



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt



FH MÜNSTER
University of Applied Sciences

Masterarbeit

Untersuchung von dotierter CeO_2 -Keramik als Membranmaterial für die thermochemische H_2O -Spaltung durch In-situ-Sauerstoffabtrennung

Abschlussarbeit vorgelegt der
Fachhochschule Münster
Fachbereich Physikingenieurwesen

Zur Erlangung des Grades
Master of Science (M. Sc.)
in
Material Science and Engineering

Vorgelegt von: Leonard Koch
Matrikelnummer: 970164
Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Jüstel
Betreuer: Dr. rer. nat. Nicole Knoblauch
Ort, Datum: Köln, 08.08.2025

Danksagung und Erklärung zur Arbeit

Zunächst möchte ich mich bei meinem akademischen Betreuer, Professor Dr. Thomas Jüstel, bedanken. Er hat mir das DLR-Köln als Arbeitgeber für die Masterarbeit empfohlen und mich neben seiner fachlichen Expertise auch bei experimentellen Tätigkeiten über den Zeitraum dieser Arbeit unterstützt.

Gleichermaßen gilt mein Dank Dr. Nicole Knoblauch, welche mir als Betreuerin am DLR-Köln die Durchführung meiner Masterarbeit unter ihrer Führung ermöglichte. Sie wies mir den Weg auch in schwierigen Zeiten und unterstützte mich mit ihrem tiefgehenden Fachwissen über Oxidkeramiken. Danken möchte ich auch der gesamten Abteilung Funktionale, Granulare und Composite Materialien unter der Führung von Dr. Peter Mechnich, welche mir ein angenehmes Arbeitsumfeld schuf und den Forschungsalltag mit interessanten fachlichen sowie persönlichen Diskussionen bereicherte.

Weiterhin möchte ich mich für die erfolgreiche Zusammenarbeit mit Dr. Michael Müller, Dr. Stefan Baumann und Kevin Streckel (Ph.D.) vom Institute of Energy Materials and Devices (IMD) des Forschungszentrum Jülich bedanken. Sie ermöglichten die im Rahmen dieser Arbeit stattgefundenen KEMS-Messungen, deren Instrumentation vergleichsweise selten anzutreffen ist. Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mir jederzeit unterstützend zur Seite stand.

Die Abschlussarbeit wurde durchgeführt bei:

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)
Institut für Frontier Materials auf der Erde und im Weltraum
Linder Höhe
51147 Köln

Betreuung vor Ort:

Frau Dr. Nicole Knoblauch
Institut für Frontier Materials auf der Erde und im Weltraum
Abteilung: Funktionale, Granulare und Composite Materialien

Diese Abschlussarbeit wurde dem Prüfungsausschuss des Fachbereiches Physikingenieurwesen vorgelegt am:

04. August 2025

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt habe und die benutzten Hilfsmittel und Quellen angegeben wurden.



Leonard Koch

Kurzfassung

Verglichen mit der rein thermischen Wasserspaltung, welche zur Produktion nennenswerter Mengen von Wasserstoff eine Temperatur von über 2200 °C benötigt, bieten thermochemische Kreisprozesse neben einer direkten Separation von Wasserstoff und Sauerstoff, auch geringere notwendige Prozesstemperaturen. Dabei kommt ein redoxaktives Material, z.B. Metalloxide wie Ceroxid, zum Einsatz. Dieses wird in zweistufigen Kreisprozessen zuerst reduziert und anschließend wieder oxidiert (Reoxidation). Dabei kommt es zum Aus- und Einbau von Sauerstoff in das Kristallgitter des Metalloxids. Die dafür wichtigen Eigenschaften von Ceroxid, wie das Reduktionsausmaß und Sauerstoffionenleitfähigkeit, können durch Dotierung mit anderen Elementen als Cer angepasst werden.

In der Vergangenheit wurde für Ceroxide in thermochemischen Zyklen allerdings ein unerwartet hoher Massenverlust festgestellt, welcher im Reoxidationsschritt nicht vollständig durch Rückeinbau von Sauerstoff kompensiert wird. Daher werden in dieser Arbeit Untersuchungen von Alterungseffekten auf dotierte Ceroxide unter Betriebsbedingungen thermochemischer Kreisprozesse durchgeführt.

Dazu wurden durch Pulversynthese und anschließendem Hochtemperatur-Sintern (1650 °C), Proben von einfach mit Gadolinium und zweifach mit Gadolinium und Zirkonium dotiertem Ceroxid hergestellt. Diese wurden zunächst im gesinterten Ausgangszustand über verschiedene Analysemethoden wie Röntgendiffraktometrie, Raman-Spektroskopie, Dilatometrie und thermogravimetrische Analyse charakterisiert. Außerdem wurde die Probenoberfläche sowie der Querschnitt in den bildgebenden Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiven Röntgenspektroskopie untersucht. Die Proben wurden anschließend Auslagerungsversuchen unter Bedingungen thermochemischer Kreisläufe unterzogen, d.h. hohe Reduktionstemperaturen (ca. 1400 °C) und ein, durch Vakuum oder Inertgasatmosphäre, reduzierter Sauerstoffpartialdruck. Als Dauer dieser Versuche wurden 2, 4, 6, 8, 10 und 20 h gewählt. Die ausgelagerten Proben wurden neben den erwähnten Methoden auch mithilfe der Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie und an einem Wasserspaltstand, hinsichtlich ihrer Wasserspaltaktivität, untersucht.

Die Auslagerungsversuche im Vakuum führten bereits nach zwei Stunden zur Bildung einer porösen Oberflächenzone, welche mit zunehmender Auslagerungsdauer an Schichtstärke gewinnt. Als Ursache wird die selektive Cerverdampfung mit folgender Anreicherung der Dotierstoffelemente an der Oberfläche, wodurch es zur Bildung zusätzlicher Phasen neben der kubischen CeO_2 -Fluoritstruktur kommt, benannt. Die entstandene Oberflächenschicht zeigt dabei unerwarteter Weise in thermogravimetrischen Messungen keinen Einfluss auf Reoxidations- bzw. Relaxationszeiten und auch die Wasserspaltaktivität im Rahmen der in dieser Arbeit ausgelagerten dotierten Ceroxiden ist nur mäßig verringert.

Abstract

Compared to purely thermal water splitting, which requires temperatures above 2000 °C to produce significant quantities of hydrogen, thermochemical cycle processes offer direct separation of hydrogen and oxygen as well as lower process temperatures. A redox material, e.g. metal oxides such as cerium oxide, is used. This is first reduced in two-stage cyclic processes and then oxidised again (reoxidation). This results in the removal and incorporation of oxygen into the crystal lattice of the metal oxide. The important properties of cerium oxide, such as the extent of reduction and oxygen ion conductivity, can be customised by doping with elements other than cerium.

In the past, however, an unexpectedly high mass loss was observed for cerium oxides in thermochemical cycles, which is not fully compensated for by the reincorporation of oxygen in the reoxidation step. For this reason, this thesis investigates the ageing effects on doped cerium oxides under the operating conditions of thermochemical cycles.

For this purpose, samples of cerium oxide doped once with gadolinium and twice with gadolinium and zirconium were produced by powder synthesis and high-temperature sintering (1650 °C). These were first characterised in the sintered initial state using various analytical methods such as X-ray diffraction, Raman spectroscopy, dilatometry and thermogravimetric analysis. In addition, the sample surface and cross-section were analysed using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The samples were then subjected to ageing tests under thermochemical cycle conditions, i.e. high reduction temperatures (approx. 1400 °C) and a reduced oxygen partial pressure in a vacuum or inert gas atmosphere. The duration of these tests was 2, 4, 6, 8, 10 and 20 hours. In addition to the methods mentioned above, the ageing samples were also analysed with the aid of Knudsen effusion mass spectrometry and on a water splitting stand with regard to their water splitting activity.

The ageing tests in a vacuum led to the formation of a porous surface zone after just two hours, which increases in layer thickness with increasing ageing time. Selective cerium vaporisation with subsequent enrichment of the dopant elements on the surface, resulting in the formation of additional phases alongside the cubic CeO₂ fluorite structure, is cited as the cause. Unexpectedly, the resulting surface layer shows no influence on reoxidation or relaxation times in thermogravimetric measurements and the water splitting activity of the doped cerium oxides deposited in this work is only moderately reduced.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Allgemeiner schematischer Ablauf eines thermochemischen Kreislaufs. In Anlehnung an: [16, 17].	4
Abbildung 2.2:	Schematisches Membranreaktorkonzept für die solar-thermochemische Wasserspaltung. Der geringe Sauerstoffpartialdruck wird durch eine Vakuumpumpe oder einen Inertgasstrom (z.B. Argon) erreicht. In a) ist eine Nahaufnahme des Membranreaktors konzeptionell mit Wasser als Feed und Wasserstoff als Produkt dargestellt. In b) wird beispielhaft ein vollständiger Reaktor im Solarturmreceiver abgebildet, wobei entweder Wasser oder CO ₂ als Feed genutzt werden können. Darstellungen sind nicht maßstabsgetreu. In Anlehnung an [29] – a) und [25] – b).	7
Abbildung 2.3:	Idealisierte Kugelmodell-Darstellung der kubischen Fluoritstruktur des Cerdioxids für vollständig oxidiertes Ceroxid (a), Ceroxid mit Dotierion (M ³⁺) auf Cer-Gitterplatz (b) sowie einer Sauerstoffleerstelle VO .. Übernommen von [34].	10
Abbildung 2.4:	Phasendiagramm von Ce-O im Bereich CeO ₂ bis CeO _{1,7} . Übernommen von [13].	11
Abbildung 2.5:	Schematische Darstellung der Bewegung von Sauerstoffionen durch das Fluorit-Kristallgitter des CeO ₂ mit entsprechendem Energiediagramm zur Veranschaulichung der Effekte verschiedener Trapping- (links) und Blocking- (rechts) Konfigurationen durch Dotierionen. Links wird eine energetische Anziehung von Sauerstoffleerstellen aufgrund des Zustands geringer Energie in der Nähe der Dotierionen gezeigt, während rechts die durch Blockierung veränderte Energiebarriere für Sprünge der Sauerstoffleerstellen in der Nähe von Dotierionen abgebildet ist. Übernommen von [71].	14
Abbildung 2.6:	Experimentell in Luft und bei Raumtemperatur gemessene Gitterparameter von mit Seltenen Erden dotierten Ceroxiden in Abhängigkeit des Dotierstoffanteils. Verbindungslinien nur als Orientierungshilfe. Übernommen von [71].	15
Abbildung 2.7:	Bulk-Ionenleitfähigkeiten von mit Seltenen Erden dotierte Ceroxide in Abhängigkeit des Dotierstoffanteils in Luft bei 500 °C. Linien nur als Orientierungshilfe. Übernommen von [71].	16
Abbildung 2.8:	Diagramm der Phasen in SE-dotierten Ceroxid-Systemen (nur einfache Dotierung). Übernommen von [59].	18
Abbildung 3.1:	Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Pechini-Synthese. In Anlehnung an [88, 89].	21
Abbildung 3.2:	Momentaufnahmen der Pechini-Synthese von CeGd ₅ Zr ₅ zu Beginn des Versuchs (links oben) und nach verschiedenen Temperaturstufen.	21
Abbildung 3.3:	Beispielhaftes Temperaturprofil der Dilatometrie mit Reduktion unter Vakuum (links) und Re-oxidation in Luft (rechts) für T _{max} = 1400 °C.	23
Abbildung 3.4:	Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers; Quelle bzw. in Anlehnung an [91].	27
Abbildung 3.5:	Schematische Abbildung einer KEMS-Apparatur, in Anlehnung an [95].	29
Abbildung 3.6:	Fließschema des Teststandes für Wasserspaltuntersuchungen dotierter Ceroxide. Angepasst von [97].	31
Abbildung 3.7:	Beschrifteter Aufbau des Wasserspalt-Teststandes.	32
Abbildung 4.1:	Ceroxid-Proben: a) Übersicht gesinterter Pellets, b) Stäbchen nach dem Pressen und c) nach dem Sintern.	35
Abbildung 4.2:	REM-Aufnahmen der Probenoberfläche von CeGd ₁₀ und CeGd ₅ Zr ₅ nach dem Sintern bei 1650 °C.	36
Abbildung 4.3:	REM-Aufnahmen des Probenquerschliffs von CeGd ₁₀ und CeGd ₅ Zr ₅ nach dem Sintern.	37
Abbildung 4.4:	EDX-Aufnahmen des Probenquerschliffs von CeGd ₁₀ und CeGd ₅ Zr ₅ nach dem Sintern.	38
Abbildung 4.5:	Normalisierte Röntgendiffraktogramme der CeGd ₁₀ - und CeGd ₅ Zr ₅ -Pelletproben nach Sintern bei 1650 °C sowie das Reflexpattern von CeO ₂ (PDF-34-0394).	38

Abbildung 4.6:	Normalisierte a) vergrößerte Darstellung der (111)-Reflexe der Röntgendiffraktogramme von CeGd10 und CeGd5Zr5 und b) Vergleich der Beugungsmuster mit ausgewiesenen Miller-Index für gesinterte CeGd5Zr5 Probenpellets und als Pulver nach der Synthese.	39
Abbildung 4.7:	Vergleich der Ramanspektren von CeGd10 und CeGd5Zr5 im gesinterten Ausgangszustand (0 h). Rechts ist der Bereich um F_{2g} mit den Defektschultern vergrößert abgebildet.	40
Abbildung 4.8:	Raman Spektren von CeGd10 und CeGd5Zr5 im Bereich $2000-2300\text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur vor und nach reduktiver Auslagerung bei 1400 °C im Vakuum für zwei Stunden.	41
Abbildung 4.9:	Darstellung eines vollständigen TGA-Messzyklus für je ein CeGd10 (0 h) und CeGd5Zr5 (0 h) Probenpellet. Der gemessene Massenverlust wurde bereits Drift-korrigiert und in den entsprechenden Reduktionsgrad umgerechnet.	42
Abbildung 4.10:	Beispielhafte Darstellung der Auswertung der Reoxidationszeit aus einer TGA-Messung von CeGd5Zr5 (0 h). Die gepunkteten Linien markieren Anfangs- und Endzeitpunkt.	43
Abbildung 4.11:	a) Beispielhaftes Temperaturprofil während der Reduktion und Oxidation bei $T_{\text{max}} = 1400\text{ °C}$ und b) entsprechende thermische und chemische Längenänderung der Probe.	44
Abbildung 4.12:	Auftragung der relativen Längenänderung ε_{Red} durch Heizen von CeGd10 und CeGd5Zr5 unter Luft und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}\text{ bar}$) gegenüber der Temperatur.	45
Abbildung 4.13:	Auftragung der relativen Längenänderung $\varepsilon_{\text{isotherm}}$ für CeGd10 und CeGd5Zr5 gegenüber der Zeit bei konstanten Temperaturen von $1200, 1300$ und 1400 °C im Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}\text{ bar}$).	46
Abbildung 4.14:	Auftragung der relativen chemischen Längenänderung gegenüber dem Reduktionsgrad δ für die untersuchten Materialien CeGd10 und CeGd5Zr5 sowie Vergleichsmaterialien aus der Literatur: undotiertes CeO_2 [13], CeLa10 und CeZr10 [55]. Verbindungslinien nur als Orientierungshilfe.	47
Abbildung 4.15:	Auftragung der relativen Längenänderung $\varepsilon_{\text{Reox}}$ von für CeGd10 und CeGd5Zr während der Reoxidation ausgehend von verschiedenen Reduktionsgraden δ gegenüber der Temperatur.	48
Abbildung 4.16:	Dampfdrücke verschiedener Oxide als Funktion der inversen Temperatur. Übernommen von [86].	50
Abbildung 4.17:	Darstellung der gemessenen Intensitäten verschiedener Ionenspezies im Massenspektrometer während der KEMS-Messungen der CeGd10 und CeGd5Zr5 Pulverproben; a) zeigt die Intensitätsverteilung der auftretenden Ionenspezies inklusive der gefundenen Isotopenverteilung und b) zeigt die deren Häufigkeit für die Pulverproben von CeO ₂ , CeGd10 und CeGd5Zr5 in Abhängigkeit von der Temperatur.	51
Abbildung 4.18:	REM-Aufnahmen der Aufsicht von gesinterten sowie für 2 und 10 h im Vakuum ausgelagerten Probenpellets von CeGd10 und CeGd5Zr5.	52
Abbildung 4.19:	REM-Aufnahmen der Querschnitte von gesinterten sowie für 2 und 10 h im Vakuum ausgelagerten Probenpellets von CeGd10 und CeGd5Zr5.	52
Abbildung 4.20:	Schichtdicke der porösen Oberflächenzone der bei 1400 °C unter Vakuum ausgelagerten Probenpellets von CeGd10 und CeGd5Zr5 in Abhängigkeit der Auslagerungszeit.	53
Abbildung 4.21:	REM/EDX-Analysen des Querschnitts von 10 h im Vakuum ausgelagerten Probenpellets von CeGd10 und CeGd5Zr5.	54
Abbildung 4.22:	REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts von gesinterten CeGd10-Pellets sowie nach zwei und zehn Stunden Auslagerung bei 1400 °C in einer Argon- (5.0) Atmosphäre. Argon wird kontinuierlich mit 200 l/h gespült und $p\text{O}_2$ wird bei ca. 10^{-5} bar erwartet. Auftragsmessungen ausgeführt im Forschungszentrum Jülich.	55
Abbildung 4.23:	REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts von gesinterten CeGd10-Pellets sowie nach 72 h Auslagerung bei 1500 °C in einer Argon (5.0) Atmosphäre. Argon wird kontinuierlich mit 200 l/h gespült und der gemessene $p\text{O}_2$ -Wert liegt bei ca. 10^{-5} bar erwartet. Auftragsmessungen ausgeführt im Forschungszentrum Jülich.	55
Abbildung 4.24:	XRD-Beugungsmuster von CeGd10 nach Auslagerung im Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}\text{ bar}$) bei 1400 °C für 10 h und nach Abschleifen der Oberfläche.	57

Abbildung 4.25: XRD-Beugungsmuster von CeGd10 im gesinterten Ausgangszustand und nach 10 h Auslagerung bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar). Zusätzlich ist ein Referenzpattern für CeGd10 (PDF75-0161) gegeben.....	57
Abbildung 4.26: Phasenanalyse des XRD-Beugungsmusters von CeGd10 nach 10 h Auslagerung bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar). Entsprechende Referenzpattern sind gegeben und in der Abbildung benannt.....	58
Abbildung 4.27: XRD-Beugungsmuster von CeGd10 im gesinterten Ausgangszustand und nach verschiedenen Auslagerungszeiten bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar).	59
Abbildung 4.28: XRD-Beugungsmuster von CeGd5Zr5 im gesinterten Ausgangszustand und nach 10 h Auslagerung bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar). Zusätzlich ist ein Referenzpattern für CeO ₂ (PDF34-0394) gegeben.....	59
Abbildung 4.29: Phasenanalyse des XRD-Beugungsmusters von CeGd5Zr5 nach 10 h Auslagerung bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar). CeO ₂ -Referenzpattern (PDF34-0394) mit angepasster Gitterkonstante (Software TOPAS) für die Gd-reiche ($a = 5,403$ Å) und Zr-reiche ($a = 5,303$ Å) Fluoritphase sind gegeben.....	60
Abbildung 4.30: Zoom von 13-36° im XRD-Beugungsmuster von CeGd5Zr5 nach 10 h und 20 h Auslagerung bei 1400°C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar). Überstruktureflexe von Pyrochlorphasen nach [110] sind markiert.....	61
Abbildung 4.31: XRD-Beugungsmuster von CeGd5Zr5 im gesinterten Ausgangszustand und nach verschiedenen Auslagerungszeiten bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar).	61
Abbildung 4.32: Raman-Spektren von reduziertem (links) und oxidiertem (rechts) CeGd10 nach 0 h, 2 h und 10 h im Vakuum bei 1400 °C.....	62
Abbildung 4.33: Raman-Spektren von a) reduziertem und b) oxidiertem CeGd5Zr5 nach 0 h, 2 h und 10 h im Vakuum bei 1400 °C sowie c) ein Vergleichsspektrum von Gd _{0,5} Ce _{1,5} Zr ₂ O ₇ übernommen von [110].	63
Abbildung 4.34: Emissionsspektren nach a) Röntgenanregung und b) UV-C Anregung von CeGd10 und CeGd5Zr5 Proben nach 10 h Vakuumauslagerung.	65
Abbildung 4.35: REM-Aufnahme eines Silizium(-oxid)kristalls auf der Probenoberfläche einer ca. 10 h gesinterten CeGd5Zr5 Pellets (links) und ein entsprechend vergrößertes EDX-Schichtbild der gleichen Stelle (rechts) mit den nach Elementen aufgetrennten EDX-Signalen (unten).....	65
Abbildung 4.36: Darstellung der Reoxidationszeiten aus TGA-Untersuchungen für CeGd10 und CeGd5Zr5 nach 0 und 10 h Auslagerung im Vakuum ($3,6 \cdot 10^{-6}$ bar) bei 1400 °C.....	66
Abbildung 4.37: Darstellung einer vollständigen Messung (10 h – CeGd5Zr5) mit drei Messzyklen für Reduktion im Argon-Spülgasstrom bei 1400 °C und Reoxidation im mit Wasserdampf versetzten Argon-Spülgasstrom bei 800 °C.	67
Abbildung 4.38: Sauerstoff- und Wasserstoffträge für Wasserspaltversuche von CeGd10 und CeGd5Zr5 nach 0 und 10 h Auslagerung im Vakuum für jeden Reduktions- und Reoxidationszyklus.	68

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Ausgangsmaterialien im Rahmen dieser Arbeit.....	20
Tabelle 3.2:	Messprogramm der TGA zur Untersuchung dotierter Ceroxidproben-Pellets.....	25
Tabelle 3.3:	Messzyklus einer Messung am Wasserspaltstand.....	33
Tabelle 4.1:	Angestrebte und tatsächliche Zusammensetzung sowie Abkürzungen aller Proben.....	36
Tabelle 4.2:	Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten CTE im Bereich 100-1200 °C von CeGd10 und CeGd5Zr5 im Vergleich zu dotiertem Ceroxid in der Literatur.....	45
Tabelle 4.3:	Vergleich der Reduktionsgrade untersuchter dotierter Ceroxide CeGd10 und CeGd5Zr5, berechnet aus dem Massenverlust durch Reduktion (δ_{Red}) und aus der Massenzunahme durch Reoxidation (δ_{Reox}).....	49
Tabelle 4.4:	Gitterkonstanten gesinterter und ausgelagerter (10 h) Probenpellets von CeGd10 und CeGd5Zr5 berechnet mit TOPAS nach der Rietveld-Methode (siehe Anhang A.3).....	62
Tabelle 4.5:	Durch TGA-Messung bestimmte Reoxidationszeiten für CeGd10 und CeGd5Zr5 für 0 und 10 h.	66
Tabelle 4.6:	Vergleich der erreichten Reduktionsgrade unter Vakuum oder Argon-Atmosphäre der untersuchten Materialien CeGd10 und CeGd5Zr5 sowie einer Vergleichsprobe aus undotiertem Ceroxid.	69

Abkürzungsverzeichnis

BSE	<i>Rückstreuielektronen (engl. back scattered electrons)</i>
Bulk	<i>Meint die Masse bzw. das Probeninnere</i>
CCD	<i>engl. charged-coupled device</i>
CTE	<i>Ausdehnungskoeffizient (engl. coefficient of thermal expansion)</i>
EDX	<i>Energiedispersive Röntgenspektroskopie</i>
EXAFS	<i>engl. Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy</i>
GI	<i>Grazing-Incidence, Diffraktometrie unter streifendem Einfall (engl. grazing incidence)</i>
IMD	<i>Institute of Energy Materials and Devices</i>
IR	<i>Infrarot</i>
LO	<i>Longitudinal Optisch</i>
MFC	<i>Massendurchflussregler; engl. mass flow controler</i>
MIEC	<i>Gemischt ionisch-elektronisch leitend (engl. Mixed Ionic-Electronic Conducting)</i>
MO	<i>Metalloxide</i>
MS	<i>Massenspektrometer</i>
OTM	<i>Sauerstofftransportmembran (engl. oxygen transport membrane)</i>
PDF	<i>Powder-Diffraction-File (XRD-Datenbank)</i>
PMT	<i>Photomultiplier, engl. photomultiplier tube</i>
REM	<i>Rasterelektronenmikroskop</i>
SE	<i>Seltene Erden, Sekundärelektronen</i>
TEM	<i>Transmissionselektronenmikroskopie</i>
TGA	<i>Thermogravimetrische Analyse</i>
TO	<i>Transversal Optisch</i>

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis.....	X
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit.....	2
2 Grundlagen und Stand der Technik	4
2.1 Thermochemischer Kreisprozess	4
2.2 Membrankonzept	6
2.3 Cer-basierte Redoxmaterialien.....	8
2.3.1 CeO ₂ -Keramik	9
2.3.2 Dotierung.....	12
3 Materialien und Methoden.....	20
3.1 Synthese und Probenpräparation.....	20
3.2 Dilatometrie	22
3.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	24
3.4 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	25
3.5 Röntgendiffraktometrie (XRD).....	26
3.6 Lumineszenz-Spektroskopie	28
3.7 Raman-Spektroskopie	28
3.8 Knudsen-Effusions-Massen-Spektroskopie (KEMS)	29
3.9 Wasserspaltteststand	30
4 Ergebnisse und Diskussion.....	35
4.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	35
4.1.1 Bildgebende Oberflächenanalyse (REM und EDX).....	36
4.1.2 Struktur- und Phasenanalyse (XRD und Raman)	38
4.2 Redoxeigenschaften der Ausgangsmaterialien	42
4.2.1 Thermogravimetrische Untersuchungen.....	42

4.2.2	Untersuchungen der thermischen und chemischen Ausdehnung.....	44
4.3	Veränderung der Oberflächenchemie durch Alterung	49
4.3.1	Dampfdrücke – KEMS	50
4.4	Redoxeigenschaften gealterter dotierter Ceroxide	51
4.4.1	Charakterisierung der Oberfläche.....	51
4.4.2	Einfluss von Fremdionen durch Hochtemperatur-Sintern	64
4.4.3	Thermogravimetrische Untersuchungen.....	66
4.4.4	Thermochemische Wasserspaltung	66
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	70
	Literaturverzeichnis.....	74
A.	Anhang	81
A.1	Dilatometrie	81
A.2	Ergebnisse der Elementanalyse (EDX)	81
A.3	Anpassung der Gitterkonstanten mit TOPAS.....	86

1 Einleitung

1.1 Motivation

Nachdem die Problematik des Klimawandels innerhalb der letzten Jahre zunehmend in den Fokus von Politik und Wirtschaft gerückt ist, sind die erneuerbaren Energien, allen voran Wind- und Sonnenenergie, aber auch Wasserkraft, Biomasse und Erdwärme, hinlänglich bekannt. Ihre Einbindung in die Energieerzeugung weltweit löst die fossilen Energieträger wie Kohle, Erdöl und Erdgas damit mehr und mehr ab. In Deutschland betrug der Anteil von Sonnen- und Windenergie an der Stromerzeugung im Jahr 2023 bereits über 40 % [1].

Durch die vermehrte Nutzung dieser un stetigen Energiequellen tritt allerdings das Problem der Energiespeicherung immer weiter in den Vordergrund. Bei den chemischen Energiespeichern mit vergleichsweise unkomplizierten Lager- und Transporteigenschaften der fossilen Energieträger bestand diese Schwierigkeit in der Vergangenheit nicht. Umso wichtiger ist die Entwicklung moderner und nachhaltiger Energieträger bzw. Energiespeicher sowie neue Methoden ihrer Herstellung im industriellen Maßstab.

Neben Batteriespeichern verschiedener Größen stellt Wasserstoff einen zukünftigen Energieträger von potenziell umweltfreundlicher Natur und hohem Energiegehalt (121 MJ/kg) dar. Wasserstoff wird heute bereits als Brennstoff in Turbinen, Brennstoffzellen und Öfen bzw. Brennern eingesetzt [2]. Des Weiteren wird Wasserstoff zur Herstellung von Ammoniak (NH_3) eingesetzt. Sie ist eine der wichtigsten, im industriellen Maßstab hergestellten chemischen Verbindungen, welche zugleich auch das wichtigste Zwischenprodukt bei der Düngemittelherstellung darstellt. Außerdem wird Wasserstoff zur Entschwefelung von Kraftstoffen, Härtung von Fetten und als Reduktionsgas in industriellen Prozessen eingesetzt [3].

Eine weitere, in jüngster Zeit in den Fokus gerückte Verwendung des Wasserstoffs, bildet sein Einsatz zusammen mit Kohlenstoffmonooxid (CO) in der Herstellung synthetischer Kraftstoffe, welche besonders für die Luftfahrtindustrie von Bedeutung sein können [4].

Für die Herstellung erforderlicher Wasserstoffmengen haben sich eine Vielzahl an Verfahren etabliert. Dazu zählen neben der Erdgas-Dampfreformierung und Kohlevergasung, welche zu hohen Mengen an Treibhausgasemissionen (Kohlenstoffdioxid, CO_2) führen, auch die Wasserelektrolyse und die thermochemische Umwandlung (Pyrolyse) [5, 6]. Zur Wasserelektrolyse wird in der Theorie nur Wasser und Energie in Form von Strom benötigt, aber gerade davon große Mengen, was ein Problem darstellt. Bei der thermochemischen Umwandlung hingegen kann, neben Kohlenwasserstoffen (verbunden mit Treibhausgasemission), auch direkt Wasser durch Thermolyse gespalten werden. Dabei entsteht neben Wasserstoff nur Sauerstoff als Nebenprodukt, allerdings gleichzeitig. Dies ist insofern problematisch, da die parallele Erzeugung beider Gase in direkter Umgebung zu einem erheblichen Sicherheitsrisiko führt und weitere Aufreinigungsschritte notwendig macht, welche zusätzlich Energie benötigen.

Dies kombiniert mit den hohen Energiemengen und Temperaturen von über 2200 °C [7], welche die direkte Wasserspaltung mittels Thermolyse benötigt, führt zur Unwirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Gegenüber dieser klassischen Wasser-Thermolyse stellen thermochemische Kreisprozesse mit redoxaktiven Materialien eine Weiterentwicklung mit einigen Vorteilen dar [8]. Als aktives Material kommt dabei zumeist ein Metalloxid zum Einsatz, welches in einem zweistufigen Verfahren zunächst reduziert wird, d.h. Sauerstoff verliert, und anschließend durch Kontakt mit Wasserdampf zur Re-oxidation gebracht wird. In diesem zweiten Schritt wird Sauerstoff vom Wasserdampf abgespalten, verbleibt im Redoxmaterial und Wasserstoff wird frei. Durch diese Prozessführung wird einerseits eine Trennung der Gasströme erreicht und andererseits ist weniger thermische Energie, d.h. eine geringere Temperatur, notwendig. Da das Redoxmaterial nach dem Kreislauf wieder theoretisch und zumeist auch praktisch (Materialzersetzungen beobachtet) in seinem Ausgangszustand vorliegt, wird es grundlegend nicht verbraucht [9]. Zur Reoxidation können neben Wasserdampf auch andere Verbindungen eingesetzt werden, wie z.B. CO₂, wobei dann neben Sauerstoff auch CO entsteht. Letzteres wird in der chemischen Industrie zusammen mit Wasserstoff als Synthesegas (H₂ + CO) für eine Vielzahl an Chemikalien, unter anderem synthetische Kraftstoffe, eingesetzt [8].

