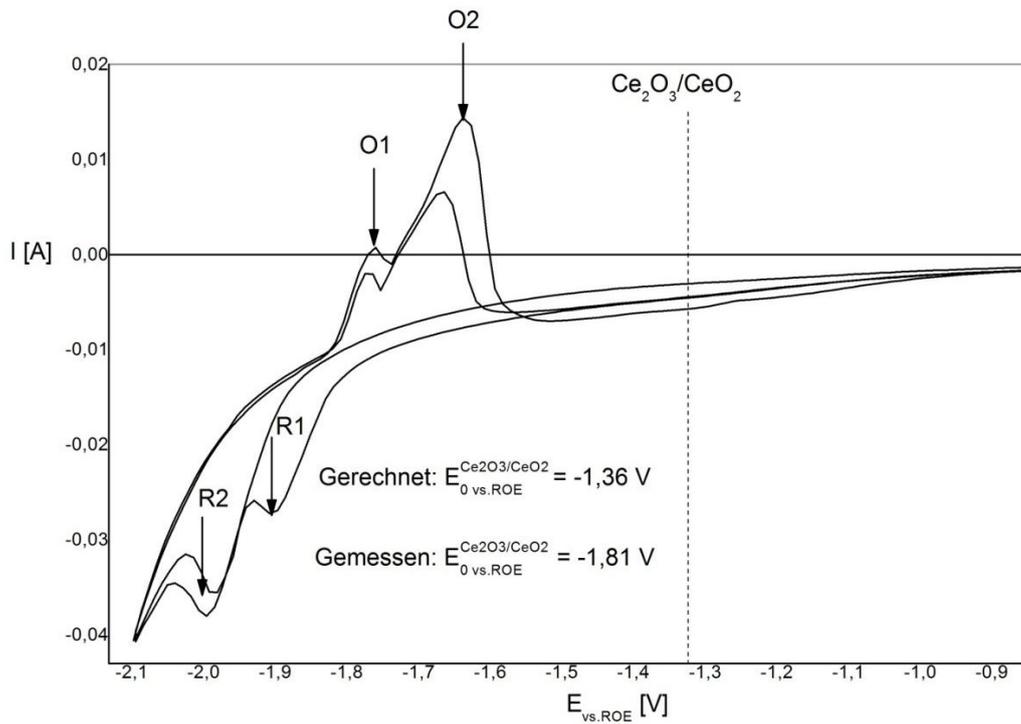


Abbildung 23:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $650^\circ\text{C}$  mit Goldplättchen

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $700^\circ\text{C}$ :

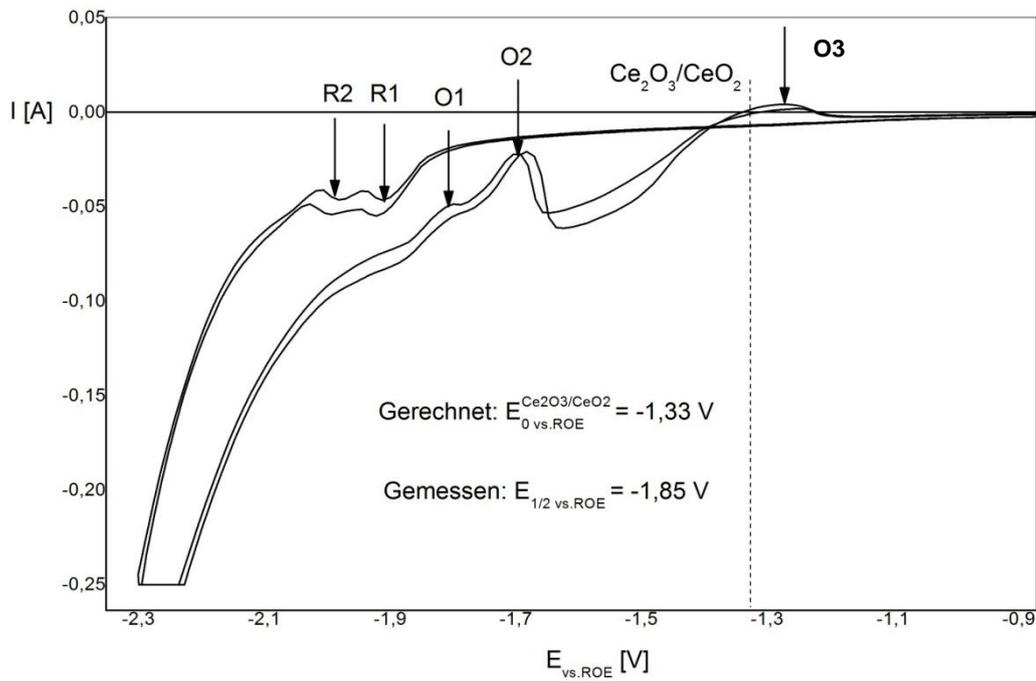
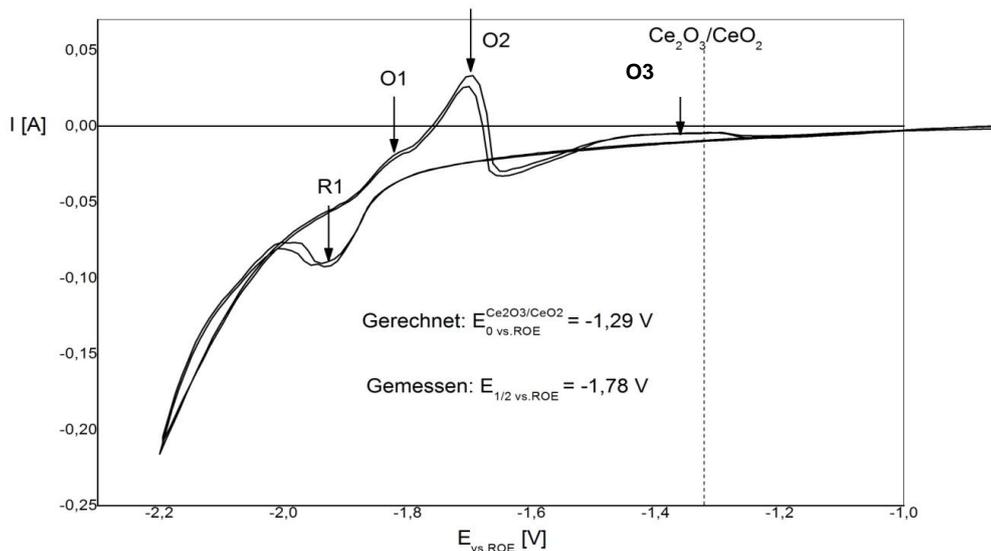


Abbildung 24:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $700^\circ\text{C}$  mit Goldplättchen

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $750^\circ\text{C}$ :



**Abbildung 25:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $750^\circ\text{C}$  mit Goldplättchen**

In Abbildung 21 ist der typische Verlauf einer Messung mit Goldkontakt zu erkennen. Charakteristisch für eine Oxidation bzw. Reduktion von Gold ist das, im Vergleich zu den untersuchenden Komponenten, relativ positive Redoxpotenzial  $E_0$ . Der Verlauf der Goldreaktion überlagert sich jeweils mit der Kurve der zu überprüfenden Probe. Ähnliches kann bei der Verwendung von Platinplättchen als Kontaktmaterial in einem vergleichbaren Potenzialbereich beobachtet werden. In dem Bereich ist es sehr schwer Oxidation bzw. Reduktion der Probe von dem Gold- bzw. Platinsignal zu unterscheiden. Insbesondere hängt das Auftreten oder nicht Auftreten der Redoxpeaks von Gold/Platin von der aktuellen Kontaktsituation Au (Pt) / YSZ ab die sich zufällig ergibt. In vielen Grafiken in dieser Arbeit erkennt man diese Reaktionen.

Es ist bei  $750^\circ\text{C}$  in Abbildung 25 eindeutig eine Oxidation und Reduktion ersichtlich. Der Hauptoxidationspeak ist mit O2 gekennzeichnet, wobei ein kleiner Pre-Peak zu erkennen ist. Der dazugehörige Reduktionspeak ist mit R1 gekennzeichnet. Ähnlicher Verlauf der Probe ist auch bei einer Temperatur  $650^\circ\text{C}$  (Abb. 21) und ebenfalls bei  $700^\circ\text{C}$  (Abb. 22) erkennbar. Das ermittelte mittlere Potential bei  $650^\circ\text{C}$  beträgt  $-1,81\text{V}$ , bei  $700^\circ\text{C}$   $-1,85\text{V}$  und bei  $750^\circ\text{C}$   $-1,78\text{V}$ .

Bei  $700^\circ\text{C}$  sieht man noch zusätzlich eine Hysterese. Der Verlauf der positiven Scanrichtung liegt unter der negativen. Dennoch sind die Oxidationen O1 und O2 und die Reduktionen R1 und R2 klar ersichtlich.

Vergleicht man die mittleren Potentiale miteinander, so liegen diese alle im selben Bereich, wobei es sich daher vermutlich um die gleichen Reaktionen handelt.

Auch bei einer Temperatur von 550 °C sind in Abbildung 22 die 2 Oxidationspeaks zu sehen, allerdings sind die dazugehörigen Reduktionen nicht bzw. nur sehr schwach zu sehen und somit ist das mittlere Potential nicht bestimmbar. Die Oxidationen sind jedoch im selben Potentialbereich wie bei den anderen Temperaturen.

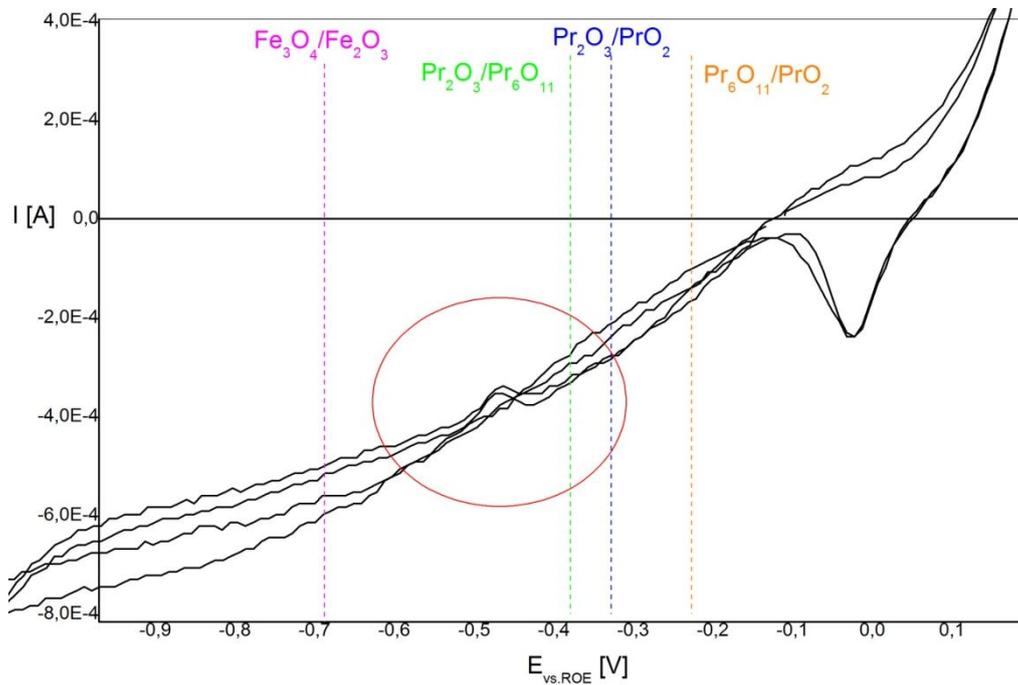
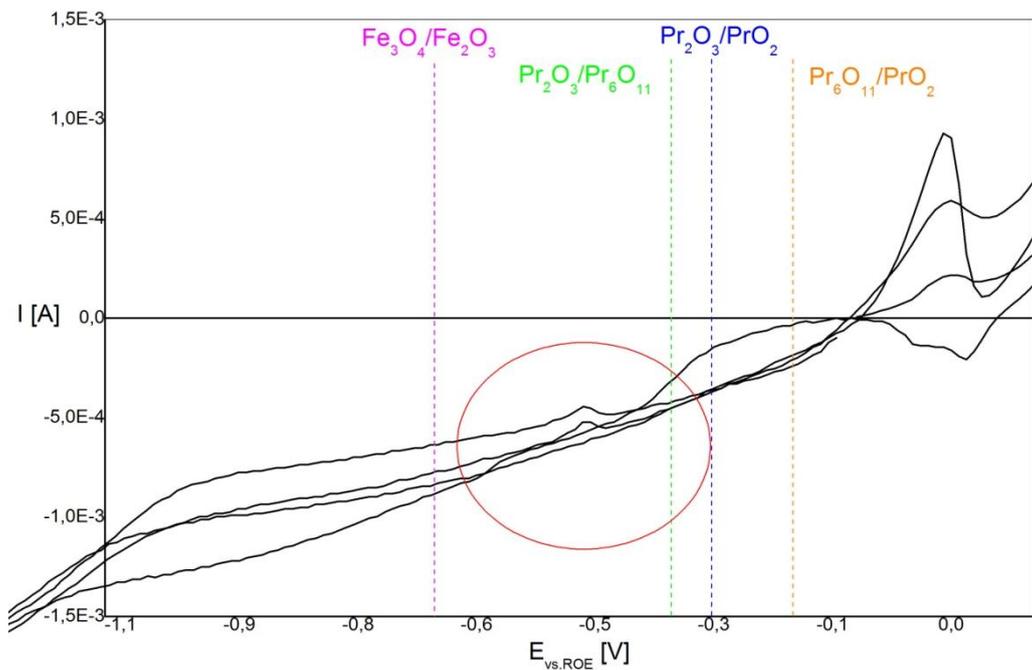
Bei der Untersuchung der Probe ist noch zusätzlich ein weiterer Oxidationspeak O3 bei unterschiedlichen Temperaturen zu sehen.

Bei 550 °C ist der Reduktionspeak R1 sehr markant. Dieser muss nicht zwingend durch die Reduktion der Probe entstanden sein. Eine weitere Möglichkeit für das Auftreten dieses Peaks kann das Abdichten der Probe sein. Hierbei umschmiegt sich das über die Probe gelegte Plättchen und bewirkt eine Abdichtung gegenüber dem Sauerstoff. Der noch vorhandene Sauerstoff wird reduziert, welcher sich im Reduktionspeak widerspiegelt. Beim nächsten Scan der Probe ist dieser Sauerstoff nicht mehr vorhanden und kann dadurch nicht mehr reduziert werden. Daher entsteht während dem 2. Durchgang dieser Reduktionspeak nicht mehr.

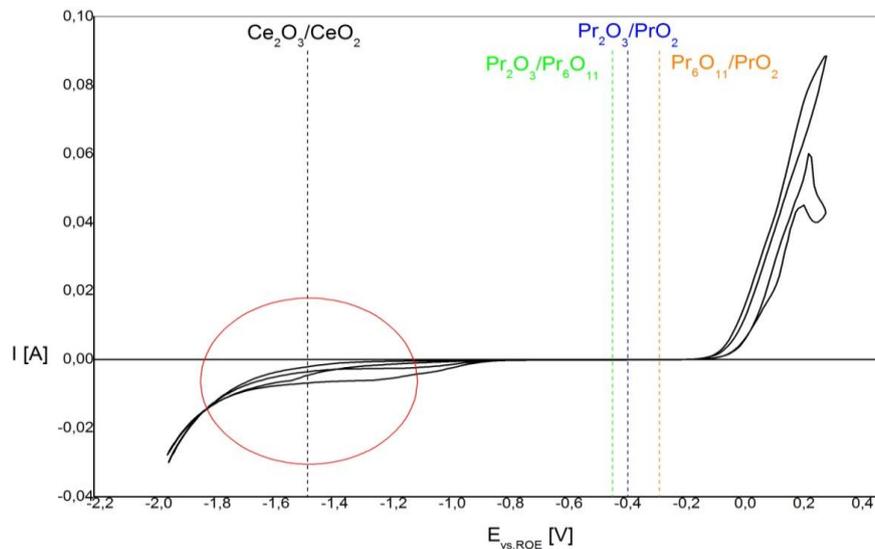
Auch in Abbildung 23 ist dieser erste Reduktionspeak nur einmal zu sehen, in Abbildung 25 taucht dieser Peak gar nicht auf. Bei einer Temperatur von 700 °C ist R1 bei beiden Zyklen sichtbar.

Vergleicht man nun die gemessenen mittleren Potentiale der Probe bei den unterschiedlichen Temperaturen mit dem jeweiligen theoretischen Potential von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , so sind die Differenzen jeweils ca. 0,5V. Es könnte durchaus sein, dass sich aufgrund der Zusammensetzung der Probe (Mischoxid mit Gd und Pr) die Lage der elektromotorischen Kraft des Ce-Oxids verschiebt und es sich hierbei um genau die Reaktion nach Formel 22 handelt.

Ansonsten erkennt man bei der Probe keine weiteren besonderen Reaktionen. Die Zyklovoltammogramme für die Temperaturen 450°C, 500°C und 750°C sind im Anhang ersichtlich.

**Messungen mit Platinelektrode:** $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 500°C:Abbildung 26:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 500°C $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 550°C:Abbildung 27:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 550°C

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $750^\circ\text{C}$ :



**Abbildung 28:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $750^\circ\text{C}$**

In Abbildung 26 bis Abbildung 28 sieht man ein weiteres Mal den Verlauf der  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Probe bei 500, 550 und  $700^\circ\text{C}$  mit einem Platinplättchen, mit dem die Probe kontaktiert wurde.

Bei 500 und  $550^\circ\text{C}$  erkennt man einen Oxidationspeak bei ungefähr  $-0,5\text{V}$  (roter Kreis markiert diese sichtbaren Peaks). Bei den anderen Temperaturen ist diese Reaktion nicht aufgetreten. Eine Ursache dieser Peaks können Verunreinigungen durch die Apparatur sein. Die Messzelle besteht zum Teil aus Eisen, das im Laufe der Zeit verzündert und die Probe verunreinigen kann. Aus diesem Grund sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 das mittlere Redoxpotential von Eisen für die Reaktion nach Formel 33 eingezeichnet. Wie man erkennt, ist dieses Potential im Bereich des Oxidationspeaks. Es könnte sich daher um Redoxreaktionen von Eisen handeln.

Bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$  gibt es einen Bereich, in dem man eventuell Peaks beobachten kann. Diese sind nicht eindeutig identifizierbar, liegen aber im Bereich des Potentials für die Reaktion nach Formel 22.