Thermochemische Kreisprozesse nutzen die Wärme der Sonne über konzentrierende Systeme durch Bündelung direkt. Dies stellt gegenüber der zusätzlichen und notwendigen Energieumwandlung in Strom für Elektrolyseure mitunter einen entscheidenden Vorteil hinsichtlich des Wirkungsgrades dar [10].

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Die zweistufige thermochemische Wasserspaltung kann entweder durch zeitliche oder räumliche Trennung von Reduktion und Oxidation erfolgen. Letzteres ist materialdesigntechnisch aufwendiger und erfordert nicht nur ein thermodynamisch aktives Material, sondern auch eine ausreichende Sauerstoffionendiffusion. Damit trennt das aktive Material Reduktion und Re-oxidation physisch voneinander, lässt aber die benötigten Sauerstoffionen passieren. Es wird potenziell eine kontinuierliche Betriebsweise thermochemischer Kreisprozesse ermöglicht. Zu den Kernanforderungen solcher Sauerstoffmembranmaterialien gehört neben der thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität auch besonders die Fähigkeit zur Sauerstoffionenleitung und -speicherung [11].

In der als potenziell für thermochemische Kreisprozesse geeigneten Materialgruppe der Metalloxide haben sich dotierte Ceroxide als vielversprechende Kandidaten in der Vergangenheit hervorgetan [8]. Da die grundlegenden thermodynamischen Eigenschaften undotierter sowie dotierter Ceroxide in der Literatur bereits in Länge diskutiert wurden [12, 13], liegt der Fokus dieser Arbeit auf den Effekten der herrschenden Auslagerungsbedingungen im praktischen Einsatz, welchen die Materialien entsprechend über längere Zeit ausgesetzt sein werden. Konkret wurden dazu die Effekte der Reduktion unter Vakuum und Inertgasatmosphäre (Argon), bei entsprechend hohen Temperaturen von beispielsweise 1400 °C auf die Oberflächenchemie, Materialmorphologie und -struktur, untersucht. Für die Analysen wurden

entsprechend einfach dotierte (10 mol-% Gadolinium) und codotierte (je 5 mol-% Gadolinium und Zirkonium) Ceroxid-Proben hergestellt. Hinsichtlich der Redoxeigenschaften wurde der Fokus auf das zu erreichende Reduktionsausmaß sowie die Reoxidationszeiten, als auch das Vermögen zur Wasserspaltung von Ceroxid-Proben vor und nach der Auslagerung, unter Einsatzbedingungen eines thermochemischen Kreisprozesses, untersucht. Letzteres simuliert praxisnahe Ergebnisse nach mehrfacher Reduktion und Reoxidation der Materialien.

Abschließend soll die Bedeutung der Erkenntnisse für zukünftige Untersuchungen von dotierten Ceroxiden als Material für thermochemische Kreisprozesse diskutiert werden, wobei erneut besonderer Fokus auf die Hochtemperaturstabilität eingesetzter Komponenten gelegt werden sollte.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Thermochemischer Kreisprozess

Die direkte und damit einstufige thermische Wasserspaltung (Thermolyse) benötigt neben sehr hohen Temperaturen von über 2200 °C [7] auch eine aufwendige Hochtemperaturtrennung der entstehenden Gase Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2). Der Prozess folgt der allgemeinen Gleichung: $H_2O \rightleftharpoons H_2 + 0.5 O_2$. Diese hohen Temperaturen folgen aus der hohen Standardbildungsenthalpie von Wasser (H_2O) und der vergleichsweise geringen Entropieänderung zwischen dem Edukt H_2O und den Produkten H_2 und O_2 .

Die Senkung des für die Wasserspaltung benötigten Temperaturniveaus auf niedrigere Temperaturen um 1200 °C und darunter ist durch Aufteilen der Wasserspaltung in mehrere Einzelaktionen und dem Einsatz von Redoxmaterialien möglich. Daher wurden in der Vergangenheit Anstrengungen unternommen, um mehrstufige Zyklen zu konstruieren. Damit verbunden treten allerdings auch Nachteile wie Wärmeverluste zwischen einzelnen Schritten auf, welche den thermodynamischen Wirkungsgrad senken. Zusätzlich kommt der grundsätzliche Mehraufwand durch mehrere Verfahrensschritte hinzu [8, 14].

Folglich ist die Wasserspaltung durch thermochemische Kreisprozesse mit nur zwei Stufen bzw. Schritten von besonderem Interesse. Die als Redoxmaterialien eingesetzten Metalloxide (MO) durchlaufen dabei wiederholt nacheinander zunächst eine Reduktion, d.h. Sauerstoffausbau aus dem Kristallgitter und anschließend eine Re-Oxidation, d.h. Hydrolyse des MO mit freiwerdendem Wasserstoff (im Fall von Wasser als Feed), siehe Schemata in Abbildung 2.1. Zu den Hauptvorteilen dieser Kreisprozesse gehört neben den geringeren Prozesstemperaturen vor allem die mindestens zeitlich voneinander getrennte Gaserzeugung, wodurch dessen aufwendige Trennung entfällt [15].

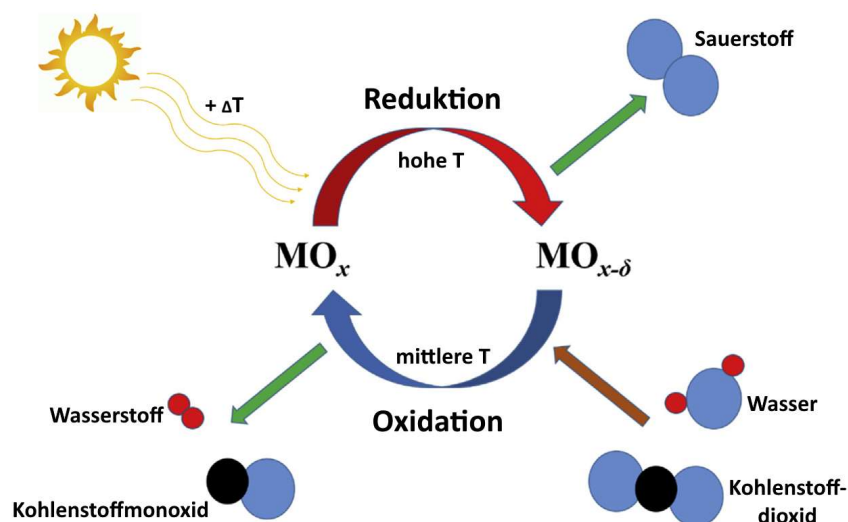


Abbildung 2.1: Allgemeiner schematischer Ablauf eines thermochemischen Kreislaufs. In Anlehnung an: [16, 17].

Eine wichtige Grundanforderung an die eingesetzten Redoxmaterialien ist die Fähigkeit zur wiederholten Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff, wodurch sich Metalloxide besonders eignen. Durch Betrachtung der jeweils für Reduktion und Re-Oxidation vorliegenden Änderung der freien Gibbsenergie (ΔG) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und dem Temperaturbereich, in welchem ein Material dauerhaft stabil ist, wurden in der Vergangenheit mögliche Metalloxide für thermochemische Kreisprozesse ausgewählt und evaluiert [8]. Dabei ist eine Unterteilung in stöchiometrische und nichtstöchiometrische Redoxmaterialien für die Zweistufenprozesse üblich. Das bedeutet, die Metalloxide werden im ersten Schritt stöchiometrisch oder nur teilweise reduziert [18].

Zu den stöchiometrisch technisch sinnvoll reduzierbaren MO zählen beispielsweise das Zinkoxid (ZnO/Zn-System) und Zinnoxid (SnO_2/SnO -System). Jedoch ist bei den entsprechenden Kreisprozessen während der Reduktion aufgrund der flüchtigen Eigenschaften der Metalle bei den notwendigen Reduktionstemperaturen oberhalb der Sublimationstemperatur des Zinks (Zn) von signifikanter Sublimation auszugehen. In Kombination mit der vergleichsweise langsamen Reoxidationskinetik im SnO/Sn -System verloren diese MO an Attraktivität [19]. Andere Untersuchungen widmen sich dem Germaniumoxid (GeO_2/GeO -System) und Eisenoxiden ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ -System). Letztere zeigen praktisch anwendbare Reduktionstemperaturen von 1350 °C, wobei eine weitere Senkung dieser, durch Beimischung von Zn, Ni oder Mn zu Ferriten, möglich ist [20]. Eisenoxide zeigen jedoch bei hohen Temperaturen über 1000 °C verstärkt negative Sintereffekte, d.h. Phaseninstabilitäten sowie eine vergleichsweise langsame Sauerstoffdiffusion [8, 21].

Zu den teilweise bzw. nicht stöchiometrisch reduzierenden MO gehören Ceroxide (CeO_2), bei dessen Reduktion ein Teil der enthaltenen Ce^{4+} -Ionen in Ce^{3+} -Ionen übergehen, was durch Bildung von Sauerstoffleerstellen ausgeglichen wird [22], und Perowskite [23]. Letztere besitzen die allgemeine Summenformel ABO_3 . Die A-Kationen sind meist ein oder mehrere Erdalkali-, Alkali- und Lanthanid-Ionen, während die B-Kationen vorwiegend aus kleineren Übergangsmetall-Ionen bestehen [23]. Ein Beispiel eines Perowskits ist SrTiO_3 , wobei in der Praxis, zur Eigenschaftsverbesserung, heute angepasste und dotierte Materialien wie z.B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ untersucht werden [24]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Ceroxid als MO für thermochemische Kreisprozesse untersucht.

Der erste Schritt, die endotherme Reduktion, benötigt auch bei Ceroxiden hohe Temperaturen von über 1200 °C sowie einen reduzierten Sauerstoffpartialdruck. Der Sauerstoff wird entsprechend der folgenden Summengleichung ausgebaut: $\text{CeO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CeO}_{2-\delta}(\text{s}) + \delta/2 \text{O}_2(\text{g})$. Die zweite Stufe, die Reoxidation, erfolgt bei geringeren Temperaturen. Das MO spaltet den zugeführten Wasserdampf durch Einbau des enthaltenen Sauerstoffs in das Kristallgitter und freiwerdenden Wasserstoff nach folgender Gleichung: $\text{CeO}_{2-\delta}(\text{sg}) + \delta \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CeO}_2(\text{s}) + \delta \text{H}_2(\text{g})$. Der Kreisprozess ist reversibel und aus den Reaktionsgleichungen wird ersichtlich, dass das Metalloxid nach jedem Zyklus unverändert wiedergewonnen wird. Dieser Umstand gilt prinzipiell auch für die zuvor beschriebenen Metalloxide [9]. Die Variable δ wird in diesem Zusammenhang als Reduktionsgrad bzw. Reduktionsausmaß

bezeichnet und beschreibt die Abweichung von der idealen Stöchiometrie durch Sauerstoffdefizite. Es gibt damit Auskunft, wieviel Sauerstoff pro Formeleinheit fehlt und ist dimensionslos. Dabei gilt für ein Reduktionsausmaß von $\delta = 0,5$, dass alle im Ceroxid enthaltenen Ce^{4+} - zu Ce^{3+} -Ionen reduziert wurden und das weniger stabile Cersesquioxid mit der Summenformel Ce_2O_3 ($\text{CeO}_{1,5}$) vorliegt. Aus dem Massenverlust durch Reduktion bzw. Re-Oxidation kann δ berechnet werden, worauf näher in Kapitel 3.2 eingegangen wird.

Aufgrund der benötigten hohen Prozesstemperatur bietet konzentrierte Sonnenenergie eine gute Energiequelle. Dazu wird das Sonnenlicht über eine große Anzahl an Spiegeln auf einen Brennbereich in z.B. Solartürmen fokussiert. Der Receiver solch eines Solarturm besteht dann entsprechend aus porösen keramischen Elementen [25].

Der theoretische Wirkungsgrad beschriebener thermochemischer Kreisprozesse zur Wasserspaltung könnte laut Literatur mehr als 70 % betragen, während der experimentelle Wirkungsgrad allerdings bisher kaum höher als 8 % war [26]. Zukünftig ist daher eine weitere Optimierung hinsichtlich der thermodynamischen Stabilität und dem Zusammenspiel aus geringer notwendiger Energie zur Bildung von Sauerstoffleerstellen im Metalloxid in Kombination mit gleichzeitig verbesserter Reoxidationskinetik als wichtige Aspekte zu untersuchen. Ebenso kann ein Begrenzen der Verluste durch Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung der Reaktoren in großen Anlagen zu einer Wirkungsgraderhöhung beitragen [8].

2.2 Membrankonzept

Heute finden keramische Membranen weitreichende technische Anwendungen. Beispiele reichen von der Wasseraufbereitung zur Gastrennung, wie der CO_2 -Abtrennung in Kohlekraftwerken oder Bereitstellung reinen Sauerstoffs, bis hin zur Herstellung von Wasserstoff als Energiespeicher sowie der Synthesegasherstellung (CO und H_2) für die chemische Industrie [27].

Bei den keramischen Membranen werden allgemein zwei Arten unterschieden. Einerseits die mikroporösen und andererseits die dichten Membranen. Die Unterscheidung ist einerseits im physikalischen Aufbau, mit mikroskopischen Poren oder gasdichter Struktur, sowie der daraus folgenden Trennwirkung begründet. Die mikroporösen Membranen erreichen ihre Trennwirkung via Siebeffekt, während dichte Membranen eine Trennung durch atomare Transportvorgänge (Diffusion) realisieren. Bei ersteren kommen dazu vorwiegend amorphe Materialien wie Siliziumoxide zum Einsatz, bei dichten Membranen hingegen werden komplexe Oxide gemischter ionischer und elektrischer Leitfähigkeit benötigt, die eine Diffusion von Protonen oder Sauerstoffionen durch ihr Kristallgitter erlauben [28].

Im Falle von thermochemischen Kreisläufen zur Wasserspaltung werden anorganische Sauerstofftransportmembranen (OTM) benötigt, welche Sauerstoffionen durch ihre dichte Struktur transportieren können. Diese Membranen können ebenfalls in zwei Gruppen unterteilt werden.

Leitfähigkeiten gefordert. Daher werden Oxide des Fluorit- und Perowskit-Typs am häufigsten für MIEC-Membranen verwendet und untersucht. Konkret ist dotiertes Ceroxid aufgrund seiner hohen Phasenstabilität sowohl unter oxidierenden als auch reduzierenden Atmosphären und seiner hohen Ionenleitfähigkeit ein interessantes Material für eine OTM [30, 31]. Tou et al. haben mit einem solchen solarbetriebenen Membranreaktor auf Ceroxidbasis bereits erfolgreich Kohlenmonoxid und Wasserstoff hergestellt [25, 32].

Der eigentliche Sauerstofftransport durch die Membran kann dabei in fünf Einzelschritte unterteilt werden. Zunächst muss im ersten Schritt, von der Reoxidationsseite, der Massentransfer einer sauerstoffhaltigen Spezies (z.B. Wasserdampf oder direkt Sauerstoff) zur Membranoberfläche erfolgen, was hauptsächlich durch dessen herrschenden Partialdruck bestimmt wird. In einem zweiten Schritt entscheidet die Kinetik des Oberflächenaustausches über die Geschwindigkeit der Dissoziation der sauerstoffhaltigen Spezies zu Sauerstoffionen (und Rest). Im dritten Schritt, der Bulk-Diffusion, bestimmt die Materialstärke und -zusammensetzung (Ionenleitfähigkeit) den Sauerstoff-ionentransport durch die Membran. In den letzten beiden Schritten erfolgt auf der Reduktionsseite der Membran zunächst die Assoziation der Ionen zu Sauerstoff, welcher abschließend von der Oberfläche, entsprechend dem herrschenden Sauerstoffpartialdruck, entfernt wird [11].

Wichtig zu beachten ist auch, dass die Leistung der Membran hinsichtlich des Sauerstoffdurchflusses keine Materialkonstante ist. Das bedeutet, dass sie nicht nur von der Materialauswahl, sondern auch vom Design und der Konfiguration, wenn Supportmaterialien und damit mehrphasige Systeme verwendet werden, sowie den Betriebsbedingungen, abhängt. Beispielsweise wird allgemein eine Zunahme der Sauerstoffdiffusion mit steigender Betriebstemperatur beobachtet. Diese ist hauptsächlich durch eine verbesserte Oberflächenaustauschkinetik und eine beschleunigte Diffusion im Bulk zu begründen [11]. Des Weiteren können auch die Durchflussraten von Prozess-(Feed) und Spülgas (Sweep) den Durchsatz der Membran beeinflussen [33].

Zusammenfassend stellt das Membrankonzept damit einen zweiten Weg des Einsatzes von Metalloxiden für thermochemische Kreisprozesse dar. Die Wasserspaltung findet dabei weiterhin effektiv in zwei Schritten statt, welche aber nun zeitgleich ablaufen und damit einen kontinuierlichen Betrieb ermöglichen können. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf den Untersuchungen des aktiven Materials, aus welchem die Membran besteht.

2.3 Cer-basierte Redoxmaterialien

Wie bereits erwähnt, eignen sich verschiedene MO als redoxaktive Materialien für die thermochemische Wasserspaltung. Das besondere Interesse an Ceroxiden liegt vor allem begründet in seinen nichtstöchiometrischen Reduktionseigenschaften und der damit verbunden hohen Sauerstoffspeicherkapazität, wobei Ceroxid zusätzlich eine hohe Temperaturstabilität bis mindestens 2000 °C und eine schnelle Sauerstoffdiffusion aufweist. Neben der ausreichenden mechanischen Stabilität zeigt Ceroxid, innerhalb der nichtstöchiometrischen Phasen, beim Wechsel zwischen

reduziertem und oxidiertem Zustand, keine großen Volumenänderungen. Zusätzlich lassen sich die genannten Eigenschaften durch gezielte Dotierung weiter optimieren [34, 35]. Die Summe dieser Aspekte erklärt die Relevanz von Ceroxiden. Seine genauen Eigenschaften und mögliche Verbesserungsansätze dieser werden folgend diskutiert.

2.3.1 CeO₂-Keramik

Gegenüber Metallen und Kunststoffen grenzen sich keramische Werkstoffe, zu denen auch Ceroxid gehört, deutlich durch ihre hohe chemische und thermische Beständigkeit und Härte ab. Diese, sowie weitere Eigenschaften, z.B. Sprödigkeit und geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, sind mitunter auf ihren vorwiegend ionischen Bindungscharakter zurückzuführen. Keramiken sind anorganische, nichtmetallische Werkstoffe, welche durch Sintern bei hohen Temperaturen aus (gepressten) Pulvern von meist Oxiden, Carbiden oder Nitriden entstehen. Dabei kommt es zum Kornwachstum, d.h. kleine Kristallite wachsen, je nach Temperatur, Dauer und Materialzusammensetzung zu Körnern bestimmter Größe heran. Sie bilden das polykristalline Gefüge und sind voneinander durch die Korngrenzen getrennt, welche großen Einfluss auf Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, mechanische Festigkeit und Diffusionskoeffizienten haben. Das gezielte Einbringen von Fremdatomen in die Struktur wird als Dotieren bezeichnet und erlaubt eine Anpassung der Eigenschaften der Keramik. Die dabei entstehenden festen Lösungen weisen eine meist statistische Verteilung der verschiedenen Atome im Kristallgitter auf. Diese werden allgemein als Mischkristalle bezeichnet. Unterschieden wird in Substitutionsmischkristalle: Dotierstoffatome ersetzen Atome des Wirtsmaterials auf regulären Gitterplätzen (z.B. Gadolinium in Ceroxid, begrenzt), und Einlagerungsmischkristalle: Dotierstoffatome werden in Zwischengitterplätze eingelagert (z.B. Stahl, Kohlenstoff in Eisen). Wie auch bei flüssigen Lösungen sind bei festen Lösungen Mischungslücken möglich, das bedeutet, es besteht nur eine bestimmte Löslichkeit des Dotierstoffs im Wirtsgitter, bevor es zu Ausschneiden bzw. zusätzlichen Phasen kommt [36]. Dieser Umstand wird für die Dotierung von Ceroxid im Kapitel 2.3.2 behandelt.

Cer selbst ist ein Metall aus der Gruppe der Lanthanoide und gehört damit zu den seltenen Erden. Dennoch ist es in der Erdkruste recht häufig vorhanden, vergleichbar mit der Menge an Kupfer [37]. Es besitzt zwei stabile Oxidationsstufen (+3 und +4), welche sich aus der Elektronenkonfiguration des Cers ergeben $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$. Die häufigsten Oxide sind CeO₂ und Ce₂O₃, wobei ersteres das stabilere bzw. thermodynamisch bevorzugte Ceroxid ist [38]. CeO₂ kristallisiert kubisch in der Calciumfluoridstruktur (CaF₂ – AB₂) mit der Raumgruppe Fm $\bar{3}$ m, die vier CeO₂-Formeleinheiten pro Einheitszelle aufweist. Die Ce-Atome befinden sich in einer kubisch-flächenzentrierten Anordnung und besetzen die 4a-Stellen der Fm $\bar{3}$ m-Raumgruppe, während die Sauerstoffanionen die 8c-Stellen besetzen. Sie liegen damit auf den Tetraederlücken der Cerionen und entsprechen einem kubisch primitiven Untergitter. Folglich ergibt sich eine 8-fache Koordination von Cer- und 4-fach tetraedrische Koordination der O-Ionen [34]. Die Gitterkonstante von CeO₂ beträgt $a = 5,411 \text{ \AA}$ [39, 40].

Ceroxid ist ein Halbleiter mit breiter und experimentell gemessener Bandlücke von ca. 6 eV zwischen dem Valenzband mit überwiegendem Sauerstoff-2p-Charakter und dem Leitungsband mit überwiegendem Cer-5d-Charakter [41]. Innerhalb der Lücke sind allerdings auch lokalisierte, leere 4f-Zustände zu finden [42], weshalb die Bandlücke gelegentlich mit ca. 3 eV angegeben wird [43]. Dies entspricht dann dem Abstand zwischen Valenzband und Boden des leeren 4f-Bandes. Pures CeO_2 sollte daher erwartungsgemäß transparent bzw. weiß sein, ist jedoch von blassgelber Farbe, was auf einen Charge-Transfer bzw. Ladungsübertragung zw. Ce^{4+} und O^{2-} Ionen zurückzuführen ist. Die Reduktion des Materials geht mit einem Farbwechsel, in Abhängigkeit der Menge der Sauerstofflücken, von blau bis schwarz einher, was auf die verschiedenen, breit über die Energieniveaus verteilt entstehenden Defektstrukturen zurückzuführen ist und eine Vergrauung des Materials bewirkt [44].

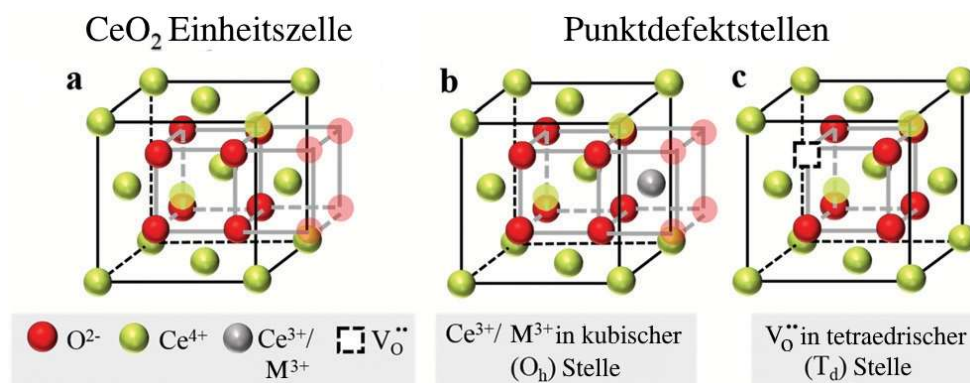
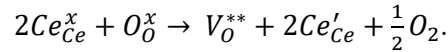


Abbildung 2.3: Idealisierte Kugelmodell-Darstellung der kubischen Fluoritstruktur des Cerdioxids für vollständig oxidiertes Ceroxid (a), Ceroxid mit Dotierion (M^{3+}) auf Cer-Gitterplatz (b) sowie einer Sauerstoffleerstelle $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$. Übernommen von [34].

Wie bereits erwähnt, liegen die Ceratome im Ceroxid in zwei Oxidationsstufen vor: Zum einen Ce^{3+} und zum anderen Ce^{4+} . Zwischen dem Cer(IV)-oxid (CeO_2) und Cer(III)-oxid (Ce_2O_3 bzw. $\text{CeO}_{1,5}$) existieren nichtstöchiometrische Zusammensetzungen. Deren Bildung fußt auf der Bildung von Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter während der Reduktion [45]. Das leichte Wechseln zwischen beiden Oxidationsstufen erklärt die einfache Reduzierbarkeit des Materials [46]. Der Sauerstoffausbau bzw. die Sauerstoffleerstellenkonzentration werden stark durch die jeweilige maximale Reduktionstemperatur T_{Red} sowie den vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} beeinflusst [47]. Allgemein gilt, je höher T_{Red} und desto geringer p_{O_2} , desto größer ist die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung CeO_2 [48]. Die Charakterisierung der Nichtstöchiometrie erfolgt wie bereits weiter oben beschrieben über den Reduktionsgrad δ als $\text{CeO}_{2-\delta}$.

Erst die durch Sauerstoffverlust entstehende Defektstruktur im Cerdioxid ermöglicht praktisch nutzbar hohe Werte für seine Ionen- und Elektronenleitfähigkeit. Hinsichtlich der Defekte wird zwischen intrinsischen Sauerstofflücken, jene die durch Reduktion entstehen, und extrinsischen Sauerstofflücken, jene die aus Akzeptor-Dotierung resultieren, unterschieden, wobei die intrinsischen Leerstellen durch elektronische Defekte in Form von Ce^{3+} -Ionen ausgeglichen werden.

Während der partiellen Reduktion zu $\text{CeO}_{2-\delta}$ bleibt die Calciumfluoridstruktur als Hauptstruktur bzw. Grundgerüst bis zu $\delta = 0,349$ bzw. $\text{CeO}_{1,651}$ erhalten [49]. Unter Bedingungen, bei denen die Nichtstöchiometrie δ ausreichend klein ist, so dass die entstehenden Defekte nicht interagieren, kann die Reduktion von Ceroxid durch folgende Defekt-Gleichung beschrieben werden [34]:



Zunächst ist bei niedrigen Reduktionsgraden das Vorliegen einer statistischen Verteilung der Sauerstoffleerstellen anzunehmen, da diese dabei eine erhöhte Entropie liefert, was einer Sauerstoffleerstellenfernordnung vorerst entgegenwirkt. Mit zunehmender Leerstellenkonzentration sind jedoch Defektcluster von Leerstellen und Ce^{3+} -Ionen zu erwarten [50]. Werden höheren δ -Werte erreicht, ist eine periodische Fehlordnung der Sauerstoffleerstellen anzunehmen. Diese werden als Überstruktur zur Hauptstruktur bezeichnet, da ihre Beschreibung auf dem grundlegenden Kristallgitter beruht. In der Vergangenheit wurden in der Literatur mehrfach reduzierte kubische $\text{CeO}_{2-\delta}$ -Phasen mit Überstruktur entdeckt und untersucht [49, 51]. Darauf basierend ist das folgende Phasendiagramm in Abbildung 2.4 entstanden. Es muss erwähnt werden, dass es keine Klarheit über die genau auftretenden Strukturen gibt, widersprüchliche Phasenbeobachtungen in der Literatur vorliegen und das dargestellte Phasendiagramm als nicht gesichert zu betrachten ist.

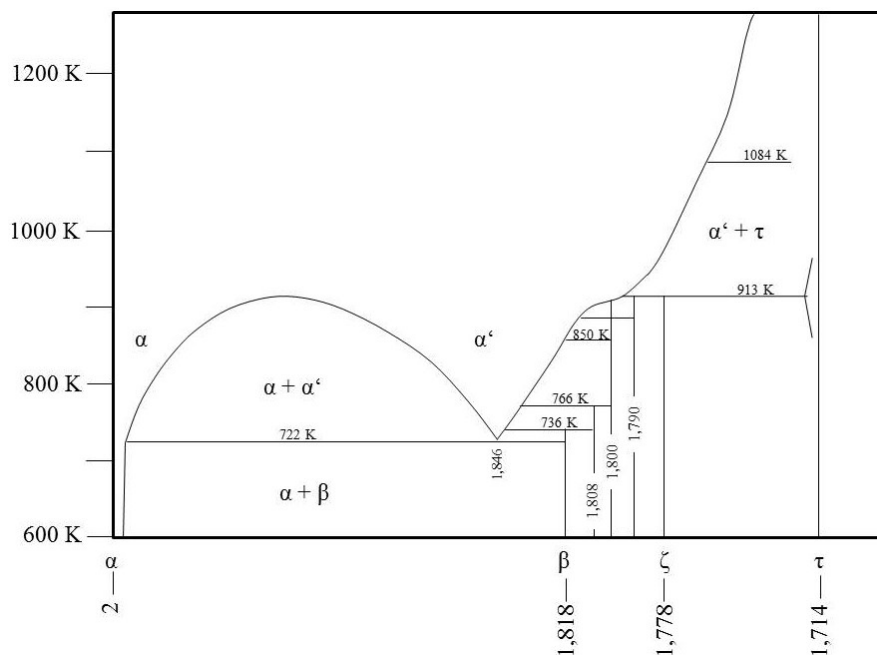


Abbildung 2.4: Phasendiagramm von Ce-O im Bereich CeO_2 bis $\text{CeO}_{1,7}$. Übernommen von [13].

Bezüglich des Einsatzes von Ceroxiden in thermochemischen Kreisprozessen ist besonders der Reduktionsbereich von $\delta = 0-0,2$ relevant. Folglich wären bei Raumtemperatur entsprechend nur die α - und β -Phase zu erwarten. Knoblauch et al. haben jedoch gezeigt, dass nach Abkühlen auf Raumtemperatur mehrere Phasen koexistieren, darunter α - $\text{CeO}_{1,985}$ sowie geringe Mengen an ζ -Phase ($\text{CeO}_{1,778}$) und τ -Phase ($\text{CeO}_{1,714}$), welche deutlich unterhalb des makroskopisch erreichten

Reduktionsgrades liegen. Das Nichtauftreten der erwarteten β -Phase ($\text{CeO}_{1.818}$) zeigt allerdings, dass die exakten Zustände in nichtstöchiometrischem Cerdioxid nicht abschließend geklärt sind. Als gesichert hingegen wird die temperaturabhängige Reoxidation der einzelnen Phasen angesehen, d.h. unter Luft beginnt die Oxidation einiger Phasen bereits bei ca. 100 °C, während die vollständige Oxidation Temperaturen oberhalb von 600 °C bedarf. Grundsätzlich wird für die Kristallstruktur der damit im Rahmen thermochemischer Kreisprozesse vorwiegend relevanten α und α' -Phase vom CaF_2 -Strukturtyp mit entsprechend leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten ausgegangen [52].

Neben dem Beginn mitunter nahe Raumtemperatur, ist hinsichtlich der Re-Oxidation von Ceroxiden weiterhin bekannt, dass diese Sauerstoffaufnahme sehr schnell erfolgt. Neben dem Fakt, dass Ceroxid an der Oberfläche und im Bulk reduziert/ reoxidiert wird, konnte gezeigt werden, dass vorwiegend der Oberflächenaustausch dabei der geschwindigkeitslimitierende Faktor ist [53, 54].

Eine weitere besondere Eigenschaft von Ceroxiden im Zusammenhang mit deren Nichtstöchiometrie wird als Reduktionsexpansion bezeichnet. Dabei kommt es während der Reduktion einhergehend mit dem Sauerstoffausbau aus dem Kristallgitter auch zur volumetrischen Expansion des Materials. Da die Reduktion mit erhöhten Temperaturen verbunden ist, tritt diese, als chemische Expansion bezeichnete Ausdehnung des Materials, überlagert mit der rein thermisch bedingten Ausdehnung auf. Dilatometrische Untersuchungen, siehe Kapitel 3.2, ermöglichen eine separate Betrachtung des chemischen und thermischen Effektes. In Untersuchungen von Knoblauch et al. konnten durch Dilatometrie in Luft-(oxidierend) und Vakuumatmosphäre (reduzierend) gezeigt werden, dass es mit zunehmender Konzentration von Sauerstofflücken zu einer entsprechenden Expansion der untersuchten Ceroxide kommt [55]. Die Sauerstoffleerstellen mit effektiver positiver (+2) Ladung stoßen die umgebenden Kationen ab und es kommt zur Entspannung von Cer-Ionen, die jeweils Sauerstofflücken umgeben, was eine Kristallgitterausdehnung bewirkt [56, 57]. Neben dieser Abstoßung von Defekten und ihren Nachbaratomen wird auch das Aufweichen der Ce-O Bindungen durch Reduktion der Coulomb-Interaktion (geringere elektrostatische Bindungsstärke des Ce^{3+} als Ce^{4+}) als Folge der partiellen Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} , sowie der größere Ionenradius von Ce^{3+} (114 pm vs. 97 pm für Ce^{4+} [58]) an sich, mit als Ursache für die chemische Ausdehnung angeführt [59].

2.3.2 Dotierung

Die Dotierung von Ceroxid mit verschiedenen Elementen zielt auf die Verbesserung der thermodynamischen Eigenschaften und der Redoxkinetik ab, worunter auch das Reduktionsausmaß und die Ionenleitfähigkeit fallen. Da für die Dotierung verschiedenste Elemente bzw. Kationen infrage kommen, dienen verschiedene Anforderungen als Richtwerte für die erfolgreiche Mischkristallbildung gemäß den Vegardschen Regeln. Zu diesen zählen ähnliche Ionenradien (Abweichung nur ca. 10-15 %) sowie andererseits eine chemische Kompatibilität in Form einer ähnlichen Elektronegativität plus Valenz- bzw. Ladungsausgleich und optimalerweise Elemente mit Präferenz zur gleichen Kristallstruktur. Damit können im Rahmen der Fluorit-Struktur die Materialeigenschaften von Ceroxid

durch Dotierung in gewissem Rahmen angepasst werden. Durch Dotierung mit Ionen ähnlicher Größe wie Ce^{4+} , jedoch mit abweichender Wertigkeit (meist +2 bis +5), erfolgt die Ladungskompensation durch Schaffung zusätzlicher Punktdefekte, den extrinsischen Sauerstoffleerstellen [34].

Die Dotierelemente können neben der Einteilung nach der Wertigkeit zusätzlich in aktive und passive unterteilt werden. Als aktive Kationen werden jene bezeichnet, die im relevanten Temperaturbereich an Redoxreaktionen beteiligt sind und in Konsequenz ihren Oxidationszustand im Prozessverlauf ändern. Passive hingegen partizipieren nicht direkt in den Reaktionen, beeinflussen mitunter jedoch ebenso die Materialeigenschaften. Bei den aktiven Dotierungselementen ist durch die zusätzlichen Redoxreaktionen, neben der Hauptaktion des Cers, mit nachteiligen oxidischen Ausscheidungen der entsprechenden Dotierungselementen zu rechnen. Untersuchungen von Cu und Mn-Dotierung konnten zeigen, dass sich während der Reduktion gebildetes Cu_2O und Mn_2O_3 bzw. Mn_3O_4 , im folgenden Reoxidationsschritt nicht zur Wasserspaltung beiträgt [60].

Für die Dotierung mit dreiwertigen Kationen (z.B. einige Seltene Erden, wie Gd^{3+} , Sm^{3+} , La^{3+}) entstehen pro zwei eingebrachten Dotierionen eine extrinsische Sauerstofflücke: $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$, wobei die resultierenden Materialien aufgrund der höheren Leerstellendichte entsprechend hohe Ionenleitfähigkeiten sowie eine verbesserte Reoxidationskinetik zeigen [61].

Werden zweiwertige Kationen (z.B. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) eingebracht, können theoretisch pro eingebrachtem Dotierion noch mehr Leerstellen entstehen. Praktisch werden jedoch nur geringere Leitfähigkeiten, als beispielsweise bei Gadolinium-dotiertem (Gd) Ceroxid, erreicht [62]. Für die thermochemische Wasserspaltung sind diese Materialien von wenig Interesse. Gleiches gilt für Dotierstoffe hoher Valenz (z.B. Ta^{5+} , Nb^{5+}), da deren Löslichkeit im Bereich von einem Atomprozent zu gering für einen signifikanten Einfluss auf die Bulk-Eigenschaften ist [63, 64].

Die Dotierung mit vierwertigen Kationen (z.B. Zr^{4+} , Hf^{4+}) führt zu einer Reihe positiver Effekte wie einer Herabsetzung der molaren Standardbildungsenthalpie, und damit auch einer erhöhten Sauerstoffspeicherkapazität [65, 66]. Zusätzlich wird eine Senkung der Betriebstemperatur der solarthermochemischen Wasserspaltung diskutiert [67]. Die Verbesserung der Reduktionseigenschaften in Form eines erhöhten Sauerstoffaustrags durch Zirkonium-Dotierung (Zr) konnte bis zu einem Anteil von 15-25 mol-% beobachtet werden. Jedoch wird mit steigender Zr-Dotierung auch die Reoxidationskinetik gegenüber undotiertem Ceroxid nachteilig verlangsamt [13]. Im System $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ konkret sind drei verschiedene Phasen zu erwarten. In Abhängigkeit der genauen Zusammensetzung, d.h. Kationen- und Sauerstoffanteile, tritt $(\text{Ce,Zr})\text{O}_{2-\delta}$ im bekannten Fluoritstrukturtyp bis ca. 20 mol-% Zr auf, mit entsprechend durch den kleineren Ionenradius von Zr^{4+} zu Ce^{4+} , veränderten (kleineren) Gitterkonstanten [40]. Bei höherer Dotierung treten tetragonal verzerrte ZrO_2 -reiche Fluoritphasen mit reduzierter Sauerstoffspeicherkapazität auf [68], während bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ce^{3+} -Ionen auch Pyrochlorstrukturen vom Typ $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ möglich sind [69, 70].

Leitfähigkeitsmaxima bei der Dotierung mit Seltenen Erden SE^{3+}

Da in der Literatur als Folge der Dotierung mit dreiwertigen Seltenen Erd-Ionen durch die zusätzlichen Sauerstoffleerstellen, eine vielversprechende Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit berichtet wurde, sollen an dieser Stelle einmal die Unterschiede bei dreiwertiger Dotierung von Ceroxid mit verschiedenen Ionen der Gruppe der Seltenen Erden (SE) erörtert werden.

Wie bereits erwähnt, führt die Dotierung mit SE^{3+} aufgrund der durch notwendige Ladungskompensation entstandenen Sauerstoffleerstellen zu einer erhöhten ionischen Leitfähigkeit. Die darauffolgende Fragestellung lautet: Bei welcher Menge an eingebrachtem Dotierstoff wird das Maximum erreicht und spielt die Identität des Ions eine signifikante Rolle?

Grundsätzlich herrscht dazu in der Literatur Einigkeit darüber, dass zwischen den Cerionen, Dotierionen und Sauerstoffleerstellen entsprechende Wechselwirkungen auftreten, welche als Assoziate zusammengefasst werden. Zu diesen Assoziaten gehören vorwiegend Dimere, Trimere aus Cer- bzw. Dotierionen und Sauerstoffleerstellen der direkten Nachbarschaft, sowie ausgedehntere Defektcluster wie Hexamere und Sauerstoffleerstellenpaare [34, 55]. Deren Einfluss auf den Ionentransport kann über zwei Beiträge auf dem mikroskopischen Level, die Assoziations-Energie und die Migrationsenergie beschrieben werden, wobei die Begriffe „*Trapping*“ und „*Blocking*“ von essentieller Bedeutung sind. Allgemein führt eine Senkung beider Energiebeträge zu einem Maximum der ionischen Leitfähigkeit.

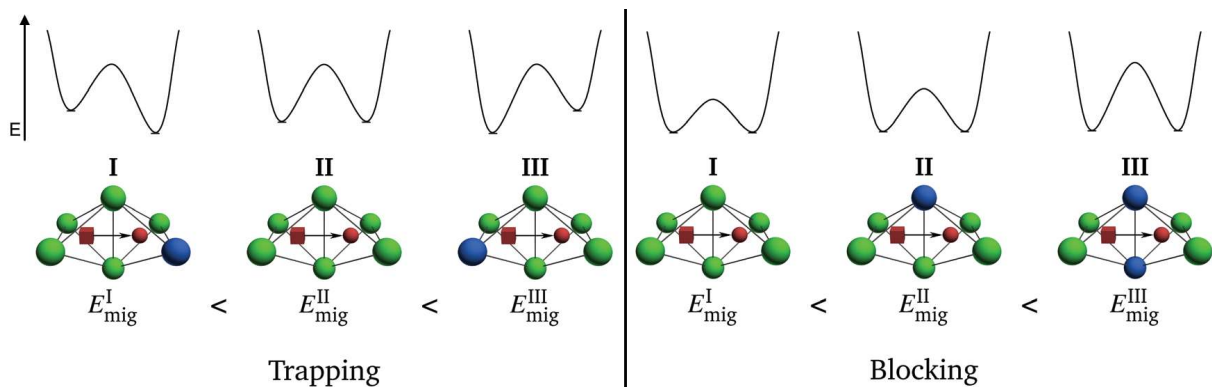


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Bewegung von Sauerstoffionen durch das Fluorit-Kristallgitter des CeO_2 mit entsprechendem Energiediagramm zur Veranschaulichung der Effekte verschiedener Trapping- (links) und Blocking- (rechts) Konfigurationen durch Dotierionen. Links wird eine energetische Anziehung von Sauerstoffleerstellen aufgrund des Zustands geringer Energie in der Nähe der Dotierionen gezeigt, während rechts die durch Blockierung veränderte Energiebarriere für Sprünge der Sauerstoffleerstellen in der Nähe von Dotierionen abgebildet ist. Übernommen von [71].

Die Assoziationsenergie bezieht sich auf die Stärke der WW zwischen den (Dotierstoff-)Ionen und den Sauerstoffleerstellen. Bildlich führt eine starke WW zu einem Einfangen und Festsetzen von Sauerstoffleerstellen in der direkten Umgebung von Dotierstoffionen, was als Trapping bezeichnet wird, siehe Abbildung 2.5 links.

Die Migrationsenergie bezieht sich auf die Energie, die für Sauerstoffionen-Sprünge zur nächsten Leerstelle notwendig ist. Die Sauerstoffionen werden einerseits durch Trapping gehindert (gesenkte Sprungwahrscheinlichkeit) und andererseits kann es zur physischen Blockierung des Sprungs durch vorwiegend große Dotierionen kommen, siehe Abbildung 2.5 rechts, daher die Bezeichnung Blocking.

Grundlegend gilt, der Trapping-Effekt nimmt für größere Ionenradien ab, während der Blockierungseffekt zunimmt. Folglich senken beide Effekte allgemein die ionische Leitfähigkeit und sind gleichzeitig auch die einzigen Faktoren, über die sich die Unterschiede in der Ionenleitfähigkeit der verschiedenen SE-dotierten Ceroxide erklären lassen. Der Einfluss des Ionenradius der Dotierstoffe zeigt sich zudem in einer Aufweitung der Gitterkonstanten, entsprechend der Abweichung vom Ionenradius des Ce^{4+} , welches sie jeweils ersetzen, siehe Abbildung 2.6. Für die Beziehung des Ionenradius der Dotierstoffe vs. der Ionenleitfähigkeit des dotierten Ceroxids gilt: Sie steigt zunächst und sinkt dann mit weiter steigendem Ionenradius, mit Maximum bei Gd und Sm [34, 71].

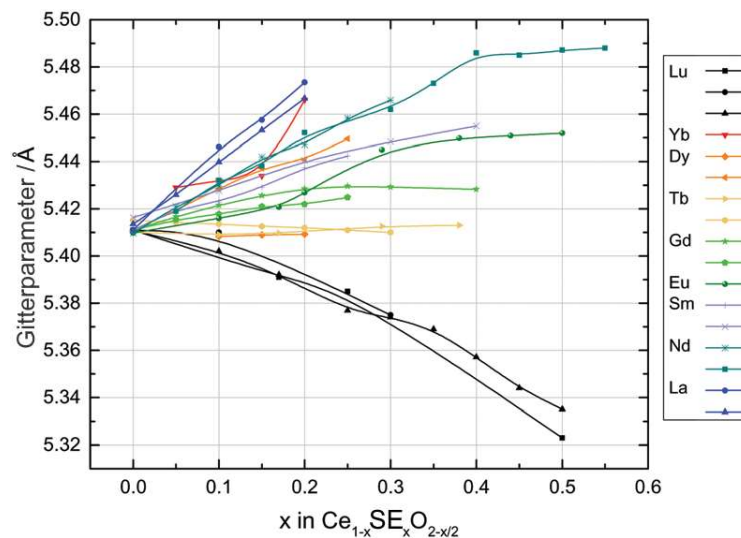


Abbildung 2.6: Experimentell in Luft und Raumtemperatur gemessene Gitterparameter von mit Seltenen Erden dotierten Ceroxiden in Abhängigkeit des Dotierstoffanteils. Verbindungslinien nur als Orientierungshilfe. Übernommen von [71].

Hinsichtlich der Auswirkung der beiden besprochenen Effekte auf die genannte Fragestellung des optimalen Dotierstoffanteils lässt sich Folgendes sagen: Das Blocking begrenzt hauptsächlich den Dotierstoffanteil des Maximums, während das Trapping den maximalen Wert der ionischen Leitfähigkeit einschränkt. Die Ursache findet sich in dem Fakt, dass bei zu großer Dotierstoffkonzentration einerseits der Großteil der Sauerstoffleerstellen eingefangen wurden und die verbliebenen entsprechend immer stärker am Transport durch das Gitter gehindert werden (steigende Sprungenergien nötig) [71].

Zusammenfassend lassen sich hinsichtlich der dotierelementspezifischen Unterschiede für eine möglichst hohe ionische Leitfähigkeit zwei wichtige Aspekte beobachten: Erstens eine geringe Wechselwirkungen zwischen Dotierstoffen und den Leerstellen, d.h. geringe Blockierung von

Sprüngen, und zweitens eine geringe Anziehungskraft von Sauerstofflücken in direkter Umgebung von Dotierstoffionen, d.h. schwaches Trapping [55].

Entsprechend hat sich in Untersuchungen gezeigt, dass ein klarer Trend der Assoziationsenergie bezüglich des Dotierstoff-Ionenradius auftritt, wobei Elemente kleiner als Gd, Leerstellen bevorzugt in ihrer direkten Umgebung einschließen und Elemente größer als Sm, die Leerstellen abstoßen. Folglich sind für Sm oder Gd dotierte Ceroxide maximale ionische Leitfähigkeiten zu erwarten und treten entsprechend auch auf, siehe Abbildung 2.7. Diese werden dicht gefolgt von Nd, wobei jedoch die Literaturdaten allgemein stark streuen [34, 71]. Es sei gesagt, dass Trapping und Blocking, sowie die Sprünge von Sauerstoffleerstellen Modellvorstellungen sind und in Realität Sauerstoffionen entlang der Lücken durch den Kristall wandern [71].

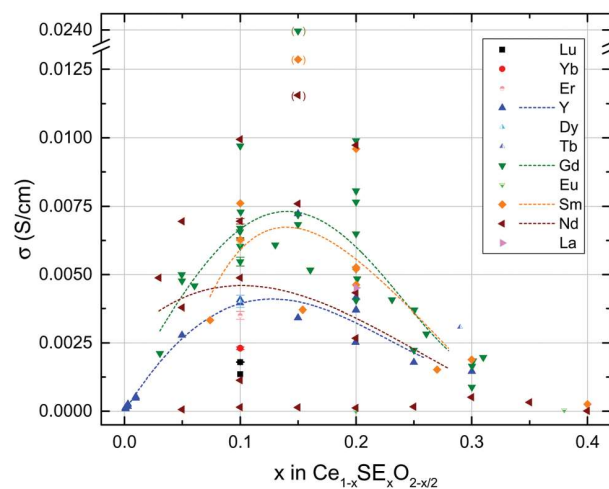


Abbildung 2.7: Bulk-Ionenleitfähigkeiten von mit Seltenen Erden dotierte Ceroxide in Abhängigkeit des Dotierstoffanteils in Luft bei 500 °C. Linien nur als Orientierungshilfe. Übernommen von [71].

Abschließend soll die allgemein bekannte Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit für Halbleiter und Isolatoren mit steigender Temperatur angesprochen werden. Diese bewirkt in SE^{3+} dotierten Ceroxiden eine Verschiebung des charakteristischen Leitfähigkeitsmaximum von $x \approx 0,1$ (bei 500 °C) zu höheren x -Werten (Anteil der Dotierung) [72]. Da Trapping und Blocking mit steigender Temperatur beide abnehmen, bleibt die Reihenfolge bzw. Verteilung der ionischen Leitfähigkeiten für die einzelnen SE-Ionen grundsätzlich unverändert. Die Ursache für die Temperaturabhängigkeit der negativen Effekte für den Ionentransport rührt daher, dass die Leerstellen thermisch aus Einfangstellen aktiviert werden. Damit gilt für das Trapping, die Anzahl der Sprungversuche nimmt an sich zu, da die größere thermische Energie die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass Sauerstoffleerstellen den Assoziationsradius der Dotierionen verlassen können. Für das Blocking ist ebenfalls die Wahrscheinlichkeit von erfolgreichen Sprüngen vorbei an Dotierstoffionen erhöht, d.h. sie besitzen eine entsprechend größere Migrationsenergie [34, 73].

Codotierung als Strategie

Wie bereits gezeigt, hat die Dotierung einzelner Elemente je nach dessen Identität verschiedene positive, aber auch negative Auswirkungen. Mit diesem Wissen ist es naheliegend, dass in den vergangenen Jahren die Zweifachdotierung oder auch Codotierung, d.h. der Einbau von mehr als einer zusätzlichen Ionenspezies in das Ceroxidgrundgitter, an Interesse gewonnenen hat. Für thermochemische Kreisprozesse zur Wasserspaltung ist dabei besonders eine schnelle Reaktionskinetik und ein hoher Sauerstoffaustrag bzw. Reduktionsgrad bei möglichst milden Reaktionsbedingungen relevant. Folglich soll deren Optimierung anhand der Codotierung von Gadolinium und Zirkonium in Ceroxid besprochen werden.

Für die Dotierung von Ceroxid mit Zirkonium ist bekannt, dass diese zur Verbesserung der Reduktionseigenschaften über eine Senkung der notwendigen Energie zur Bildung von Sauerstoffleerstellen und Stabilisation dieser, bewirkt. Die Folge ist eine geringere Reduktionsenthalpie des dotierten Ceroxids, wodurch es leichter reduziert werden kann, was vorteilhaft für die thermochemische Wasserspaltung ist [55, 74]. Allerdings führt dieselbe Dotierung sowie eine weitere Erhöhung des Zr-Anteils im Ceroxid zu einem negativen Einfluss auf die Reoxidationskinetik und Ionenleitfähigkeit, wodurch die Reoxidation langsamer abläuft, verglichen mit undotiertem Ceroxid [75]. Bei zu hohen Anteilen kommt diese durch Phasenumwandlungen (siehe weiter oben) sogar gänzlich zum Erliegen [74, 76]. Ein weiterer bekannter Aspekt der Zr-Dotierung, ist ihr negativer Einfluss auf die Sinterseigenschaften, wodurch es zu einer erhöhten Porosität und entsprechend geringeren Dichten, sowie teilweise verringerten mechanischen Eigenschaften nach dem Sintern kommt. Es wirkt mitunter als Kornwachstumsinhibitor [77, 78]. Eine Dotierung mit Zr^{4+} begrenzt allerdings auch positiv die chemische Ausdehnung verglichen mit undotiertem CeO_2 , da es die Ce^{4+} -Relaxation weg von den Lücken durch seinen kleineren Ionenradius, teilkompensiert [79, 80].

Eine Dotierung mit Gd^{3+} hingegen bewirkt einen fast gegenteiligen Effekt hinsichtlich der Reoxidationskinetik sowie dem Reduktionsgrad, indem es erstere verbessert und zweiteere verringert. Beides ist grundsätzlich mit der Erzeugung extrinsischer Sauerstoffleerstellen während der Dotierung in Verbindung zu bringen, jedoch nicht ausschließlich. Mitunter wird dabei auch der Einfluss des Ionenradius auf die Reoxidationskinetik diskutiert [81, 82]. Grundsätzlich wirken die gebildeten extrinsischen Leerstellen hinsichtlich der Ionenleitfähigkeit steigernd, allerdings wirken diese durch die Abstoßung der Leerstellen voneinander auch der Bildung weiterer intrinsischer Leerstellen durch Reduktion entgegen [55].

Zur Maximierung der Wasserspaltaktivität durch Codotierung im System Ce-Gd-Zr-O besteht die Optimierung der Dotierstoffkonzentration folglich in einem Abwägen zwischen zwei Hauptaspekten: 1. einer erhöhten Reduzierbarkeit durch Zr^{4+} und 2. der Anpassung der parallel durch Zr^{4+} gesenkten Reoxidationskinetik durch mehr Gd^{3+} -Ionen. Das Ziel ist dabei die verbesserte Reduzierbarkeit bei gleichzeitig ausreichend schneller Reaktionskinetik, mit welcher effiziente bzw. praktisch sinnvolle

Wasserspaltreaktoren betrieben werden können [82]. Für dieses codotierte Ceroxidssystem wurde bereits auch eine vorteilhafte und bis ca. 20 mol-% stabile einphasige Fluoritstruktur nachgewiesen [83].

Stabilität der Dotierung – Ausscheidungen und Verdampfung

An dieser Stelle soll noch einmal auf die häufig begrenzte Mischbarkeit in vielen festen Lösungen bzw. Substitutionsmischkristallen, so auch in dotierten Ceroxiden, hingewiesen werden. Für die Dotierung der Fluoritstruktur des Ceroxids mit Zirkonium ist diese bis ca. 20 mol-% stabil, bis es zu den beschriebenen tetragonalen und pyrochlorartigen Phasen kommt [40], während die Dotierung mit Gadolinium bis ca. 20 mol-% stabil ist (siehe Abbildung 2.8) [59].

Als Faktoren für die Stabilität des Fluoritstruktur-Bereichs (F) hinsichtlich der Dotierung mit Seltenen Erden werden besonders zwei Faktoren angeführt. Der Erste ist die Nähe der $\text{Ce}^{4+}/\text{SE}^{3+}$ -Größe und der Zweite die SE-Kompressibilität, welche als Volumenänderung des SE^{3+} durch eine Druckänderung definiert ist und damit die Fähigkeit eines dotierten Systems zur Anpassung an eine Veränderung des inneren Drucks beschreibt. Allgemein wird eine Zunahme der Kompressibilität mit dem Ionenradius beobachtet. Größe und Komprimierbarkeit bilden zwei konkurrierende Parameter, welche das Fluorit-Feld in Richtung kleinerer und größerer SE-Ionen erweitern [84], siehe Abbildung 2.8.

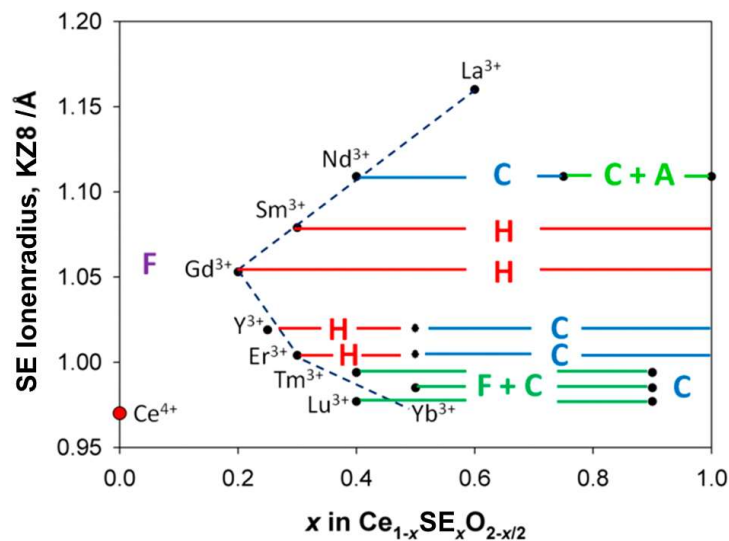


Abbildung 2.8: Diagramm der Phasen in SE-dotierten Ceroxid-Systemen (nur einfache Dotierung). Übernommen von [59].

Die zentralen SE-Ionen (Sm, Gd, Y und Er) sind trotz ihrer ausgeprägtesten Größenähnlichkeit zu Ce^{4+} durch das kleinste F-Feld gekennzeichnet. Dafür zeigen mit ihnen dotierte Ceroxide ein sehr großes Hybridstruktur-Feld (H). Der H-Bereich besitzt einen strukturell hybriden Charakter, d.h. er besitzt sowohl Elemente der F-Phase (CeO_2) mit der kubischen Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, als auch der C-Phase (SE_2O_3) mit der kubischen Raumgruppe $\text{Ia}\bar{3}$. Dieser H-Bereich kann als eine unkonventionelle feste Lösung verstanden werden, in welcher die F- und C-Phasen eng miteinander verwoben sind. Die Menge der C-strukturierten SE_2O_3 -Mikrodömänen nimmt mit steigendem SE-Gehalt zu, womit entsprechend auch die Intensität der zugehörigen Überstrukturpeaks (doppelte Gitterkonstante) zunimmt. Da die

Überstrukturreflexe der Sekundärphasen häufig stark mit den Reflexen der Fluoritstruktur zusammenfallen, ist mithilfe von Röntgenbeugungsanalysen eine Identifikation dieser nur schwer möglich. Aufgrund dieser nicht klar zu definierenden Grenze zwischen auftretenden Strukturen finden sich in der Literatur mitunter widersprüchliche Aussagen über die Löslichkeit von SE-Ionen in Ceroxid [59, 71]. Daher haben andere Gruppen dotierte Ceroxide mit besonders lokal sensitiveren Methoden wie EXAFS- und Raman-Spektroskopie untersucht und kamen zum Schluss, dass sich der Übergang von Fluorit zu Doppelfluoritstruktur schon bei geringen Dotiermengen zunächst als lokale Verzerrungen der Fluoritstruktur zeigt und bei höheren SE-Gehalten auch mit Methoden der Röntgendiffraktometrie ab ca. 30 % nachzuweisen ist [34].

Ein vergleichsweise wenig untersuchtes Phänomen, dem sich diese Arbeit besonders widmet, sind unerwartet hohe Massenverluste nach Reduktion von Ceroxiden bei hohen Temperaturen und im Vakuum. Knoblauch et al. untersuchten dotierte Ceroxid-Proben nach Reduktion bei Temperaturen oberhalb von 1300 °C und im Vakuum ($4 \cdot 10^{-9}$ bar) [85]. Sie beobachteten Unterschiede zwischen dem Massenverlust durch Reduktion im Vakuum zur Massenzunahme nach Reoxidation, wobei letztere geringer ausfiel. Der Massenverlust während des Reduktionsschritts war damit, bei dem gegebenen Sauerstoffpartialdruck und eingesetzter Temperatur, nicht allein auf den Sauerstoffausbau zurückzuführen. Als Ursache wurde eine selektive Verdampfung von Cer bzw. Ceroxid vorgeschlagen. Diese Theorie unterstützend, haben Montini et al. [86] zusammengetragen, dass Ceroxid einen um mehrere Größenordnungen größeren Dampfdruck als andere hochschmelzende Verbindungen, wie z.B. Lanthan- und Ytterbiumoxid und besonders Zirkoniumoxid, besitzt. Eine entsprechende graphische Übersicht der Dampfdrücke unterschiedlicher Metalloxide bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 4.16 gegeben. Dieser Sachverhalt der selektiven Cer-Verdampfung und seine Auswirkungen auf den Wasserspaltprozess sollen im Rahmen dieser Arbeit weiter untersucht werden. Folgend werden die dafür eingesetzten Untersuchungsmethoden vorgestellt.

3 Materialien und Methoden

Im Rahmen dieses Kapitels werden alle eingesetzten Methoden der Festkörpersynthese von Metalloxiden und Untersuchungsmethoden dieser hinsichtlich der vorliegenden Phasen und auftretenden Redoxprozesse beschrieben.

3.1 Synthese und Probenpräparation

Zur Gewinnung von dotiertem Ceroxid-Pulver hoher Homogenität wurde eine Pechini-Sol-Gel-Synthese durchgeführt. Die eingesetzten Chemikalien sind in der folgenden Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Ausgangsmaterialien im Rahmen dieser Arbeit.

Verbindung	Summenformel	Einsatz	Hersteller	Reinheit (%)
Cer(IV)-oxid	CeO_2	Edukt	Alfar Aesar	99,99
Cer(III)-nitrat-Hexahydrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Edukt	Alfar Aesar	99,99
Gadolinium(III)-nitrat-Hexahydrat	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Edukt	Alfar Aesar	99,9
Zirconyl(IV)-chlorid-Octahydrat	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Edukt	Alfar Aesar	99,9
Ethylenglykol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Monomer	Merck	99
Zitronensäure-Monohydrat	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Komplexbildner	Glenthams	99
Cer(IV)-oxid-Gadolinium dotiert	$\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (10 mol-%)	Produktpulver	Solvay	99,99

Der Pechini-Synthese liegt ein Sol-Gel-Prozess zugrunde, wobei eine Komplexierung mit einer Polymerisation und anschließender thermischer Zersetzung der Produkte verbunden wird. Der allgemeine Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Dabei dienen wässrige Lösungen der Metallnitrats bzw. des Metalloxychlorids als Ausgangsstoffe zur Herstellung des dotierten Ceroxids. Zu der entsprechend stöchiometrischen wässrigen Lösung der Metallsalze wird zusätzlich Zitronensäure als Komplexbildner und Ethylenglykol als Monomer für die anschließende Polykondensation zugegeben. Dabei wird ein Verhältnis von 1:2:3 für Kation zu Zitronensäure zu Ethylenglykol eingestellt [87, 88].

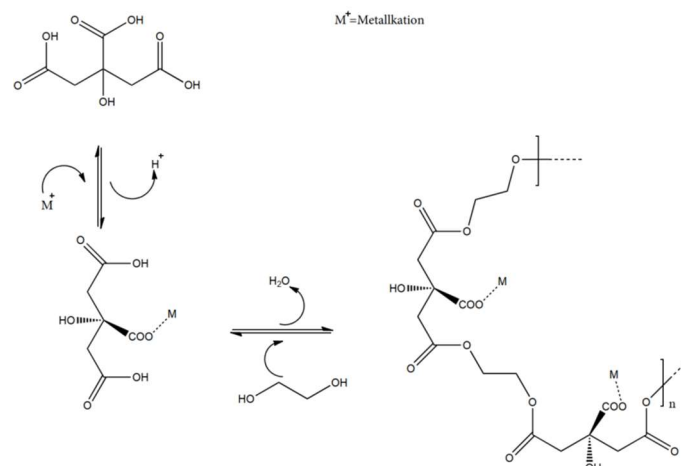


Abbildung 3.1: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Pechini-Synthese. In Anlehnung an [88, 89].