## 6.2 CeO<sub>2</sub>

CeO<sub>2</sub> bei 400°C:

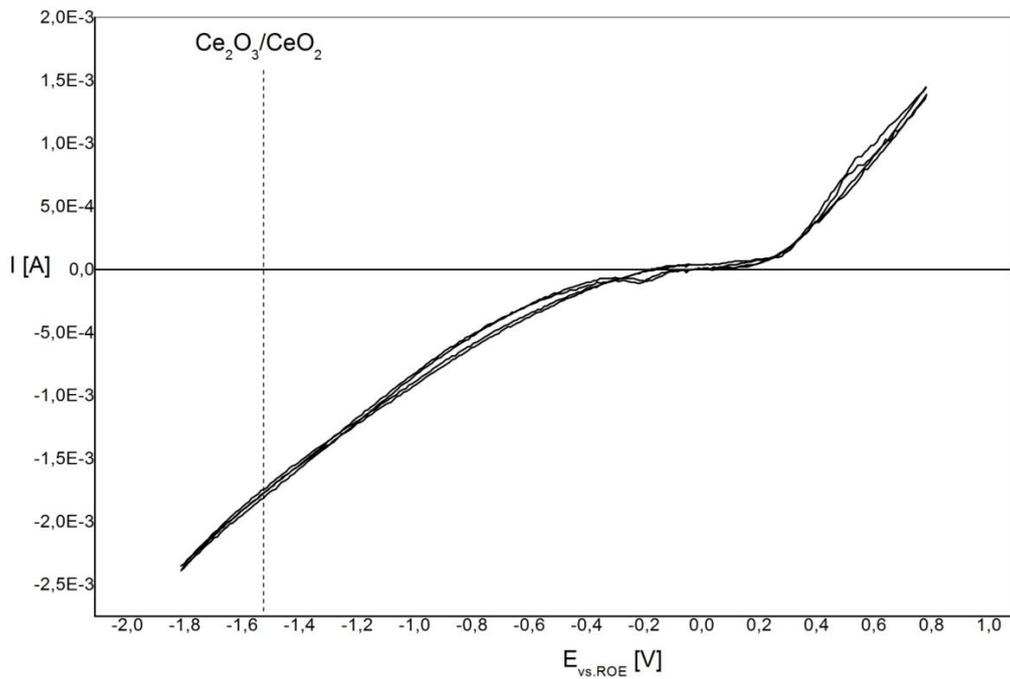


Abbildung 29: CeO<sub>2</sub> bei 400°C

CeO<sub>2</sub> bei 450°C:

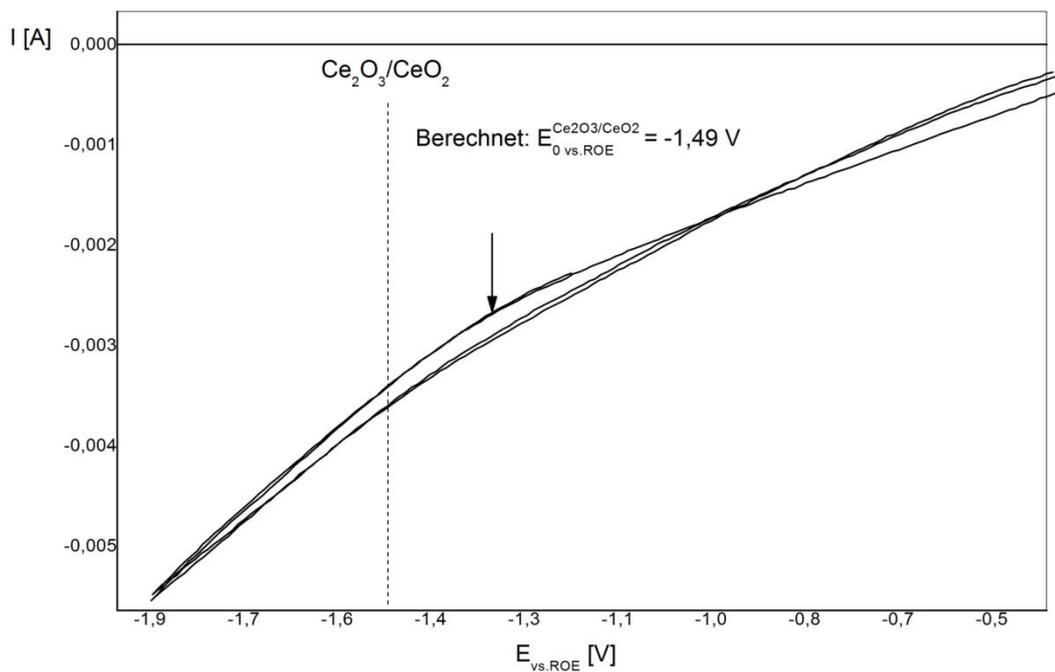
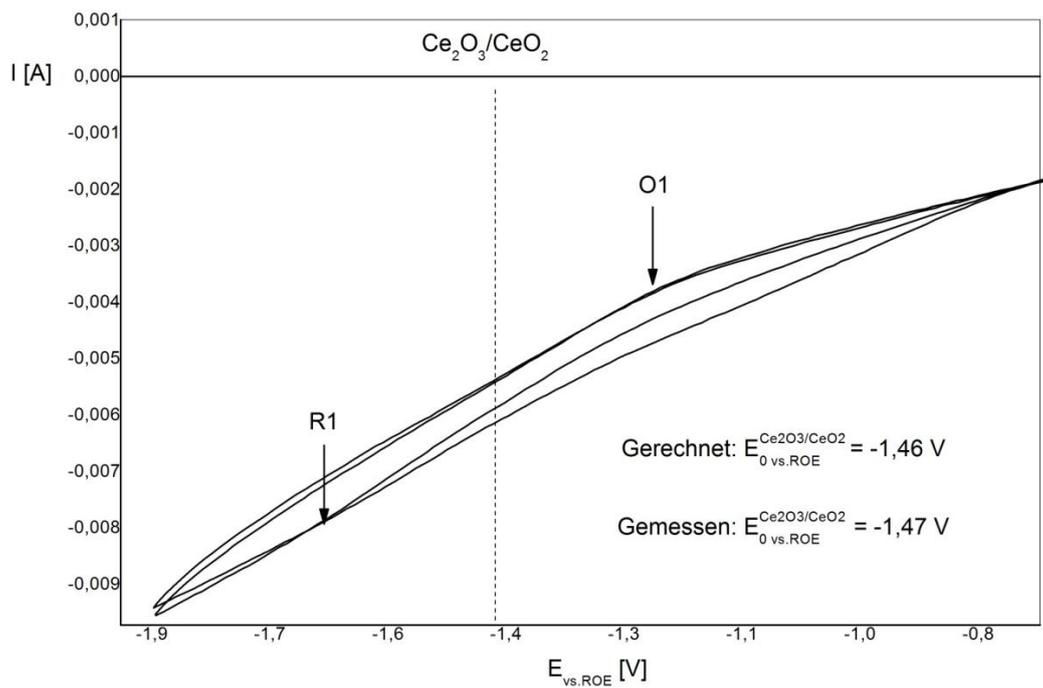
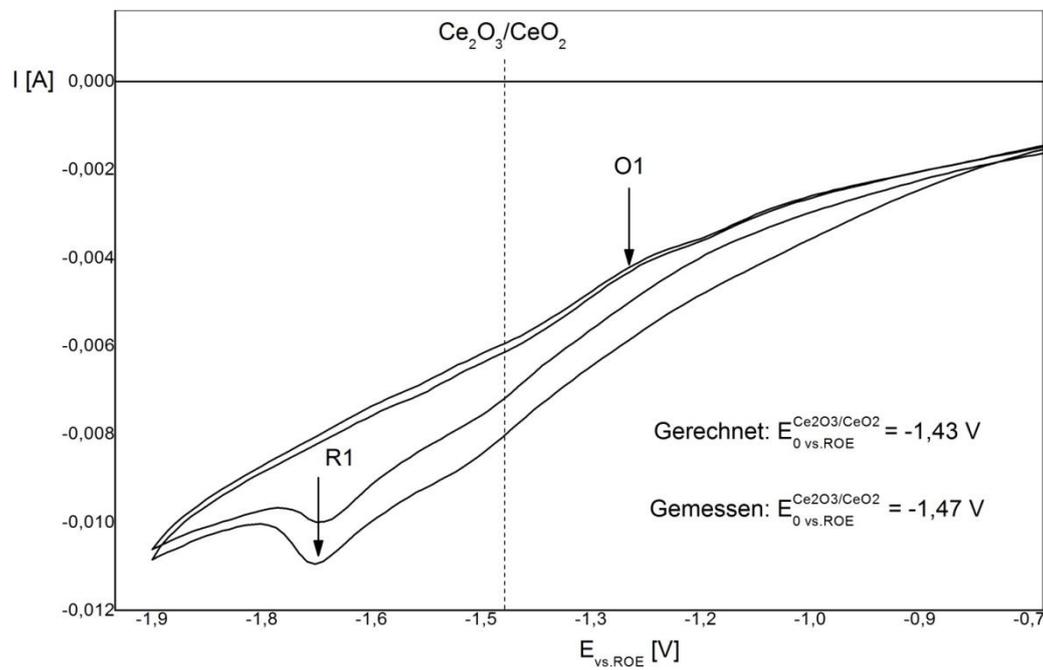
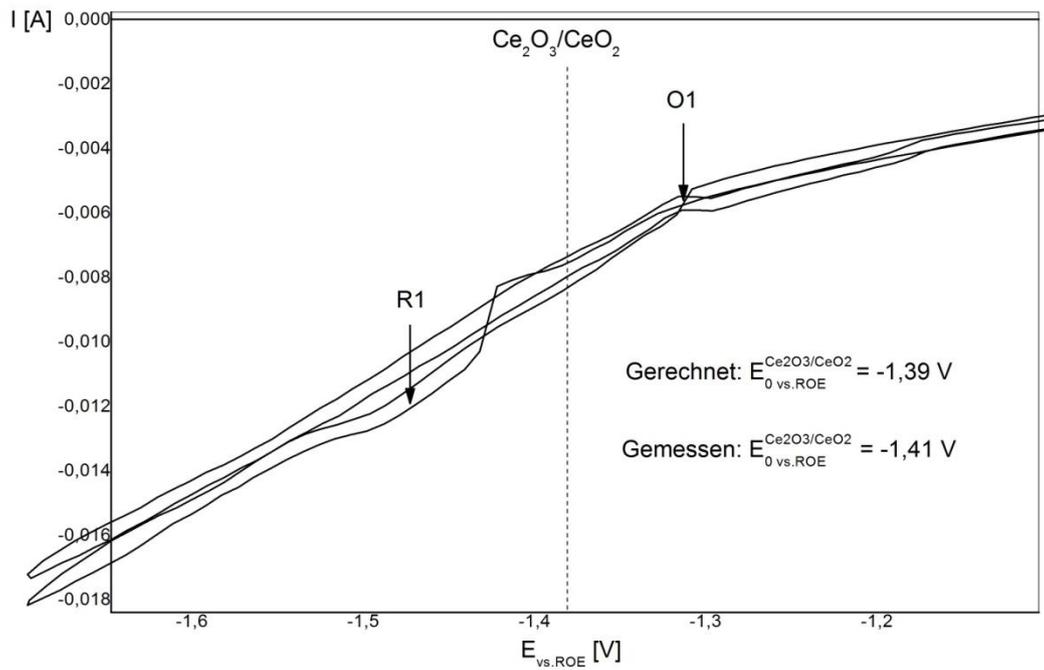
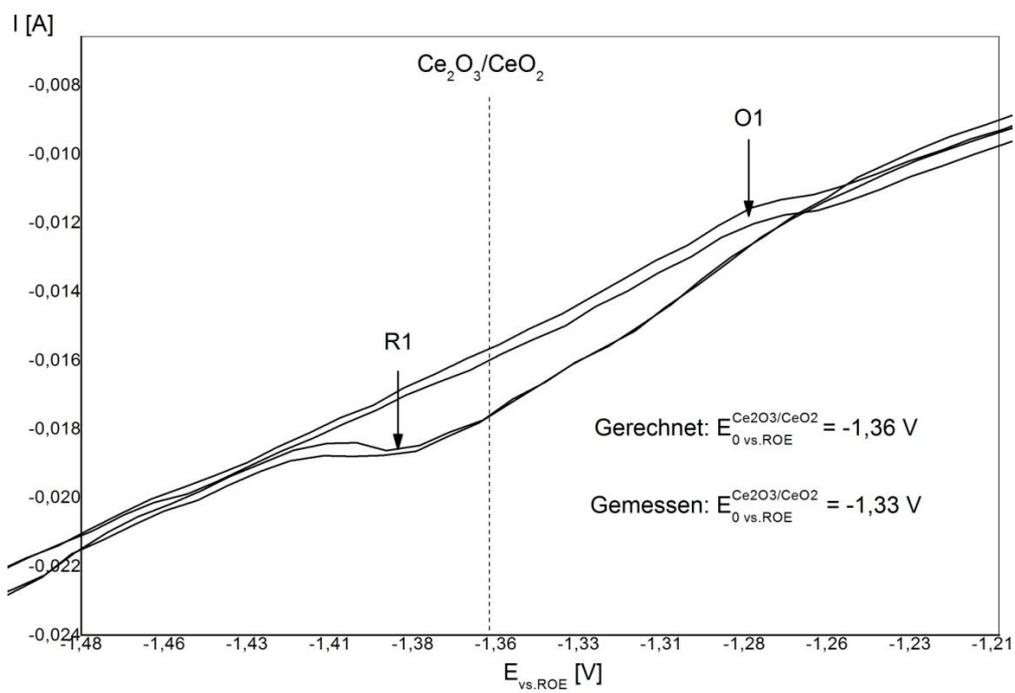
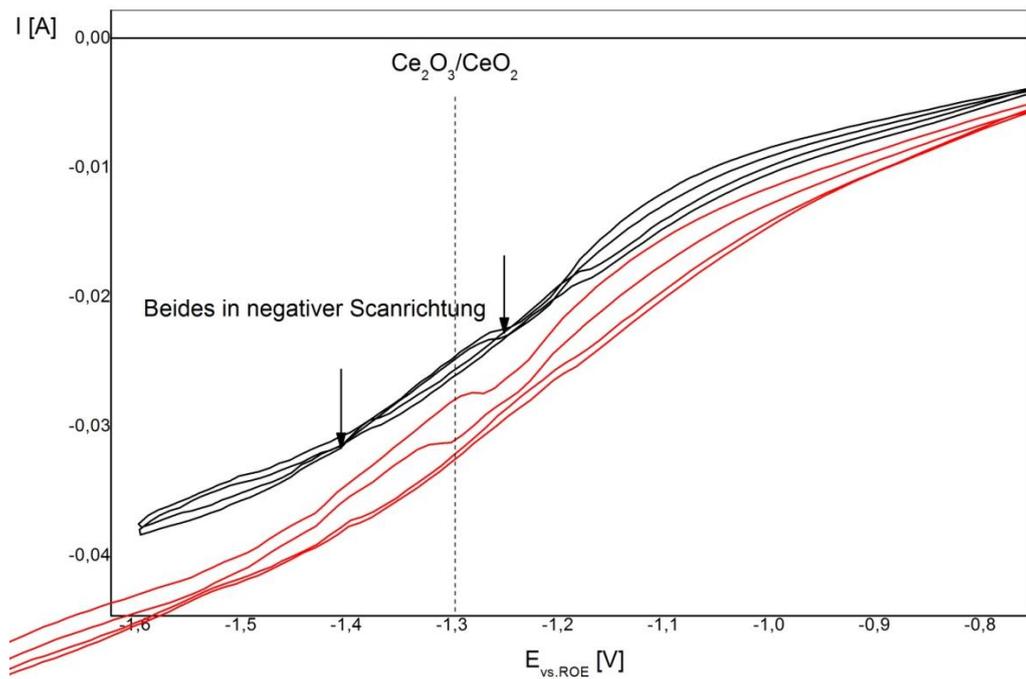
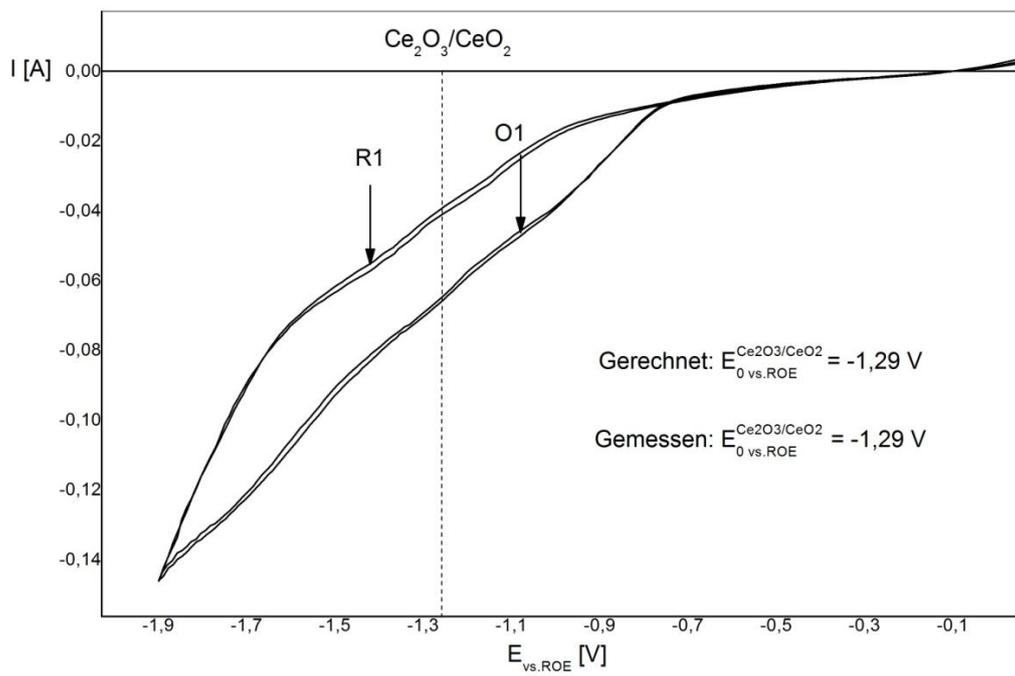


Abbildung 30: CeO<sub>2</sub> bei 450°C

CeO<sub>2</sub> bei 500°C:Abbildung 31: CeO<sub>2</sub> bei 500°CCeO<sub>2</sub> bei 550°C:Abbildung 32: CeO<sub>2</sub> bei 550°C

CeO<sub>2</sub> bei 600°C:Abbildung 33: CeO<sub>2</sub> bei 600°CCeO<sub>2</sub> bei 650°C:Abbildung 34: CeO<sub>2</sub> bei 650°C

CeO<sub>2</sub> bei 700°C:Abbildung 35: CeO<sub>2</sub> bei 700°CCeO<sub>2</sub> bei 750°C:Abbildung 36: CeO<sub>2</sub> bei 750°C

CeO<sub>2</sub> bei 800°C:

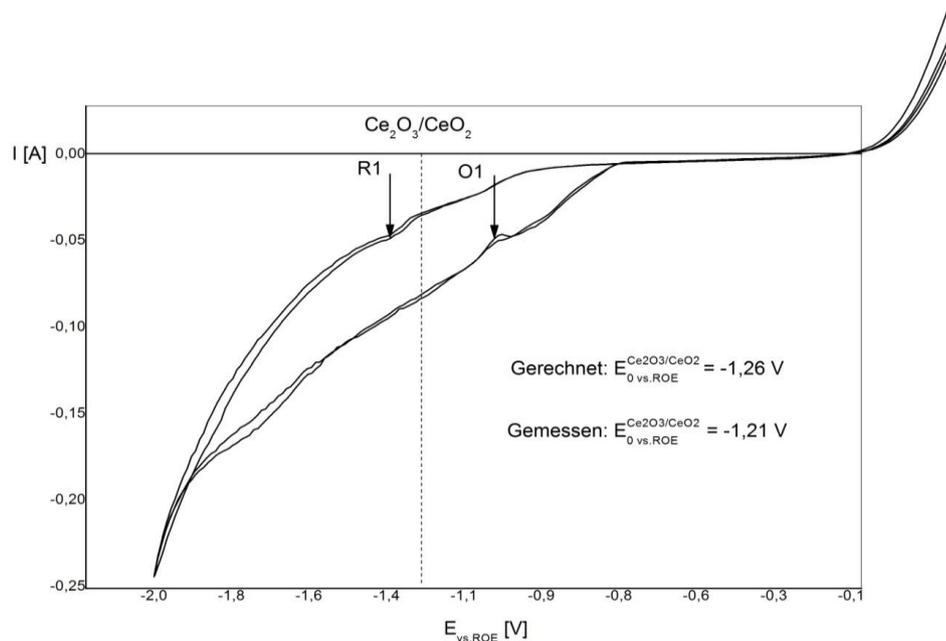


Abbildung 37: CeO<sub>2</sub> bei 800°C

Bei den Abbildung 29 bis Abbildung 37 sind die Zyklovoltammogramme der CeO<sub>2</sub>-Proben dargestellt. Bei 400 und 450°C ist es nicht, bzw. kaum möglich Reaktionen zu identifizieren. In Abbildung 30 ist ein Pfeil eingezeichnet, der einen eventuellen Oxidationspeak markiert. Ein dazugehöriger Reduktionspeak ist nicht zu erkennen.

Bei dieser Probe sind durchgehend von 500°C bis 800°C Oxidationen bzw. Reduktionen zu erkennen, jeweils gekennzeichnet mit O1 bzw. R1. Bei 500 °C, Abbildung 31, sind diese noch sehr schlecht zu erkennen, bei den anderen genannten ist dies sehr gut möglich, abgesehen von dem Zyklovoltammogramm bei 700°C (siehe Abbildung 35).

Bei dieser Temperatur wurde die Probe zweimal gemessen (schwarzer und roter Verlauf). Diese beiden Verläufe ähneln sich sehr. Betrachtet man die schwarze Kurve, so sind zwei sehr kleine Reduktionspeaks zu sehen (gekennzeichnet mit den Pfeilen). Vom Aussehen, könnten diese auch Oxidationen sein, doch diese Messpunkte wurden in negativer Scanrichtung aufgenommen, daher können diese nur Reduktionen sein. Eindeutige Oxidationen sind nicht erkennbar.

Stellt man die Verläufe der verschiedenen Temperaturen einander gegenüber, so bemerkt man, dass die Oxidationen und Reduktionen sehr unterschiedlich verlaufen.

Bei 550°C in Abbildung 32 ist der Reduktionspeak R1 sehr ausgeprägt, wobei der dazugehörige Oxidationspeak relativ klein ausfällt.

In Abbildung 33 überschneiden sich die Kurven der positiven und negativen Scanrichtung und die Peaks sind eher klein ausgefallen.

Bei den Temperaturen von 750°C und 800°C ist wie schon in Kapitel (Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>)<sub>0,85</sub>Pr<sub>0,15</sub>O<sub>2-δ</sub> eine Hysterese aufgetreten, bei der die positive Scanrichtung unter der negativen liegt.