Mithilfe eines Rührfischs wird die Lösung unter Rühren in einer temperaturbeständigen Glasschale auf einer Heizplatte stufenweise bis 200 °C eingengt. Dabei wird durch die Carboxylatgruppen der Zitronensäure eine Komplexierung der Metallionen erreicht, was in Kombination mit der folgenden Polykondensation durch Veresterung des Ethylenglykols zu einer homogenen Verteilung der einzelnen Elemente im Produktpulver führt. Nach ca. zwei Stunden ist das meiste Wasser verdampft und die Lösung geliert, siehe Abbildung 3.2. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf über 300 °C bedingt die thermische Zersetzung des Gels zum gewünschten Metalloxid, wobei auf die Bildung nitroser Gase (NO_x) zu achten ist. Das erhaltene Pulver wird anschließend aufgemahlen und bei 800 °C für zwei Stunden im Ofen erhitzt, wodurch verbliebene organische Reste entfernt werden.

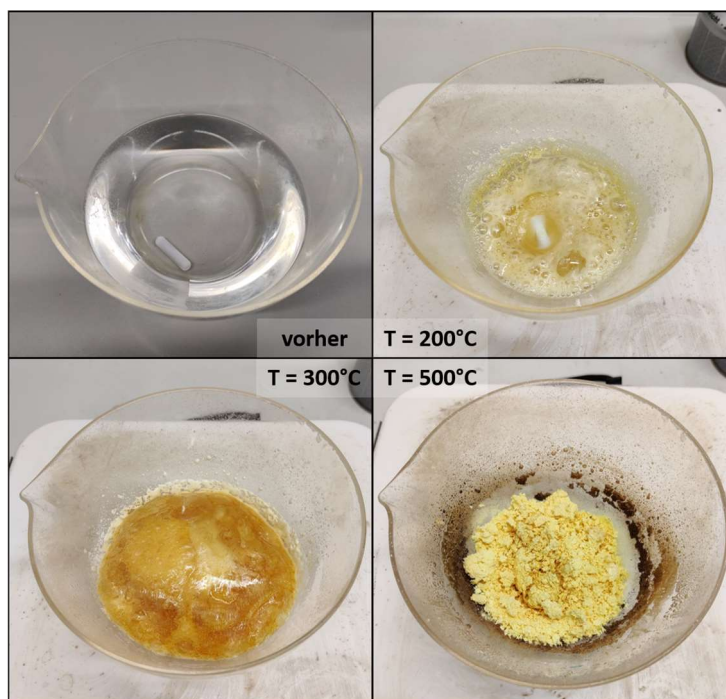


Abbildung 3.2: Momentaufnahmen der Pechini-Synthese von CeGd_5Zr_5 zu Beginn des Versuchs (links oben) und nach verschiedenen Temperaturstufen.

Neben dem selbst synthetisierten dotierten Ceroxid-Pulver mit der Abkürzung CeGd5Zr5 (genaue Zusammensetzungen in Tabelle 4.1), kommt im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres dotiertes Ceroxid-Pulver mit der Bezeichnung CeGd10 zum Einsatz und wurde wie erhalten verwendet. Beide Pulver werden identisch behandelt.

Um die Materialien für den Einsatz in solarthermischen Prozessen untersuchen zu können, werden keramische Probenkörper benötigt. Dazu wurden mithilfe von Pressmatrizen aus Stahl und einer hydraulischen Presse (PerkinElmer) zwei verschiedene hergestellt: Einerseits Probenstäbchen (55x5 mm) bei ca. 4 g Einwaage und einem Pressdruck 30 kN, sowie andererseits Probenpellets (d = 10 mm) bei ca. 300 mg Einwaage und einem Pressdruck von 40 kN. Die Presszeit betrug jeweils ca. 10 Sekunden.

Die so erhaltenen keramischen Grünkörper werden anschließend zu dichten Keramiken gesintert. Dies erfolgt labortechnisch bedingt in zwei Schritten und für alle Proben gleich:

1. Schritt: 1200 °C für 2 h mit 10 K/min Heizrate in Nabertherm, THC
2. Schritt: 1650 °C für 5 h mit 10 K/min Heizrate in Nabertherm, THC

Die Wahl dieser Parameter beruht auf vorangegangenen Versuchen der Arbeitsgruppe um Nicole Knoblauch, welche zu guten Sinterergebnissen geführt haben und um eine grundsätzliche Vergleichbarkeit dieser Proben mit vorangegangenen ähnlichen Materialien zu ermöglichen. Die durch Sintern erhaltenen keramischen Proben besitzen eine Größe von 8,7x1,1 mm (Pellets) bzw. 47,3x4,3x3,0 mm (CeGd10-Stab) bzw. 49,0x4,5x3,7 mm (CeGd5Zr5-Stab).

3.2 Dilatometrie

Wie im Kapitel 2.3.1 näher beschrieben, kommt es bei Ceroxiden, beim Aus- und Einbau von Sauerstoff, zu volumetrischen Veränderungen des Materials. Diese Veränderungen können mithilfe eines Dilatometers an länglichen z.B. stabförmigen Proben als zusätzliche chemische Längenänderungen gemessen werden. Da für den Redoxprozess allgemein erhöhte Temperaturen notwendig sind, erfolgt die chemische Längenänderung immer überlagert mit der grundsätzlich thermisch bedingten Ausdehnung und Kontraktion.

Zur Charakterisierung der thermischen und chemischen Längenänderung, wurde ein horizontales Schubstangendilatometer (TA instruments, DIL 803 mit SiC-Ofen) verwendet. Die dicht gesinterten dotierten Ceroxidstäbchen wurden auf zwei Aluminiumoxidträgern, im mit Platinfolie ausgekleideten Probenrohr, gelagert und mit einer Schubstange fixiert. Letztere ermöglicht die Übertragung der Längenänderung des Probenstabs auf einen Verschiebungssensor. Zu Kalibrierzwecken wurde zunächst ein Saphirstab vergleichbarer Länge an der gleichen Schubstange vermessen. Die Temperatur wird über ein Thermoelement in der direkten Nähe zu den Proben gemessen, während die Wärmezufuhr nach Verschluss der Messkammer mit einem gasdichten Aluminiumoxid-Rohr durch einen SiC-Ofen von außen erfolgt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Temperaturprogramm erstellt, welches jeweils ein isothermes Segment von zwei Stunden bei 1200, 1300 bzw. 1400 °C enthält, das von je einer dynamischen Heiz- und Abkühlphase mit 6 K/min auf Raumtemperatur umgeben ist. Aufgrund der gasdichten Messkammer konnten neben Messungen bei verschiedenen Temperaturen in Umgebungsatmosphäre (Luft) auch Messungen bei vermindertem Druck (Vakuum), durch Anschluss einer Turbopumpe (Pfeiffer Vacuum), durchgeführt werden. Ein typischer Messzyklus bestand damit aus zwei Durchläufen und ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Im Ersten wird die Probe unter Vakuum geheizt und damit reduziert, wobei das Vakuum über die Messung konstant aufrechterhalten wird (siehe Abbildung A. 0.1). In einem Zweiten Messzyklus hat die Probe Zugang zur umgebenden Luftatmosphäre und reoxidiert bereits vollständig im Aufheizsegment.

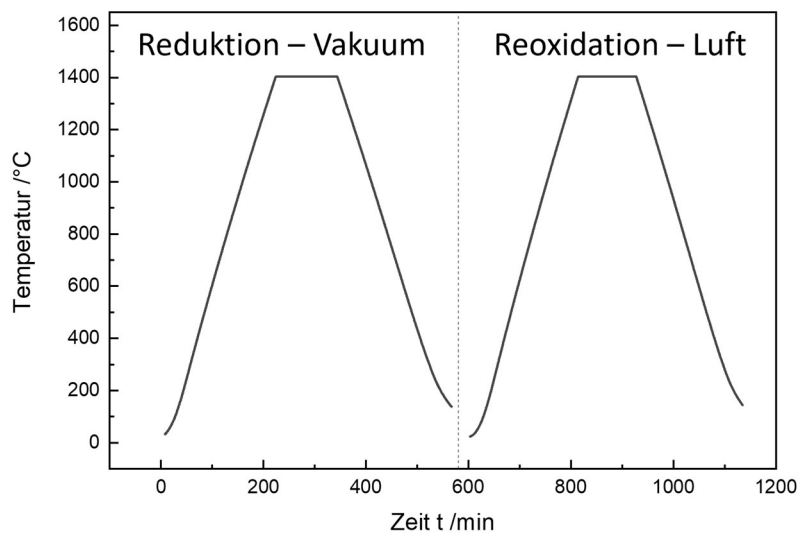


Abbildung 3.3: Beispielhaftes Temperaturprofil der Dilatometrie mit Reduktion unter Vakuum (links) und Re-oxidation in Luft (rechts) für $T_{max} = 1400$ °C.

Da der gesamte Dilatometeraufbau durch die Temperaturänderung während der Messung eine gewisse thermische Ausdehnung/ Kontraktion erfährt, entsteht unweigerlich ein Fehler. Dieser wird durch Referenzmessung mithilfe des inerten Saphirstäbchens unter gleichen Messbedingungen korrigiert. Zur Korrektur wird dafür die zum Dilatometer zugehörige Software WinTA 9.0 genutzt, wobei die gemessenen Saphirreferenz-Daten mit hinterlegten Literaturdaten abgeglichen werden. Die softwarebasierte Korrektur war jeweils nur für das Aufheizsegment möglich.

Eine entsprechende Korrektur der Isothermen sowie des Abkühlsegments erfolgte manuell in Origin 2019b. Aus den Datensätzen (unkorrigiert und Software-korrigiert) des Aufheizsegments konnte durch Subtraktion voneinander eine Korrekturkurve erstellt werden. Diese wurde direkt zur Korrektur des Abkühlsegments genutzt, während zur Korrektur der Isothermen der Differenzwert kurz vor Erreichen der Haltezeit als konstant gesetzt und von den unkorrigierten Daten abgezogen wurde. Angaben und Diagramme nutzen dabei die relative Längenänderung ε , welche sich aus dem Verhältnis der gemessenen Längenänderung zur anfänglichen Probenlänge ergibt.

Da die chemische Längenänderung durch den Redoxprozess immer auch von der thermischen Ausdehnung im Aufheiz- und Abkühlsegment (dynamische Bedingungen) überlagert wird, muss zunächst eine Trennung dieser erfolgen. Eine entsprechende Separation wird durch Vergleich der thermisch bedingten Längenänderung in Luft mit der kombinierten Längenänderung im Vakuum erreicht. Die während des Aufheizens erfolgte chemische Ausdehnung wird mit der zusätzlichen chemisch bedingten Ausdehnung während der Isothermen zur gesamten chemischen Längenänderung des Materials aufaddiert. Das im Heizzyklus unter Vakuum erreichte Reduktionsausmaß δ des Materials kann nachträglich über die Massenänderung Δm_{eq} vor und nach der Reoxidation mithilfe einer Analysenwaage bestimmt werden, wobei neben der Probenmasse m_{probe} auch die molaren Massen M des Materials und Sauerstoff benötigt werden.

$$\delta = \frac{\Delta m_{eq} \cdot M_{Ce_{1-x}M_xO_{2-y}}}{m_{probe} \cdot M_O} \quad (3.1)$$

Der Punkt, an welchem im Aufheiz- und Abkühlsegment eine Abweichung vom linearen, und nur thermisch bedingten, Verlauf der Längenänderung auftritt, markiert die einsetzende Reduktion bzw. Reoxidation. Es handelt sich um einen materialspezifischen Wert, der zudem druckabhängig ist.

3.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) erlaubt die Untersuchung der Masse eines Probenmaterials in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Zeit. Dazu wird die Probe in einer definierten Atmosphäre (meist Luft oder Inertgas) gezielt beheizt bzw. gekühlt, während die Massenänderung kontinuierlich über eine Mikrowaage aufgezeichnet wird. Mithilfe der TGA werden Prozesse wie eine thermische Zersetzung, Oxidation/ Reduktion, Lösungsmittelverdampfung oder auch Kristallwasserverluste untersucht. Dadurch sind Informationen hinsichtlich der thermischen Stabilität und ablaufender Redoxreaktionen zugänglich.

Thermogravimetrische Untersuchungen an dotierten Ceroxiden im Rahmen dieser Arbeit wurden an einer TGA der Firma Netzsch (STA 449 F3 Jupiter) durchgeführt. Zum grundlegenden Aufbau des Geräts gehört eine Mikrowaage, ein Hochtemperaturofen mit SiC-Heizelement und ein Anschluss für Gase zum Probenraum.

Die dotierten Ceroxide wurden in Form von gesinterten Pellets auf einem mit Platin-Folie belegten Korundteller (Al_2O_3) positioniert, um Reaktionen mit dem Probenhalter auszuschließen. Dieser wurde anschließend auf ein Wägesystem mit Thermoelement positioniert und die Apparatur verschlossen. Zur Bestimmung der Reoxidationszeiten wurde die Apparatur zunächst während des Reduktionsschrittes permanent mit Argon-Gas der Qualität 5.0 durchströmt, wodurch der Partialdruck des Sauerstoffs in der Messkammer gesenkt werden konnte und bei entsprechend hoher Temperatur ein Sauerstoffausbau provoziert werden konnte. Zur Reoxidation wurde der Argon-Strom gestoppt und Luft in die Messkammer geleitet, wodurch der Sauerstoffpartialdruck sprunghaft anstieg.

Allen Messungen wurden eine einstündige Haltephase bei 800 °C unter Argon vorgeschaltet, um das System zu spülen und eine möglichst stabile Messbedingungen zu schaffen. Ein übliches Messprogramm für Ceroxide ist in Tabelle 3.2 dargestellt. Als Flussrate von Argon wurde immer 100 ml/min und als Heizrate 10 K/min gewählt.

Tabelle 3.2: Messprogramm der TGA zur Untersuchung dotierter Ceroxidproben-Pellets.

Schritt	Anmerkung	Temperatur in °C	Dauer in min	Atmosphäre
1 – Heizen	-	25-800	80	Argon
2 – Halten	Spülen	800	60	Argon
3 – Heizen	-	800-1400	60	Argon
4 – Halten	Reduktion	1400	60	Argon
5 – Kühlen	-	1400-1100	~10	Argon
6 – Halten	Reoxidation	*1100*	60	Luft
Wiederholung der Schritte 3-6 für Reoxidations-Temperaturen von 1000, 900 und 800 °C				

Da die TGA-Messkurven sensibel auf Faktoren wie Temperatur, Gaszusammensetzung sowie Gasfluss reagieren, findet zu jeder Probenmessung auch immer eine identische Messung ohne Probenmaterial statt. Auf diese Weise wird eine Basislinie erhalten, welche als Referenz von der Messung abgezogen werden kann. Diese Basislinienkorrektur erfolgte mit der Software Proteus Thermal Analysis (Netzsch). Die Auswertung der erhaltenen Kurven hinsichtlich der Reoxidationszeiten erfolgte manuell in Origin 2019b nach DIN EN ISO 11358, d.h. Beginn und Ende der Oxidation werden durch Schnittpunkte von linearen Fitgeraden festgelegt. Eine anschauliche Darstellung dieses Vorgehens ist in Abbildung 4.10 Abbildung 4.36 gegeben.

Das erreichte Reduktionsausmaß δ wird dabei aus der Massendifferenz zwischen reduziertem und oxidiertem Zustand analog zu Formel 3.1 (siehe Kapitel 3.2) berechnet.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive

Röntgenspektroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) stellt in der Materialwissenschaft ein vielseitiges Gerät zur Charakterisierung der Oberflächenstruktur (Morphologie) und oberflächlicher Elementzusammensetzung fester Proben dar. Durch punktuell bzw. zeilenartiges Abtasten (Scannen) der leitfähigen Objektoberfläche mit einem fokussierten Primärelektronenstrahl und Detektion der charakteristischen Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Probenmaterial als elektrische Signale aufgenommen und am PC-Monitor dargestellt werden.

Als Elektronenquelle dienen speziell geheizte Kathoden, häufig Wolfram-Nadeln, in einem Wehneltzylinder. Die emittierten Elektronen werden über magnetische Linsensysteme zur Probe geleitet und fokussiert. Trifft der Elektronenstrahl auf die Oberfläche, kommt es im material- und

beschleunigungsspannungsabhängigen Wechselwirkungsvolumen (Anregungsbirne) zur Aussendung sekundärer Strahlung. Zur Bewertung der Oberflächen-Topographie sowie des Material- bzw. Phasenkontrasts kommen häufig Detektoren für Sekundär- (SE) und Rückstreuielektronen (BSE) zum Einsatz. Zur Elementcharakterisierung werden die charakteristischen Röntgenstrahlen mit einem energiedispersiven Detektor (EDX) untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit kam ein Rasterelektronenmikroskop von Zeiss (Ultra 55) zum Einsatz. Oberflächenaufnahmen via SE-Detektion erfolgten bei 5 kV und Elementmapping via EDX erfolgte bei 15 kV Beschleunigungsspannung. Zur EDX-Auswertung wurde die Software Aztec 5.2 genutzt. Untersucht wurden gesinterte Metalloxidpellets in Aufsicht und im Querschnitt. Dazu wurden die Pellets zunächst halbiert, wobei die Oberfläche einer Hälfte für Querschnittsaufnahmen mit Zweikomponenten-Epoxidharz (Roth) bei 120°C auf einer Heizplatte für 30 min infiltriert und stabilisiert wurde.

Die Querschnittsproben wurden anschließend metallographisch vorbereitet, d.h. sie wurden zunächst in einem Phenolharz (Struers, PolyFast) bei 180 °C für 6 min warm eingebettet (Struers, CitoPress) und anschließend mit Siliziumoxid-Schleifpapier (320, 500, 800 Körnung) händisch freigeschliffen. Es folgte die Politur auf einem Schleifhalbautomaten (QATM, SAPHIR 550) mit 25 und 10 µm Diamantschleifscheiben, sowie 3 µm Diamantspray und abschließend zwei wasserbasierten Suspensionen mit 40 nm (Struers, OPU) und 20 nm (Buehler, MasterMetII) Siliziumoxid-Partikeln. Final wurden diese Proben durch Kathodenzerstäubung bzw. Sputtern mit Platin für 15 s bedampft, um eine Aufladung im REM durch den Elektrodenstrahl zu vermeiden. Die zweite Hälfte der Pelletproben für Aufsichtsaufnahmen, konnte direkt mit Platin für 30-60 s bedampft werden. Die Aufnahmen selbst wurden konsequent bei einem Arbeitsabstand von 8,5 mm und entweder mit dem SE-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung (U_B) von 5 keV bzw. den EDX-Detektor bei $U_B = 15$ keV angefertigt.

3.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mithilfe der Röntgendiffraktometrie ist eine Strukturaufklärung kristalliner Proben durch Bestimmung der vorliegenden Phasen im Material möglich. Dazu wird, mithilfe von Kollimatoren (zwischen Röntgenquelle und Probe, sowie Probe und Detektor), stark parallelisierte Röntgenstrahlung auf die Probenoberfläche ausgesendet. Durch Auftreffen dieser auf die Probenoberfläche findet an den Atomen bzw. Gitterebenen der einzelnen Kristallite Röntgenbeugung statt. Diese folgt der Bragg'schen Gleichung $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$ mit n = Wellenlängenvielfaches, λ = Wellenlänge d = Netzebenenabstand und θ = Glanz-/ Braggwinkel [90].

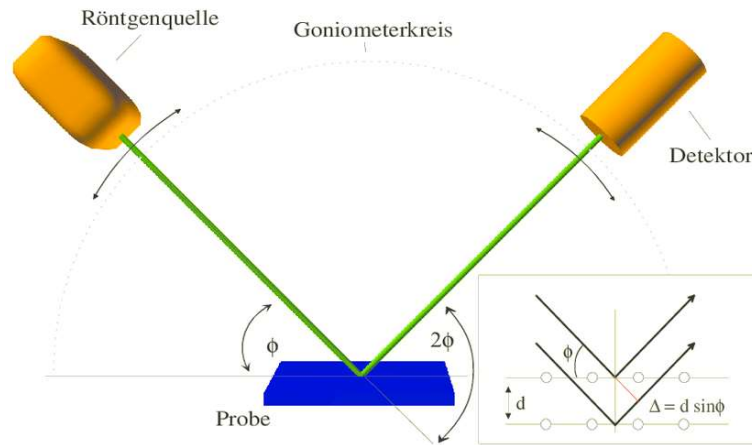


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers; Quelle bzw. in Anlehnung an [91].

Da Röntgenquelle und Detektor durch Positionierung auf einem Goniometer (siehe Abbildung 3.4) verschiedene Einfallswinkel abfahren können, entsteht entsprechend der Abstände vorliegender Gitterebenen ein winkelabhängiges Intensitätsprofil. Bei positiver Interferenz der von den einzelnen Atomen reflektierten Elementarwellen entstehen hohe Intensitäten, welche als Reflexe im Röntgenspektrum bezeichnet werden. Über die Position und Intensität ist eine spezifische Zuordnung zu einzelnen Materialphasen über die charakteristischen Reflex-Pattern möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit kam ein Röntgendiffraktometer der Marke Bruker (HAT-XRD D8 Advance, Anode: Cu- K_α 1,5406 Å) zum Einsatz. Als Proben wurden einerseits Pulverproben und gesinterte polykristalline Probenpellets vermessen. Letztere konnten mit Plastilin auf Kunststoffprobenträgern fixiert werden, während die Pulver in Ethanol aufgemörsert und auf einen Siliziumeinkristall geschlämmt wurden, welcher keine Beugungsreflexe liefert. Vermessen wurde ein 2θ -Bereich von maximal 10-120°. Die verwendete Schrittweite betrug 0,020°, während die Messzeit pro Intervall 1,5 s betrug.

Zusätzlich wurden sogenannte Grazing-Incidence (GI) Messungen mit sehr niedrigem und fest eingestelltem Einfallswinkel von 4,5° durchgeführt. Die Schrittweite betrug auch hierbei 0,020° während die Messzeit auf 3,0 s verdoppelt wurde. Dies war notwendig, da zusätzlich ein Göbelspiegel in den Strahlengang eingebracht wurde, um möglichst parallele Röntgenstrahlen zu erreichen. Dessen Einsatz resultiert jedoch in einer deutlichen Abnahme der messbaren Intensität (counts/s).

Die Auswertung der erzeugten Spektren erfolgte mithilfe der Software EVA (DIFFRACplus, Bruker AXS). Dabei werden durch Messung erhaltene Diffraktogramme mit denen von Vergleichssubstanzen (berechneter und gemessener Natur) aus der OCD (Crystallography Open Database) und PDF (Powder Diffraction File) Datenbank verglichen, was eine Identifizierung vorliegender Verbindungen und Überprüfung der Phasenreinheit ermöglicht. Der weitere Einsatz eines Programmes, TOPAS (DIFFRACplus, Bruker AXS), lässt eine Verfeinerung der Diffraktogramme nach der Rietveldmethode hinsichtlich vorliegender Gitterparameter zu.

3.6 Lumineszenz-Spektroskopie

Die Lumineszenz-Spektroskopie beschäftigt sich mit der Untersuchung von Materialien, indem das von ihnen nach Anregung ausgesendete Licht mithilfe von Spektrometern untersucht wird. Die Methode beruht auf der Tatsache, dass einige Verbindungen nach einer Anregung durch elektromagnetische Strahlung, von Röntgen- über UV- und sichtbarem Licht, sowie Infrarot-Strahlung, charakteristische Emissionsspektren aufweisen. Dabei wird oft zwischen Breitbandemittern und Linienstrahlern unterschieden, wobei auch Kombinationen je nach Material und Anregungsform auftreten können. Dieser Prozess wird allgemein als Lumineszenz bezeichnet, umfasst jedoch verschiedene Phänomene wie z.B. die Unterscheidung nach der Art des strahlenden Übergangs in Fluoreszenz (kurze Lebensdauer des angeregten Zustands) und Phosphoreszenz (längere Lebensdauer des angeregten Zustands, Nachleuchten). Einige weitere wichtige Arten der Lumineszenz sind die Chemolumineszenz (Anregung durch chemische Reaktion), Tribolumineszenz (Anregung durch mechanische Einwirkung) und Elektrolumineszenz (Anregung durch elektrisches Feld) [92].

Praktisch kommt die Emissionsspektroskopie in der Materialwissenschaft als besonders sensitive Methode zur Detektion bzw. Identifikation bestimmter Verbindungen anhand ihrer charakteristischen Emissionsspektren zum Einsatz, welche eine direkte Folge der einzigartigen Struktur interner elektronischer Übergänge einiger Materialien sind. Der Aufbau solcher Geräte umfasst einen entsprechenden Probenhalter zwischen der Anregungsquelle und dem Detektorsystem. Als Anregungsquellen kommen neben Xenonlampen, UV-LEDs oder Laser zum Einsatz, welche entweder breitbandiges oder direkt monochromatisches Licht liefern. Nach Anregung der Probe durch Bestrahlung wird das emittierte Licht mithilfe von Monochromatoren bzw. Spektrometern wellenlängenspezifisch untersucht. Die Detektion wird dabei häufig über Photomultiplier-Tubes (PMT) oder CCD-Sensor-Chips realisiert, welche die eintreffende (Licht-) Intensität als elektrisches Signal auswertbar machen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an der FH Münster in der AG Tailored Optical Materials unter der Führung von Prof. Dr. Thomas Jüstel Emissionsspektren nach Röntgenanregung und Vakuum-UV-Anregung (160 nm) der ausgelagerten Keramikproben-Pellets an Fluoreszenzspektrometern (FLS 980 und 920 von Edinburgh Instruments) durchgeführt.

3.7 Raman-Spektroskopie

Mithilfe der Raman-Spektroskopie werden die molekulare Struktur und chemische Zusammensetzung von Materialien untersucht. Dazu wird das Probenmaterial mit monochromatischem Licht (meist UV oder sichtbares Licht) aus einem Laser beleuchtet und das gestreute Licht mit einem Detektor aufgenommen und analysiert. Dabei kommt es vorwiegend zur elastischen Streuung, der Rayleigh-Streuung, bei welcher die Photonen ihre Energie beibehalten. Ein geringer Teil jedoch wird unelastisch gestreut (Raman-Effekt) und es kommt zur Energieübertragung, wodurch das Licht eine Verschiebung zu höheren oder geringeren Frequenzen erfährt (Stokes-Verschiebung) [34].

Im Raman-Spektrum wird die Frequenz des einfallenden Lichts als Nullpunkt angenommen und die Intensität des gestreuten Lichts in Abhängigkeit von dessen neuer Frequenz aufgetragen. Die auftretende Verschiebung in der Frequenz korreliert mit den charakteristischen Schwingungs- und Rotationsenergien der Moleküle und Bindungen in untersuchten Materialien. Über diese Charakteristika können Verbindungen identifiziert und Bindungsänderungen nachvollzogen werden [34].

Besonders vorteilhaft an der Raman-Spektroskopie sind neben dem einfachen Aufbau, nur aus Lichtquelle (Laser), Probehalter, einem Detektor (CCD) sowie optischem Gitter als Monochromator des gestreuten Lichts, auch die einfache Probenvorbereitung bzw. häufig dessen entfallende Notwendigkeit. Außerdem ist die Methodik grundsätzlich nicht destruktiv gegenüber der Probe und kann mitunter in situ eingesetzt werden. Folglich findet sie zunehmend Einsatz in der Materialwissenschaft für die Untersuchung von Nanomaterialien, polykristalliner Keramik und Halbleitern. Im Rahmen dieser Arbeit kam ein Raman-Spektrometer von Horiba Scientific (Xplora Plus Raman Microscope) zum Einsatz.

3.8 Knudsen-Effusions-Massen-Spektroskopie (KEMS)

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten dotierten Ceroxide wurden im Forschungszentrum Jülich hinsichtlich einer möglichen elementspezifischen Verdampfung mit der KEMS-Methode untersucht. Dazu wurden durch Dr. Michael Müller Untersuchungen an Pulverproben mit einem FINNIGAN MAT 271 Knudsen-Effusions-Massenspektrometer ausgeführt.

Die Knudsen-Effusions-Massenspektroskopie (KEMS) eignet sich zur Identifizierung und Quantifizierung von Molekülen nach Verdampfung aus der kondensierten Phase. Des Weiteren wird sie zur Bestimmung des Dampfdrucks von Feststoffen sowie schwerflüchtigen Flüssigkeiten eingesetzt. Eine Apparatur der KEMS besteht aus verschiedenen Komponenten: die Knudsenzellen-Kammer, Messkammer, Elektronenstoß-Ionenquelle, das Massenspektrometer sowie dem Multiplikator und Faraday-Cup als Detektor [93, 94].

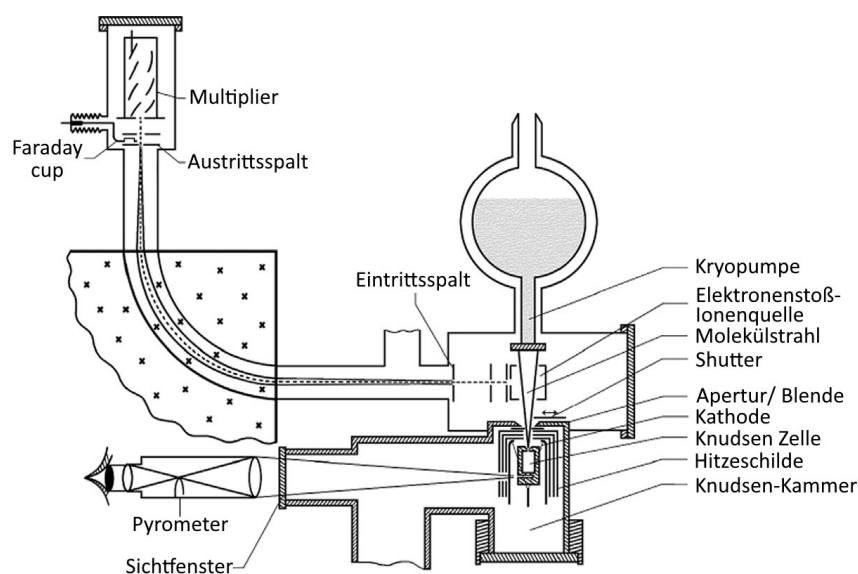


Abbildung 3.5: Schematische Abbildung einer KEMS-Apparatur, in Anlehnung an [95].

Einen Überblick des Aufbaus einer KEMS wird durch Abbildung 3.5 gegeben. Für Messungen wird eine geringe Probenmenge (≤ 100 mg) in die Knudsenzelle aus Iridium gegeben. Diese besteht aus einem wenige mm großen Tiegel und einem Deckel mit einer kleinen mittig liegenden Öffnung (0,4 mm). Diese Zelle befindet sich in einem Wolframgehäuse und der gesamte Aufbau ist mit mehreren Tantal-Hitzeschilden abgeschirmt. Das Heizen der Knudsenzelle erfolgt bis ca. 600 °C mit einem Wolfram-Draht (via Wärmestrahlung) und darüber via Elektronenbeschuss. Es sind Temperaturen von 20-3000 °C möglich, wobei deren Überwachung mithilfe eines Thermoelements (W97Re3/W75Re25) sowie eines Pyrometers (LUMASENSE TECHNOLOGIES, IGA-12) erfolgt. Das gesamte Gerät arbeitet unter Hochvakuum (10^{-6} - 10^{-9} mbar). Zur Messung des Hintergrund- bzw. Geräterauschens existiert zwischen Messkammer und Knudsenzelle ein Shutter, welcher eine von der Probe getrennte Messung des Untergrundsignals ermöglicht. Der durch die kleine Öffnung der Knudsenzelle entweichende Molekülstrahl wird während einer Messung durch Stoßionisation ionisiert und via angelegtem elektrischen Potenzial zum Massenspektrometer beschleunigt, wo eine Auftrennung der Molekülspezies nach Masse-Ladungsverhältnis erfolgt. Wird die Temperatur konstant gehalten, kann sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Probe und ihrer Gasphase einstellen und die Messung des Ionenstroms in Abhängigkeit kann durchgeführt werden. Üblicherweise wird in zwei Arten gemessen: 1. Isotherm, d.h. eine Messtemperatur wird erreicht und für lange Zeit gehalten; 2. Polytherm, d.h. Messung in diskreten Temperaturschritten, welche jeweils nur für eine gewisse Zeit gehalten wird, um ein thermodynamisches Gleichgewicht sicherzustellen. Letzteres wurde im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt.

3.9 Wasserspaltteststand

Untersuchungen der dotierten Ceroxide auf ihre Wasserspaltaktivität wurde mit Hilfe eines für diese Zwecke entworfenen und bereits vorhandenen Teststandes durchgeführt. Dessen grundlegender Aufbau und Entwicklung erfolgte bereits im Rahmen vorangegangener Masterarbeiten und wurde über die Zeit hin angepasst, aktualisiert und optimiert [96]. Der derzeitige Stand für Versuche im Rahmen dieser Arbeit ist im Fließschema in Abbildung 3.6 wiedergegeben.

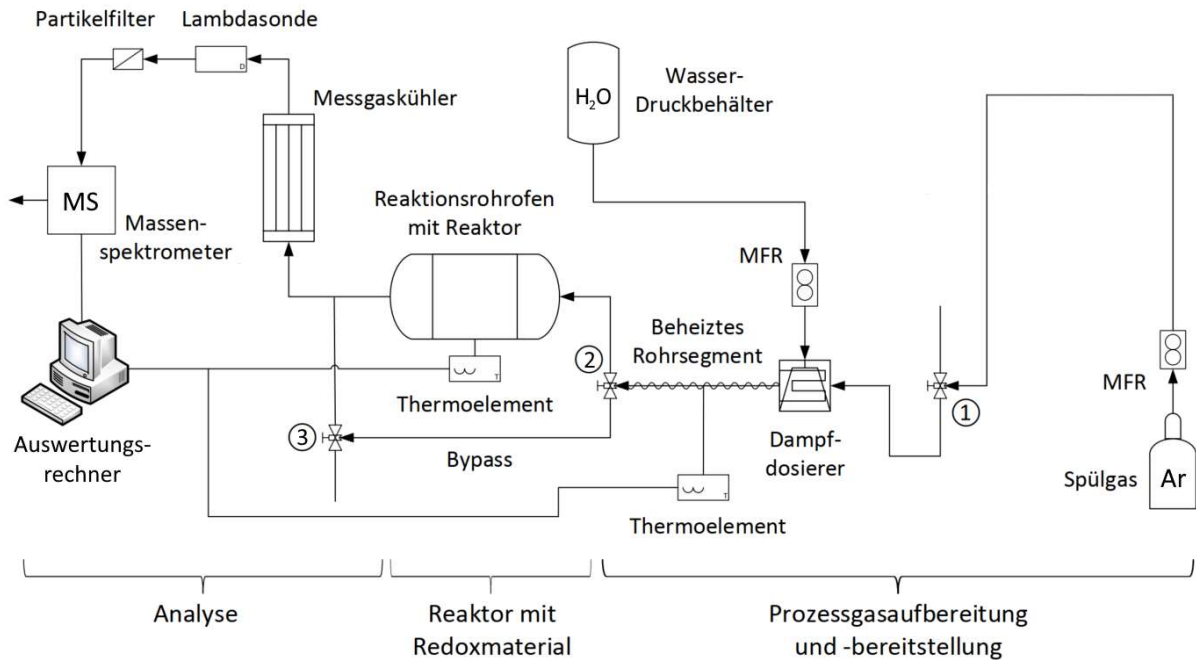


Abbildung 3.6: Fließschema des Teststandes für Wasserspaltuntersuchungen dotierter Ceroxide. Angepasst von [97].

Den Kern des Standes bildet der Rohrofen (Nabertherm, HTC, Modell RT 30/200/15) der die für die Redoxprozesse notwendige hohe Temperatur von bis zu 1400°C über lange Zeit halten kann. Die Ceroxid-Proben werden für die Versuche in Stäbchenform (ca. 4g) mittig im Keramikrohr (Aluminiumoxid-Keramik der Firma Friatec, Degussit® Al23), in einem Platinnetz gehalten, positioniert. Zum Einstellen der Gasströme kommen Massendurchflussregler (MFC) der Firma Bronkhorst für das Spülgas Argon 5.0 (EL-FLOW Select) und den Wasserdampf (LIQUI-FLOW) zur Reoxidation, zum Einsatz. Die Steuerung der MFC und Prozessüberwachung inklusive der Thermoelemente erfolgt über ein speziell für den Teststand erstelltes Skript in der Software Labview. Der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Apparatur kann über eine Lambdasonde (mesa electronics, NTV44P mit T300) erfasst werden (und lag während der Reduktionsphase im Bereich 10^{-3} %). Um das Massenspektrometer zu schützen, ist entsprechend ein Partikelfilter sowie ein Messgaskühler (ABB, SCC-C) vorgeschaltet. Eine beschriftete Aufnahme des Teststandes ist in Abbildung 3.7 gegeben. Zur quantitativen Gasanalyse wird ein Massenspektrometer (MS) der Firma Pfeiffer Vacuum (Typ ThermoStar™ GSD 320 T2) eingesetzt. Dieses entnimmt über eine Kapillare mithilfe einer Vakuumpumpe einen geringen Teil des Gasstromes aus dem Reaktor zur Analyse. In der Vakuumkammer des MS werden die eintretenden Gasmoleküle durch Elektronenstoßionisation ionisiert und zum Analysator, ein Quadrupol (vier zylindrischen Stabelektroden alternierender Polarität) beschleunigt. Dort werden sie entsprechend ihrem Verhältnis atomarer Masse zu elektrischer Ladung diskriminiert. Durch Variation der elektrischen bzw. magnetischen Feldstärken in Quadrupol können so nur spezifische Ionen den Detektor mit Messverstärker (Sekundärelektronenvervielfacher) erreichen und so als Signalstrom für das jeweilige zugelassene Ion erfasst werden.

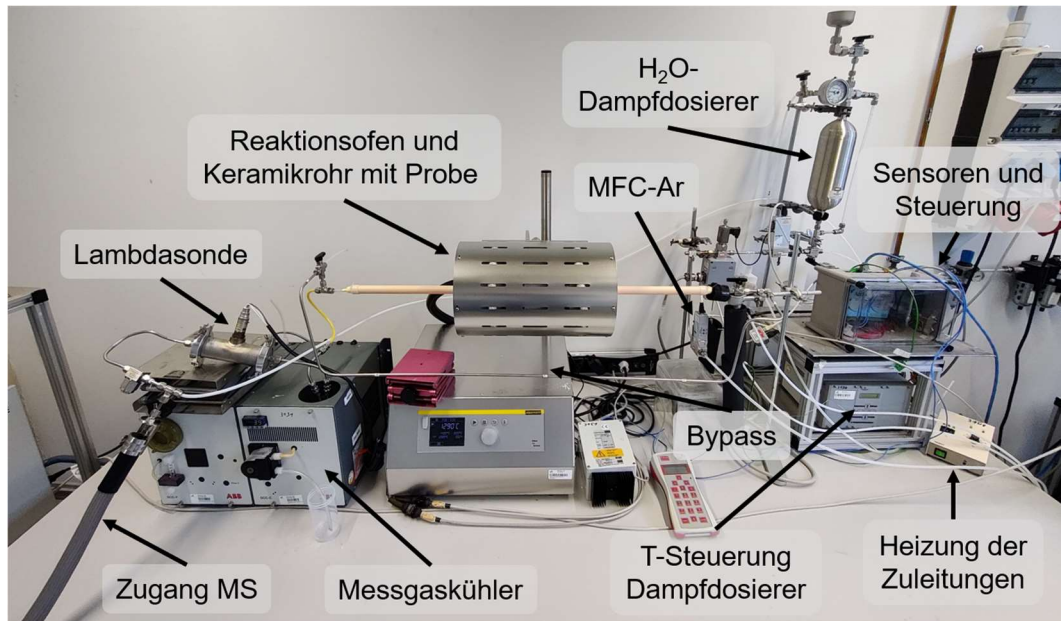


Abbildung 3.7: Beschrifteter Aufbau des Wasserspalt-Teststandes.

Die Auswertung des Messsignals erfolgt mit der Software Quadera (V4.10). Um eine quantitative Messung durchzuführen zu können, bedarf es einer vorangehenden Kalibration des Massenspektrometers. Dazu werden zunächst eine Kalibration der Ionenquelle und der Massenskala mit direktem Zugang von Umgebungsluft ausgeführt. Auch eine Anpassung des geräteinternen Offsets der Massen fand statt. Zur Untergrundkalibration wurde nah am Eingang zur MS-Kapillare Helium 5.0 für eine Stunde eingeströmt und anschließend auf der entsprechenden Masse 4 u gemessen. Dies ermöglicht eine Untergrundkorrektur der folgenden Messungen. Da in den Versuchen Argon als Träger- bzw. Spülgas fungiert, wurden die gasspezifische Sensitivität des MS für die relevanten Elemente Wasserstoff und Sauerstoff entsprechend mit Argon-Wasserstoff- (99,9 % Ar zu 0,01003 % H₂) bzw. Argon-Sauerstoff- (99,9 % Ar zu 0,10033 % O₂) Gemischen kalibriert und Korrekturfaktoren für spätere Messungen erstellt.

Für Kalibration und Messung wurde je ein Volumenstrom des Spülgases Argon mit Reinheit 5.0 (99,999 %) auf 500±10 sccm (ml/min) am Auslass des Messstandes eingestellt und über die Dauer der Versuche, wenn nötig, entsprechend nachgeregelt. Die Überprüfung des am MFC-Ar eingestellten Volumenstroms wurde am Versuchsaufbauausgang mithilfe eines Durchflusskalibrators (Mesa Labs Definer 220) ausgeführt und iterativ am MFC-Ar nachgeregelt.

Für die Messung wurde je ein Probenstäbchen in das Platinnetz gelegt, mittig im Keramikrohr sowie Ofen positioniert und der Gaszulauf und -ablauf über Kunststoffanschlüsse verbunden. Der Messzyklus (siehe Tabelle 3.3) beginnt mit dem Aufheizen auf die Reduktionstemperatur von 1400 °C mit 20 K/min, während die Apparatur konstant mit Argon durchströmt wird. In dieser ca. einstündigen Aufheizphase kann sich im Inneren der Apparatur eine entsprechende Inertgasatmosphäre mit reduziertem Sauerstoffpartialdruck bzw. Sauerstoffanteil von ca. 10⁻³ % einstellen. Die Datenaufnahme mithilfe des MS und Labview erfolgte bei Erreichen von 500 °C (MS Filament konnte sich bereits aufwärmen). Zu

diesem Zeitpunkt sind die internen Bauteile des MS (z.B. das Filament) und alle anderen Bestandteile des Messstandes auf Betriebstemperatur und auch der Spülgasstrom ist stabil bei ca. 500 sccm. Anschließend folgt bei Erreichen von 1400 °C die Reduktion für eine Stunde, woran eine Abkühlphase auf 800 °C zu Re-oxidation folgt. Die optimale Thermodynamik der Reoxidation ist für jede Dotierung von Ceroxiden bei leicht verschiedenen Temperaturen zu finden. 800 °C wurden daher als Vergleichswert zu früheren Untersuchungen von Frau Dr. Nicole Knoblauch gewählt.

Die Abkühlphase nimmt ca. 45 min in Anspruch. Für diese Zeit wurden die Ventilstellungen (2 und 3) am Versuchsstand so gewählt, dass das Spülgas um die Probe herumgeleitet wird (Bypass), um den reduzierten Zustand weitestgehend für die Reoxidation „einfrieren“ zu können. Sobald 800 °C erreicht sind, wird 6 g/h Wasser als Wasserdampf in den Spülgasstrom eingebracht, die Ventilstellung wieder umgekehrt und das Probenmaterial so für eine Stunde im Wasserdampfstrom reoxidiert. Damit ist Zyklus eins beendet und es wird erneut auf 1400 °C aufgeheizt und zwei weitere Zyklen durchlaufen, um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu verifizieren. Zeitlich bedingt waren nur jeweils 3 Messungen pro Material pro Tag möglich. Jedes Material wurde in seinem Ausgangszustand nach dem Sintern und nach 10-stündiger Auslagerung im Vakuum bei 1400 °C vermessen.

Tabelle 3.3: Messzyklus einer Messung am Wasserspaltstand.

Schritt	T in °C	Dauer in min	Anmerkung
1. Aufheizen	(25 – 1400)	(60)	Probe von Argon umströmt
	800 – 1400	30	
2. Reduktion	1400	60	Probe von Argon umströmt
3. Abkühlphase	1400 – 800	45	Ar-Fluss umgeleitet
4. Reoxidation	800	60	Probe von Argon mit Wasserdampf umströmt

Um die Wasserspaltaktivität der Materialien untereinander vergleichen zu können, müssen die Messergebnisse entsprechend umgerechnet bzw. ausgewertet werden. Dies erfolgt manuell mit der Software Origin 2019b und wird folgend beschrieben. Das MS gibt jeweils die Konzentration von Argon, Sauerstoff und Wasserstoff in der Reaktionsatmosphäre zurück. Diese werden in einem ersten Schritt mit Formel 3.2 in einen Gasvolumenstrom $\dot{V}$ in der Einheit Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm = ml/min = cm³/min) umgerechnet.

$$\dot{V}_{H_2/O_2} = c_{H_2/O_2} \cdot 10^4 \cdot 10^{-6} \cdot \dot{V}_{Spülgas} \quad (3.2)$$

Im nächsten Schritt wird über das Idealgasgesetz der Volumenstrom $\dot{V}$ in einen Stoffmengenstrom $\dot{n}$ (mol/s) nach Formel 3.3 umgerechnet. Dieser gibt Auskunft darüber, wieviel Mol Gas (z.B. H₂) pro Sekunde vom Massenspektrometer gemessen werden und korreliert damit mit der Menge an freiwerdendem Wasserstoff durch die Wasserspaltung durch das Probenmaterial.

$$\dot{n}_{H_2/O_2} = \frac{\dot{V}_{H_2/O_2} \cdot p_0 \cdot k}{R \cdot T} \quad (3.3)$$

Der Umgebungsdruck p_0 sowie die Temperatur wurden auf Standardbedingungen, d.h. 101,325 kPa und 273,15 K, festgelegt. Der Parameter k ist ein Umrechnungsfaktor mit dem Wert $k = 1,6667 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$. Zur Berechnung der total freigesetzten Stoffmenge an Wasserstoff und Sauerstoff wird durch Integration der Kurven über die 60 min der Reduktion und Reoxidation respektive die Fläche bestimmt. Dieser Gesamtwert wird anschließend auf je ein Gramm des eingesetzten Materials bezogen, um einen Vergleich zwischen verschiedenen Proben zu ermöglichen.

Der zusätzlich erfasste Wert des Reduktionsgrades δ wurde aus dem erhaltenen Wasserstoffertrag berechnet. Eine genaue Beschreibung des Vorgehens findet sich in Kapitel 4.4.4.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Auswirkungen von hohen Temperaturen und niedrigen Drücken auf die ausgewählten dotierten Ceroxide CeGd10 und CeGd5Zr5 vorgestellt und interpretiert. Für thermochemische Kreisprozesse übliche Bedingungen sind Temperaturen von 1400 °C und ein verringerter Druck von $3,6 \cdot 10^{-6}$ bar. Neben der Temperatur und dem Druck wird die Verweildauer berücksichtigt. Untersucht werden die Auswirkungen der Auslagerung nach 2, 4, 6, 8, 10 oder 20 Stunden (h). Der Zustand der Materialproben direkt nach dem Sintern, ohne weitere Behandlung, wird als Nullpunkt angenommen bzw. dem Ausgangszustand gleichgesetzt und im Folgenden als „0h“-Probe bezeichnet.

4.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Probenformen, d.h. Pellets und Stäbchen nach dem Sintern, sind in Abbildung 4.1 wiedergegeben. Sie erhalten in nachfolgenden Messungen die Bezeichnung Ausgangszustand bzw. 0 h-Probe, da der Großteil der Ergebnisse die Auslagerungsdauer referenziert. Der für die Pellets beispielhaft dargestellte reduzierte Zustand wird nach 2 h bei 1400°C im Vakuum bei $3,6 \cdot 10^{-6}$ bar erreicht und zeigt durch Vergrauen (von dunkelblau bis schwarz) optisch die Anwesenheit von Sauerstoffleerstellen sowie den Wechsel der Oxidationsstufe des Ce^{4+} zu Ce^{3+} an. Die Ursache der Vergrauung wurde bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben.

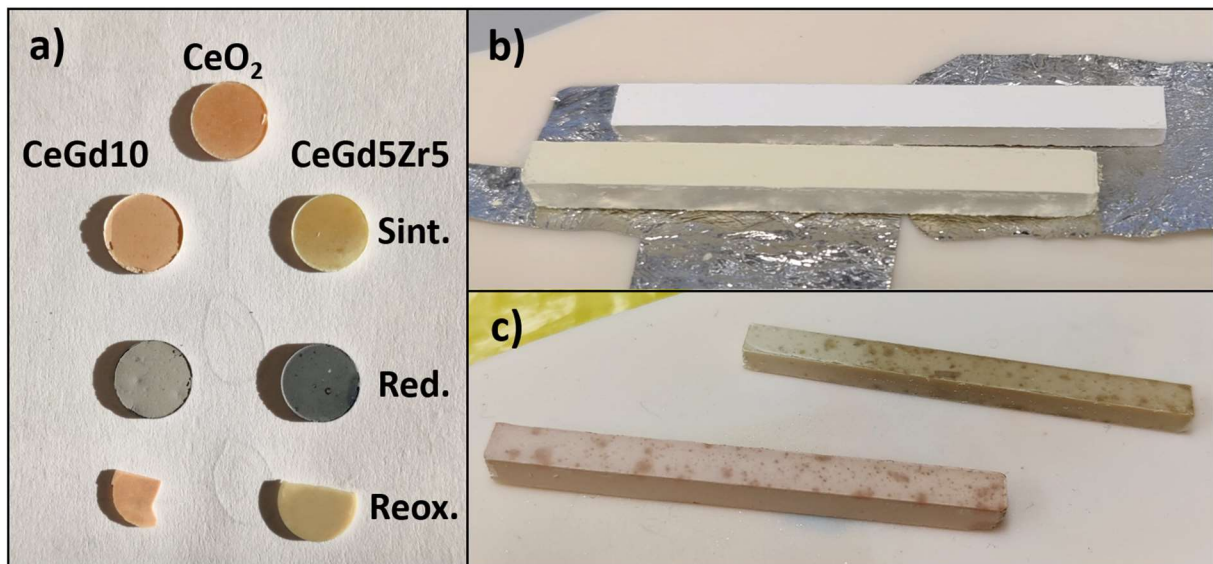


Abbildung 4.1: Ceroxid-Proben: a) Übersicht gesinterter Pellets, b) Stäbchen nach dem Pressen und c) nach dem Sintern.

Die Realzusammensetzung der Proben nach der Sinterung wurde jeweils durch EDX-Flächenscans im Bulk eines Querschnitts im Rasterelektronenmikroskop ermittelt und ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Die entsprechenden Messungen sind in Anhang A.2 wiedergegeben. Aus Gründen des Textflusses und der Klarheit werden innerhalb der Arbeit vorwiegend die Abkürzungen CeGd10 und CeGd5Zr5 verwendet oder die Begriffe einfach und codotiertes Ceroxid genutzt.

Tabelle 4.1: Angestrebte und tatsächliche Zusammensetzung sowie Abkürzungen aller Proben.

Zielzusammensetzung	Realzusammensetzung	Abkürzung
CeO_2	CeO_2	CeO2
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	$\text{Ce}_{0,897}\text{Gd}_{0,103}\text{O}_{1,95}$	CeGd10
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,05}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_{1,975}$	$\text{Ce}_{0,895}\text{Gd}_{0,052}\text{Zr}_{0,053}\text{O}_{1,975}$	CeGd5Zr5

4.1.1 Bildgebende Oberflächenanalyse (REM und EDX)

Zunächst wird die Probenoberfläche beider Materialien visuell unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Dazu sind in Abbildung 4.2 vergleichend CeGd10 und CeGd5Zr5 in verschiedenen Zoomstufen mit Blick auf die gesinterte Oberfläche zu sehen. Beide Keramiken sind als vollständig gesintert und dicht (gasdicht) zu bezeichnen auch wenn eine gewisse geschlossene Restporosität vorliegt. Für einen direkten Vergleich wurden die Korn- und Porengrößen durch Bildanalyse mithilfe der Software ImageJ und einer Stichprobe von je $N = 100$ bestimmt. Neben den Unterschieden in der durchschnittlichen Korngröße des einfach dotierten ($M = 1,88 \mu\text{m}$ bei $SD = 0,94 \mu\text{m}$) und codotierten Ceroxid ($M = 2,82 \mu\text{m}$ bei $SD = 1,06 \mu\text{m}$), tritt besonders die Menge an eingeschlossenen Poren als Unterscheidungsmerkmal hervor. Die Größe und Anzahl der Poren von CeGd10 (ca. $1\text{-}3 \mu\text{m}$) und CeGd5Zr5 (ca. $1\text{-}4 \mu\text{m}$) variieren innerhalb der einzelnen Proben merklich zwischen Kernbereich (siehe Angaben) und Randbereich, was die Angabe eines belastbaren Durchschnittswertes nicht zulässt. Als Ursache lässt sich ein unebener Pressstempel bzw. variierende Toleranzen der Pressmatrize nennen. Qualitativ lässt sich aber feststellen, dass das codotierte CeGd5Zr5 deutlich mehr Poren aufweist. Dies könnte sich mitunter negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken.

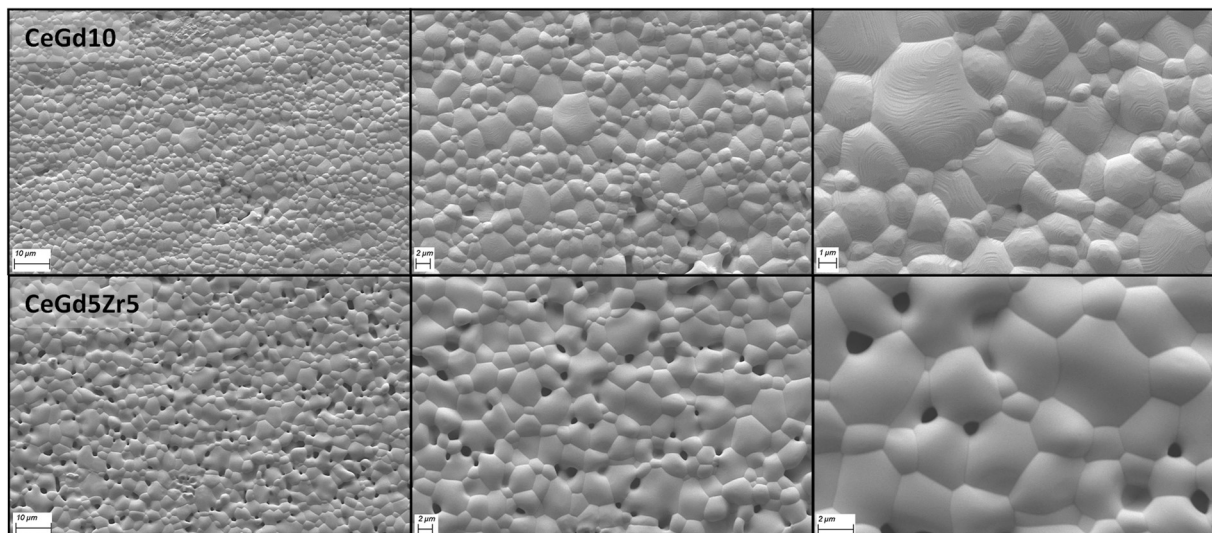


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen der Probenoberfläche von CeGd10 und CeGd5Zr5 nach dem Sintern bei 1650°C .

In Kapitel 2.3.2 wird auf die sinterhemmenden Eigenschaften des Zirkons bei Dotierung in Ceroxid hingewiesen. Diese könnten eine mögliche Erklärung für die größere Porenanzahl sein. Eine in diesem Zusammenhang häufig zu beobachtende kleinere Porengröße konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht

beobachtet werden. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist, dass es sich neben der Dotierung mit Zirkon, im Unterschied zur angeführten Literatur, bei dem Material CeGd5Zr5 um eine Codotierung handelt. Folglich sind auch mögliche Wechselwirkungen der größeren Gadoliniumionen mit Zirkon- und Cerionen als Ursache für die Sinterunterschiede in Betracht zu ziehen.

In Abbildung 4.3 wird ein Querschliff der gleichen Proben bei verschiedenen Vergrößerungsstufen gezeigt. Der strukturelle Unterschied hinsichtlich der geschlossenen Poren ist hier deutlicher zu erkennen als bei der Oberflächenaufnahme. Für den späteren Vergleich zu ausgelagerten Proben sind Aufsicht- und Querschliffaufnahmen komplementär, d.h., sie ergeben zusammen ein vollständigeres Bild. Die Oberfläche beider untersuchter dotierter Ceroxide sind zusammenfassend als dicht und vergleichsweise eben zu bezeichnen.

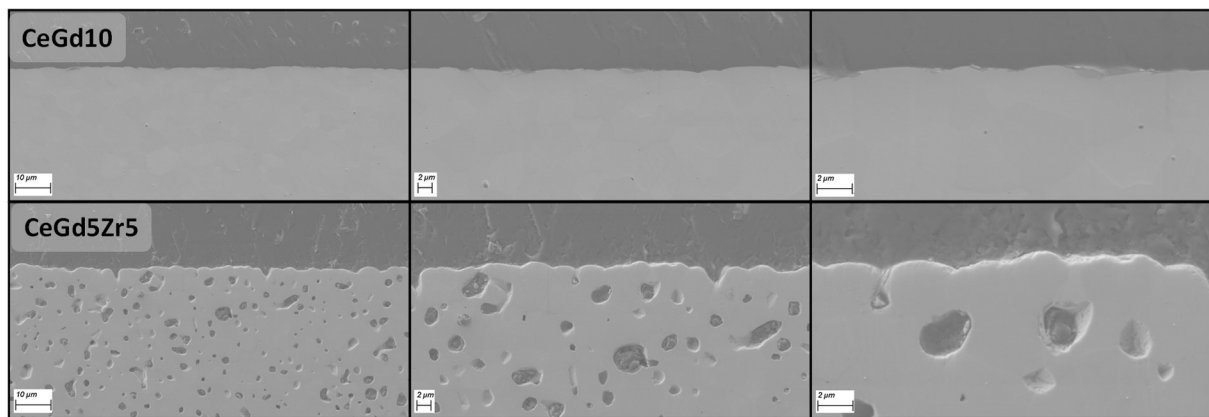


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen des Probenquerschliffs von CeGd10 und CeGd5Zr5 nach dem Sintern.

In Verbindung mit den EDX-Aufnahmen von Abbildung 4.4 ist zu erkennen, dass sowohl das CeGd10 als auch das CeGd5Zr5 einphasig, d.h. ohne Ausscheidungen zusätzlicher Phasen, mit einer homogenen Verteilung der Dotierungselemente Gadolinium bzw. Gadolinium (Gd) und Zirkonium (Zr) vorliegt. Die durch EDX ermittelte genaue Zusammensetzung ist in Tabelle 4.1 angegeben. Sie weicht in beiden Materialien nur insignifikant von der angestrebten Dotierung von 10 mol-% Gadolinium im Fall des einfach bzw. je 5 mol-% Gadolinium und Zirkonium für das codotierte Ceroxid ab. Da in Querschnittsaufnahmen neben Ce, Gd und Zr Ionen nur Sauerstoff und Kohlenstoff (aus dem Einbettmittel und Klebstoff) detektiert wurde, wird sich zur besseren Übersicht auf die Kationen in den Proben beschränkt.

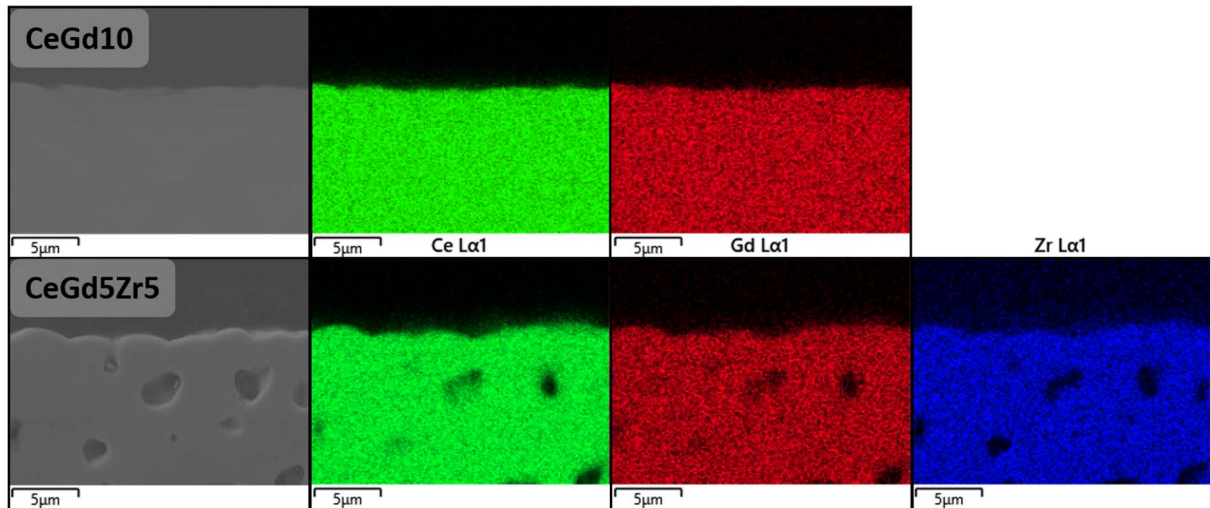


Abbildung 4.4: EDX-Aufnahmen des Probenquerschliffs von CeGd10 und CeGd5Zr5 nach dem Sintern.

4.1.2 Struktur- und Phasenanalyse (XRD und Raman)

Die Röntgendiffraktogramme beider Materialien von bei 1650 °C gesinterten Pellets sind in Abbildung 4.5 gegeben. Zusätzlich ist das Referenzpattern einer undotierten Referenzprobe der Powder-Diffraction-File™ (PDF) Datenbank gegeben. Der Vergleich zwischen den gemessenen Beugungsmustern und dem Referenzpattern zeigt eindeutig das Vorhandensein einer einzigen Fluoritphase in allen Materialien.