Vergleicht man das theoretische mittlere Potential der Reaktion nach Formel 22 mit dem gemessenen, so stimmen diese sehr gut überein. Dies gilt für den gesamten Temperaturbereich, bei dem eindeutige Reduktionen und Oxidationen zu erkennen sind. Der Vergleich der theoretischen und der gemessenen Potentiale sind in den jeweiligen Diagrammen ersichtlich. Die Differenz beträgt zwischen 0V (bei 750 °C, Abbildung 36) und 0,05V (bei 800 °C, Abbildung 37)

### 6.3 Ce<sub>0,85</sub>Pr<sub>0,15</sub>O<sub>2-δ</sub>

Ce<sub>0,85</sub>Pr<sub>0,15</sub>O<sub>2-δ</sub> bei 550°C:

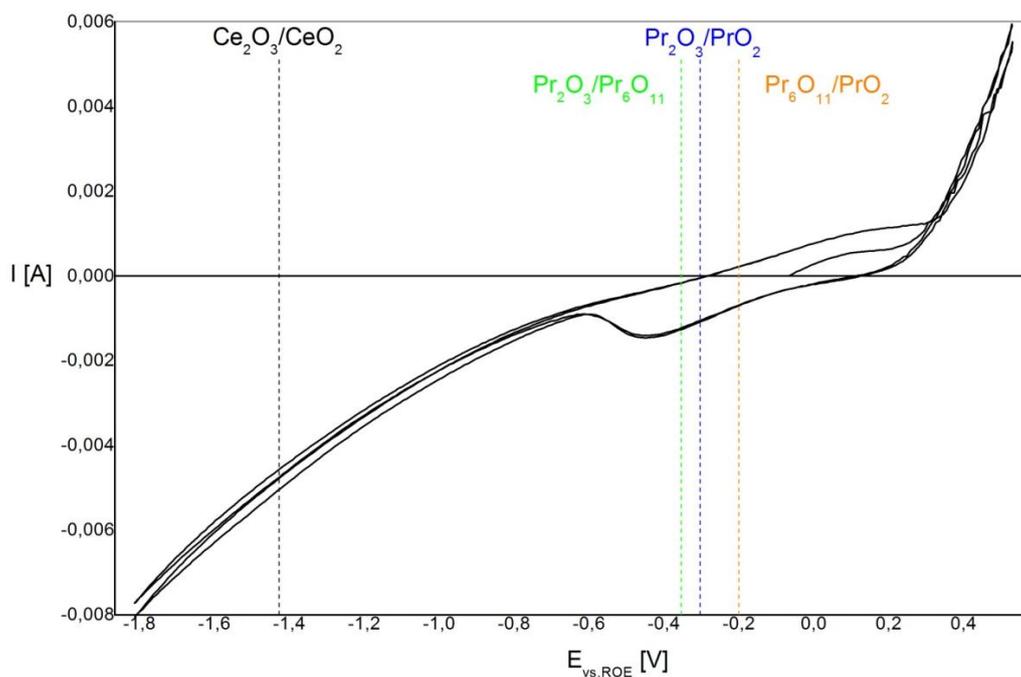


Abbildung 38: Ce<sub>0,85</sub>Pr<sub>0,15</sub>O<sub>2-δ</sub> bei 550°C

$\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 700°C:

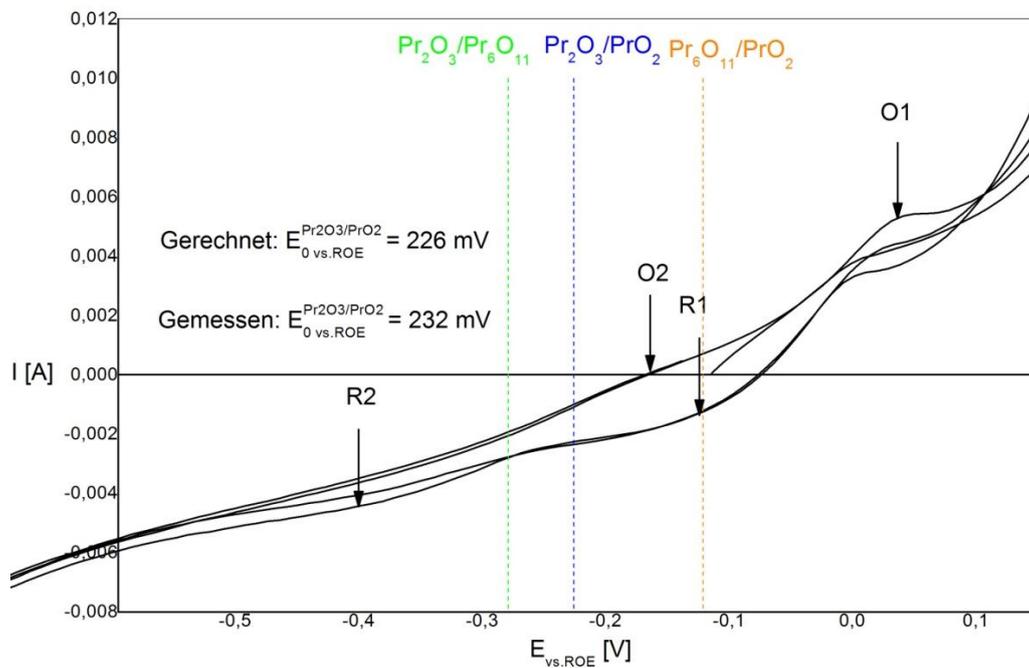


Abbildung 39:  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 700°C

$\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 750°C:

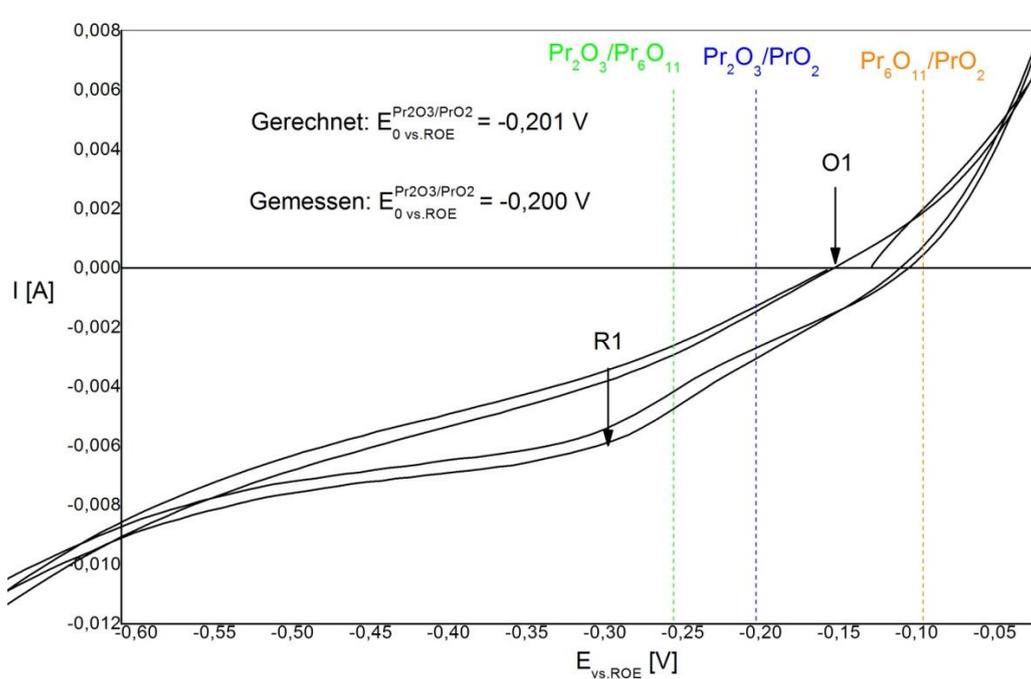


Abbildung 40:  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 750°C

$\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $800^\circ\text{C}$ :

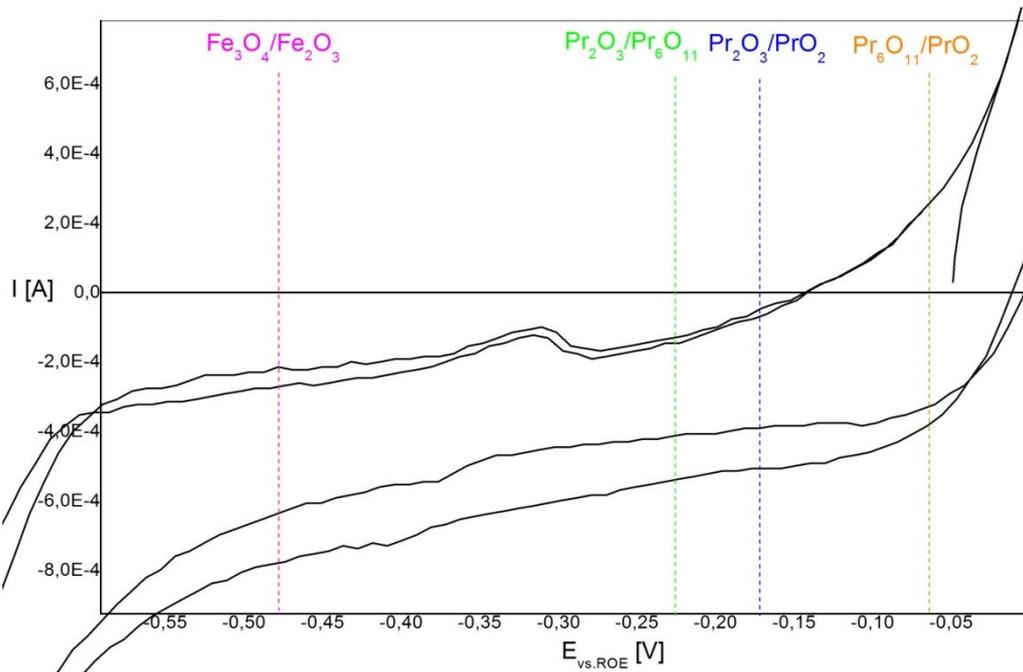


Abbildung 41:  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $800^\circ\text{C}$

Weitere Messungen:

$\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $600^\circ\text{C}$ :

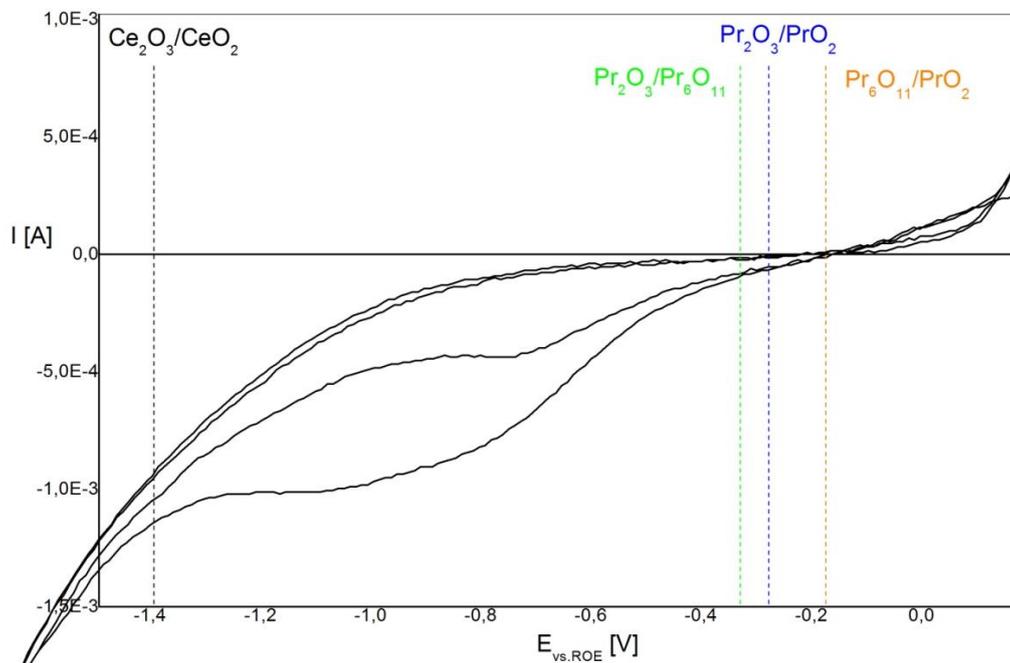
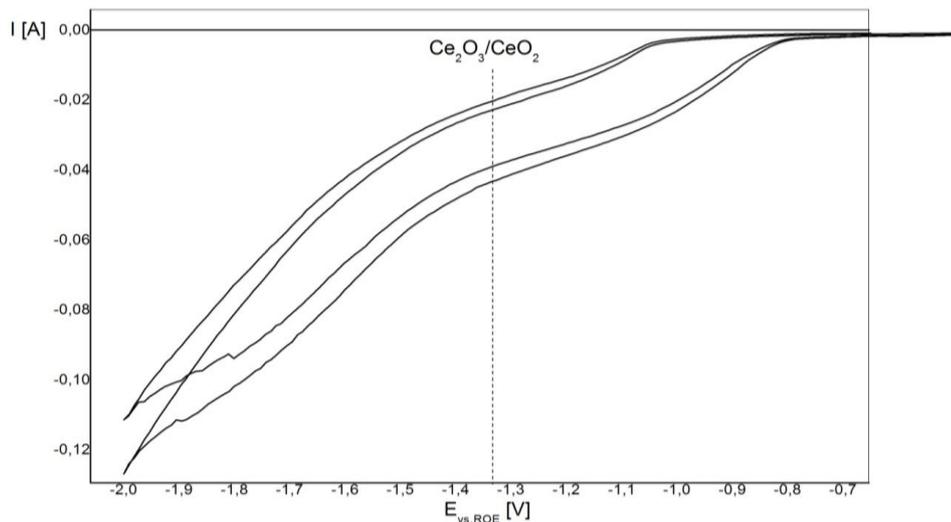


Abbildung 42:  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $600^\circ\text{C}$ , weitere Messung

$\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $750^\circ\text{C}$ :



**Abbildung 43:  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $750^\circ\text{C}$ , weitere Messung**

In den Abbildung 38 bis Abbildung 43 sind die ausgewerteten Zyklovoltammogramme der Probe  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  dargestellt, wobei die letzten zwei von einer weiteren Probenentnahme entstanden sind. Jene Temperaturen, die keine eindeutigen interpretierbaren Reaktionen aufweisen, befinden sich abermals im Anhang.

Bei  $700^\circ\text{C}$  in Abbildung 39 sind 2 Oxidationen und Reduktionen zu erkennen. Aufgrund der Potentiallage wird vermutet dass die Oxidation O1 und Reduktion R1 zu einer Platinreaktion gehören. Die Reaktionen R2 und O2 hingegen können aufgrund thermodynamischer Überlegungen keine Platinreaktion sein und es liegt die Vermutung nahe, dass hier die Probe für die Peaks verantwortlich ist. Das gemessene mittlere Potential zwischen R2 und O2 fällt gut mit der theoretischen EMK der Reaktion nach Formel 25 zusammen. Diese Reaktionen der Probe sind auch bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$  zu erkennen. Die Differenz des gemessenen und theoretischen Potentials beträgt zwischen 1 und 6 mV.

Bei einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  in Abbildung 38 ist der Verlauf des zyklischen Voltammogramms dem von Platin sehr ähnlich. Man sieht allerdings, dass der Reduktionspeak stark in das Negative gehen kann und das theoretische mittlere Potential des Systems  $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{PrO}_2$  kommt dem gemessenen Wert ziemlich nahe. Die Interpretation ist daher schwierig.

Bei der Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  (Abb. 39) handelt es sich beim sichtbaren Oxidationspeak möglicherweise wieder um eine Eisen-Verunreinigung, wie auch schon in Abbildung 26 und Abbildung 27 vermutet.

In Abbildung 43 ist ein weiteres Mal eine ziemlich deutliche Hysterese zu beobachten. Auffällig ist, dass diese Hysterese eher bei höheren Temperaturen auftreten. Bei hohem negativen Potential sollte man immer kontrollieren, ob der positive oder negative Scan-Verlauf unter der jeweils anderen Kurve liegt, damit man den Graphen richtig interpretieren kann. Die Ursache für die Hysterese könnte auf die teilweise Reduktion des Ceroxids zurückzuführen sein. Die Reduktion erhöht die elektronische und eventuell auch die ionische Leitfähigkeit, wodurch die Reaktivität der Oberfläche gegenüber der Sauerstoffreduktion aus der umgebenden Atmosphäre erhöht wird. Dadurch wird im positiven Scan ein größerer Reduktionsstrom gemessen.

In Abbildung 42 sind 2 sehr deutliche und ausgeprägte Reduktionspeaks zu sehen. Es liegt die Vermutung nahe, dass diese ebenfalls, wie schon bei der  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}$ -Probe beschrieben, durch eine Abdichtung der Probe durch das darüber liegende Plättchen entstanden sind.

## 6.4 $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$

$(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}$  bei  $550^\circ\text{C}$ :

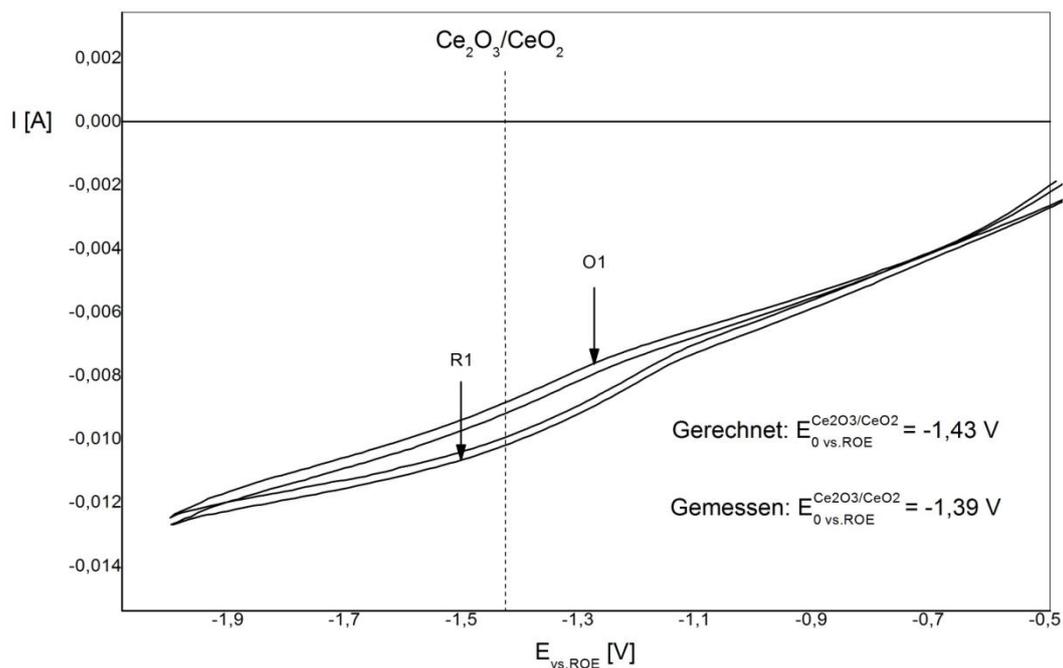


Abbildung 44:  $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $550^\circ\text{C}$

$(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 600°C:

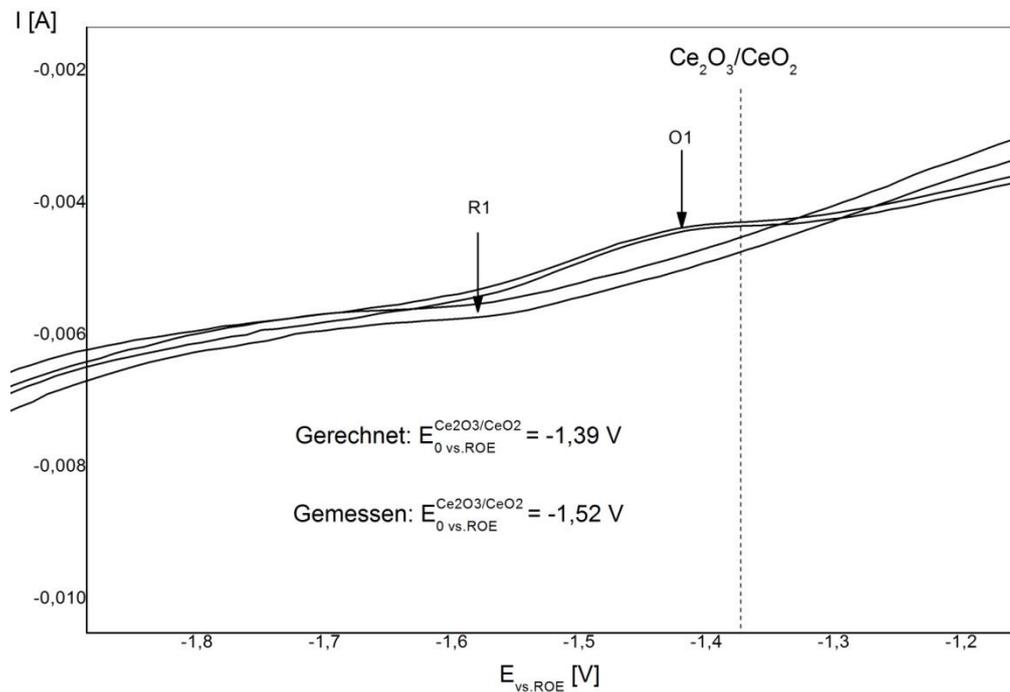


Abbildung 45:  $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 600°C

$(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 650°C:

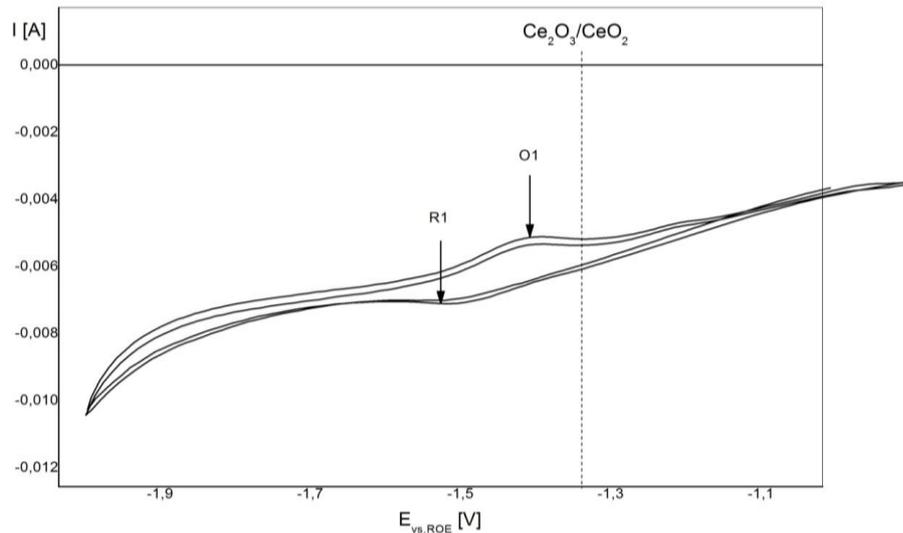


Abbildung 46:  $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 650°C

Bei der  $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Probe ist zu erwähnen, dass es nur möglich war bis zu einer Temperatur von 650°C zu messen. Der Grund dafür dürfte der Kontakt der Referenzelektrode sein. Diese verlor eventuell bei einer höheren Temperatur (ab ca. 700°C) den Kontakt zum YSZ-Plättchen, was eine weitere Messung unmöglich macht. Dieser Kontaktverlust entstand mitunter durch die Ausdehnung der einzelnen Materialien. Nach Verringerung der Temperatur waren jeweils weitere Messungen möglich.