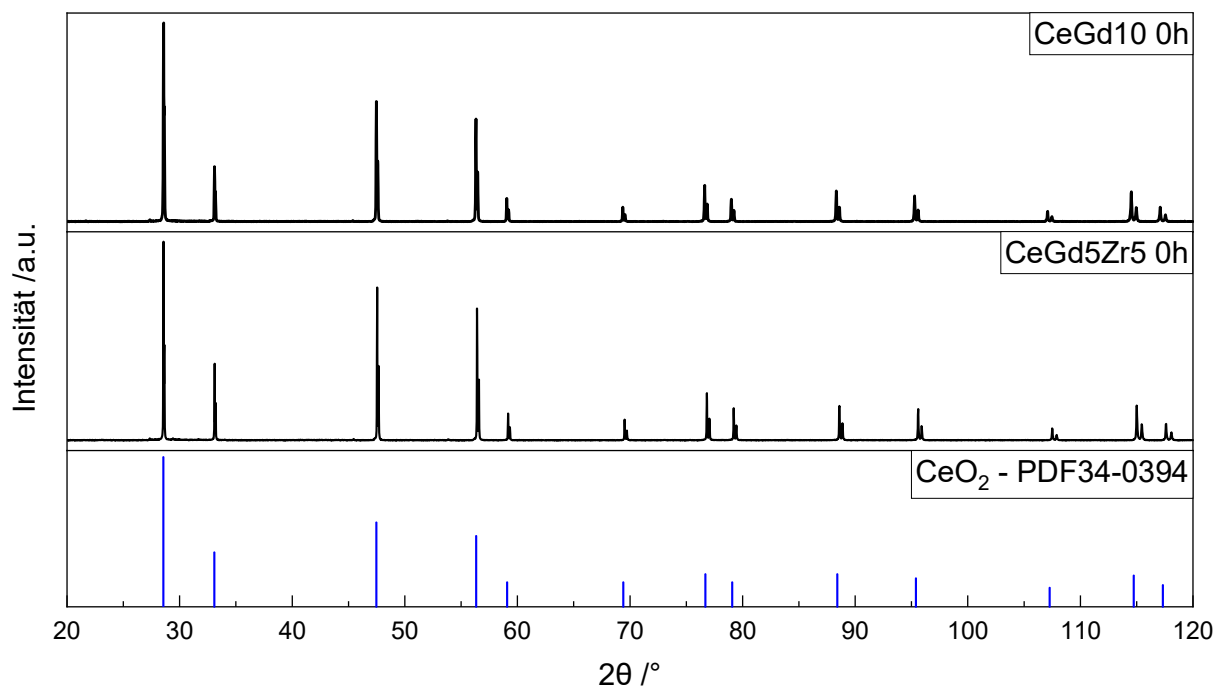


Abbildung 4.5: Normalisierte Röntgendiffraktogramme der CeGd10- und CeGd5Zr5-Pelletproben nach Sintern bei 1650 °C sowie das Reflexpattern von CeO₂ (PDF-34-0394).

Durch die Dotierung mit Kationen abweichender Ionenradii kommt es zu einer geringen aber erwartbaren Veränderung der Gitterkonstanten a von Ceroxid 5,411 Å [39, 40] zu 5,413 Å für CeGd10 und 5,403 Å für CeGd5Zr5. Eine entsprechende Verschiebung der Reflexe im Beugungsmuster zu

kleineren 2Theta-Werten bei CeGd5Zr5, aufgrund der minimalen Gittervergrößerung, ist in Abbildung 4.6 links zu sehen. Im rechten Teil derselben Abbildung ist die für nanoskalige Pulver bekannte Verbreiterung der Reflexe deutlich zu erkennen.

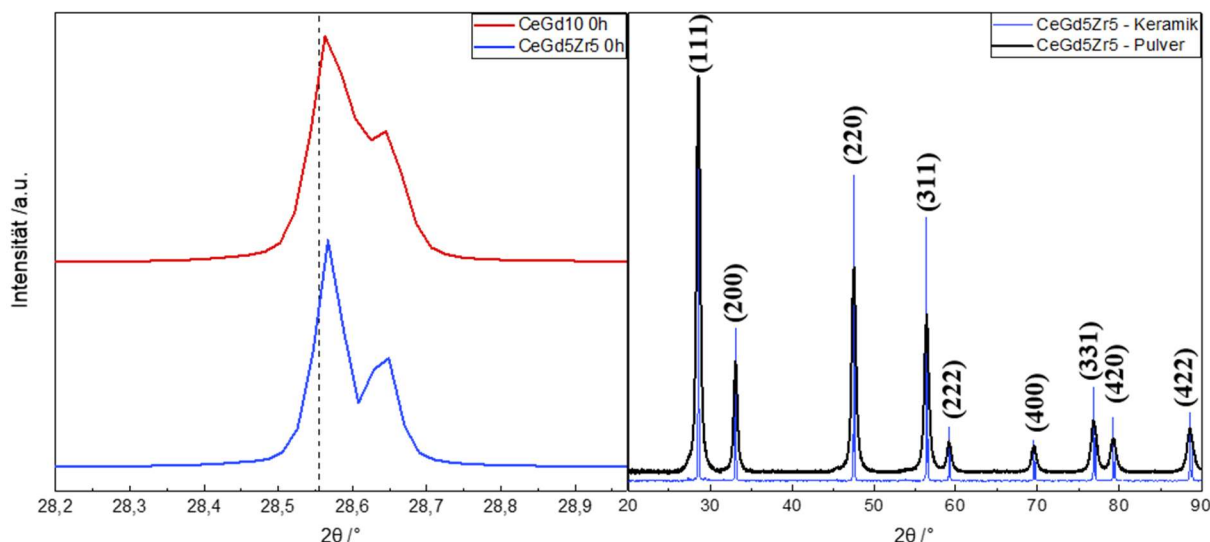


Abbildung 4.6: Normalisierte a) vergrößerte Darstellung der (111)-Reflexe der Röntgendiffraktogramme von CeGd10 und CeGd5Zr5 und b) Vergleich der Beugungsmuster mit ausgewiesenen Miller-Index für gesinterte CeGd5Zr5 Probenpellets und als Pulver nach der Synthese.

In Abbildung 4.6 ist zudem ein weiteres Phänomen sichtbar. Durch die Messung mit einer sehr feinen Schrittweite von 0.02° kann ein Reflexsplitting beobachtet werden. Aus früheren Messungen am DLR ist bekannt, dass diese Teilung der Reflexe von dotierten sowie undotierten Ceroxidproben nicht bei ähnlichen Proben auftritt, welche nur bei Temperaturen von 1200°C statt 1650°C gesintert wurden [13] – Abbildung 9.15. Die Kombination des Unterschieds in der Sintertemperatur und der häufig zur Reduktion gewählten Temperatur von 1400°C lässt eine teilweise Reduktion während des Sinterns mit entsprechender Ausbildung nichtstöchiometrischer Phasen (siehe Kapitel 2.3.1) vermuten. Die resultierende, nicht ideal kubische Struktur mit Defekten kann zu einer Reflexaufspaltung führen. Dejoie et al. haben diesen Sachverhalt näher untersucht, allerdings höhere Aufspaltungen für die α und α' -Phasen vorgeschlagen [54]. Damit ist die genaue Ursache nicht abschließend geklärt und ein mögliches Objekt zukünftiger Untersuchungen.

Neben den XRD-Untersuchungen liefern Raman-Aufnahmen weitere Informationen über das Probenmaterial. Die Ramanspektroskopie ist dabei mit ihrer geringen Eindringtiefe und Sensitivität gegenüber Gitterschwingungen (Phononen), in diesem Fall speziell die zwischen Sauerstoff und den Kationen, besonders für Untersuchungen der Materialoberfläche geeignet. Allgemein ermöglicht die Methode die Identifizierung einiger kristalliner Phasen in Materialien anhand der Anzahl beobachteter Banden und ihrer Wellenzahlen über Vergleichsspektren. Für undotiertes Ceroxid wird aufgrund der hohen Symmetrie der kubischen Fluoritstruktur nur ein Peak bei ca. 465 cm^{-1} beobachtet [98]. Dieser entspricht der symmetrischen Streckschwingung der Sauerstoffionen um das Cerion und besitzt F_{2g} -Symmetrie, wobei Ce-O und O-O Kraftkonstanten beteiligt sind. Im Ceroxid existiert noch eine weitere

Phononenmode der F_{1u} -Symmetrie mit LO- oder TO-Charakter bei ca. 270 und 595 cm^{-1} . Diese sind allerdings nur infrarot (IR), jedoch nicht Raman-aktiv. Gelegentlich tritt im Raman-Spektrum des Ceroxids bei ca. 1180 cm^{-1} der Oberton der Schwingung um ca. 595 cm^{-1} sehr schwach auf und wird daher als 2LO bezeichnet [99].

Die Peakposition der F_{2g} -Hauptbande steht in linearer Beziehung zur Gitterkonstanten des Ceroxids [100]. Da längere Bindungen allgemein weniger steif sind und damit geringere Schwingungsfrequenzen bedeuten, geht eine Aufweitung des Gitters, d.h. steigende Gitterkonstante, folglich mit einer Rotverschiebung zu geringeren Wellenzahlen ν einher. Für die untersuchten Ceroxide ergibt sich daher eine Veränderung der F_{2g} -Position auf 462,7 cm^{-1} (CeGd10) und 466,2 cm^{-1} (CeGd5Zr5), während die Vergleichsmessung eines auf gleiche Weise hergestellten CeO_2 -Pellets 464,5 cm^{-1} zeigt, siehe Abbildung 4.7 links. Die Rotverschiebung im Falle des einfach dotierten CeGd10 und die Blauverschiebung für CeGd5Zr5 sind analog zur Veränderung der Gitterkonstanten eine Folge der verschiedenen Ionenradii von Ce^{4+} (0,97 Å), Gd^{3+} (1,053 Å) und Zr^{4+} (0,84 Å) im kubischen Fluoritgitter (Koordinationszahl KZ = 8) [101]. Anhand dieser F_{2g} -Ramanmode können beide Materialien der kubischen Fluoritstruktur des Cerdioxid ohne zusätzliche Phasen zugeordnet werden.

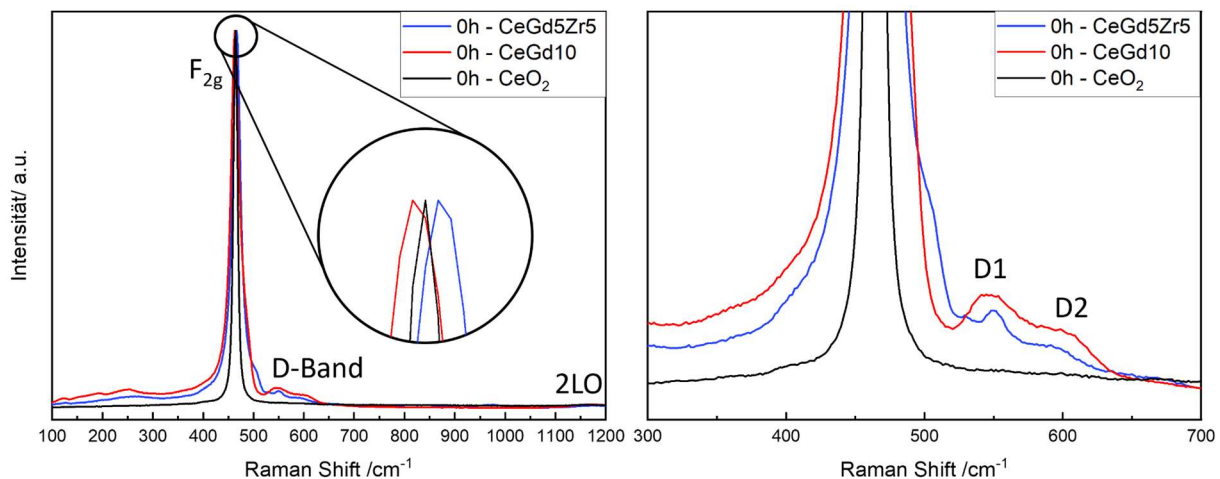


Abbildung 4.7: Vergleich der Ramanspektren von CeGd10 und CeGd5Zr5 im gesinterten Ausgangszustand (0 h). Rechts ist der Bereich um F_{2g} mit den Defektschultern vergrößert abgebildet.

Abgesehen von einer durchschnittlichen Gitterausdehnung oder -kontraktion führt die Dotierung von Ceroxid zu nicht äquivalenten Bindungen zwischen den Kationen und Sauerstoff sowie weiteren Gitterverzerrungen [102]. Neben der beschriebenen Verschiebung der F_{2g} -Mode im Einklang mit der Änderung der Gitterkonstanten sind eine Verbreiterung der Hauptmode sowie deren schwache Aufspaltung und das Auftreten zusätzlicher Moden bei ca. 260, 370, 480, 550 und 600 cm^{-1} zu beobachten. Die Zunahme der Halbwertsbreiten (FWHM) der F_{2g} -Mode wird von einer Asymmetrie begleitet. Beide Effekte nehmen mit steigendem Grad der Dotierung zu. Die Asymmetrie resultiert aus der Bildung einer nur sehr schwach getrennten Bande bei 480 cm^{-1} . Ihr genauer Ursprung konnte bisher noch keinem bestimmten Defekttyp zugeordnet werden [34, 84].

Bezüglich der zusätzlichen Banden durch Dotierung liegt meist keine eindeutige Zuordnung einer Schwingungssymmetrie vor. Auch wenn ihr genauer Ursprung damit umstritten ist, herrscht in der Literatur jedoch Einigkeit, dass diese Banden aufgrund der Anwesenheit von Dotierstoffen und Sauerstoffleerstellen auftreten, d.h. entweder auf Sauerstoffleerstellen [39, 103] und/ oder die Bildung von Assoziaten zwischen den Sauerstoffleerstellen ($V_{\text{O}}^{\bullet}$) und den Dotierionen (Do'_{Ce}) [104], wie z.B. Trimere $(Do'_{\text{Ce}} - V_{\text{O}}^{\bullet} - Do'_{\text{Ce}})^x$ und Dimere $(Do'_{\text{Ce}} - V_{\text{O}}^{\bullet})^{\cdot}$ im Falle dreiwertiger Seltenen Erden-Ionen wie Gd^{3+} , zurückzuführen sind. Bei der F_{2g} -Schulter zu höheren ν wird häufig der Begriff Defektband verwendet, welches in D1 und D2 unterteilt ist.

Das D1-Band ($540\text{-}570\text{ cm}^{-1}$) wird extrinsischen Sauerstofflücken zugeordnet, welche zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität entstanden sind. Das D2-Band (ca. $590\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) hingegen wird intrinsischen Sauerstofflücken $V_{\text{O}}^{\bullet}$ von $\text{Ce}^{3+} - V_{\text{O}}^{\bullet}$ Clustern zugeordnet und kann mitunter auch in nanokristallinem CeO_2 beobachtet werden [99]. Die Banden bei ca. $270\text{-}290$ und $590\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (D2) entsprechen zudem den erwähnten zusätzlichen Phononenzweigen der F_{1u} -Symmetrie, welche in der Fluoritstruktur zunächst nicht Raman-aktiv sind. Diese ist jedoch lokal und in direkter Umgebung von Punktdefekten nicht klar gegeben [34]. Beide Banden sind zudem für alle Dotierungen vorhanden, sofern die Fluoritstruktur erhalten bleibt, d.h. feste Lösungen entstehen. Die Bande um 550 cm^{-1} hingegen ist nur bei Anwesenheit von Sauerstofflücken zu beobachten [104].

Die Bande um 370 cm^{-1} taucht erst bei höheren Dotiergraden auf und ist daher in Spektren der Abbildung 4.7 zunächst nicht zu finden, wird aber zu einem späteren Punkt wieder aufgegriffen (siehe Kapitel 4.4.1). Die hingegen sichtbare Bande bei 190 cm^{-1} ist ebenfalls auf Wechselwirkungen zwischen Sauerstofflücken und den jeweils vier nächstgelegenen Kationen zurückzuführen [104].

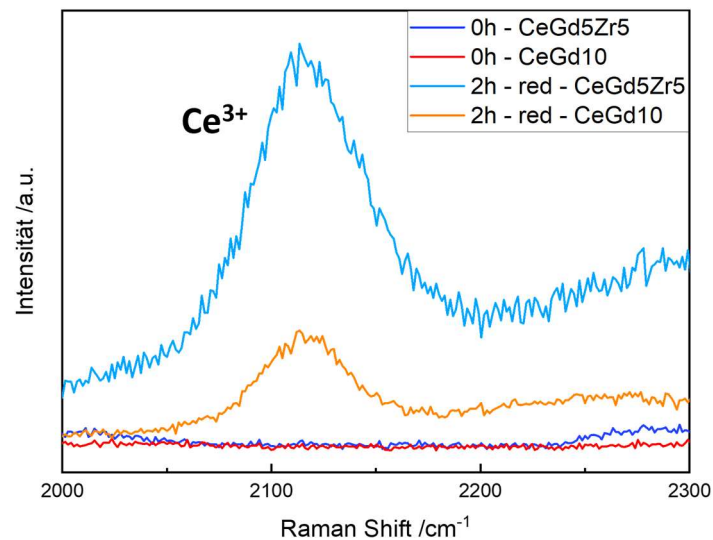


Abbildung 4.8: Raman Spektren von CeGd10 und GeGd5Zr5 im Bereich $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur vor und nach reduktiver Auslagerung bei $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum für zwei Stunden.

Der reduzierte Zustand beider dotierter Ceroxide kann über die elektronische Raman-Streuung von Ce^{3+} -Kationen im CeO_2 -Gitter nachgewiesen werden, welche sich als Bande vergleichsweise schwacher

Intensität bei $2100\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ zeigt. Diese ist dem elektronischem Übergang $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ des Cer zuzuordnen [99]. Eine entsprechende Raman-Aufnahme ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Es sind die Spektren beider gesinterten Probenpellets und nach zwei Stunden bei 1400 °C im Vakuum vergleichend dargestellt, wobei die Anwesenheit von Ce^{3+} in beiden Materialien gut zu erkennen ist. Details zu den weiteren Veränderungen bei reduzierten Zuständen folgen im Kapitel 4.4.1.

4.2 Redoxeigenschaften der Ausgangsmaterialien

4.2.1 Thermogravimetrische Untersuchungen

Mithilfe der Thermogravimetrischen Analyse soll das Reoxidationsverhalten beider Ausgangsmaterialien genauer untersucht werden. Dazu wurden die in Kapitel 3.3 beschriebenen Messungen bei verschiedenen Reoxidationstemperaturen T_{Reox} von 1100 , 1000 , 900 und 800 °C aber gleichbleibender Reduktionstemperatur T_{Red} von 1400 °C ausgeführt, während der Massenverlust aufgezeichnet wurde. Für CeGd5Zr5 (0 h) ist diese TGA-Messung in Abbildung 4.9 für den gesamten Messzyklus dargestellt. Es erfolgte ein entsprechend zyklischer Wechsel zwischen der reduzierenden Argon-Atmosphäre und oxidierenden Luft-Atmosphäre. Das Umschalten auf die Luft-Atmosphäre zur Reoxidation ist durch die gepunkteten, vertikalen Linien markiert, während die Reduktion anhand der hohen Temperaturen im Temperaturverlauf zu erkennen ist.

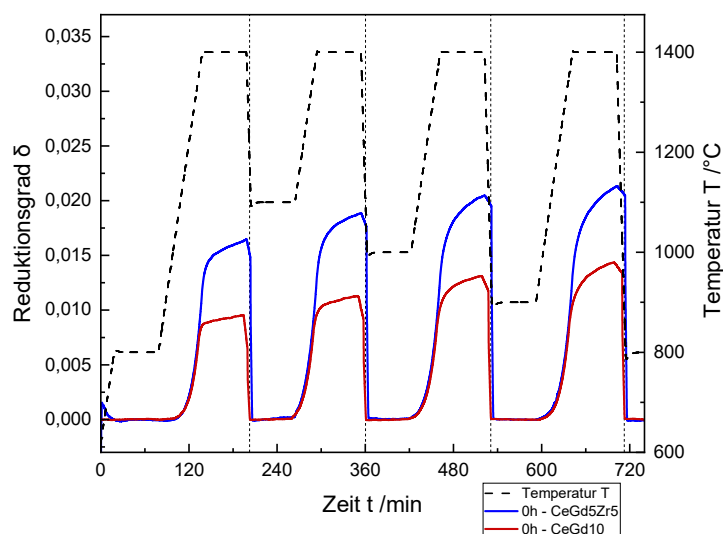


Abbildung 4.9: Darstellung eines vollständigen TGA-Messzyklus für je ein CeGd10 (0 h) und CeGd5Zr5 (0 h) Probenpellet. Der gemessene Massenverlust wurde bereits Drift-korrigiert und in den entsprechenden Reduktionsgrad umgerechnet.

Herauszustellen ist, dass bei diesen Messungen Argon als Inertgas zur Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks und damit auch der Proben anstelle eines Vakuums genutzt wurde. Die Gründe dafür liegen in der einfacheren apparativen Umsetzbarkeit und der schnelleren Umschaltbarkeit zwischen den Atmosphären. Bei Messungen unter Vakuum kommt es durch den wiederholten Wechsel zwischen Belüften und Evakuieren zur Vibration des gesamten Wägesystems, was ein verstärktes Rauschen und ungenaue Ergebnisse bedingt. Zusätzlich spielt die Alterung der Proben im Vakuum eine Rolle, was in den folgenden Kapiteln erläutert wird.

Bezüglich der Reduktionsgrade fällt erneut auf, dass das codotierte CeGd5Zr5 größere δ -Werte erreicht, was wie zuvor auf den Effekt der Zirkon-Dotierung zurückzuführen ist [65, 66]. Der scheinbare Anstieg des Reduktionsgrades bzw. größere Massenverlust bei aufeinander folgenden Reduktionen innerhalb einer Messung ist unerwartet und lässt sich beispielsweise auch nicht über Sintereffekte der Proben rechtfertigen, da bei Temperaturen unterhalb der Sintertemperaturen bei der Pelletherstellung (1650 °C) gemessen wird. Es ist zu vermuten, dass durch den langen Betrieb der Apparatur mit jedem Reduktionsschritt zunehmend geringere Sauerstoffpartialdrücke durch das Spülen mit Argon (5.0) erreicht werden. Da dieser Trend für alle Messungen beobachtet wird, bleiben die Messergebnisse untereinander vergleichbar. Dennoch lässt dieser Umstand, sowie die innerhalb der jeweils einstündigen Reduktionsphase nicht abgeschlossene Reduktion (siehe Kurvenverlauf in Abbildung 4.9) des Materials, d.h. $\delta_{\max}$ wird bei gegebener T und pO_2 nicht erreicht, keine weitere Beurteilung des Reduktionsverhaltens zu.

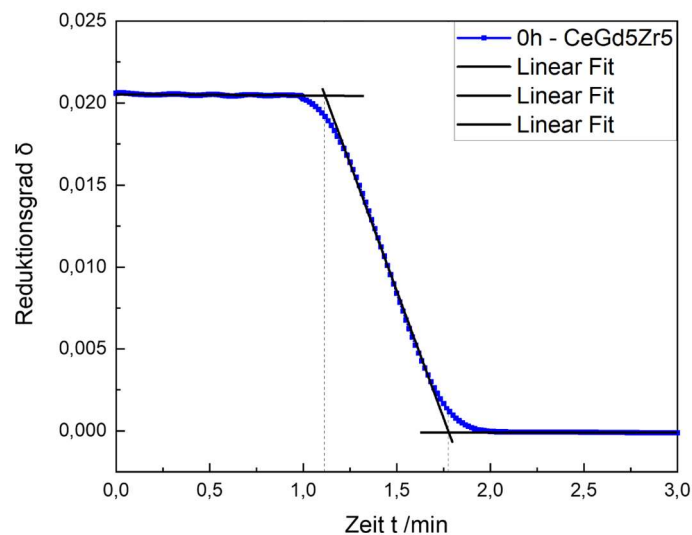


Abbildung 4.10: Beispielhafte Darstellung der Auswertung der Reoxidationszeit aus einer TGA-Messung von CeGd5Zr5 (0 h). Die gepunkteten Linien markieren Anfangs- und Endzeitpunkt.

Zur Beurteilung des Reoxidationsverhaltens wird in Abbildung 4.10 beispielhaft die Messung der Zeitspanne für die vollständige Reoxidation bei 800 °C dargestellt. Die Wahl von $T_{\text{Reox}} = 800$ °C zum Vergleich zwischen den Materialien wurde vorwiegend getroffen, um einen Vergleich der Reoxidation mit Wasserspaltversuchen zu ermöglichen. Zusätzlich war bei diesem Messpunkt die Bestimmung mithilfe linearer Anpassungsgeraden am besten möglich. Die Messung der ca. 300 mg schweren gesinterten Probenpellets ergab Reoxidationszeiten von 37,8 s (CeGd10) und 39,7 s (CeGd5Zr5). Damit ist die Reoxidation als schnell ablaufend zu bezeichnen, wobei die leicht erhöhte Dauer für das codotierte Ceroxid über den größeren Reduktionsgrad zu erklären wäre, da schlicht eine größere Stoffmenge Sauerstoff einzubauen ist. Zusätzlich ist allerdings auch aus der Literatur bekannt, dass die Zirkonium-Dotierung die Reoxidationskinetik negativ beeinflussen kann [75]. Möglich ist auch eine Überlagerung beider Effekte.

Hinsichtlich der Reoxidationszeiten bei verschiedenen T_{Reox} wird eine leichte Verkürzung dieser erwartet und in den Messungen gefunden. Ein Hauptgrund dabei ist die generell verbesserte Kinetik und Diffusion der Sauerstoffleerstellen bei erhöhten Temperaturen [13]. Da die Kinetik der Reoxidation jedoch nicht Fokus der Arbeit ist, sondern die TGA nur zum Feststellen von Veränderungen durch eine Auslagerung im Vakuum genutzt wird, findet diese keine genauere Betrachtung.

4.2.2 Untersuchungen der thermischen und chemischen Ausdehnung

Die thermisch bedingte Expansion und Kontraktion polykristalliner Probenstäbchen wurde, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, für den Temperaturbereich von 25-1400 °C untersucht. Es folgt die Diskussion der erhaltenen prozentualen Dehnungen sowie der Ausdehnungskoeffizienten für CeGd10 und CeGd5Zr5.

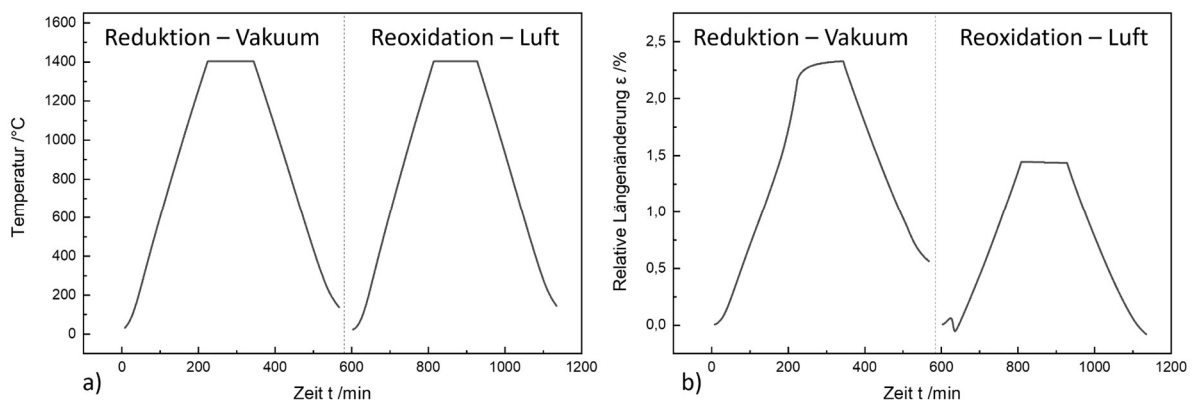


Abbildung 4.11: a) Beispielhaftes Temperaturprofil während der Reduktion und Oxidation bei $T_{\text{max}} = 1400$ °C und b) entsprechende thermische und chemische Längenänderung der Probe.

Die für diesen Zweck eingesetzte Dilatometrie erlaubt allgemein die Bestimmung von thermisch und chemisch bedingten Volumenänderungen in Abhängigkeit der Temperatur und dem umgebenden Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} . Aufgrund der in den dotierten Ceroxidproben vorliegenden kubischen Fluoritstruktur kann angenommen werden, dass Änderungen der Länge isotropen Änderungen des Volumens entsprechen. Folglich ist eine direkte Korrelation der Längenänderung mit der Gitterkonstanten a möglich. In Abbildung 4.11 ist beispielhaft die Abweichung der relativen Dehnung ϵ in Prozent (Dehnung bezogen auf die Probengesamtlänge) vom Verlauf des gefahren Temperaturprofils für einen Messzyklus bei 1300 °C von CeGd5Zr5 dargestellt. Die Ursache der Abweichung liegt in dem Phänomen der reduktiven Expansion und anschließenden Gitterkontraktion bei folgendem Sauerstoffeinbau in das Ceroxidgitter begründet, näher beschrieben in Kapitel 2.3.2. Für ein Material wie z.B. ein Al_2O_3 -Referenzstäbchen hingegen, dass gegenüber den Experimentbedingungen ($T_{\text{max}} = 1200\text{-}1400$ °C und $P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar) inert ist, würde ein Verlauf der relativen Dehnung erwartet werden, welcher sehr nah dem Temperaturprofil folgt.

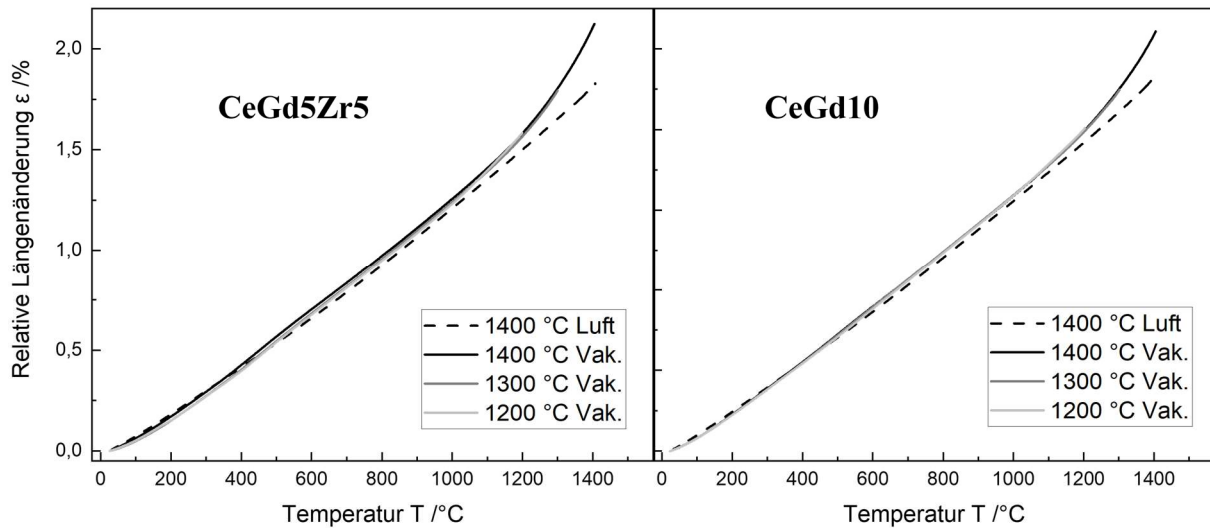


Abbildung 4.12: Auftragung der relativen Längenänderung ϵ_{Red} durch Heizen von CeGd10 und CeGd5Zr5 unter Luft und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar) gegenüber der Temperatur.

In Abbildung 4.12 ist die gemessene relative Längenänderung unter Luft (oxidierend) und Vakuum (reduzierend) mit der Temperatur, ausgehend von gesinterten und oxidierten Proben von CeGd10 und CeGd5Zr5, dargestellt. Eine Abweichung in der relativen Dehnung vom rein thermischen Dehnungsverhalten bei Temperaturen ab ca. 1200 °C unter Vakuum ist für beide Materialien zu beobachten. Unter Umgebungsatmosphäre (Luft) zeigt sich ein konstanter thermischer Ausdehnungskoeffizient, da es erst bei hohen Temperaturen über 1400 °C zu einem nicht vernachlässigbarem Sauerstoffverlust, durch allmählich einsetzende Reduktion, kommt. Dieser Umstand erlaubt das Ablesen der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten CTE anhand der Steigung über den Bereich von 100-1200 °C. Die entsprechenden $CTE_{100-1200}$ Werte beider im Rahmen dieser Arbeit sowie früher am DLR untersuchter dotierter Ceroxide sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben.

Tabelle 4.2: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten CTE im Bereich 100-1200 °C von CeGd10 und CeGd5Zr5 im Vergleich zu dotiertem Ceroxid in der Literatur.