In den Abbildung 44 bis Abbildung 46 sind die Verläufe der Zyklovoltammogramme bei den Temperaturen 550, 600 und 650°C zu sehen. In diesen Diagrammen sind jeweils ein Oxidations- und ein Reduktionspeak zu ersichtlich. Das jeweilige gemessene mittlere Potential liegt zwar in der Nähe des  $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ -Systems, jedoch kann dieses nicht ganz diesem Potential zugeordnet werden, da die Differenz bis zu ein paar Zehntel Volt beträgt. Andere in dieser Arbeit betrachtete Redoxreaktionen (Formel 19 bis Formel 36) sind allerdings auszuschließen.

Die Zyklovoltammogramme bei den Temperaturen zwischen 400°C und 500°C sind im Anhang zu betrachten.

## 6.5 $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ und LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Bei diesen beiden Proben sind im Laufe der Messungen keine Reaktionen aufgetreten, die auf die zu untersuchenden Oxide zurückzuführen sind. Es befinden sich somit alle Zyklovoltammogramme dieser beiden Proben im Anhang, in Kapitel Anhang.

## 6.6 Brouwer-Diagramm von Kupfer

Wie in Kapitel Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. bereits erwähnt, gibt das Brouwer-Diagramm Auskunft über die Anzahl an Defekten eines Metalloxides in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Die Anzahl an Löcher im Gitter des Oxides beeinflusst wiederum die ionische, elektrische bzw. die gesamte Leitfähigkeit des Materials. In Abbildung 47 ist das Brouwer-Diagramm von  $\text{Cu}_{2\pm\delta}\text{O}$  gegeben. In dem Diagramm ist ebenfalls das stöchiometrische Verhältnis  $\delta$  eingezeichnet. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-7,5}$  atm besitzt  $\delta$  ein Minimum, das bedeutet, dass an diesem Punkt das stöchiometrische Verhältnis gleich 0 wird.

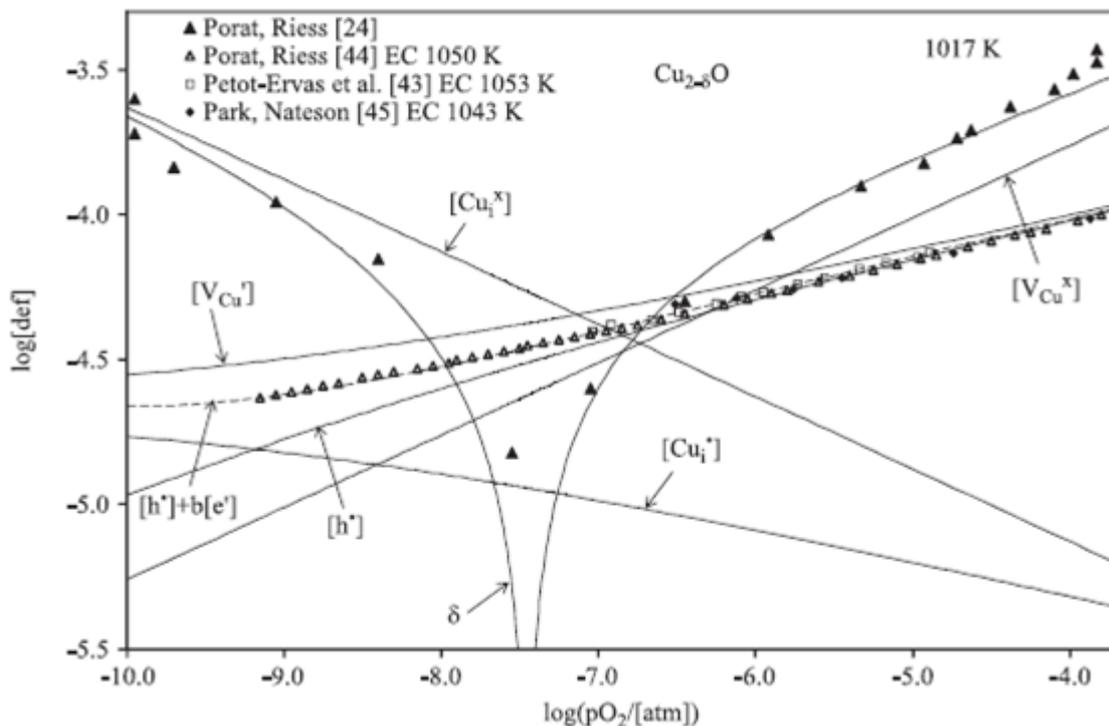


Abbildung 47: Brouwer-Diagramm von  $\text{Cu}_{2\pm\delta}\text{O}$  bei 744°C; [17], S. 321

Der Verlauf des stöchiometrischen Verhältnisses in Abbildung 47 wird nun mit 2 Zyklovoltammogrammen (Abbildung 48 und Abbildung 49) verglichen. Auf der Abszisse ist der Sauerstoffpartialdruck (abhängig von der angelegten Spannung) aufgetragen, auf der Ordinate der gemessene Strom.

Man erkennt bei beiden Zyklovoltammogrammen, dass bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{(-7,5)}$  atm der Strom anfängt zu steigen. Für die Gesamtleitfähigkeit bzw. für die Reaktivität bezüglich Redoxreaktionen des gemessenen Materials ist es wichtig, dass es sowohl ionische, als auch elektronische Leitfähigkeit vorhanden ist. Man benötigt elektronische Leitfähigkeit, da die Elektronen, welche z.B. bei der Reduktion im Inneren des Materials entstehen, zu den Elektroden transportiert werden müssen. Andererseits muss ionische Leitfähigkeit vorhanden sein z.B. in Form von Kationen damit diese wandern und ein Oxid bilden können. Bei einem  $\delta$  von 0 ist die elektrische und ionische Leitfähigkeit gerade ein Minimum. Da diese stöchiometrische Schicht einen hohen Widerstand besitzt wirkt sie wie eine Hemmschicht. Dieser Punkt fällt daher in den Diagrammen mit dem Absinken des Stromes nach dem Vorpeak (O1') zusammen.

Das Potential wird danach weiter ins Positive verändert wobei der stöchiometrische Punkt überschritten wird. Die Leitfähigkeit an der Kontaktstelle steigt wieder an, die Oxidationsreaktion wird stärker wobei der Strom ebenfalls wieder ansteigt.

Ähnliche Prozesse sind sowohl beim Übergang von  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$  als auch bei den dazugehörigen Reduktionsreaktionen zu erwarten und werden auch beobachtet.

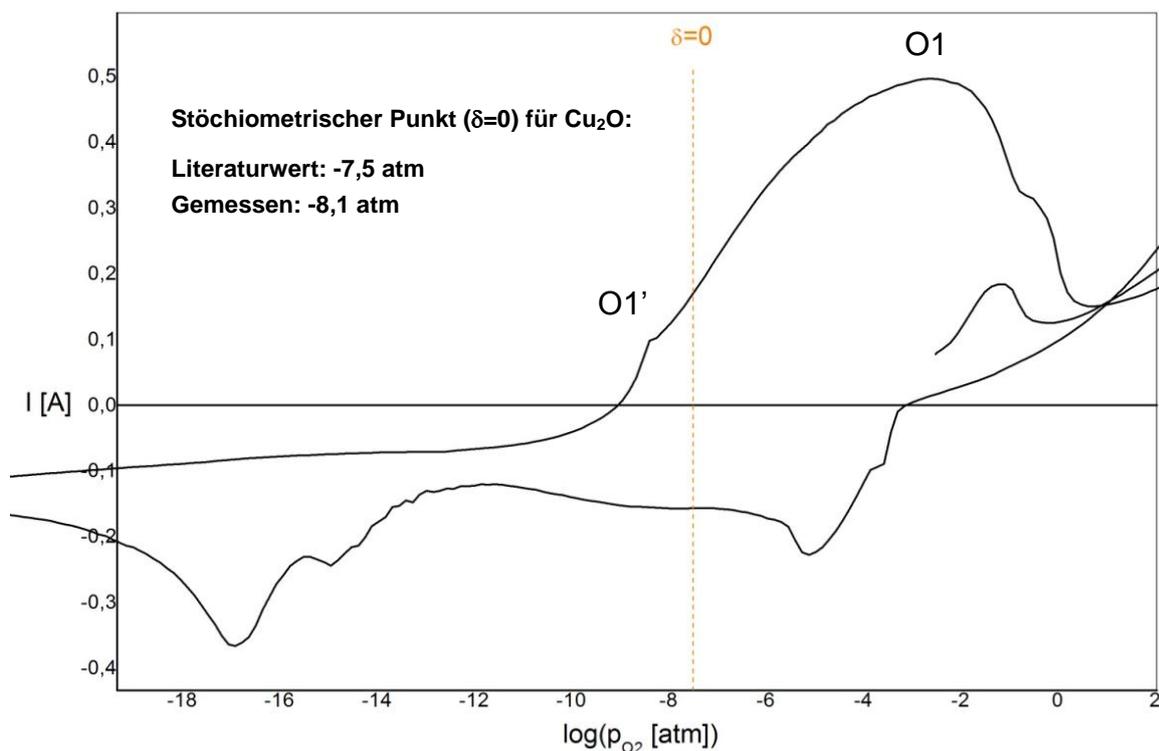


Abbildung 48: Strom in Abh. des Sauerstoffpartialdruckes einer Kupferprobe bei 750 °C\_1

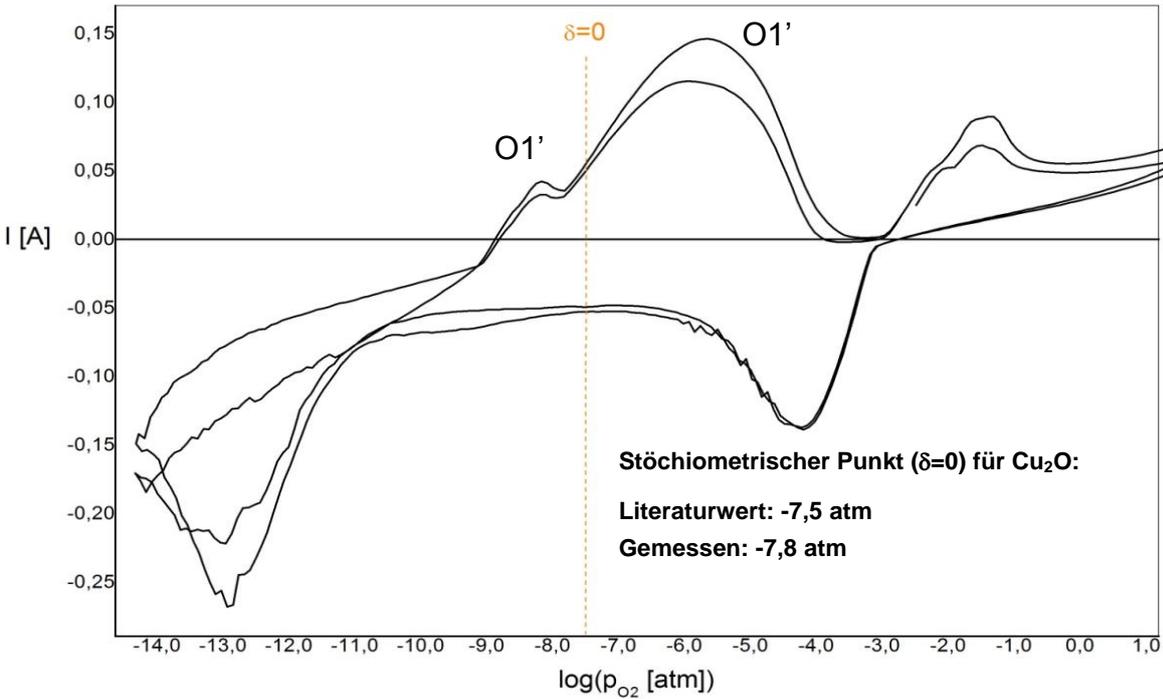


Abbildung 49: Strom in Abh. des Sauerstoffpartialdruckes einer Kupferprobe bei 750 °C\_2

## 7 Diskussion und Zusammenfassung

Für die Auswertungen der zykovoltammografischen Messungen der einzelnen Proben, ist die Kenntnis des Potentials der Kupferelektrode essentiell (System Cu/Cu<sub>2</sub>O bzw. CuO/Cu<sub>2</sub>O). Dieses Potential wird auf die reversible Sauerstoffelektrode (ROE) bei 1 atm. O<sub>2</sub>, bezogen. Das Potential der Probe wird danach anhand von Formel 37 berechnet.

Es wurde als Zwischenkontakt von der Arbeitselektrode zur Probe, abgesehen von einer Mess-Serie, ausschließlich ein Platinplättchen verwendet. Alternativ dazu wäre ein Goldplättchen überlegenswert. Gold hat die Eigenschaft, dass es bei höheren Temperaturen weich wird, und sich um die Probe anschmiegt. Dadurch könnte man Einflüsse der Umgebungsatmosphäre noch weiterhin einschränken. Es wurde in der Arbeit ein Durchgang mit Gold (Abbildung 21 bis Abbildung 25) durchgeführt. Man erhielt nicht wirklich andere bzw. deutlichere Ergebnisse. Gold ist in der Handhabung ein wenig umständlicher und hat ebenfalls den Nachteil, dass nach jeder Messung ein neues Plättchen notwendig ist. Des Weiteren kann es sein, dass Gold erst nach einem Redox-Prozess abdichtet (Abbildung 22) und zu verfälschten Peaks führt.

Die Wahl der verwendeten Elektroden hat einen großen Einfluss auf die Verläufe der Zykovoltammogramme. Diese sollten so gewählt werden, dass die Materialien in dem Potenzialbereich, wo man die Redoxreaktionen der Proben vermutet, nicht reagieren, da sich die Reaktionen der Elektroden mit den Oxidationen und Reduktionen der Probe überlagern.

Es war besonders auf die Probennahme zu achten, da dies einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Messung hat. Es war darauf zu achten nur eine sehr kleine Probenmasse (Mikro-Proben) zu applizieren (von ca. 0,1mm), da auf diese Weise die gesamte Umsetzung bei einer Oxidation bzw. Reduktion während einer zykovoltametrischen Messung gewährleistet werden kann. Ebenfalls sollte man auf die Reinheit der verwendeten Plättchen achten. Jede Verunreinigung kann die Messung verfälschen und beeinflussen.

Um die geeignete Scangeschwindigkeit für die Messungen der Proben zu ermitteln, wurden zunächst bei den unterschiedlichen Materialien Zykovoltammogramme mit verschiedenen Geschwindigkeiten durchgeführt. Da die Kurven bei einer Geschwindigkeit von 5 mV/s die besten Verläufe zeigten, wurde diese Scangeschwindigkeit danach auch gewählt.

Die Lage von Oxidationen und Reduktionen in Zykovoltammogrammen hängt von vielen Faktoren ab. Es ist daher möglich, dass gemessene mittlere Potentiale eine relativ große Abweichung zu den theoretischen, berechneten Werten für die Reinsubstanzen besitzen. Einflussfaktoren sind zum Beispiel die unbekannte Aktivität des Stoffes in der Verbindung, der Sauerstoffpartialdruck (sollte konstant gehalten

werden), Einfluss der Elektroden, Größe der Probe, Reversibilität einer Reaktion und damit verbunden die richtige Wahl der Scanrate, usw.

Bei einigen Messungen, wie zum Beispiel in Abbildung 26 und Abbildung 27 ist jeweils ein eindeutig identifizierbarer Peak zu erkennen, der im Bereich des Potentials der Eisenreaktion nach Formel 22 liegt. Eine Ursache dieser Peaks können Verunreinigungen durch die Apparatur sein. Die Messzelle besteht zum Teil aus Eisen, das im Laufe der Zeit verzündert und die Probe verunreinigen kann.

Bei den  $\text{CeO}_2$ -Messungen liegen die gemessenen mittleren Potentiale der Oxidationen und Reduktionen sehr gut bei den theoretischen Werten. Dieses zu erwartende Ergebnis gilt für den gesamten Temperaturbereich. Obwohl die mittleren Potentiale ziemlich genau mit der Theorie übereinstimmen, sind die Verläufe bei den unterschiedlichen Temperaturen unterschiedlich (siehe Abbildung 29 bis Abbildung 37). Hierfür wären weitere Messungen mit unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten von Vorteil.

Bei den  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Messungen (siehe Abbildung 38 bis Abbildung 43) sind, abgesehen von den Platinreaktionen, weitere Oxidations- und Reduktionspeaks der Probe identifizierbar. Das gemessene mittlere Potential des Systems  $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{PrO}_2$  weicht nur zw. 1 und 6 mV vom berechneten Potential ab. Zu beachten ist, dass das System  $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{PrO}_2$  sehr nahe an den Oxidations- und Reduktionspeaks des Platins liegt, das eine eindeutige Zuordnung schwierig gestaltet. Weiterführend wäre eine Messung mit einem anderen Elektrodenmaterial von Vorteil.

In vielen Messungen treten Hysteresen auf. Dies bedeutet, dass der Verlauf der positiven Scanrichtung unter der negativen liegt. Auffällig ist, dass diese Hysteresen eher bei höheren Temperaturen auftreten. Bei hohem negativen Potential sollte man immer kontrollieren, ob der positive oder negative Scan-Verlauf unter der jeweils anderen Kurve liegt, damit man den Graphen richtig interpretieren kann. Die Hysterese kann mit der teilweisen Reduktion von Ceroxid erklärt werden.

Generell wurde beobachtet, dass die zu untersuchenden Materialien sehr stabil sein dürften, da mit wenigen Ausnahmen (bei den  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ -Messungen) nicht viele Reaktionen aufgetreten sind. Zu sehen waren fast ausschließlich Reaktionen, welche durch das Ceroxid entstanden sind.

Um deutlichere Peaks bei den Kupfermessungen zu bekommen, wäre es möglich mit einer geringen Scangeschwindigkeit zu messen, bzw. auch für Kupfer Mikroproben zu verwenden. Dadurch würde man die mittleren Potentiale leichter auswerten können. Der große Aufwand der dadurch entsteht, ist allerdings nicht nötig, da die Messungen mit einem Draht ausreichen, um auswerten zu können.

Es wurde die Verschiebung der x-Achse (richtige Potentiallage des Zyklovoltammogrammes) bzw. die Lage der Redoxreaktionen von Kupfer mit dem Brouwerdiagramm aus der Literatur verglichen. Dazu wurde das angelegte Potential mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung auf den Sauerstoffpartialdruck umgerechnet (Berechnung, siehe Seite 16). Der Strom des Vorpeaks (O1') im Zyklovoltammogramm sinkt nämlich genau dann ab, wenn das stöchiometrische Verhältnis  $\delta$  gleich 0 ist. Dies ist auch in Abbildung 48 und Abbildung 49 sehr gut zu erkennen. Der theoretische Wert der Lage von  $\delta=0$  passt sehr gut mit dem gemessenen Wert überein.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Zirngiebl, E. (1993). *Einführung in die angewandte Elektrochemie*. Frankfurt am Main: Otto Salle Verlag, Verlag Sauerländer.
- [2] Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. The McGraw-Hill Companies, Inc.
- [3] Hamann, C. H., & Vielstich, W. (2005). *Elektrochemie*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [4] Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry* (2. Edition Ausg.). Canada: Wiley-VCH.
- [5] Henze, G. (2001). *Polarographie und Voltammetrie*. Berlin: Springer Verlag.
- [6] Evans, D. H. (04 1983). Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(4).
- [7] Fafilek, G., & Harasek, S. (1999). Voltammetric measurements on  $\text{Me}_x\text{O}_y$  (Me = Bi, Cu, V) compounds and comparison with results for BICUVOX.10. *Solid State Ionics*(119), S. 91-96.
- [8] B.C.H. Steele. (2000). Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics*(129), S. 95-110.
- [9] Fafilek, G. (1998). Voltammetry on BICUVOX.10 microsamples. *Solid State Ionics*, 113-115, S. 623-629.
- [10] Kessel, M. F. (19. 12 2012). Anionen- und Kationendiffusion in Barium- und Strontiumtitanat. (R. A. University, Hrsg.) Aachen.
- [11] Körber, C. (02. 02 2010). Herstellung und Charakterisierung polykristalliner kathodenzerstäubter Zinnoxid-Dünnschichten. Darmstadt.
- [12] ETH. (2001). Ingenieurkeramik III. *Funktionskeramik*. Zürich.
- [13] Gerstl, M. (Februar 2012). Grain Boundaries and Interfaces in Thin Films of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ). Wien, Wien, Österreich: TU Wien.
- [14] Lide, D. R. (1992). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (73 Ausg.). Florida: CRC PRes, Inc.
- [15] *F\*A\*C\*T*. (kein Datum). Abgerufen am 28. 04 2014 von <http://www.crct.polymtl.ca/fact/index.php>

- [16] Fafilek, G., Leeb, K., & Breiter, M. (1996). Automated device for electrochemical measurements and application to the system Pt/ solid electrolyte. *Solid State Ionics*, S. 86-88.
- [17] Stoklosa, A. (2012). Point defects diagrams for pure and doped copper oxide  $\text{Cu}_{2\delta\pm 1}$  in the temperature range of 873–1473 K. *Journal of Solid State Chemistry*, S. 313-327.
- [18] Schmidt, V. M. (2012). *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA.
- [19] Moosbauer, D. J. (2010). Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten und Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien. *Entwicklung einer neuen Messmethode für elektrochemische Untersuchungen an Elektroden mit der EQCM*. Regensburg.
- [20] Hartmann, M. (August 2016). Untersuchung der Ceroxid-Speicherkomponente von  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren. Karlsruhe.
- [21] Rupp, J. L., & Gauckler, L. J. (2006). Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films. *Solid State Ionics*, S. 2513–2518.
- [22] Pérez-Coll, D., Marrero-López, D., Ruiz-Morales, J., a, P. N., Abrantes, J., & Frade, J. (2007). Reducibility of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  in prospective working conditions. *Journal of Power Sources*, S. 291–297.
- [23] Lübke, S., & Wiemhöfer, H.-D. (1999). Electronic conductivity of Gd-doped ceria with additional Pr-doping. *Solid State Ionics*, S. 229–243.
- [24] Park, S.-Y., Na, C. W., Ahn, J. H., Yun, U.-J., Lim, T.-H., Song, R.-H., et al. (2012). Intermediate-temperature nickeleyttria stabilized zirconia supported tubular solid oxide fuel cells using gadolinia-doped ceria electrolyte. *Journal of Power Sources*, S. 119-127.
- [25] Stefanik, T. S., & Tullner, H. L. (2004). Nonstoichiometry and Defect Chemistry in Praseodymium-Cerium Oxide. *Journal of Electroceramics*, S. 799–803.
- [26] Jiang, S. P. (November 2008). Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Materials Science*, S. 6799-6833 .

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einteilung von elektroanalytischen Messmethoden [2], S. 162 .....	11
Abbildung 2: Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode .....	14
Abbildung 3: Allgemeines Zyklovoltammogramm (Auszug aus einer Messung an $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ ) .....	15
Abbildung 4: schematischer Verlauf des Zyklovoltammogramms einer Kupferprobe	18
Abbildung 5: links: Frenkel-Fehlordnung, rechts: Schottky-Fehlordnung; [10], S. 15	23
Abbildung 6: Allgemeines Brouwer-Diagramm eines undotierten Metalloxides; [13], S. 11 .....	25
Abbildung 7: Elektromotorische Kraft des Kupfersystems .....	32
Abbildung 8: Elektromotorische Kraft des Ceriumsystems .....	33
Abbildung 9: Elektromotorische Kraft des Gadoliniumsystems.....	34
Abbildung 10: Elektromotorische Kraft des Praseodymsystems.....	36
Abbildung 11: Elektromotorische Kraft des Strontiumsystems .....	37
Abbildung 12: Elektromotorische Kraft des Lanthansystems.....	38
Abbildung 13: Elektromotorische Kraft des Eisensystems.....	40
Abbildung 14: Elektromotorische Kraft des Zirkoniumsystems .....	41
Abbildung 15: Elektromotorische Kraft des Yttriumsystems .....	42
Abbildung 16: Gesamtübersicht des Versuchsaufbaus .....	43
Abbildung 17: Versuchsaufbau der Zelle.....	44
Abbildung 18: Elektrodenanordnung .....	44
Abbildung 19: Messzelle und Ofen .....	44
Abbildung 20: Probenmaterial .....	45
Abbildung 21: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei 400°C mit Goldplättchen .....	49
Abbildung 22: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei 550°C mit Goldplättchen .....	49
Abbildung 23: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei 650°C mit Goldplättchen .....	50
Abbildung 24: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei 700°C mit Goldplättchen .....	50
Abbildung 25: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei 750°C mit Goldplättchen .....	51
Abbildung 26: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei 500°C .....	53
Abbildung 27: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei 550°C .....	53
Abbildung 28: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei 750°C .....	54
Abbildung 29: $\text{CeO}_2$ bei 400°C.....	55
Abbildung 30: $\text{CeO}_2$ bei 450°C.....	55
Abbildung 31: $\text{CeO}_2$ bei 500°C.....	56
Abbildung 32: $\text{CeO}_2$ bei 550°C.....	56
Abbildung 33: $\text{CeO}_2$ bei 600°C.....	57
Abbildung 34: $\text{CeO}_2$ bei 650°C.....	57
Abbildung 35: $\text{CeO}_2$ bei 700°C.....	58
Abbildung 36: $\text{CeO}_2$ bei 750°C.....	58

Abbildung 37: $\text{CeO}_2$ bei $800^\circ\text{C}$ .....	59
Abbildung 38: $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $550^\circ\text{C}$ .....	60
Abbildung 39: $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $700^\circ\text{C}$ .....	61
Abbildung 40: $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $750^\circ\text{C}$ .....	61
Abbildung 41: $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $800^\circ\text{C}$ .....	62
Abbildung 42: $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600^\circ\text{C}$ , weitere Messung .....	62
Abbildung 43: $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $750^\circ\text{C}$ , weitere Messung .....	63
Abbildung 44: $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $550^\circ\text{C}$ .....	64
Abbildung 45: $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600^\circ\text{C}$ .....	65
Abbildung 46: $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $650^\circ\text{C}$ .....	65
Abbildung 47: Brouwer-Diagramm von $\text{Cu}_{2\pm\delta}$ bei $744^\circ\text{C}$ ; [17], S. 321.....	67
Abbildung 48: Strom in Abh. des Sauerstoffpartialdruckes einer Kupferprobe bei $750^\circ\text{C}_1$ .....	68
Abbildung 49: Strom in Abh. des Sauerstoffpartialdruckes einer Kupferprobe bei $750^\circ\text{C}_2$ .....	69
Abbildung 50: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $450^\circ\text{C}$ mit Goldplättchen .....	80
Abbildung 51: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $500^\circ\text{C}$ mit Goldplättchen .....	80
Abbildung 52: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600^\circ\text{C}$ .....	81
Abbildung 53: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $400^\circ\text{C}$ .....	81
Abbildung 54: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $450^\circ\text{C}$ .....	82
Abbildung 55: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600^\circ\text{C}$ .....	82
Abbildung 56: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $650^\circ\text{C}$ .....	83
Abbildung 57: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $700^\circ\text{C}$ .....	83
Abbildung 58: $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $800^\circ\text{C}$ .....	85
Abbildung 59: $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $400^\circ\text{C}$ .....	85
Abbildung 60: $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $450^\circ\text{C}$ .....	86
Abbildung 61: $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $600^\circ\text{C}$ .....	86
Abbildung 62: $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}$ bei $650^\circ\text{C}$ .....	87
Abbildung 63: $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $400^\circ\text{C}$ .....	87
Abbildung 64: $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $450^\circ\text{C}$ .....	88
Abbildung 65: $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ bei $500^\circ\text{C}$ .....	88
Abbildung 66: $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ bei $400^\circ\text{C}$ .....	89
Abbildung 67: $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ bei $450^\circ\text{C}$ .....	89
Abbildung 68: $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ bei $500^\circ\text{C}$ .....	90
Abbildung 69: $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ bei $550^\circ\text{C}$ .....	90
Abbildung 70: $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ bei $600^\circ\text{C}$ .....	91
Abbildung 71: $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ bei $650^\circ\text{C}$ .....	91
Abbildung 72: $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ bei $700^\circ\text{C}$ .....	92
Abbildung 73: $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ bei $750^\circ\text{C}$ .....	92

---

Abbildung 74: LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bei 450°C .....	93
Abbildung 75: LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bei 500°C .....	93
Abbildung 76: LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bei 550°C .....	94
Abbildung 77: LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bei 600°C .....	94
Abbildung 78: LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bei 650°C .....	95
Abbildung 79: LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bei 700°C .....	95
Abbildung 80: LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bei 750°C .....	96
Abbildung 81: LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bei 800°C .....	96

## 10 Formelverzeichnis

Formel 1: Elektromotorische Kraft .....	12
Formel 2: Standard-EMK .....	12
Formel 3: Nernst'sche Gleichung .....	12
Formel 4: Elektromotorische Kraft bei Feststoffen .....	12
Formel 5: Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung .....	12
Formel 6: Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen .....	12
Formel 7: Reaktionsentropie bei Standardbedingungen .....	13
Formel 8: Zusammengefasste Elektromotorische Kraft .....	13
Formel 9: Mittleres Potenzial .....	15
Formel 10: Mittleres Potential .....	15
Formel 11: Kathodisches Potential .....	15
Formel 12: Anodisches Potential .....	16
Formel 13: Peakstrom .....	16
Formel 14: Potentialdifferenz .....	16
Formel 15: Potentialdifferenz, Nernst-Gleichung .....	16
Formel 16: Sauerstoffpartialdruck .....	17
Formel 17: Oxidationsreaktion des YSZ .....	17
Formel 18: Umrechnung der Logarithmen .....	17
Formel 19: Redoxreaktion CuO/Cu <sub>2</sub> O; [7], S.93 .....	18
Formel 20: Redoxreaktion Cu <sub>2</sub> O/Cu; [7], S.93 .....	18
Formel 21: Redoxreaktion Ce/Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
Formel 22: Redoxreaktion Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> .....	27
Formel 23: Redoxreaktion Gd/Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
Formel 24: Redoxreaktion Pr/Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
Formel 25: Redoxreaktion Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PrO <sub>2</sub> .....	27
Formel 26: Redoxreaktion Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .....	28
Formel 27: Redoxreaktion Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> /PrO <sub>2</sub> .....	28
Formel 28: Redoxreaktion Sr/SrO .....	28
Formel 29: Redoxreaktion SrO/SrO <sub>2</sub> .....	28
Formel 30: Redoxreaktion La/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29
Formel 31: Redoxreaktion Fe/FeO .....	29
Formel 32: Redoxreaktion FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29
Formel 33: Redoxreaktion Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29
Formel 34: Redoxreaktion FeO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	30
Formel 35: Redoxreaktion Zr/ZrO <sub>2</sub> .....	30
Formel 36: Redoxreaktion Y/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
Formel 37: Potential der Probe .....	48

## 11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gitterstruktur mit möglichen Punktdefekten; [10], S. 14 .....	23
Tabelle 2: Kröger-Vink-Notation; [12], S. 151 .....	24
Tabelle 3: Standardwerte für das Kupfersystem [14].....	31
Tabelle 4: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ .....	31
Tabelle 5: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ .....	31
Tabelle 6: Standardwerte für das Ceriumsystem.....	32
Tabelle 7: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ .....	33
Tabelle 8: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Ce}/\text{Ce}_2\text{O}_3$ .....	33
Tabelle 9: Standardwerte für das Gadoliniumsystem [14] .....	34
Tabelle 10: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Gd}/\text{Gd}_2\text{O}_3$ .....	34
Tabelle 11: Standardwerte für das Praseodymsystem [14] .....	35
Tabelle 12: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Pr}/\text{Pr}_2\text{O}_3$ .....	35
Tabelle 13: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{PrO}_2$ .....	35
Tabelle 14: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	36
Tabelle 15: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{PrO}_2$ .....	36
Tabelle 16: Standardwerte für das Strontiumsystem [14] .....	37
Tabelle 17: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Sr}/\text{SrO}$ .....	37
Tabelle 18: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{SrO}/\text{SrO}_2$ .....	37
Tabelle 19: Standardwerte für das Lanthansystem .....	38
Tabelle 20: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{La}/\text{La}_2\text{O}_3$ .....	38
Tabelle 21: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Fe}/\text{FeO}$ .....	39
Tabelle 22: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	39
Tabelle 23: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	39
Tabelle 24: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	39
Tabelle 25: Standardwerte für das Zirkoniumsystem.....	40
Tabelle 26: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{La}/\text{La}_2\text{O}_3$ .....	40
Tabelle 27: Standardwerte für das Yttriumsystem .....	41
Tabelle 28: Elektromotorische Kraft des Systems $\text{Y}/\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	42

## 12 Anhang

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 450°C mit Goldplättchen:

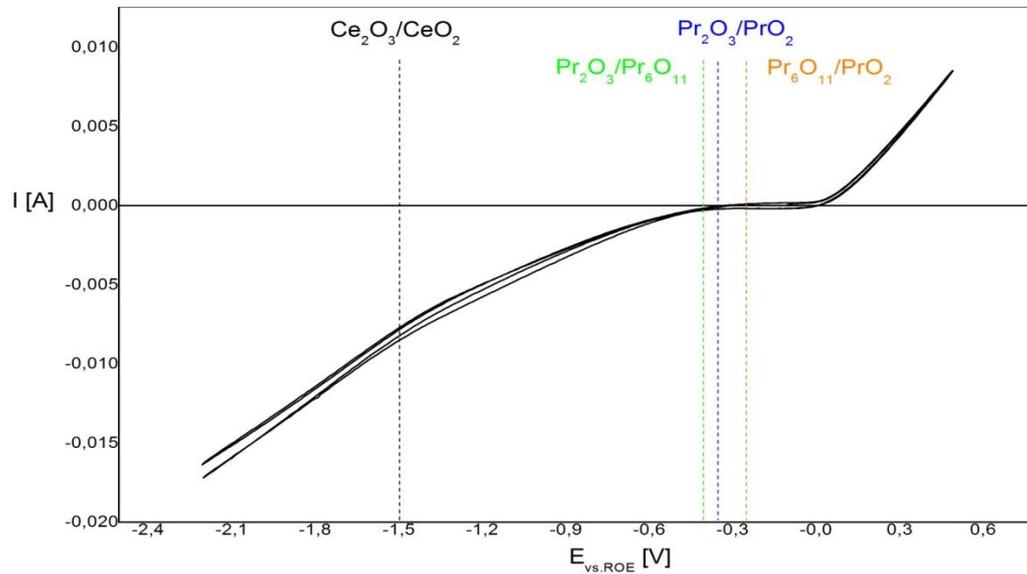


Abbildung 50:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 450°C mit Goldplättchen

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 500°C mit Goldplättchen:

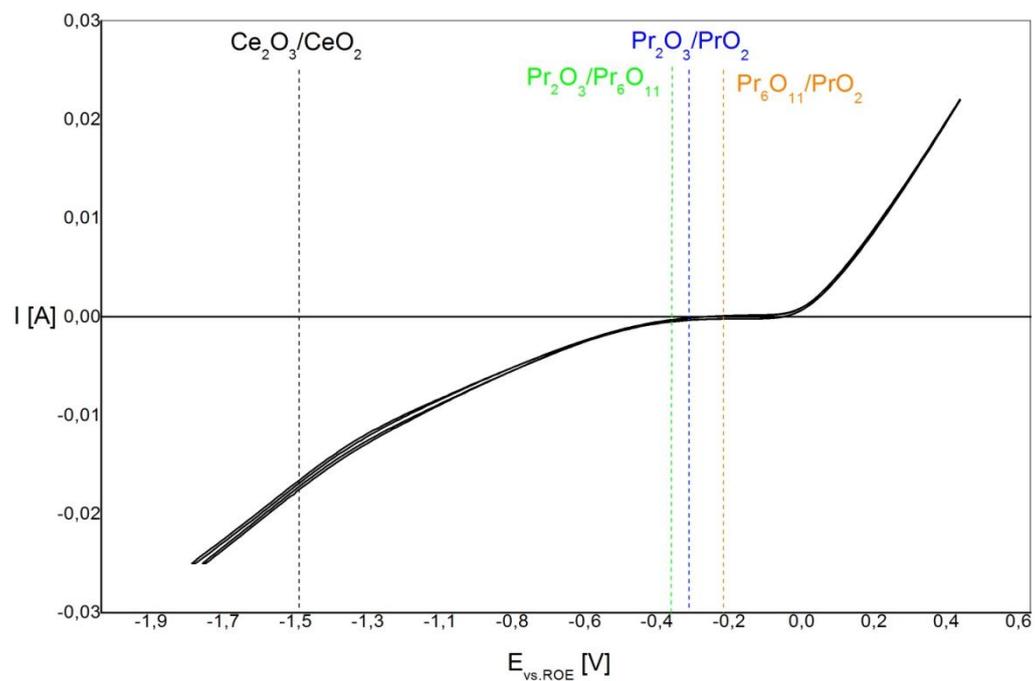


Abbildung 51:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 500°C mit Goldplättchen

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 600°C mit Goldplättchen:

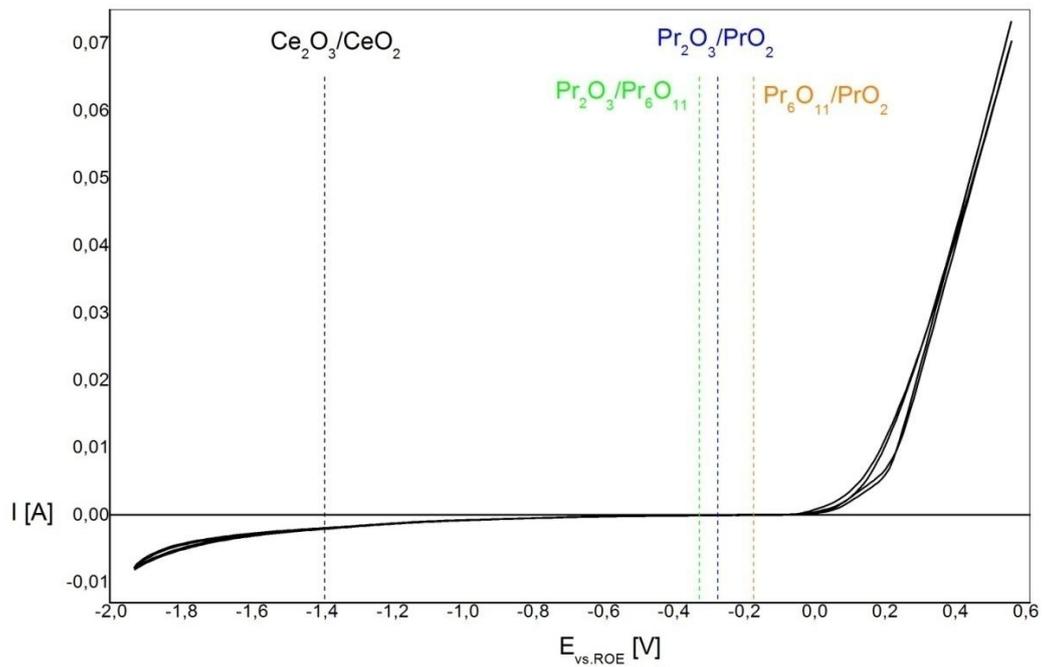


Abbildung 52:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 600°C

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 400°C:

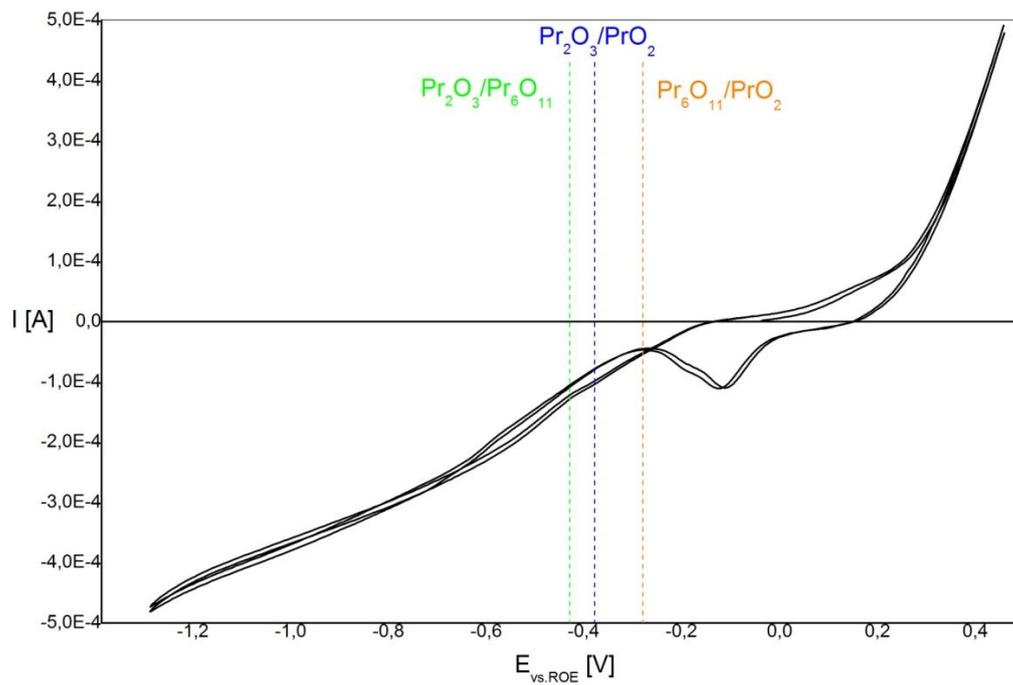


Abbildung 53:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 400°C

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 450°C:

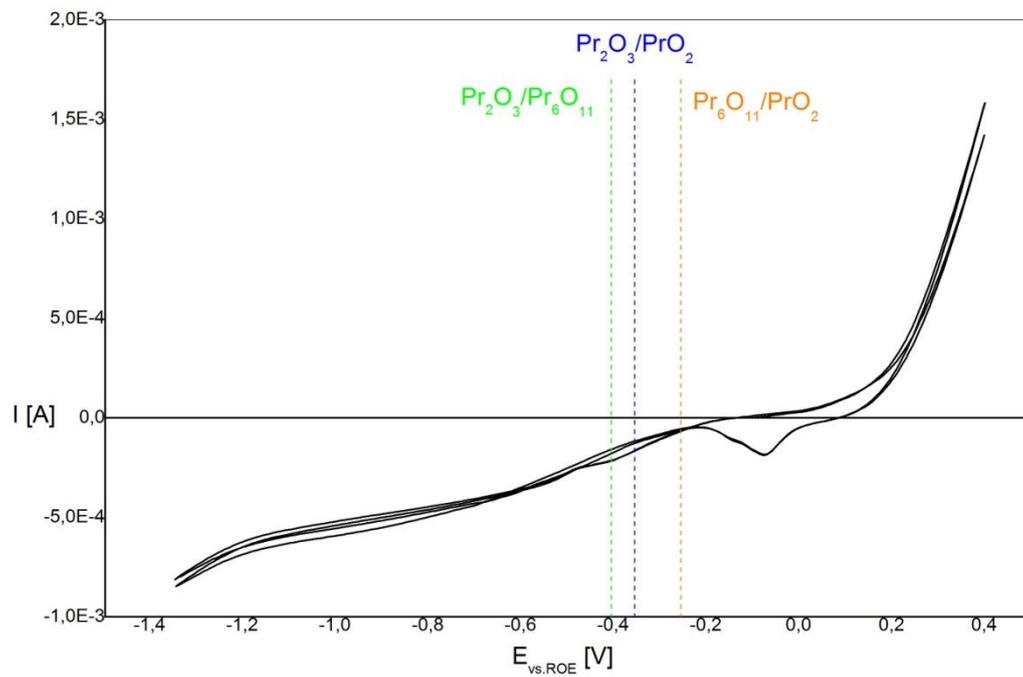


Abbildung 54:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 450°C

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 600°C:

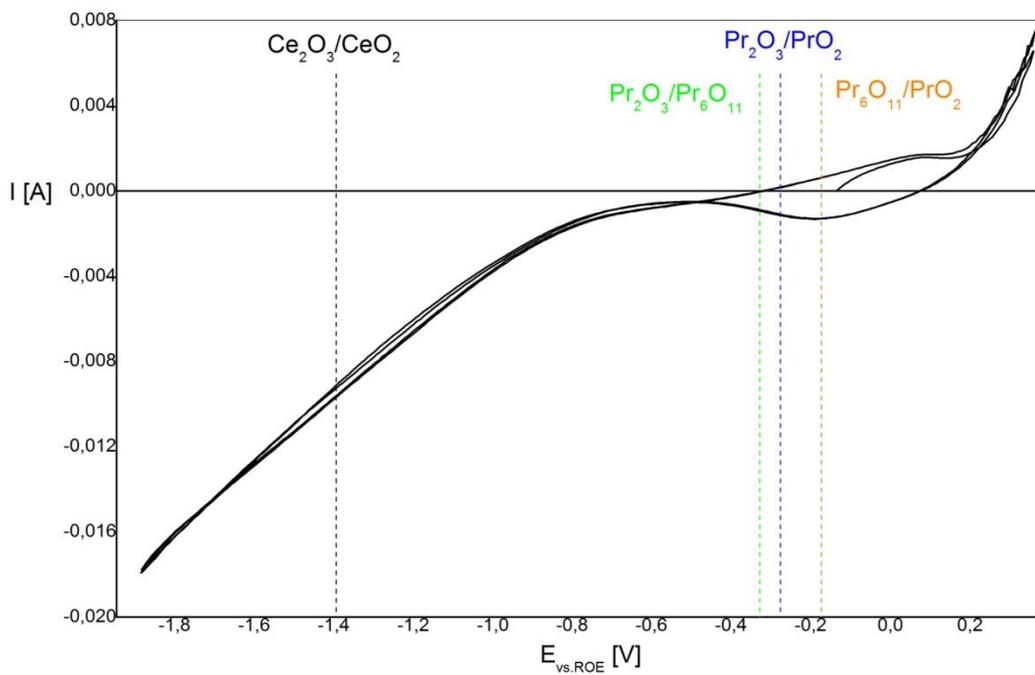


Abbildung 55:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 600°C

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 650°C:

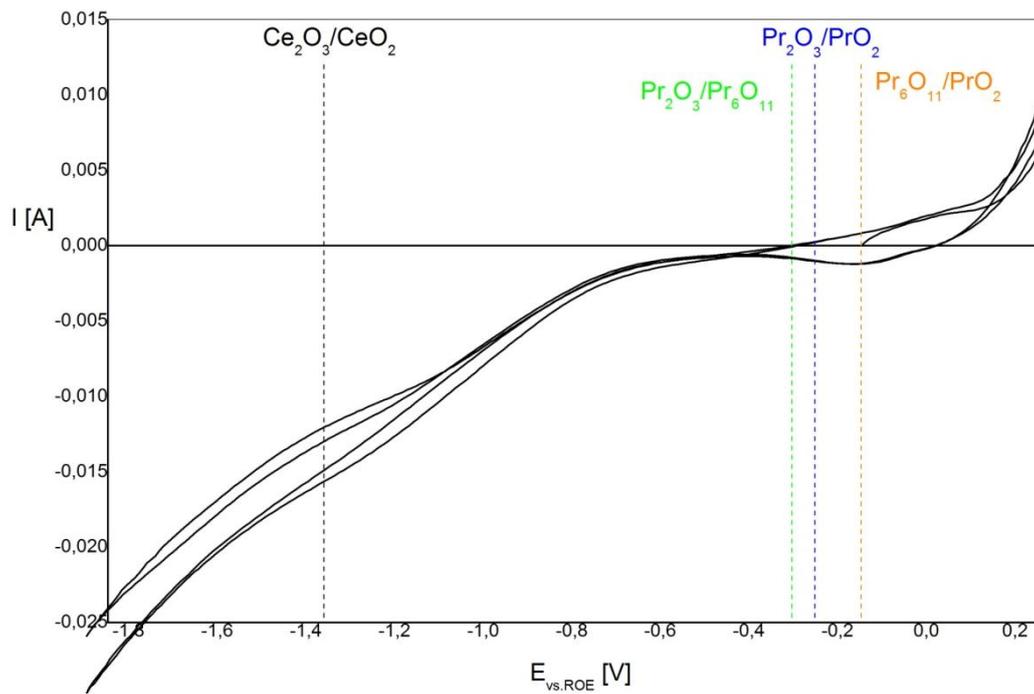


Abbildung 56:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 650°C

$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 700°C:

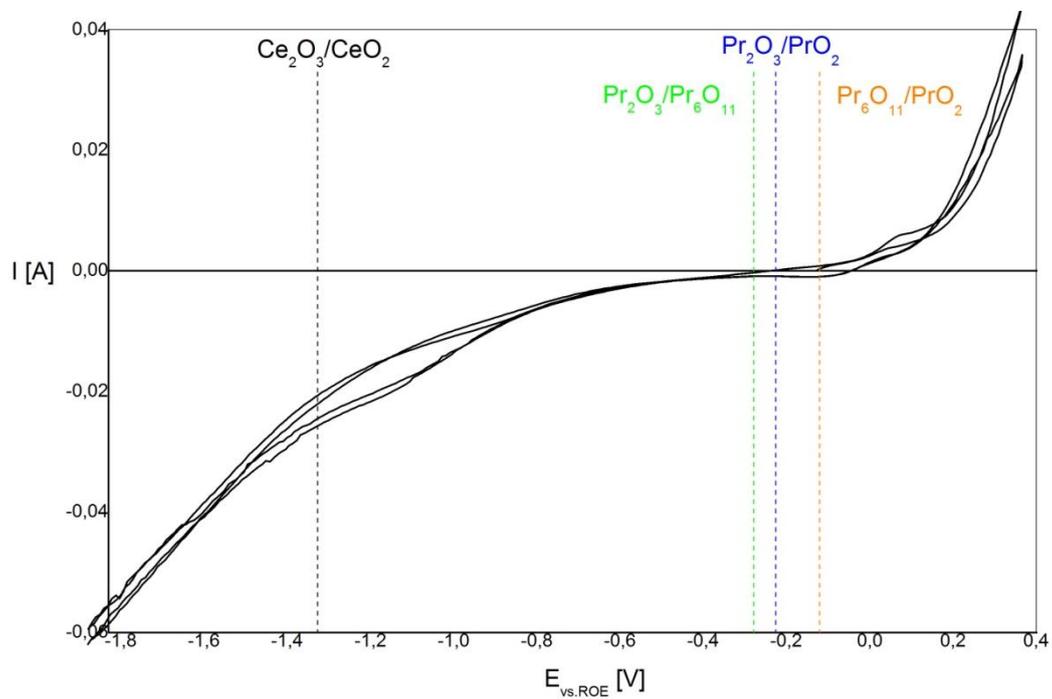


Abbildung 57:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 700°C



$(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $800^\circ\text{C}$ :

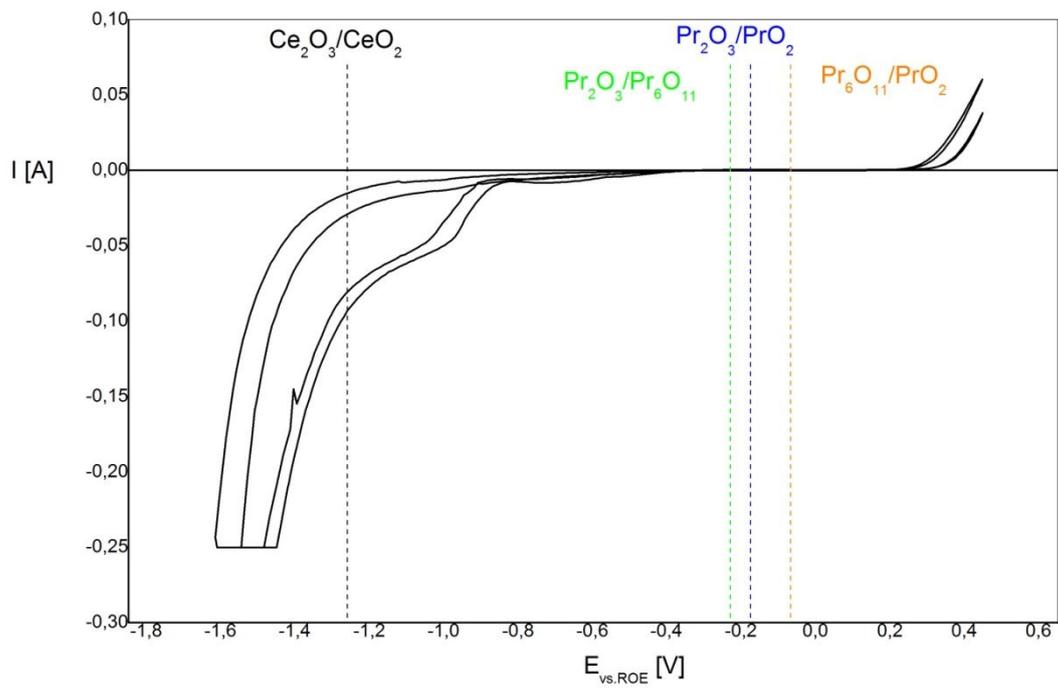


Abbildung 58:  $(\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $800^\circ\text{C}$

$\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $400^\circ\text{C}$ :

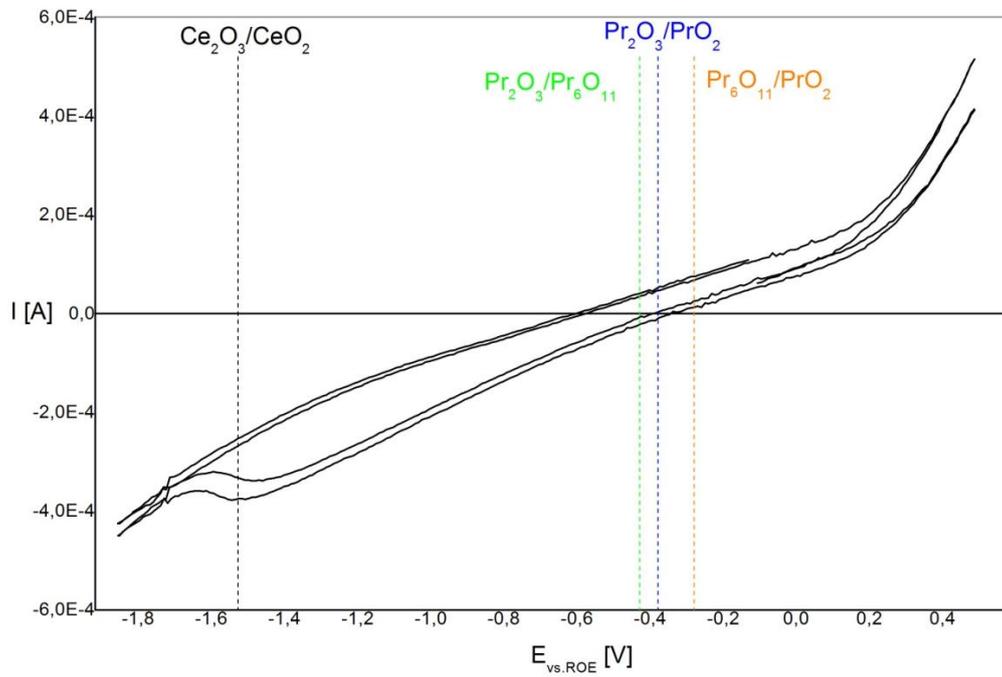


Abbildung 59:  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $400^\circ\text{C}$

$\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $450^\circ\text{C}$ :

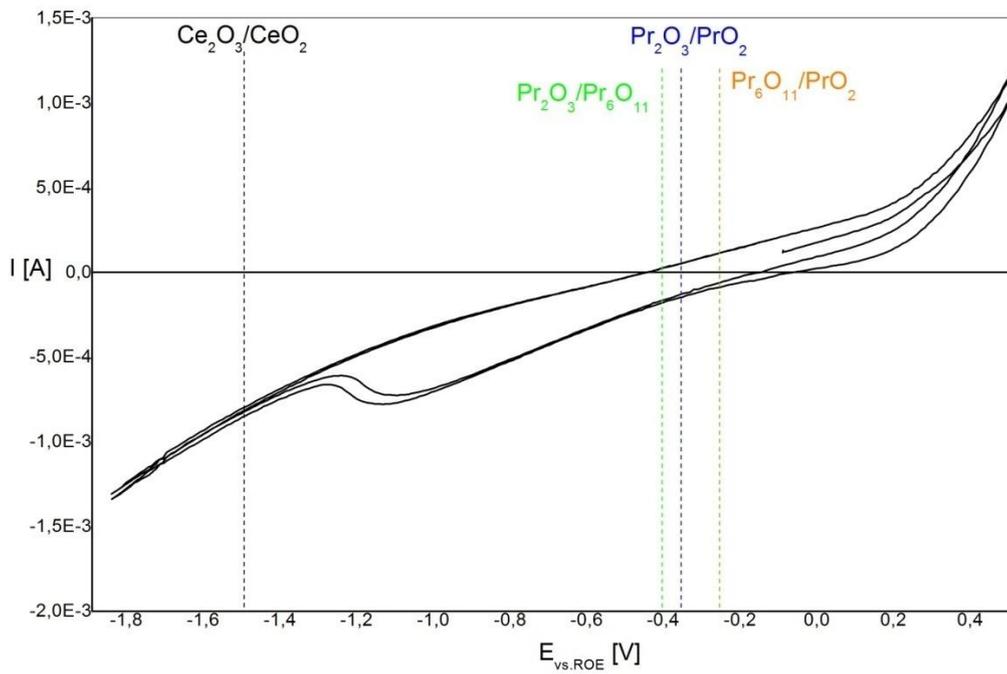


Abbildung 60:  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $450^\circ\text{C}$

$\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $600^\circ\text{C}$ :

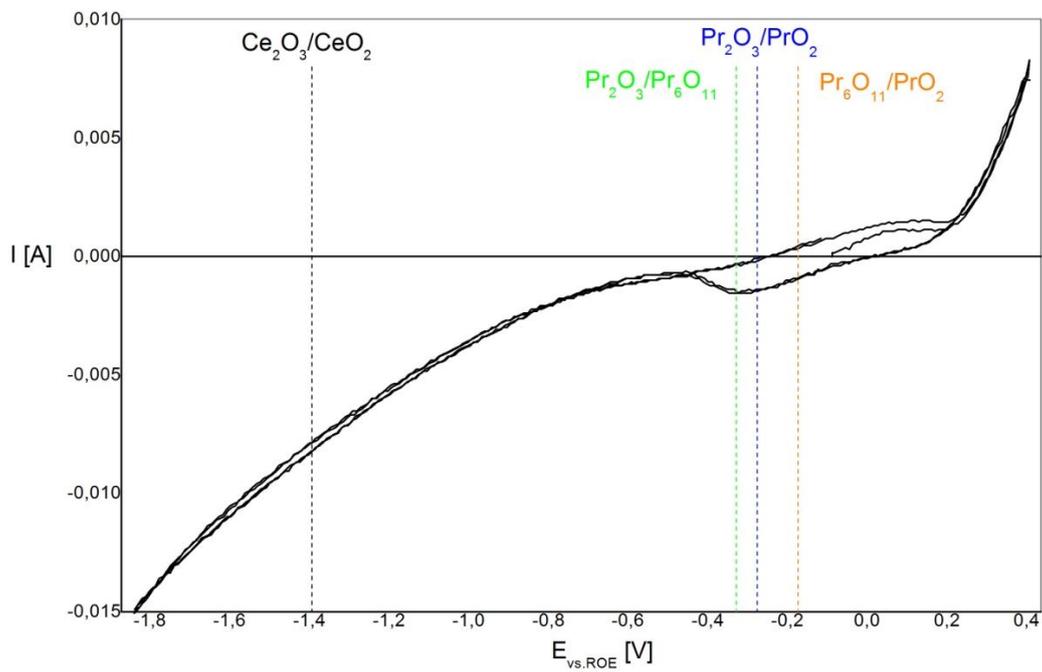


Abbildung 61:  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $600^\circ\text{C}$

$\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $650^\circ\text{C}$ :

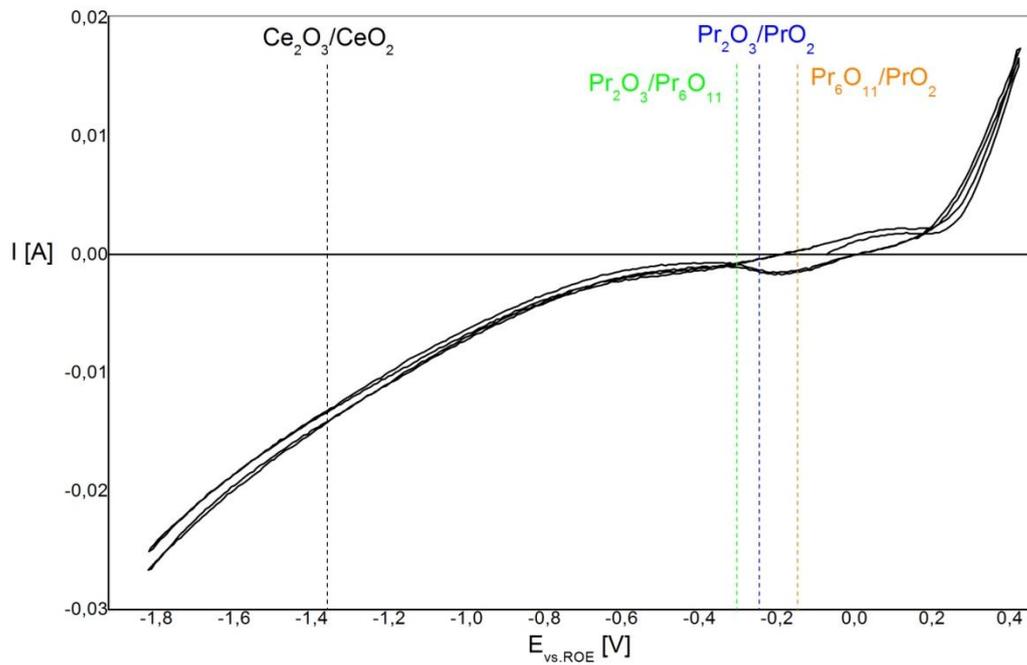


Abbildung 62:  $\text{Ce}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}$  bei  $650^\circ\text{C}$

$(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $400^\circ\text{C}$ :