Material-Probe	CTE 100-1200 °C ($\cdot 10^{-6} K^{-1}$)	Referenz
CeGd10	$13,20 \cdot 10^{-6} \pm 1,39 \cdot 10^{-8}$	-
CeGd5Zr5	$12,87 \cdot 10^{-6} \pm 1,80 \cdot 10^{-8}$	-
CeO ₂	$14,56 \cdot 10^{-6} \pm 2,02 \cdot 10^{-8}$	[52]
CeLa10	$13,89 \cdot 10^{-6} \pm 2,02 \cdot 10^{-8}$	[55]
CeYb10	$13,87 \cdot 10^{-6} \pm 1,35 \cdot 10^{-8}$	[55]
CeZr10	$14,02 \cdot 10^{-6} \pm 0,68 \cdot 10^{-8}$	[55]
CeLa5Zr5	$13,94 \cdot 10^{-6} \pm 1,35 \cdot 10^{-8}$	[55]
CeYb5Zr5	$13,69 \cdot 10^{-6} \pm 1,17 \cdot 10^{-8}$	[55]
CeGd10 – Ref	$13 \cdot 10^{-6}$ (613 °C)	[57]

Verglichen mit undotiertem CeO_2 zeigen sowohl das codotierte CeGd5Zr5 als auch das einfach dotierte CeGd10 leicht geringere Werte, wobei letzteres gut mit den Literaturwerten übereinstimmt [57]. Für das codotierte CeGd5Zr5 wurden keine exakten Vergleichswerte in der Literatur gefunden.

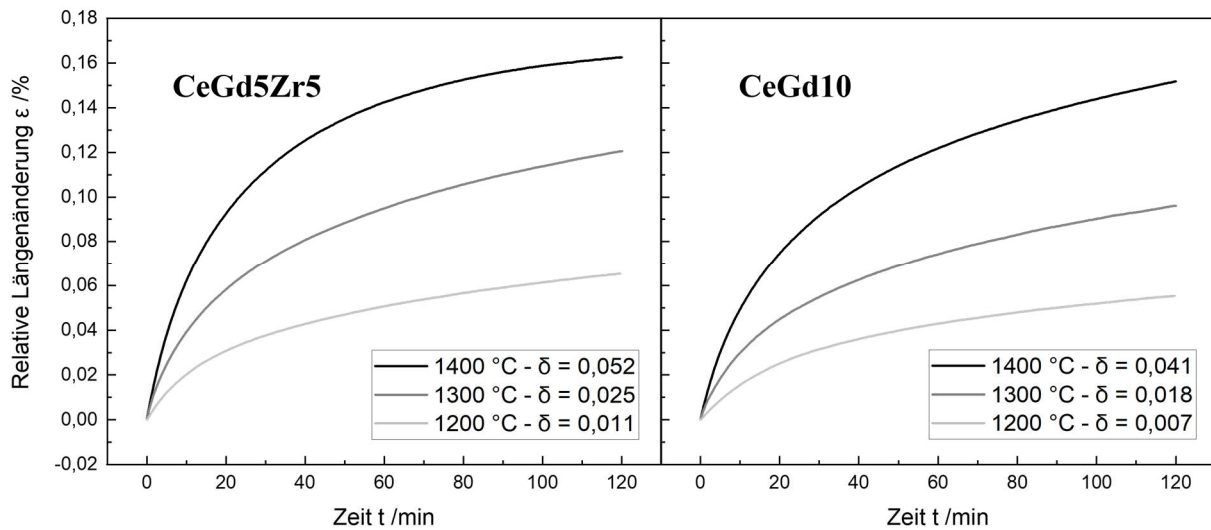


Abbildung 4.13: Auftragung der relativen Längenänderung $\epsilon_{\text{isotherm}}$ für CeGd10 und CeGd5Zr5 gegenüber der Zeit bei konstanten Temperaturen von 1200, 1300 und 1400 °C im Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar).

Eine von der thermischen Expansion entkoppelte Untersuchung der chemischen Expansion ist durch Einführen eines isothermen Haltesegments bei jeweils verschiedenen Maximaltemperaturen zur Reduktion durchgeführt worden. Beim vorgelagerten Aufheizsegment überlagern sich chemische und thermisch bedingte Veränderungen. Im folgenden Haltesegment bei konstanter Temperatur erlauben gerade diese isothermen Bedingungen die auftretende Längenänderung nur auf die durch die Reduktion hervorgerufene chemische Ausdehnung des Kristallgitters zurückzuführen. Die chemische Ausdehnung ist dabei auf die Bildung intrinsischer Sauerstoffleerstellen sowie die damit verbundene partielle Reduktion des Ce^{4+} zu Ce^{3+} mit größerem Ionenradius zurückzuführen und wurde in Kapitel 2.3.1 näher ausgeführt. Die Ergebnisse der Messungen, bei jeweils drei Haltetemperaturen ($T_{\text{max}} = 1200$ °C, 1300 °C und 1400 °C) und einer Haltezeit von zwei Stunden, beider untersuchter Materialien sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Der Graph beginnt mit dem Ende der Heizphase, d.h. der Nullpunkt wurde erreichen der Haltetemperatur T_{max} neu gesetzt um die rein chemische Ausdehnung in den Fokus zu setzen. Folglich zeigt er nur die chemisch bedingte relative Dehnung in Prozent während der Isothermen, basierend auf der Annahme, dass die Probe nach Erreichen von T_{max} keine weitere thermische Dehnung erfährt.

Die beobachtbare Dehnung zeigt für beide Materialien und verschiedene Temperaturen einen ähnlichen Verlauf und unterscheidet sich nur in den erreichten absoluten Werten. Anhand der Kurvenform ist zudem zu erkennen, dass die Reduktionskinetik mit steigendem Grad der Reduktion bzw. steigender Dehnung langsamer und auf einen Grenzwert hin verläuft, der erst erreicht wird, wenn der Sauerstoffpartialdruck konstant ist. Folglich ist festzustellen, dass unter den gewählten Experimentbedingungen, d.h. $T_{\text{max}} = 1200/1300/1400$ °C, $P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar und einer Dauer von zwei

Stunden, der jeweils maximal mögliche Reduktionsgrad δ nicht zu erreichen ist. Die abnehmende Reduktionskinetik kann über die anfängliche, bei geringen δ -Werten vorliegende, statistische Verteilung der Sauerstoffleerstellen erklärt werden, welche bei steigenden δ -Werten zunehmend in Defektclustern lokalisiert werden. Das beobachtete Verhalten wurde bereits in früheren Untersuchungen festgestellt [55].

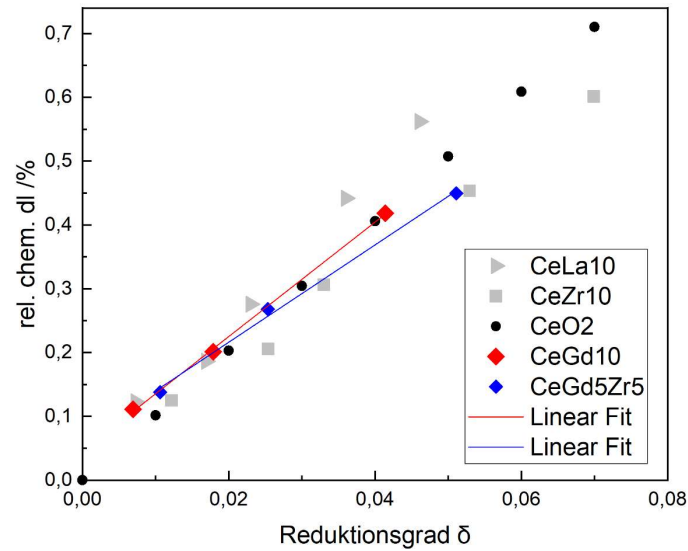


Abbildung 4.14: Auftragung der relativen chemischen Längenänderung gegenüber dem Reduktionsgrad δ für die untersuchten Materialien CeGd10 und CeGd5Zr5 sowie Vergleichsmaterialien aus der Literatur: undotiertes CeO₂ [13], CeLa10 und CeZr10 [55]. Verbindungslinien nur als Orientierungshilfe.

Zur Abschätzung der gesamten chemischen Expansion ist es notwendig, auch die chemische Längenänderung während des Aufheizsegments zu berücksichtigen. Die absolute chemische Längenänderung, bestehend aus $\epsilon_{\text{isothermisch}} + \epsilon_{\text{dynamisch}}$, wird zum Vergleich mit Literaturdaten ähnlicher Materialien in Abbildung 4.14 gegenüber dem Reduktionsgrad δ aufgetragen. Beide Materialien liegen im Bereich früherer Untersuchungen und zeigen keine Auffälligkeiten, wobei die Abweichungen vom Verhalten des undotierten Ceroxid hin zu größerer (CeGd10) bzw. zu geringerer Dehnung (CeGd5Zr5), bei gleichem Reduktionsgrad, auf den Einfluss der Dotierungsradien auf die Dehnung des Kristallgitters hinweist. Dabei führen die größeren Dotierionen wie Gd³⁺ (1,053 Å), Yb³⁺ (0,985 Å) und La³⁺ (1,16 Å) zu einer weiteren Entspannung der Ce⁴⁺-Ionen (0,97 Å) weg von den entstandenen intrinsischen Sauerstofflücken. Dieser Abstoßungseffekt nimmt dabei, wie bereits beschrieben, mit dem Ionenradius zu, weshalb das kleine Zr⁴⁺ (0,84 Å) einen entsprechend gegenteiligen Effekt bewirkt und die auftretende Dehnung mitunter teilkompensiert [55]. Die Angaben der effektiven Ionenradien beziehen sich auf KZ = 8 und entstammen Untersuchungen von Shannon [101].

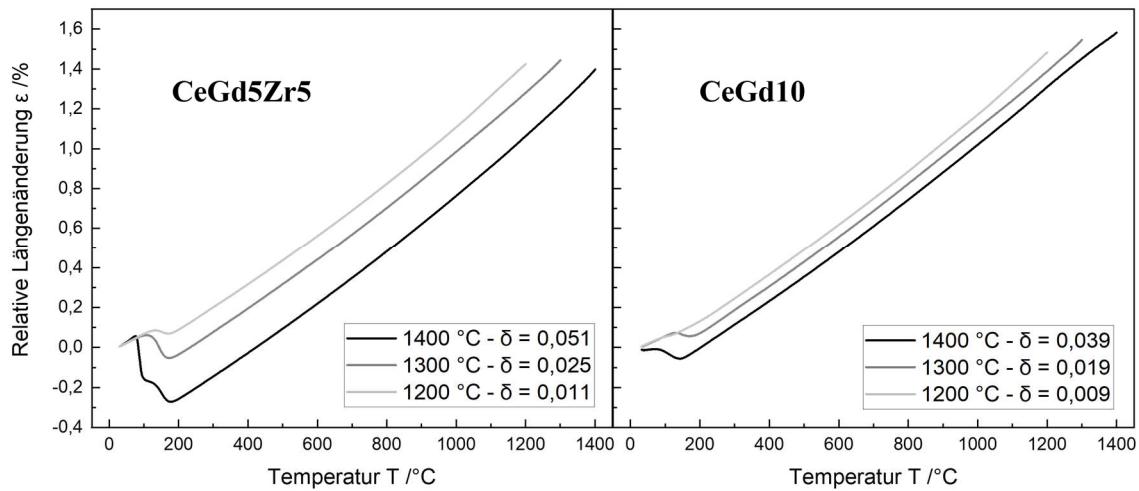


Abbildung 4.15: Auftragung der relativen Längenänderung ϵ_{Reox} von für CeGd10 und CeGd5Zr während der Reoxidation ausgehend von verschiedenen Reduktionsgraden δ gegenüber der Temperatur.

Neben der durch Reduktion bedingten chemischen Expansion wurde auch die chemische Kontraktion bei der nachfolgenden Reoxidation untersucht. Auf jede Heizphase im Vakuum zur Reduktion folgte, nach Abkühlen auf Raumtemperatur, entsprechend eine Heizphase unter Luft zur Reoxidation der Proben, siehe Abbildung 4.11. Es wird dabei angenommen, dass die Kationen in vorreduzierten Proben durch Sauerstoffeinbau in die Sauerstofflücken zurück an ihre Ursprungspositionen im Kristallgitter gerückt werden und die Proben sich zusammenziehen. Die gemessenen relativen Längenänderungen der vorreduzierten CeGd10 und CeGd5Zr5-Stäbe während des zweiten Heizens unter Luftatmosphäre sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

Da die Kontraktion während des Heizens stattfindet und folglich mit der thermischen Ausdehnung überlagert, sind drei Kurvenverläufe möglich. Fällt die thermische Ausdehnung größer aus als die chemische Kontraktion, flacht die Dehnungskurve mit Beginn der Reoxidation bei T_{ox} ab und steigt dann nach der Reoxidation wieder an. Im zweiten Fall wären thermische Dehnung und chemische Kontraktion vergleichbar groß, was sich im Graph als ein horizontales Plateau zeigt. Beide Fälle entsprechen einer vergleichsweise langsamen Reoxidation. Der dritte und in Abbildung 4.15 für beide untersuchten Materialien beobachtbare Fall ist durch eine größere chemische Kontraktion als thermische Dehnung gekennzeichnet. Dieser Umstand beruht auf einer schnellen Reoxidation und führt aufgrund der Kontraktion im Graph zu einer Unstetigkeit ab T_{ox} [55]. Zusätzlich beginnt die Reoxidation in beiden Materialien schon bei geringen Temperaturen unterhalb von 150 °C, wobei der zuvor erreichte Reduktionsgrad δ auch das Ausmaß der chemischen Kontraktion beeinflusst und die Reoxidationstemperatur T_{ox} verändert. Dies erfolgt so drastisch, dass für das einfach dotierte CeGd10 nach Reduktion bei 1400 °C im Vakuum ($3,6 \cdot 10^{-6}$ bar) für zwei Stunden, eine beginnende Reoxidation mitunter bei Raumtemperatur beobachtet werden konnte. Es lässt sich folglich feststellen, dass die Dotierung mit dreiwertigen Ionen (z.B. Gd^{3+}), durch ihre zusätzlichen extrinsischen Sauerstofflücken, die Reoxidation durch die daraus resultierend höheren Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizienten fördert [105]. Für das codotierte CeGd5Zr5 wird unter gleichen Bedingungen nach

Reduktion von 1400 °C eine zweistufige Reoxidation beobachtet, deren Ursprung nicht abschließend geklärt werden konnte. Da bekannt ist, dass die verschiedenen nichtstöchiometrischen Phasen des Ceroxids bei verschiedenen Temperaturen oxidieren, wird vermutet, dass auch die volumetrische Expansion in Stufen erfolgen kann [52]. Abschließend ist festzuhalten, dass eine niedrige thermische und chemische Ausdehnung bei hohen Reduktionsgraden und eine schnelle Reoxidation in Hinblick auf die Anwendung als Membranmaterial als positiv zu bewerten ist. Durch Codotierung mit Gd und Zr können die Eigenschaften von Ceroxid somit für die Anwendung in thermochemischen Kreisprozessen verbessert werden.

4.3 Veränderung der Oberflächenchemie durch Alterung

Bei den Dilatometrie-Untersuchungen der Proben im Vakuum wurden durch Trennung von Reduktion und Reoxidation entsprechend zwei Massenänderungen aufgenommen. Dabei ist die Massenzunahme (Δm_2) durch Reoxidation nur auf den Sauerstoffeinbau zurückzuführen und sollte dem im ersten Schritt gemessenen Massenverlust (Δm_1) durch Sauerstoffausbau während der Reduktion entsprechen. Wie die Datenlage nach Umrechnung in den korrespondierenden Reduktionsgrad δ in Tabelle 4.3 jedoch zeigt, ist dies nicht der Fall und es treten mit steigender Temperatur größere Abweichungen auf.

Tabelle 4.3: Vergleich der Reduktionsgrade untersuchter dotierter Ceroxide CeGd10 und CeGd5Zr5, berechnet aus dem Massenverlust durch Reduktion (δ_{Red}) und aus der Massenzunahme durch Reoxidation (δ_{Reox}).

Material	Messung – T_{max} in °C	Reduktionsgrad aus Δm_2 der Reoxidation δ_{Reox}	Reduktionsgrad aus Δm_1 der Reduktion δ_{Red}	Abweichung von δ
CeGd10	1200	0,007	0,008	0,001
	1300	0,018	0,020	0,002
	1400	0,041	0,053	0,011
GdCe5Zr5	1200	0,011	0,012	0,001
	1300	0,025	0,027	0,002
	1400	0,052	0,077	0,026

In der Vergangenheit wurde bereits festgestellt, dass bei ähnlichen TGA und Dilatometriemessungen bis ca. 1200 °C die ermittelten Reduktionsparameter undotierter sowie dotierter Ceroxide übereinstimmen. Wurden jedoch höhere Reduktionstemperaturen gewählt, kommt es zu einem Massenverlust, welcher nicht mehr nur alleine auf den Sauerstoffausbau bei den jeweiligen kritischen Umgebungsparametern, Temperatur T und Sauerstoffpartialdruck pO_2 , zurückzuführen ist. Der zusätzliche Massenverlust wird einer selektiven Verdampfung von Cer an der Oberfläche zugeordnet, welche zu einer Oberflächensegregation der Dotierstoffelemente und die Bildung einer stark strukturierten Oberflächenschicht, entsprechend veränderter Zusammensetzung bewirkt [85].

Ähnlich wie bei der Destillation bzw. Rectifikation können die Unterschiede in den Dampfdrücken der Komponenten in der Lösung zur thermischen Trennung ausgenutzt werden, so kann es in festen Lösungen zur bevorzugten Verdampfung einzelner Bestandteile kommen. Ein Vergleich der

Dampfdruckkurven verschiedener Metalloxide mit steigender Temperatur zeigt, siehe Abbildung 4.16, das große Unterschiede im Dampfdruck der im Rahmen dieser Arbeit relevanten Oxide, CeO_2 , Gd_2O_3 und ZrO_2 , vorliegen. Ceroxid zeigt dabei um mehrere Größenordnungen höhere Werte [86]. Basierend auf diesen Werten ist eine selektive Verdampfung von Cer von der Probenoberfläche während der Hochtemperaturreduktion, z.B. bei 1400 °C, im Vakuum wahrscheinlich. Der experimentelle Vergleich zwischen dem einfach dotierten CeGd10 und dem codotierten CeGd5Zr5 ist dahingehend besonders interessant, da für Zr-dotierte Ceroxide mit steigender Zr-Konzentration und bei Anwesenheit von Ce^{3+} - und Gd^{3+} -Ionen die Bildung von Pyrochlorphasen ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) begünstigt ist. Diese sind einerseits weiterhin in der Lage sich an den Sauerstofftransport sowie dessen Ein- und Ausbauprozessen zu beteiligen. Andererseits wird aufgrund der Beteiligung des Zirkons sowie der Struktur der Pyrochlore eine erhöhte Stabilität dieser Phasen vermutet, wodurch auf einen positiven Effekt im Verdampfungsverhalten, d.h. geringes Ausmaß, des codotierten Materials abgezielt wird.

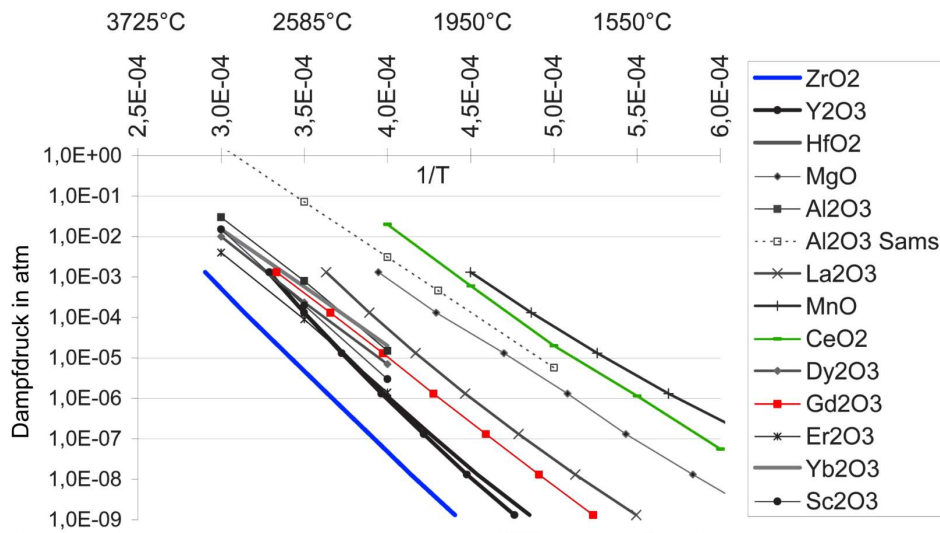


Abbildung 4.16: Dampfdrucke verschiedener Oxide als Funktion der inversen Temperatur. Übernommen von [86].

Neben der Reduktion im Vakuum, kann die notwendige Senkung des Sauerstoffpartialdrucks, wie beschrieben, auch durch eine Inertgasatmosphäre erreicht werden. Um zu prüfen, ob die selektive Cerverdampfung ein vakuumspezifisches Phänomen ist, werden zum Vergleich zu den reduktiven Auslagerungsversuchen im Vakuum bei 1400 °C, ebenfalls Auslagerungsversuche von CeGd10 Proben unter einer Argon-Atmosphäre bei Temperaturen von und über 1400 °C, in den folgenden Kapiteln, ausgewertet.

4.3.1 Dampfdrucke – KEMS

Im Rahmen der am Forschungszentrum Jülich durchgeführten KEMS-Messungen wurden CeGd10 und CeGd5Zr5 Pulverproben bezüglich ihres thermischen Verdampfungsverhaltens untersucht. In den Proben sind Cer-, Gadolinium-, Zirkonium- und Sauerstoffionen vertreten und sind daher Fokus der Untersuchung am Massenspektrometer. Der untersuchte Temperaturbereich reicht von 1200 °C bis 2000 °C und entspricht damit realistischen Temperaturen eines solarthermischen Wasserspaltofens.

In Abbildung 4.17 sind die Messergebnisse des Massenspektrometers der KEMS für beide Probenpulver dargestellt. Abgebildet ist neben dem gefundenen Isotopenverhältnis, welches der natürlichen Verteilung der Cer-Isotope entspricht, auch eine Linienmarkierung der jeweils häufigsten Ionenspezies (CeO^{2+}) zur besseren Übersicht. Zu sehen ist, dass Cer sowohl in CeGd10 als auch CeGd5Zr5 , verglichen mit den anderen Kationenbestandteilen (Gd, Zr) bevorzugt abdampft, d.h. bereits bei geringeren Temperaturen in die Gasphase übertritt. Die Verdampfung von Gadolinium, z.B. als GdO^+ -Ion, konnte erst bei deutlich höheren Temperaturen von über 1700 °C beobachtet werden. Dieses Verhalten deutet auf eine höhere Flüchtigkeit von Cer unter den gegebenen Bedingungen hin und deckt sich damit mit den Dampfdruckuntersuchungen der Literatur [86, 106]. Jüngste Untersuchungen von Shugurov et al. haben bei KEMS-Analysen von CeGd10 bei ca. 1875 °C ein durchschnittliches Verhältnis der Ionen CeO^+ , CeO^{2+} und GdO^+ von 90:100:1 gefunden, was die selektive Cerverdampfung selbst bei solch hohen Temperaturen unterstreicht [106].

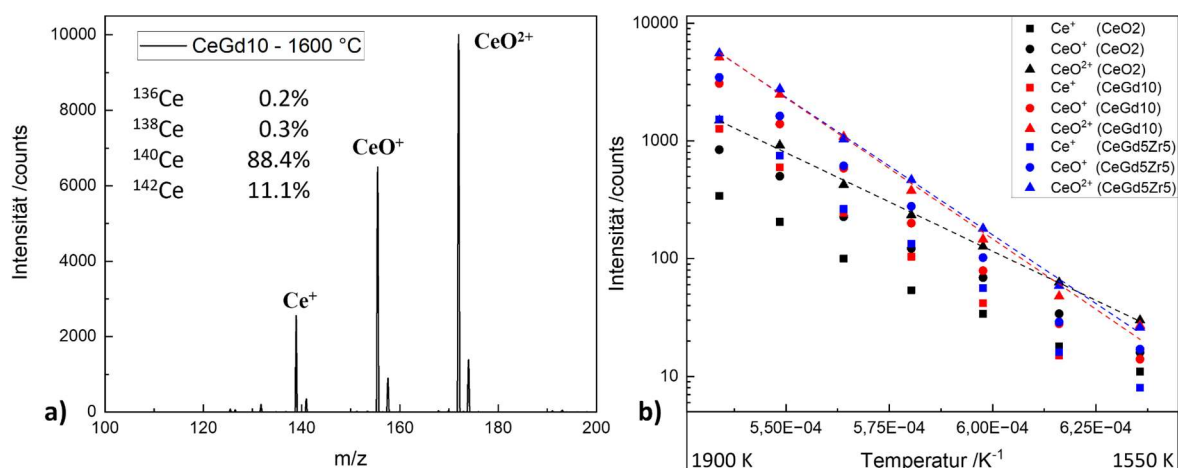


Abbildung 4.17: Darstellung der gemessenen Intensitäten verschiedener Ionenspezies im Massenspektrometer während der KEMS-Messungen der CeGd10 und CeGd5Zr5 Pulverproben; a) zeigt die Intensitätsverteilung der auftretenden Ionenspezies inklusive der gefundenen Isotopenverteilung und b) zeigt die deren Häufigkeit für die Pulverproben von CeO_2 , CeGd10 und CeGd5Zr5 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für die folgenden Untersuchungen ist daher eine erhöhte Konzentration der Dotierionen Gadolinium und Zirkon an der Oberfläche zu erwarten. Damit verbunden sind möglicherweise zusätzliche Phasen in Oberflächennähe möglich, da wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, für die Dotierstoffionen allgemein nur eine begrenzte Löslichkeit im kubische Fluoritgitter gegeben ist, bevor es zu Phasenumwandlungen kommt.

4.4 Redoxeigenschaften gealterter dotierter Ceroxide

4.4.1 Charakterisierung der Oberfläche

In diesem Abschnitt wird die Probenoberfläche nach Auslagerungsversuchen im Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar) bei 1400 °C zunächst visuell im Rasterelektronenmikroskop bewertet und anschließend mithilfe von XRD sowie Raman Analysen auf strukturelle Veränderungen hin untersucht.

In Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche und der Querschnitte der im Vakuum ausgelagerten Pelletproben, neben dem Ausgangszustand, nach zwei und zehn Stunden abgebildet. Die im Ausgangszustand zu beobachtende dichte Struktur ist bei beiden Proben nicht mehr vorhanden. Dafür zeigt sich eine fein strukturierte, schwammige Oberflächenzone mit einer Ausdehnung von mehreren Mikrometern.

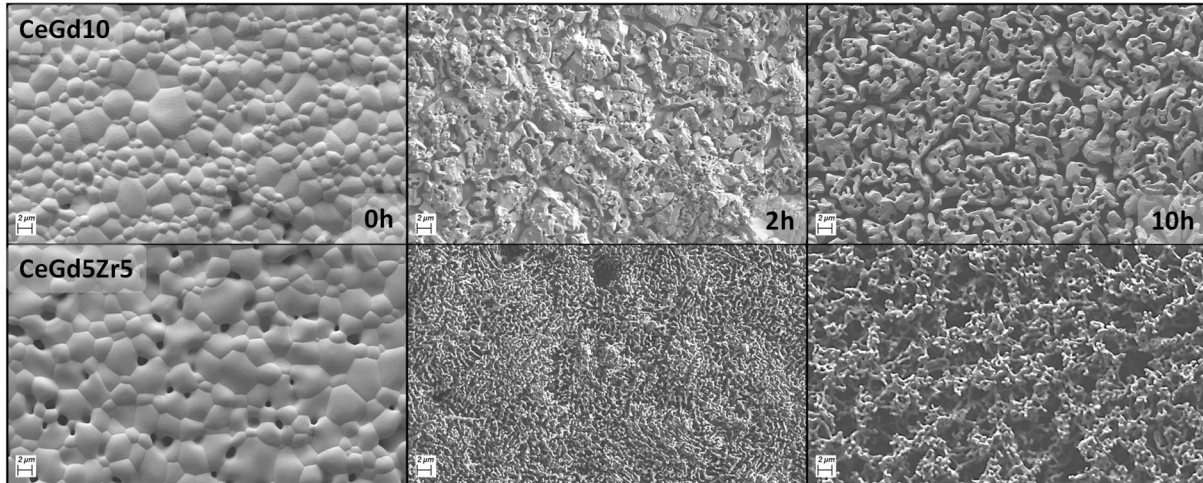


Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen der Aufsicht von gesinterten sowie für 2 und 10 h im Vakuum ausgelagerten Probenpellets von CeGd10 und CeGd5Zr5.

Aufgrund des niedrigen Gesamtdrucks während der Auslagerung ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar) und des zuvor beschriebenen hohen Dampfdrucks von Ceroxid [86] kommt eine selektive Sublimation des Cers und Entmischung für die Bildung einer entsprechend porösen Oberflächenschicht infrage. Als Folge kommt es für CeGd10 zur Bildung einer porösen Oberflächenschicht. Für das codotierte CeGd5Zr5 besteht diese Oberflächenschicht aus noch feineren Strukturen, als für CeGd10. Dabei wird erneut ein Einfluss des Zirkoniums auf die Diffusionseigenschaften vermutet, welcher die filigranen Strukturen bedingen könnte.

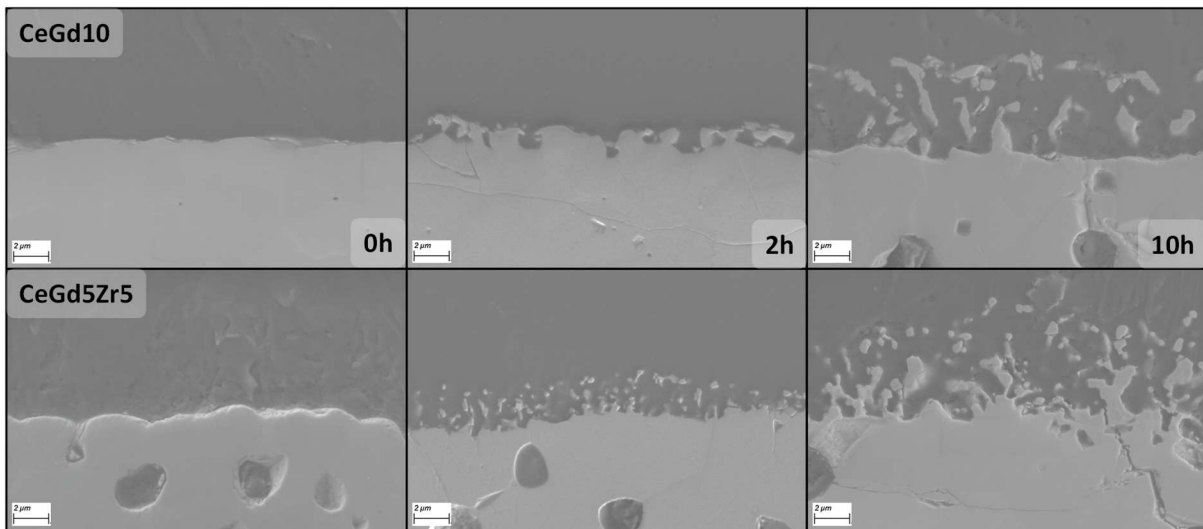


Abbildung 4.19: REM-Aufnahmen der Querschnitte von gesinterten sowie für 2 und 10 h im Vakuum ausgelagerten Probenpellets von CeGd10 und CeGd5Zr5.