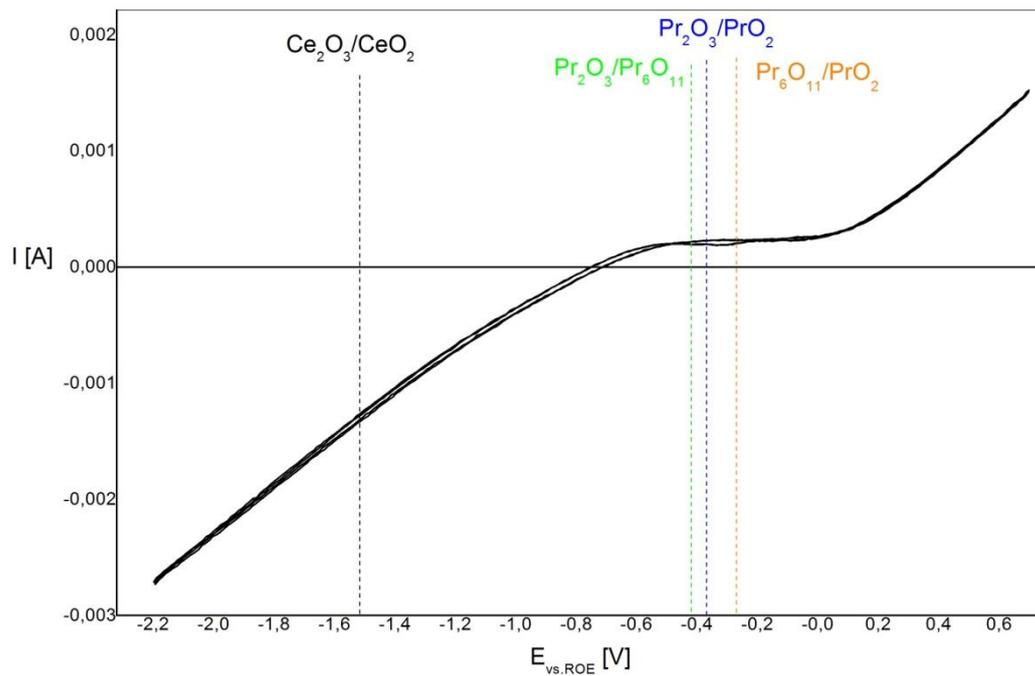


Abbildung 63:  $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei  $400^\circ\text{C}$

$(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 450°C:

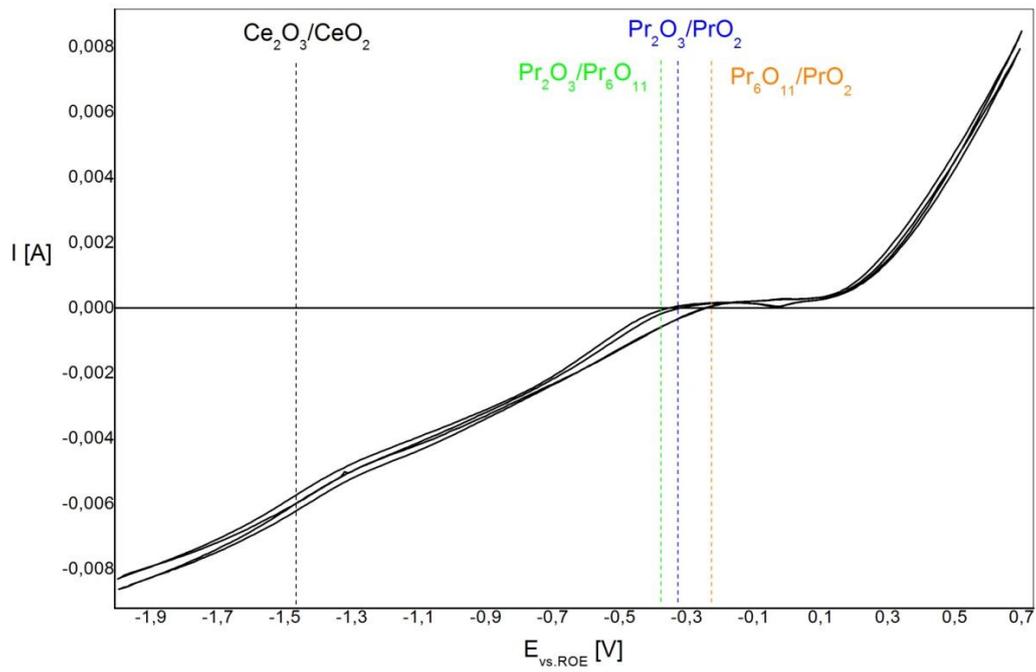


Abbildung 64:  $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 450°C

$(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 500°C:

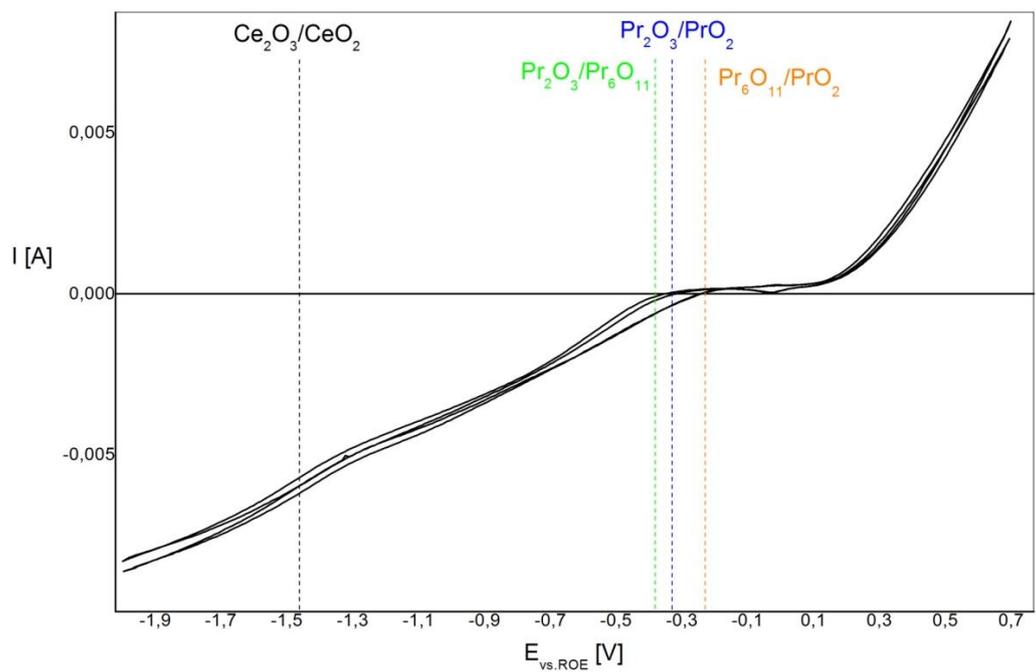


Abbildung 65:  $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  bei 500°C

$(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei 400°C:

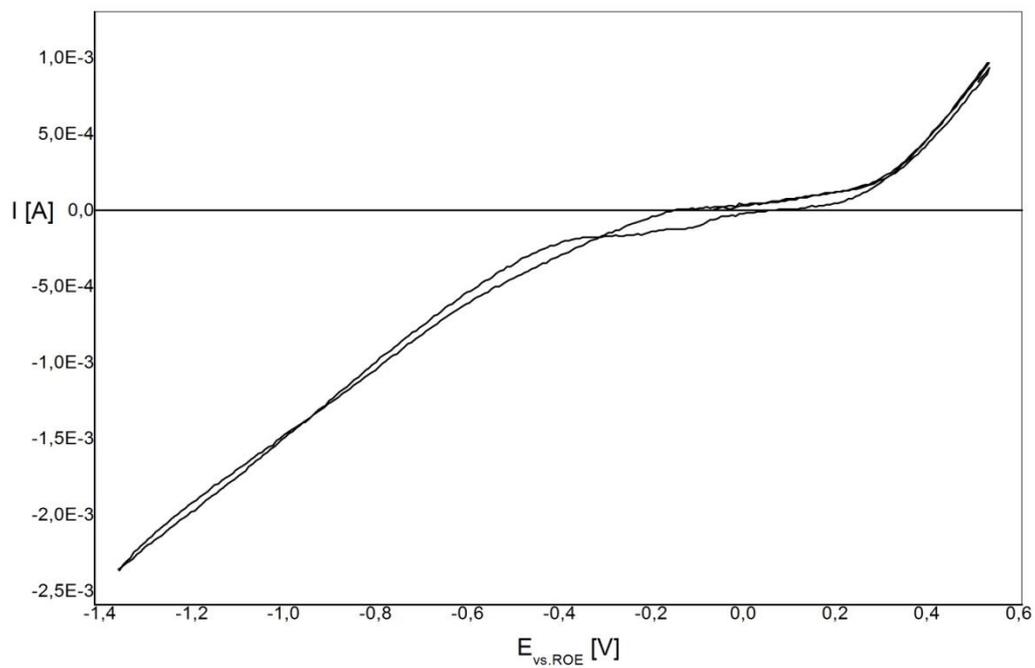


Abbildung 66:  $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei 400°C

$(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei 450°C:

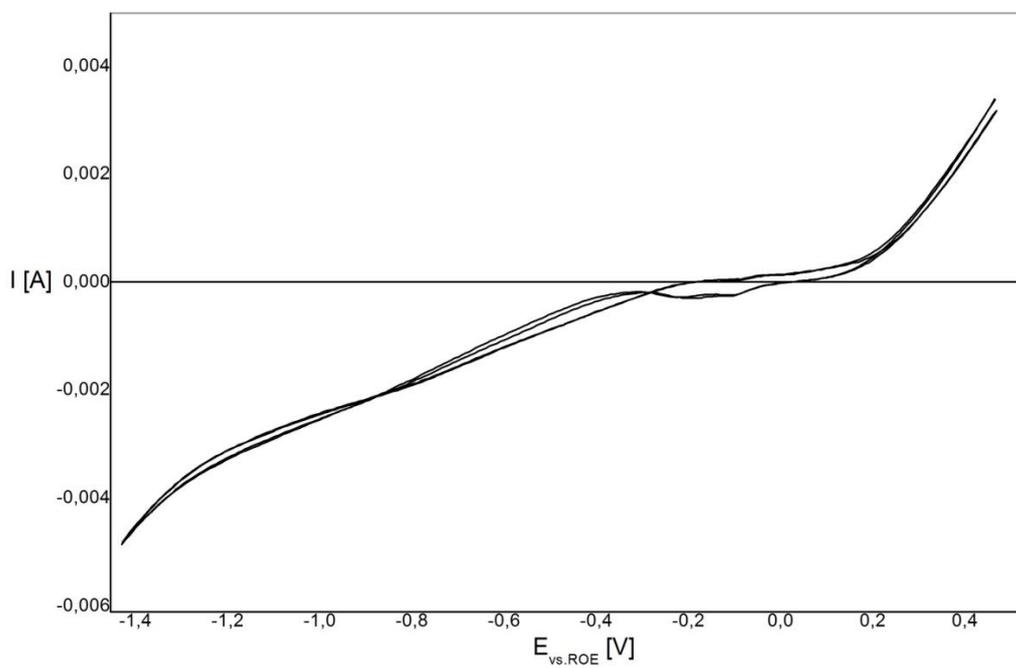


Abbildung 67:  $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei 450°C

$(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei 500°C:

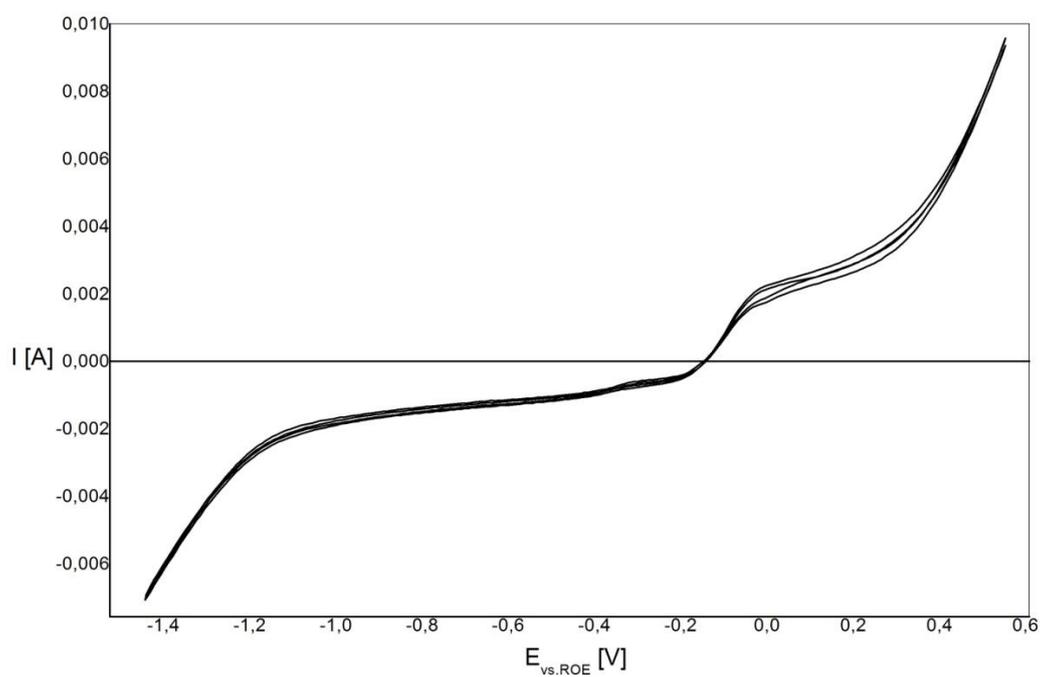


Abbildung 68:  $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei 500°C

$(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei 550°C:

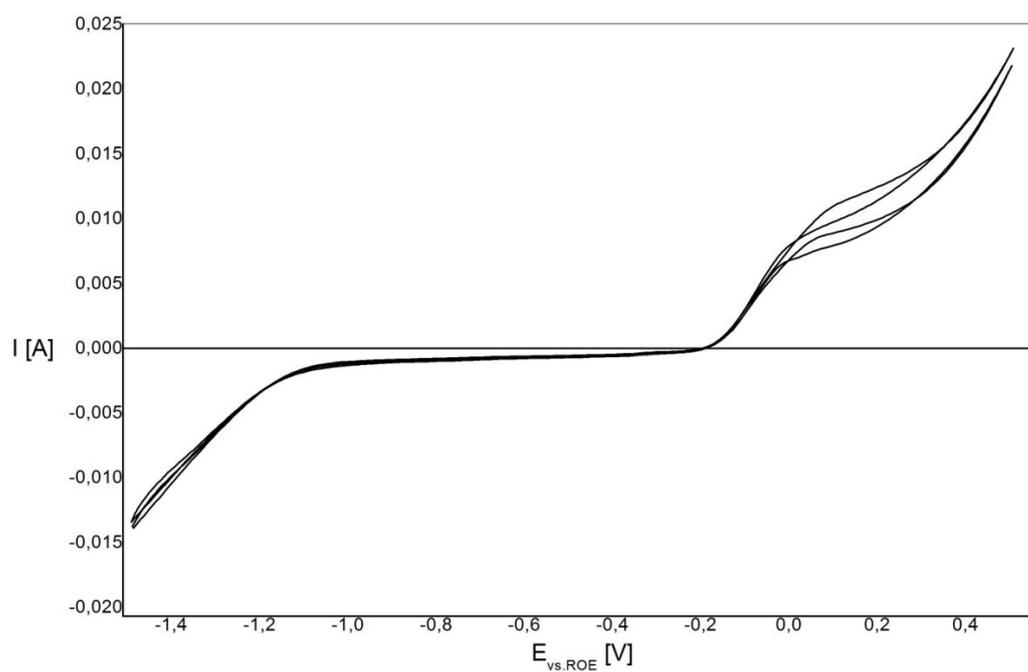


Abbildung 69:  $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei 550°C

$(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei  $600^\circ\text{C}$ :

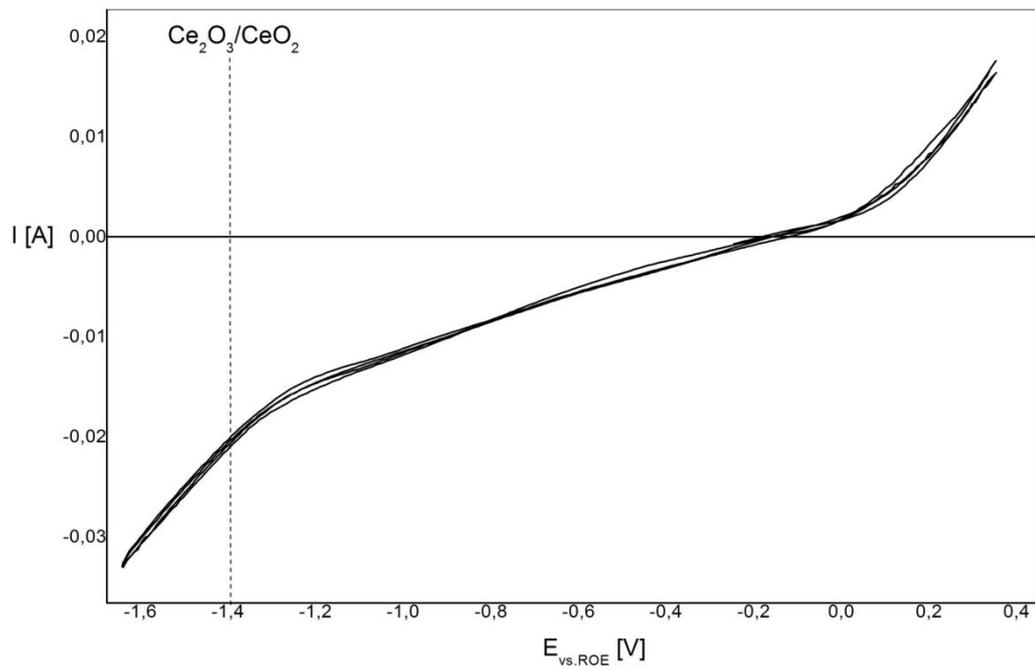


Abbildung 70:  $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei  $600^\circ\text{C}$

$(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei  $650^\circ\text{C}$ :

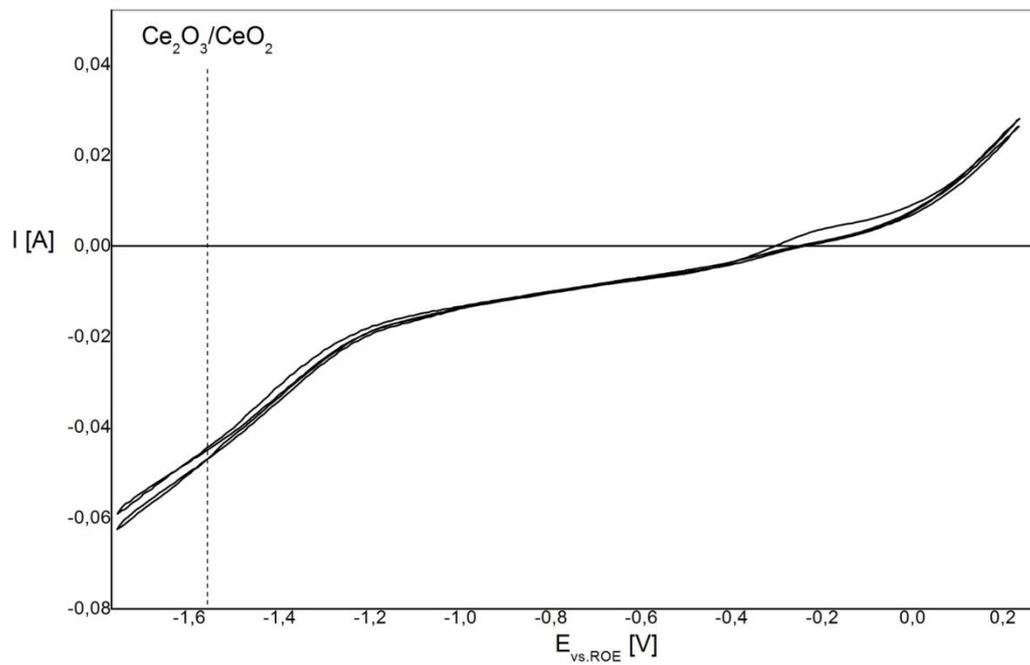


Abbildung 71:  $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei  $650^\circ\text{C}$

$(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei  $700^\circ\text{C}$ :

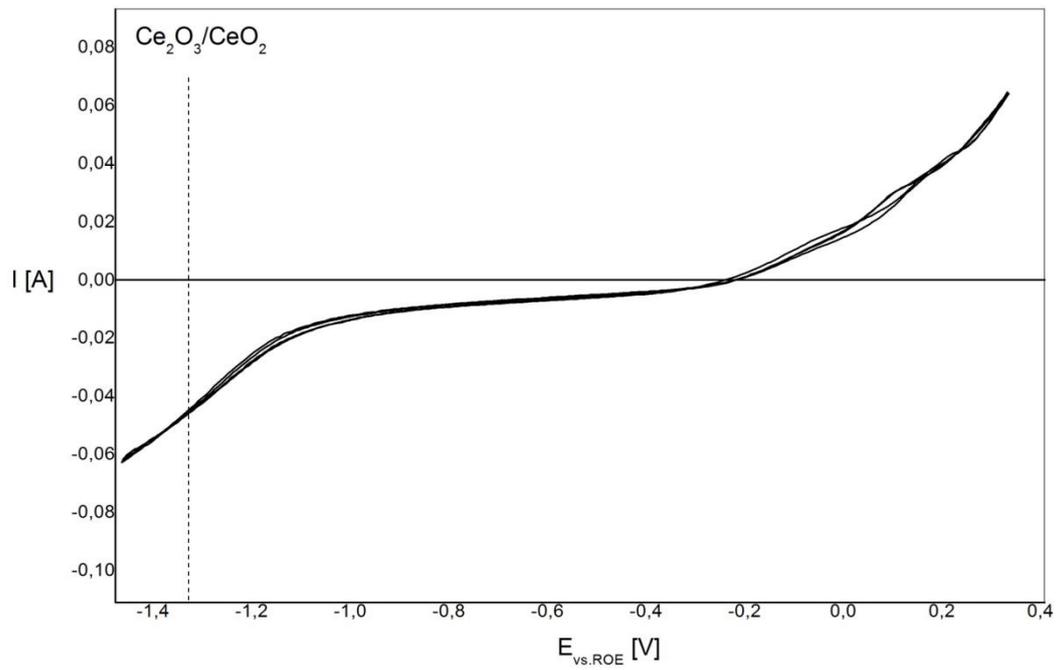


Abbildung 72:  $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei  $700^\circ\text{C}$

$(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei  $750^\circ\text{C}$ :

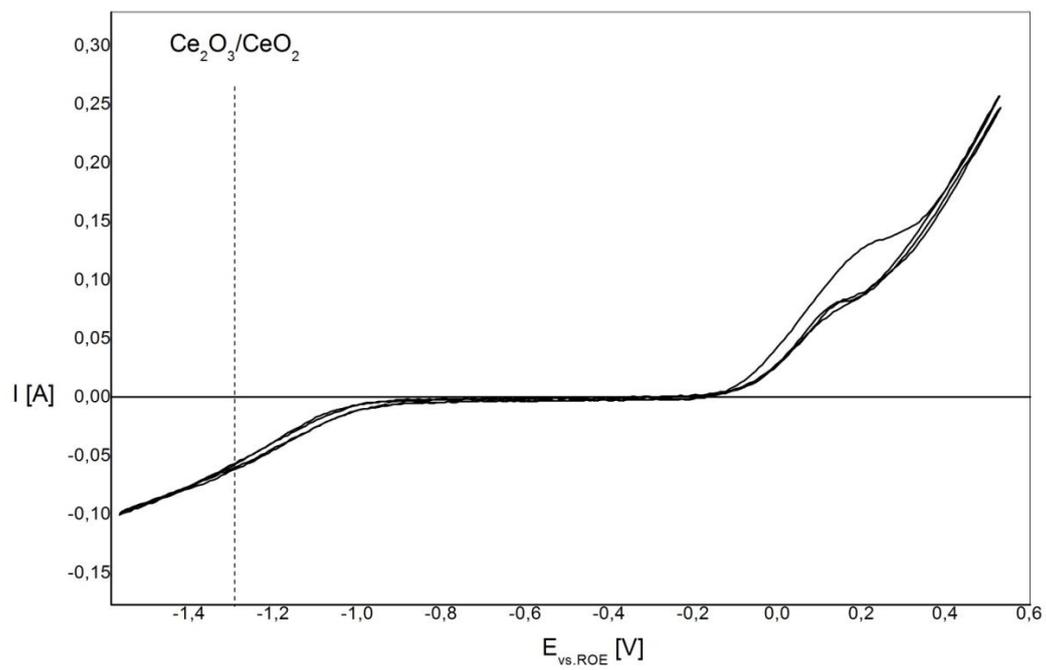


Abbildung 73:  $(\text{CeO}_2)_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$  bei  $750^\circ\text{C}$

LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 450°C:

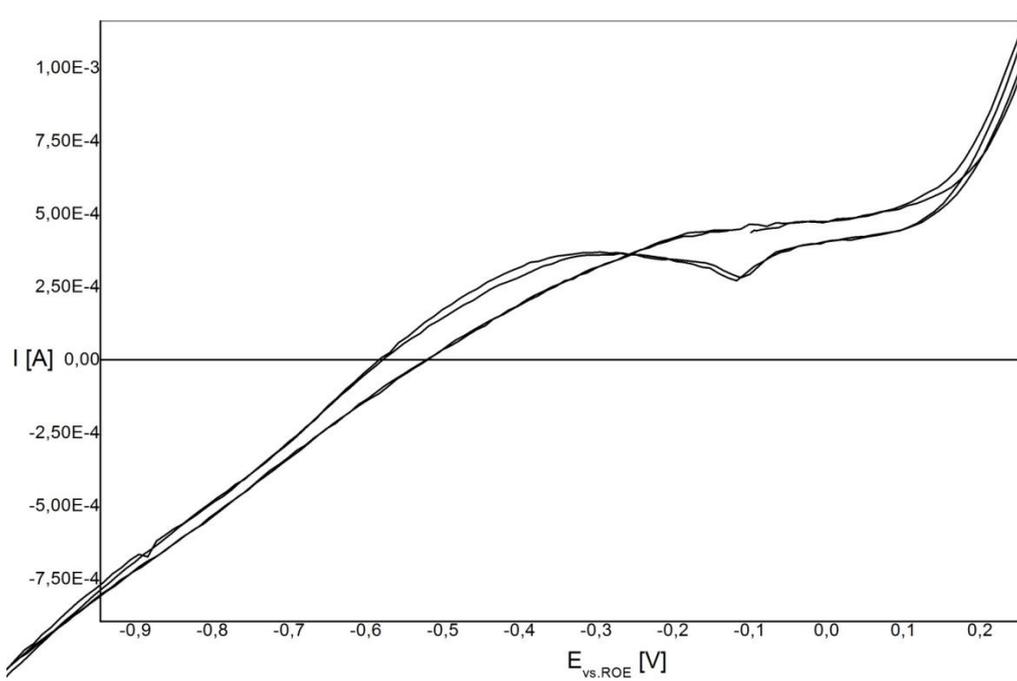


Abbildung 74: LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 450°C

LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 500°C:

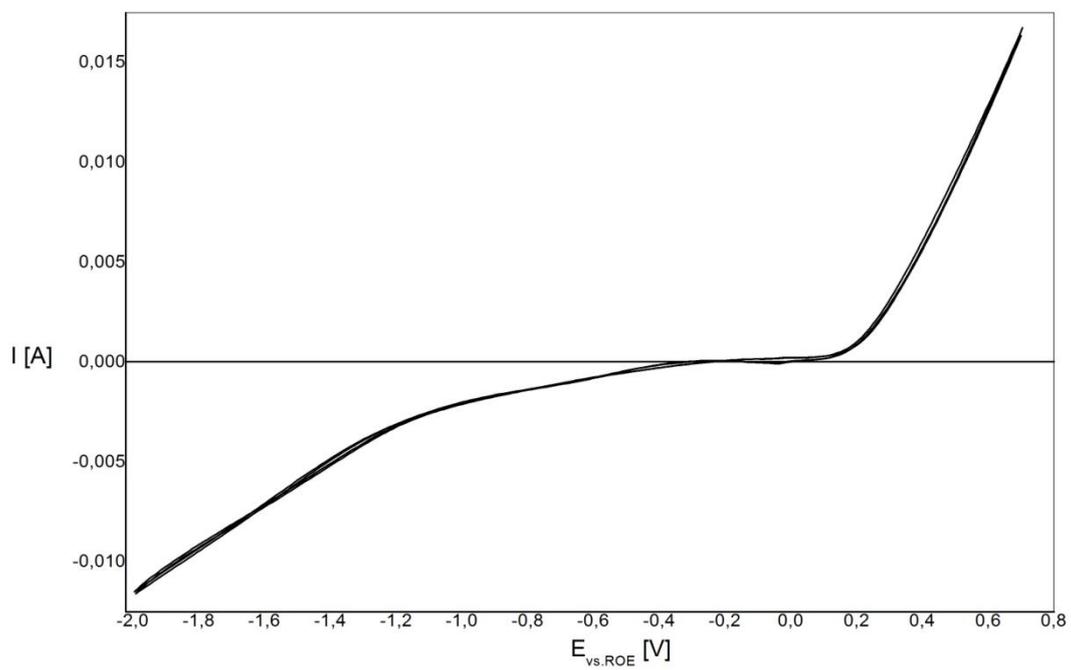


Abbildung 75: LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 500°C

LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 550°C:

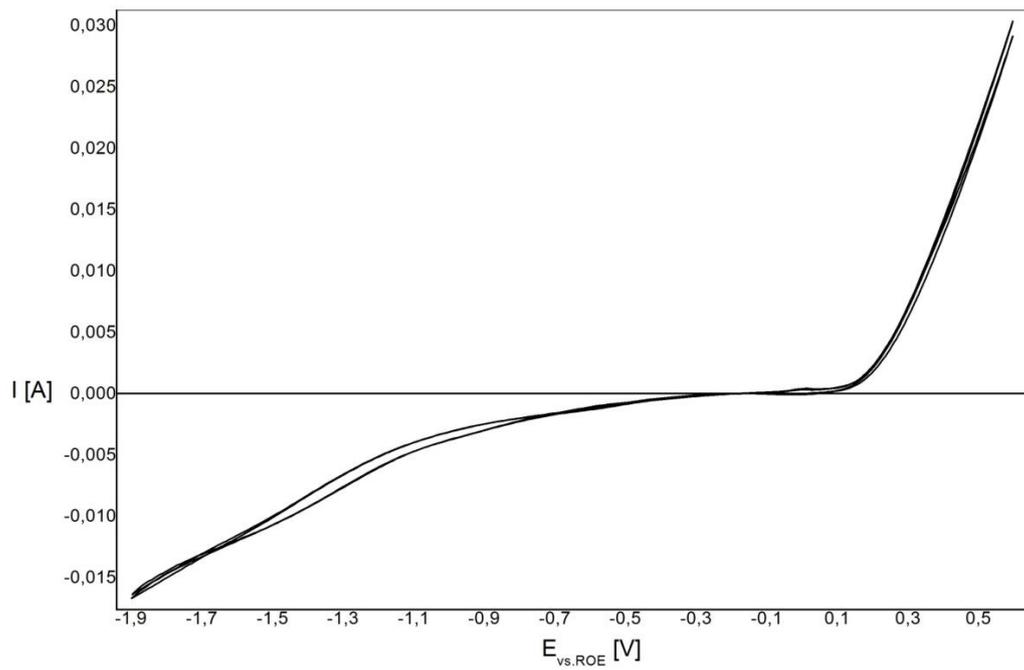


Abbildung 76: LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 550°C

LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 600°C:

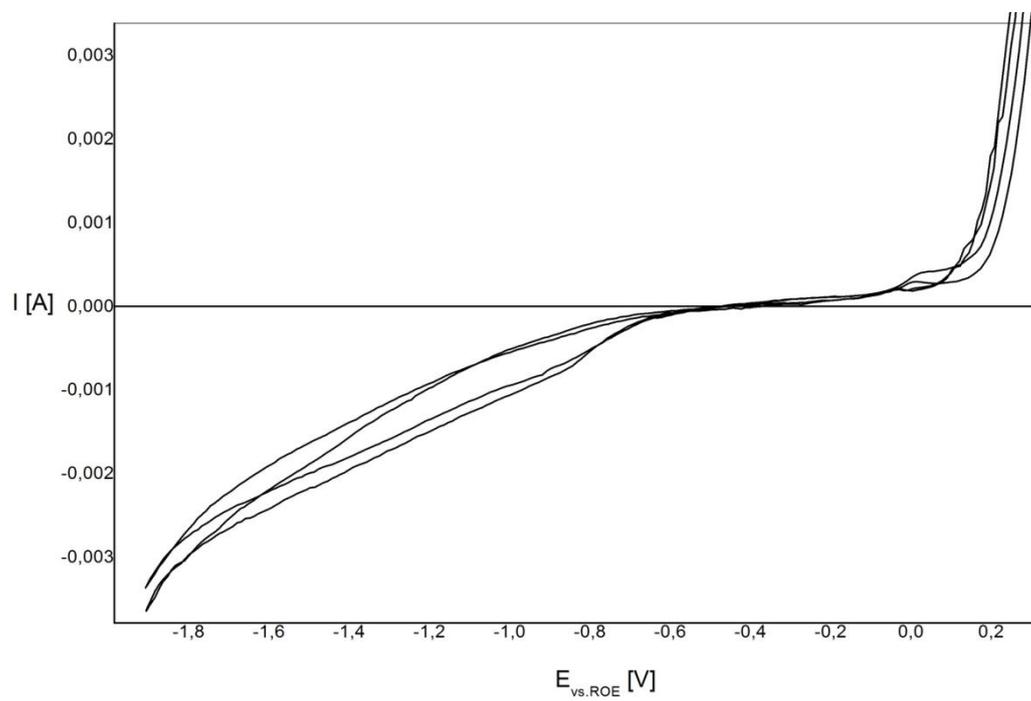


Abbildung 77: LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 600°C

LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 650°C:

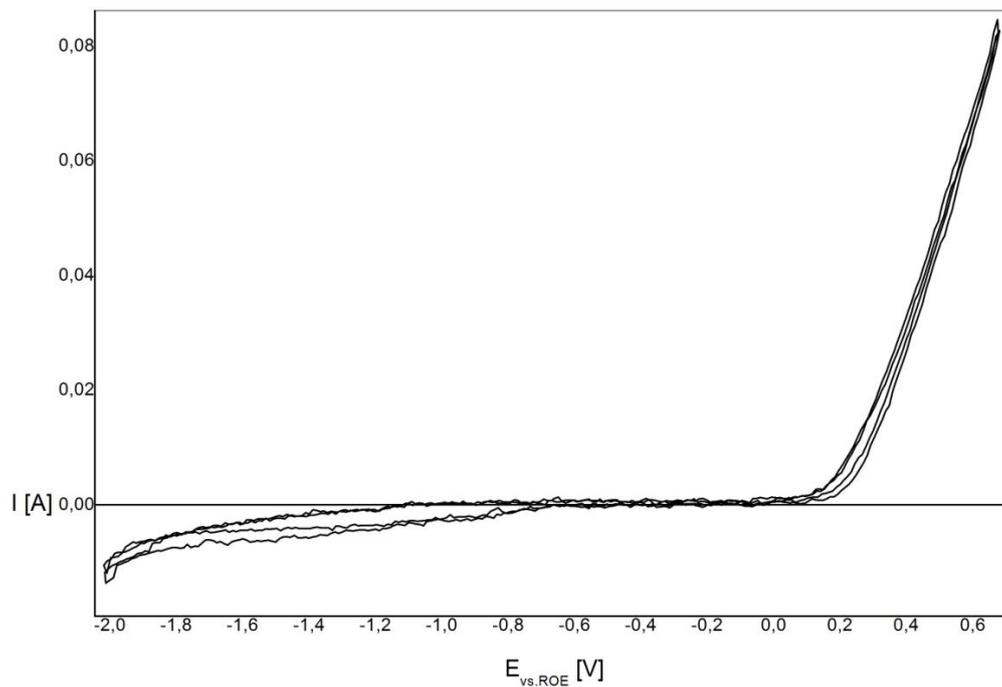


Abbildung 78: LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 650°C

LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 700°C:

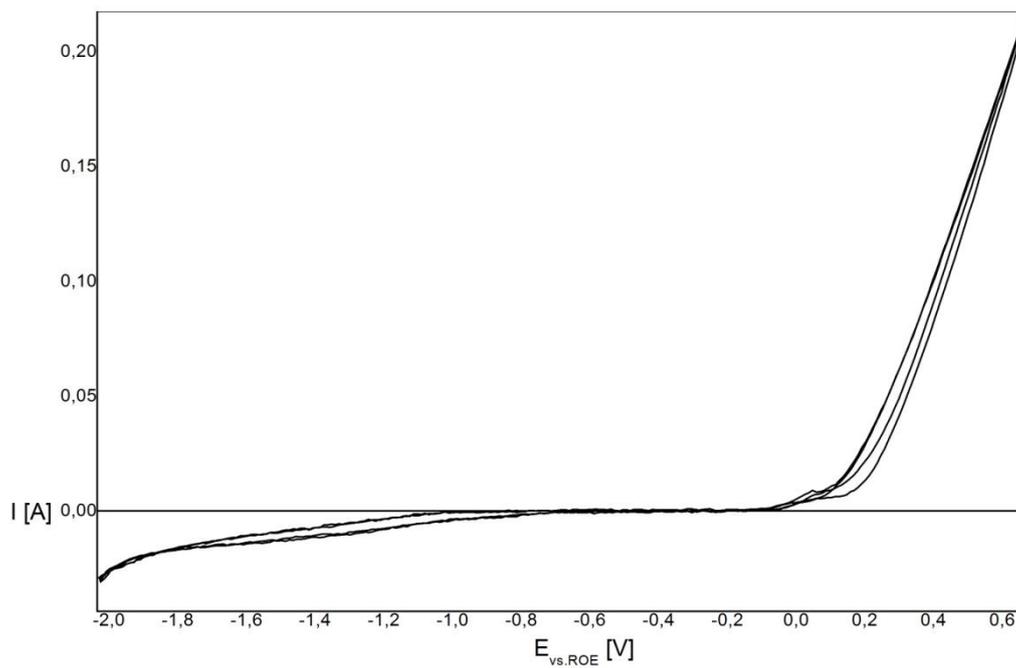


Abbildung 79: LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 700°C

LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 750°C:

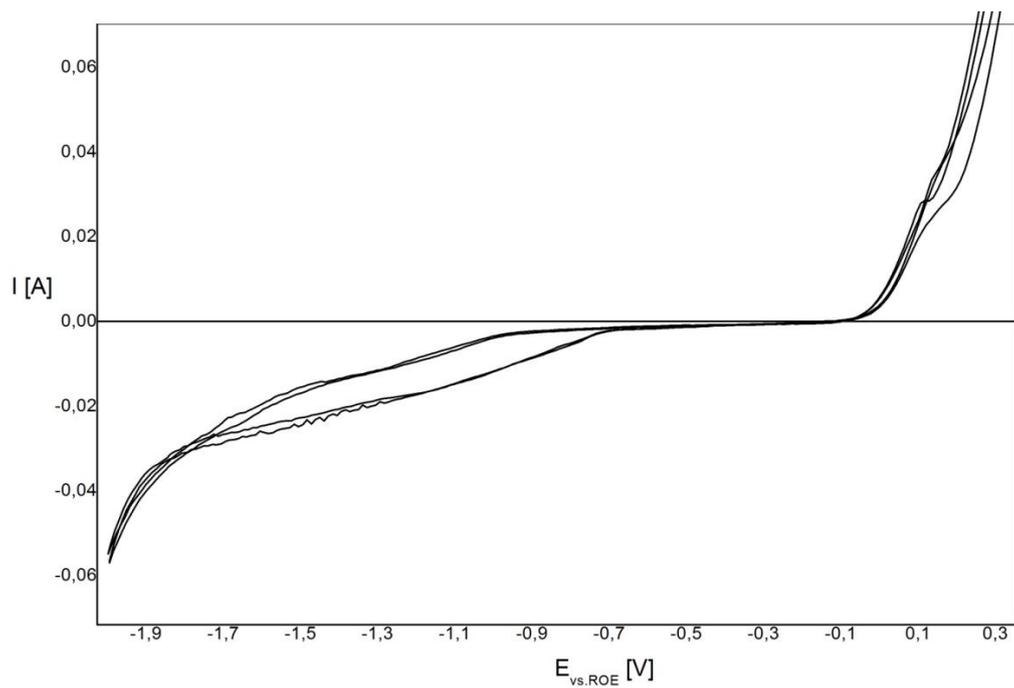


Abbildung 80: LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 750°C

LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 800°C:

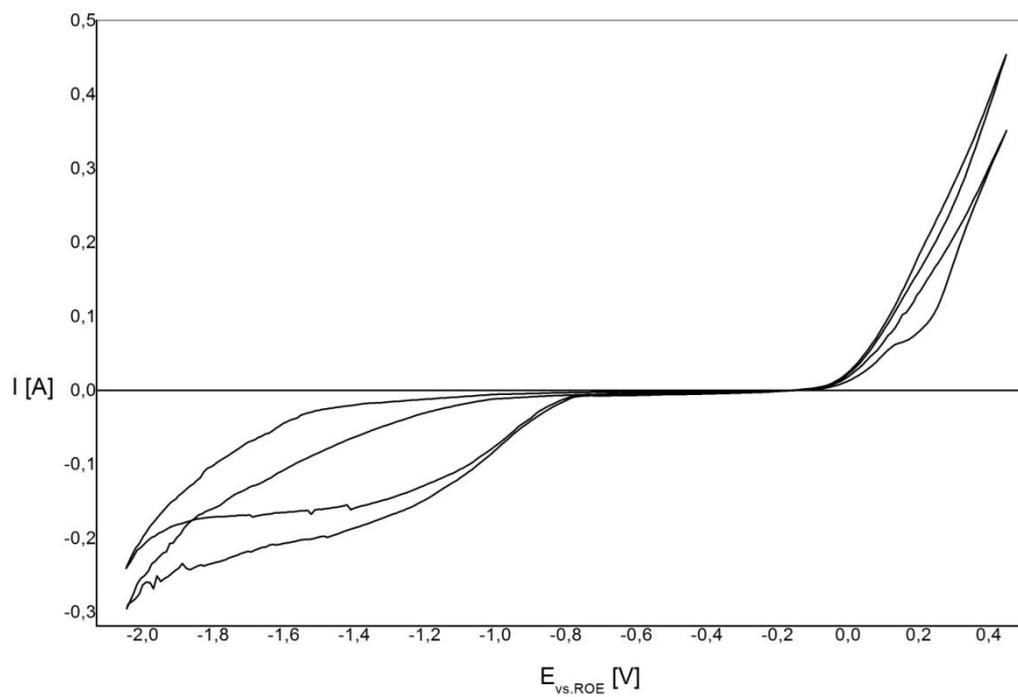


Abbildung 81: LSM,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  bei 800°C