Aus den Analysen der gesamten Versuchsreihe für 2, 4, 6, 8, 10 und 20 h, sowie bereits in der Abbildung 4.19 zu erkennen, hat auch die Verweilzeit im Vakuum bei hohen Temperaturen einen Einfluss auf die poröse Oberflächenzone. Einerseits ist zu erkennen, dass diese zunehmend feiner wird und aus immer weniger Material zu bestehen scheint, d.h. poröser wird. Andererseits ist besonders das Wachstum der Dicke bzw. Tiefe dieser Zone mit steigender Auslagerungszeit zu beobachten. Damit nimmt das Ausmaß der sublimationsbedingten Oberflächenzone mit zunehmender Expositionszeit kontinuierlich zu. Innerhalb der geschlossenen Poren des Materials ist keine Bildung einer porösen Oberfläche mit entsprechender Anreicherung der Dotierelemente zu beobachten.

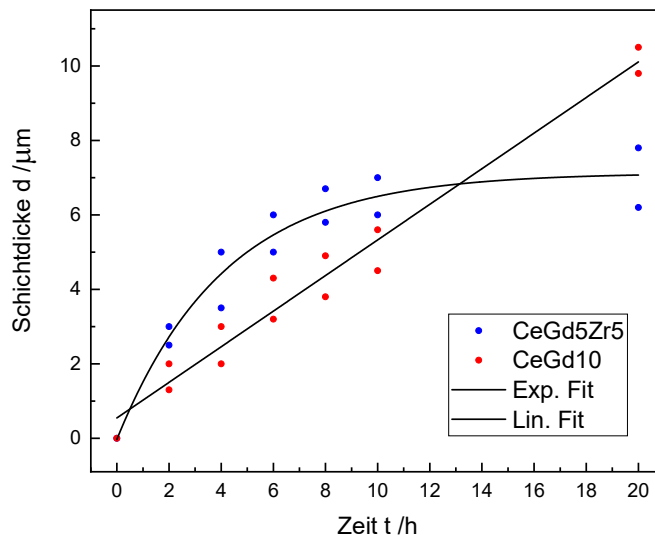


Abbildung 4.20: Schichtdicke der porösen Oberflächenzone der bei 1400 °C unter Vakuum ausgelagerten Probenpellets von CeGd10 und CeGd5Zr5 in Abhängigkeit der Auslagerungszeit.

Abbildung 4.20 zeigt die mittels SEM durch stichprobenartige Vermessung der Oberflächenzone ermittelten Tiefen/ Schichtdicken in Abhängigkeit der Auslagerungszeiten im Vakuum. Diese zeitliche Auftragung der Schichtstärke kann bis 10 h für beide Proben entweder einem linearen oder einem parabolischen Zeitgesetz entsprechend angepasst werden. Um die Abhängigkeit zuordnen zu können, wurden zusätzlich 20 h Auslagerungsproben angefertigt und im REM vermessen. Dabei zeigt sich für das einfach dotierte CeGd10 weiterhin ein linearer Zusammenhang, während die Schichtbildung für das codotierte CeGd5Zr5 scheinbar kaum bzw. stark verlangsamt fortschreitet und auf einen Grenzwert zuzulaufen scheint, siehe Fit in Abbildung 4.20. Eine mögliche Erklärung ist die zuvor beschriebene Bildung einer stabilen Pyrochlorschicht aus den durch das Vakuum im Ceroxid vorliegenden Ce^{3+} und Zr^{4+} , welche den Zugang zum Ce^{4+} der Oberfläche einschränkt. Der gleiche Mechanismus der stagnierenden Verdampfung durch Pyrochlorbildung konnte auch schon bei vorangegangenen Untersuchungen von einfach Zr dotierten Ceroxiden (CeZd10) beobachtet werden [85]. Für das einfach dotierte CeGd10 scheint die Anreicherung mit Gadolinium in der Oberflächenzone keine signifikanten Auswirkungen auf die selektive Verdampfung des Cers zu haben, was in ihrer hochporösen Natur begründet liegen könnte.

REM/EDX-Analysen erlauben, die Anreicherung der Dotierelemente an der Probenoberfläche durch Element-Mapping sichtbar zu machen, siehe Abbildung 4.21 für CeGd10 und CeGd5Zr5. Mittels EDX-Point-ID kann zudem die lokale Zusammensetzung direkt im REM untersucht werden. So wird für das cegd10 eine Abweichung von der ursprünglichen 90:10 mol-% Verteilung für Ce:Gd mol-% von bis zu 20:80 innerhalb der Oberflächenzone nach 10 h gefunden. Für das codotierte CeGd5Zr5 wird eine Abweichung von der ursprünglichen 90:5:5 mol-% Verteilung für Ce:Gd:Zr von bis zu ca. 20:40:40 innerhalb der Oberflächenzone nach ebenfalls 10 h gefunden (siehe Anhang A.2). Dabei ist anzumerken, dass die Verteilung von Gd und Zr innerhalb der Oberflächenzone nicht homogen vorliegt und Abweichungen zwischen den beiden Elementen allein über 10 mol-% betragen können. Beispielsweise wurden Verteilungen für Ce:Gd:Zr von 22,0:33,6:44,4 und 30,6:26,7:42,7 gemessen. Es zeigt sich erneut ein Ungleichgewicht hinsichtlich der Anteile von Gd und Zr in der Oberflächenzone des CeGd5Zr5, d.h. manche Bereiche enthalten mehr Gd und andere entsprechend mehr Zr, wobei letztere zumeist höhere Werte erreicht. Dies lässt erneut einen Einfluss der Anwesenheit des kleinen Zr^{4+} im Kristallgitter auf die Diffusion von Cer-Ionen vermuten. Im Rahmen dieser Arbeit ist allerdings weder eine Bestätigung noch genaue Beschreibung dieser Einflussnahme des Zirkoniums möglich.

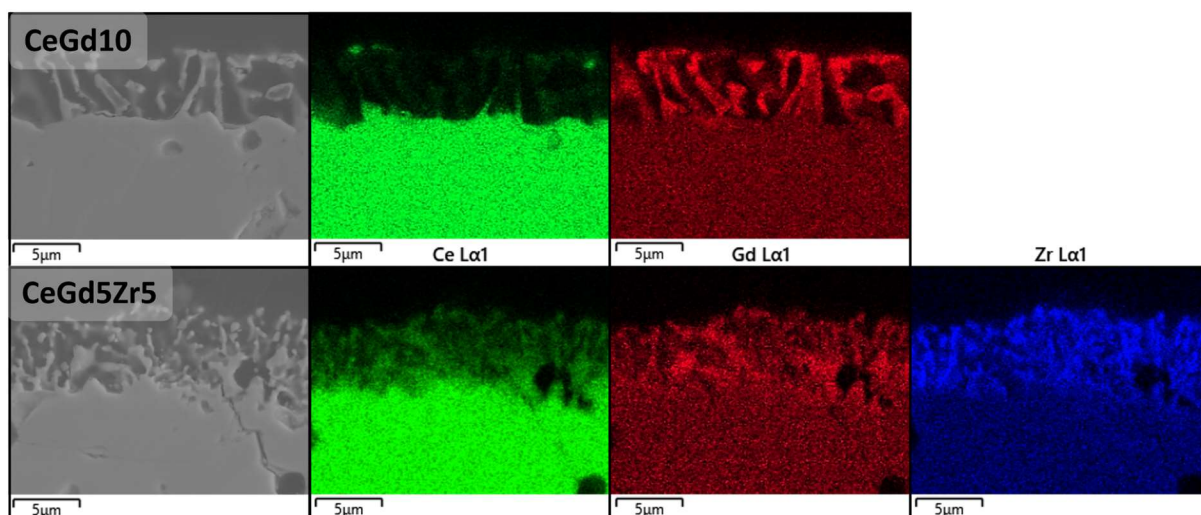


Abbildung 4.21: REM/EDX-Analysen des Querschnitts von 10 h im Vakuum ausgelagerten Probenpellets von CeGd10 und CeGd5Zr5.

Da, wie bisher beschrieben, die Cer-Verdampfung aufgrund des vergleichsweise hohen Dampfdrucks grundlegend durch den umgebenden Druck sowie die Temperatur gesteuert wird, ist für die Reduktion innerhalb einer Inertgasatmosphäre bei gleicher Temperatur, allerdings bei Umgebungsdruck (ca. 1 bar), davon auszugehen, dass diese ausbleibt oder zumindest stark verlangsamt auftritt. In Abbildung 4.22 zeigt sich genau dieses Verhalten für CeGd10-Probenpellets in Aufnahmen nach dem Sintern, nach zwei und zehn Stunden. Die zuvor beobachteten Oberflächenveränderungen bleiben bei gleicher Temperatur (1400 °C) aus, dafür kommt es zu einer leichten Umstrukturierung und Glättung der Ceroxid-Oberfläche, da es aufgrund des gesenkten Sauerstoffpartialdrucks, zu einer durch die Defekte bedingten, erhöhten Kationenmobilität im Material kommt [107, 108]. Zusätzlich ist eine Rissbildung an der Oberfläche sowie im Bulk zu beobachten. Da diese Aufnahmen im Forschungszentrum Jülich an dort

hergestellten Proben angefertigt worden sind, ist mit Abweichungen der Ausgangsmorphologie des Materials CeGd10, beispielsweise aufgrund eines geringeren Pressdrucks bei der Grünkörperherstellung, zu rechnen. Diese zeigen sich in Abbildung 4.23 als allgemein höhere, aber dennoch geschlossene Porosität, wodurch die Ergebnisse vergleichbar sind.

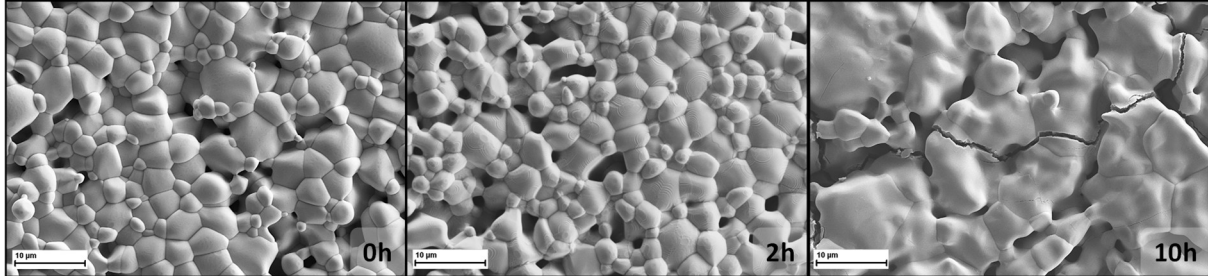


Abbildung 4.22: REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts von gesinterten CeGd10-Pellets sowie nach zwei und zehn Stunden Auslagerung bei 1400 °C in einer Argon- (5.0) Atmosphäre. Argon wird kontinuierlich mit 200 l/h gespült und p_{O_2} wird bei ca. 10^{-5} bar erwartet. Auftragsmessungen ausgeführt im Forschungszentrum Jülich.

Um die Langzeitauswirkungen der Reduktion in einer Inertgasatmosphäre abschätzen zu können, wurden zudem REM-Aufnahmen von CeGd10-Probenpellets nach Auslagerung bei 1500 °C nach 72 h im Argon-Strom im Forschungszentrum Jülich angefertigt. In diesen, in Abbildung 4.23 dargestellten Auf- und Querschnittsansichten, ist weiterhin keine Bildung einer porösen Oberflächenzone zu erkennen. Viel mehr nahm die Glättung durch Umlagerung zu und geometrische, rechteckige Strukturen werden sichtbar. Diese Formationen wurden bereits in früheren Experimenten von Knoblauch für undotiertes Ceroxid beobachtet [13].

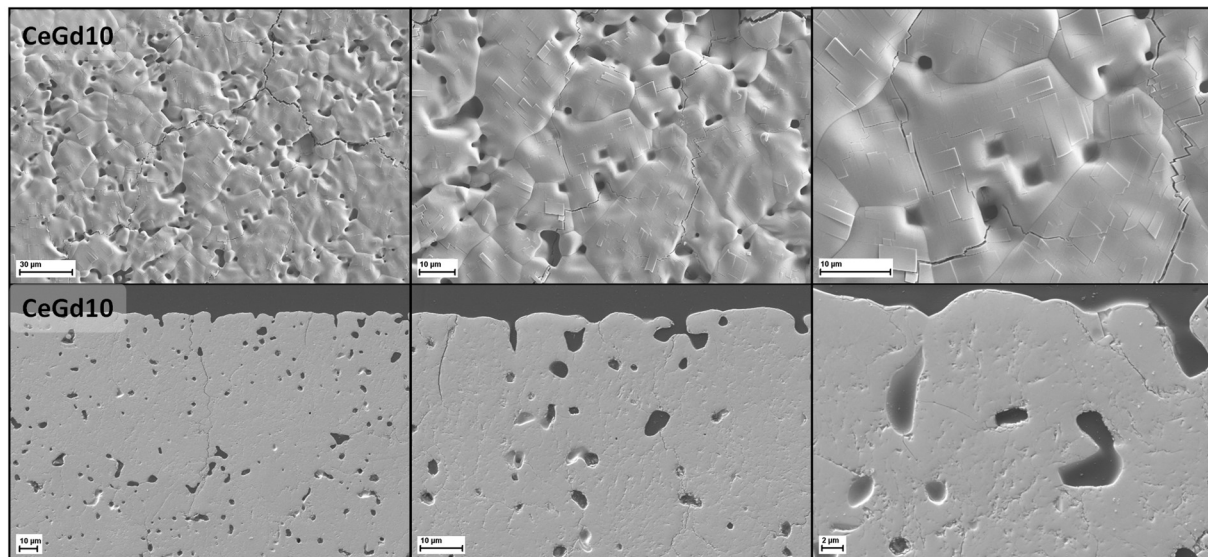


Abbildung 4.23: REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts von gesinterten CeGd10-Pellets sowie nach 72 h Auslagerung bei 1500 °C in einer Argon (5.0) Atmosphäre. Argon wird kontinuierlich mit 200 l/h gespült und der gemessene p_{O_2} -Wert liegt bei ca. 10^{-5} bar erwartet. Auftragsmessungen ausgeführt im Forschungszentrum Jülich.

Zur Einordnung der Unterschiede zwischen Vakuum- und Inertgas-Auslagerung ist eine kurze Betrachtung des zugrundeliegenden Prozesses nötig. Grundsätzlich ist der Sublimationsprozess in Systemen einer Verbindung in fester und gasförmiger Phase durch deren chemische Potenziale

angetrieben, welches ein Maß für die freie Energie pro Teilchen der Substanz ist und beschreibt damit dessen Bestreben, seinen Zustand zu ändern, z.B. Übergang Feststoff zu Dampf. Dabei gilt, das chemische Potenzial ändert sich mit dem Druck P und der Temperatur T , jedoch unterschiedlich stark für die verschiedenen Phasen, wobei das chemische Potenzial von Gasen zumeist stärker ansteigt als das seines Feststoffs [105, 109]. Das Verdampfen eines Feststoffs erfolgt entsprechend, so lange sein chemisches Potenzial höher ist als das in der Gasphase, d.h. bis es zu einem Gleichgewicht der beiden Phasen kommt, die chemischen Potenziale also gleich sind. Bei reduziertem Druck im Vakuum kann ein Stoff damit schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen sublimieren, da der Gleichgewichtsdampfdruck des Feststoffs durch Temperaturanstieg schnell überschritten wird. In einer Inertgasatmosphäre (z.B. Argon) hingegen ist, durch den höheren Druck und dem stärkeren Anstieg des chemischen Potenzials eines Gases gegenüber seinem Feststoff mit dem Druck P , der zur Verdampfung des Feststoffs notwendige Gleichgewichtsdampfdruck deutlich höher. Folglich wird entsprechend mehr Energie, z.B. in Form von Wärmeenergie, benötigt, um den Feststoff zu sublimieren. Um unter einer Argon-Inertgasatmosphäre bei Umgebungsdruck also eine vergleichbare Menge Feststoff wie im Vakuum zu sublimieren, muss die Temperatur deutlich erhöht werden. Zusätzlich wirkt Argon hierbei, auch wenn es chemisch inert ist, als eine Art physikalische Barriere, da es zusätzlich den Cer-Dampfdruck in Oberflächennähe erhöht (Gesamtdruck höher) und die Diffusion des Cer-Dampfes von der Oberfläche weg stören kann [109]. Wie die Argon-REM Ergebnisse zeigen, genügen im Fall des dotierten Ceroxid CeGd10 1500 °C als Sublimationstemperatur nicht aus.

Um die Annahme der Konzentrationsänderung der Dotierungselemente an der Oberfläche näher zu untersuchen und damit die Ergebnisse von REM und EDX zu bestätigen, wurden zusätzlich XRD-Analysen an ausgelagerten Probenpellets von CeGd10 und CeGd5Zr5 durchgeführt. Um konkret nur Informationen hinsichtlich der Zusammensetzung und auftretender Phasen innerhalb der porösen Oberflächennähe zu erhalten, wurden zunächst Grazing-Incidence-Messungen (GI) ausgeführt. Durch Verwendung eines Göbelspiegels und einem konstant flachen Einfallswinkel von ca. 5° ermöglicht diese Messmethode besonders geringe Eindringtiefen der Röntgenstrahlen. Dies ist notwendig, da die im REM beobachteten Schichtstärken im Bereich weniger Mikrometer liegen und die Software Difffrac.EVA des verwendeten HTXRD-Cu-D8 Advance (Bruker) bei einer Standard- $\theta/2\theta$ -Messung die Eindringtiefe für Ceroxide auf ca. 10-30 μm schätzt. In Abbildung 4.24 sind dazu vergleichend für die gleiche reoxidierte 10 h CeGd10-Probe folgende Messungen dargestellt: eine GI-Messung, eine Standard- $\theta/2\theta$ -Messung („Deck“) und nach manuellem Abschleifen der Probenoberfläche erneut eine Standard- $\theta/2\theta$ -Messung („Bulk“). Aus dem Vergleich zwischen der „Deck“- und der „Bulk“-Messung ist zu erkennen, dass durch die Auslagerung nur Veränderungen an der Oberfläche auftreten, da die Reflexe nach dem Abschleifen mit denen des gesinterten Zustandes übereinstimmen. Im Vergleich mit der „GI“-Messung fällt auf, dass dort erstens stark verbreiterte Reflexe auftreten und zweitens weiterhin die Reflexe des Bulks, d.h. der kubischen Fluoritstruktur, wiederzufinden sind. Die Reflexverbreiterung

kann mitunter durch die allgemein geringe Signalintensität, aufgrund des Einsatzes des Göbelspiegels, begründet werden, da nur einige hundert counts im XRD zu messen waren.

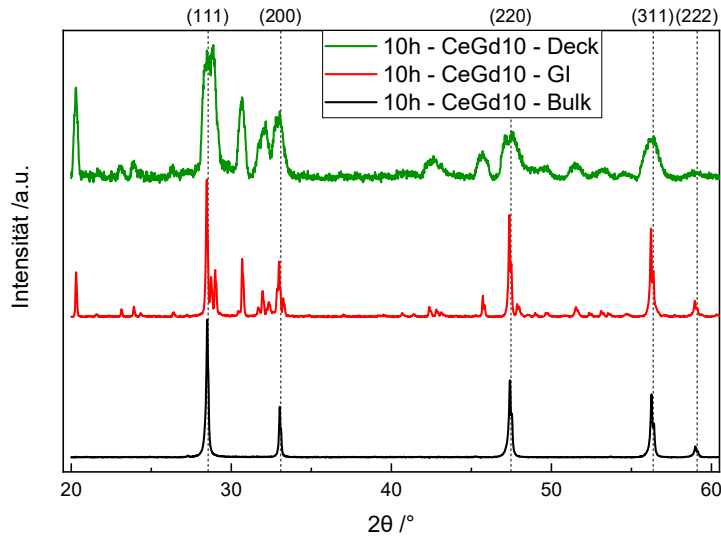


Abbildung 4.24: XRD-Beugungsmuster von CeGd10 nach Auslagerung im Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar) bei 1400 °C für 10 h und nach Abschleifen der Oberfläche.

Folgend werden daher ausschließlich Standard- $\theta/2\theta$ -Messungen zur Auswertung der Oberflächenveränderungen untersucht, da diese eine hohe Auflösung der zusätzlich auftretenden Reflexe erlauben. Zur Unterscheidung vom Bulk-Material werden die Hauptreflexe der Fluoritstruktur durch eine gestrichelte Linie, inklusive des zugehörigen Miller-Indizes, kenntlich gemacht werden.

Die Ausgangszustände (0 h) bei 1650 °C gesinterter CeGd10 und CeGd5Zr5 Probenpellets wurden bereits in Kapitel 4.1.2 untersucht. Zu sehen waren scharfe Reflexe mit der erwarteten kubischen Fluoritstruktur von Ceroxid für beide Materialien, wobei die strukturtypischen Reflexe entsprechend der Änderung der Gitterkonstanten durch Dotierung, leicht verschoben auftraten.

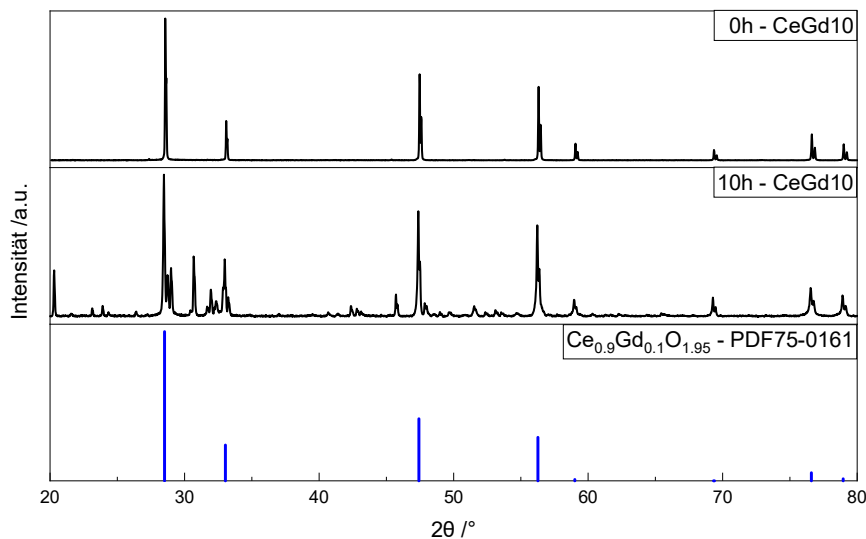


Abbildung 4.25: XRD-Beugungsmuster von CeGd10 im gesinterten Ausgangszustand und nach 10 h Auslagerung bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar). Zusätzlich ist ein Referenzpattern für CeGd10 (PDF75-0161) gegeben.

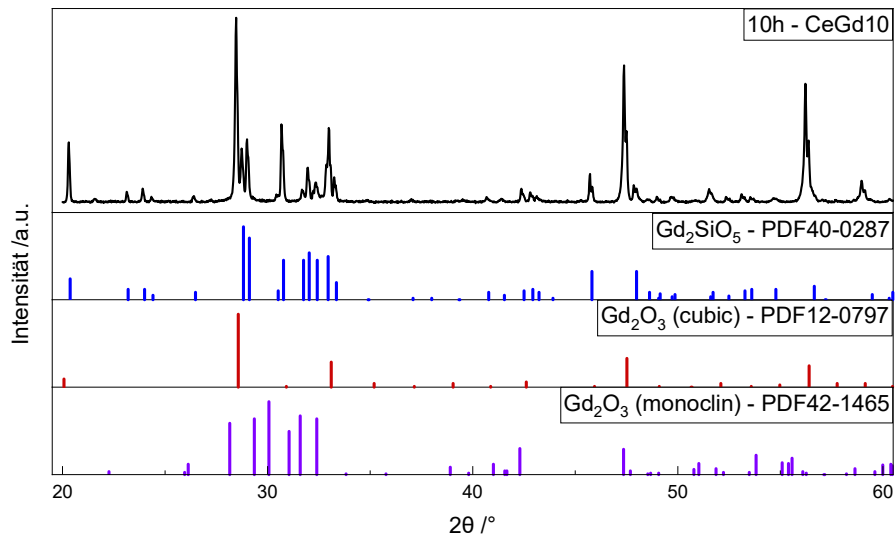


Abbildung 4.26: Phasenanalyse des XRD-Beugungsmusters von CeGd10 nach 10 h Auslagerung bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar). Entsprechende Referenzpattern sind gegeben und in der Abbildung benannt.

Die Ergebnisse von REM und EDX legen eine selektive Cer-Sublimation und damit verbundene Anreicherung von Dotierstoffen an der Oberfläche nahe, welche zu einer Veränderung der Kristallstruktur an der Probenoberfläche führen kann. Für CeGd10 ist in Abbildung 4.25 einmal der Vergleich zwischen dem gesinterten Zustand und dem 10 h ausgelagerten Zustand gegeben, wobei das zusätzlich dargestellte CeGd10-Referenzpattern ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, PDF75-0161) sehr gut mit den Hauptreflexen übereinstimmt. Zusätzlich treten einige neue kleinere Reflexe auf. Abbildung 4.26 folgend, können diese kubischem Gadoliniumoxid (Gd_2O_3 , PDF 12-0797) zugeordnet werden. Für eine Zuordnung zu monoklinem Gadoliniumoxid (Gd_2O_3 , PDF42-1465) hingegen fehlen einige der Hauptreflexe. Die verbleibenden Peaks sind einer monoklinen Gadoliniumsilikatphase (Gd_2SiO_5 , PDF 40-0287) zuzuordnen. Diese ist auf Verunreinigungen aus dem Hochtemperaturesinterschritt zurückzuführen und wird genauer in Kapitel 4.4.2 behandelt. Bezüglich der Bildung von Gd_2O_3 ist anzunehmen, dass die Cer-Sublimation eine entsprechende Anreicherung von Gd in der porösen Oberflächenzone bewirkt.

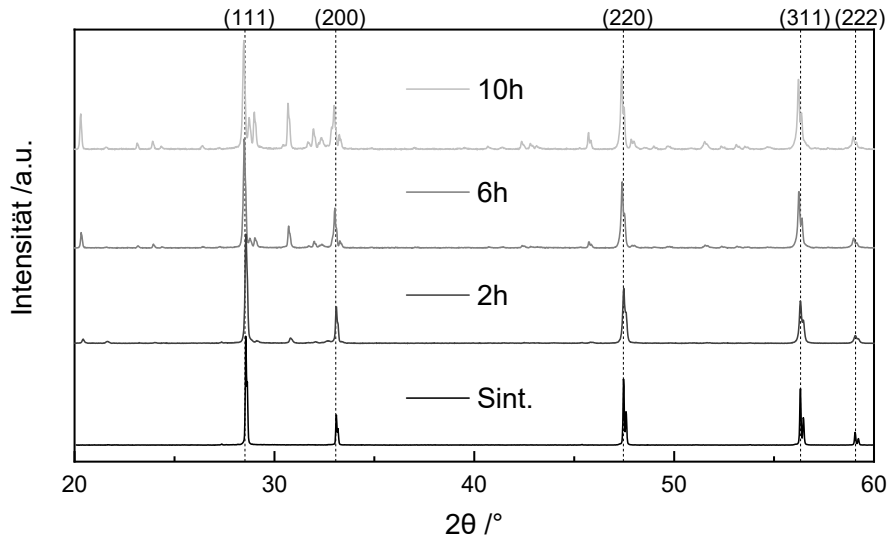


Abbildung 4.27: XRD-Beugungsmuster von CeGd10 im gesinterten Ausgangszustand und nach verschiedenen Auslagerungszeiten bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar).

In Abbildung 4.27 sind XRD-Analysen nach verschiedenen Zeitpunkten der Auslagerung von CeGd10 Proben abgebildet. Zu erkennen ist ein Anwachsen der zusätzlichen Reflexe, wie es im REM auch für die gesamte poröse Oberflächenschicht zu sehen war. Nicht dargestellt sind XRD-Aufnahmen reduzierter Proben, da diese die gleichen Schlüsse wie bereits beschrieben zulassen, allerdings sind dabei die Reflexe entsprechend der Reduktionsexpansion (siehe Kapitel 2.3.1) leicht zu kleineren 2θ -Werten verschoben.

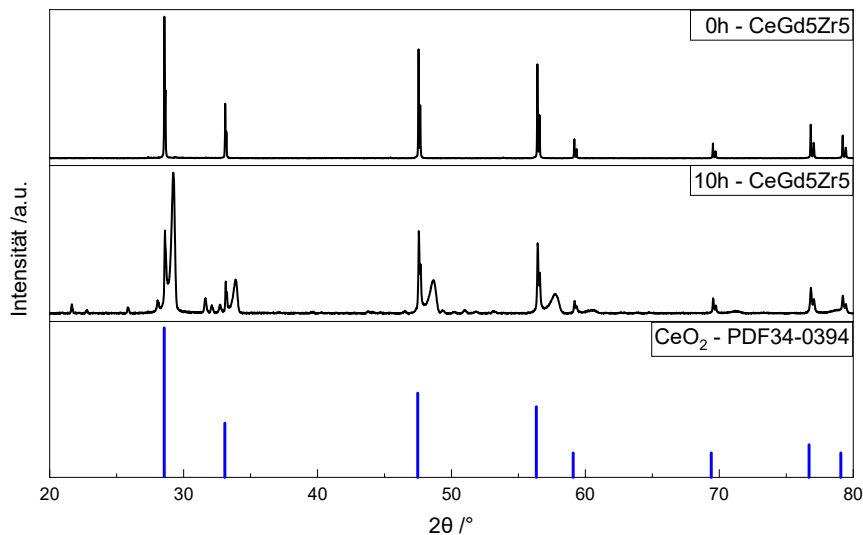


Abbildung 4.28: XRD-Beugungsmuster von CeGd5Zr5 im gesinterten Ausgangszustand und nach 10 h Auslagerung bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar). Zusätzlich ist ein Referenzpattern für CeO₂ (PDF34-0394) gegeben.

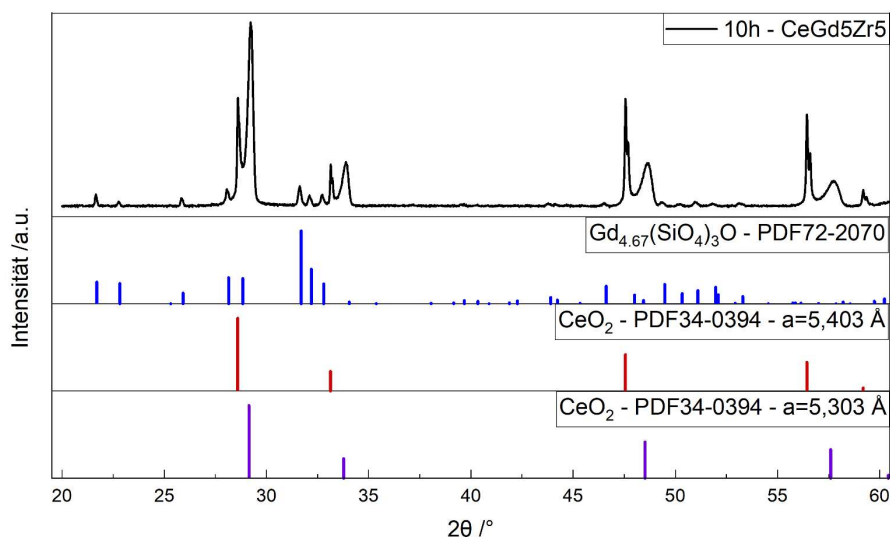


Abbildung 4.29: Phasenanalyse des XRD-Beugungsmusters von CeGd_5Zr_5 nach 10 h Auslagerung bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar). CeO_2 -Referenzpattern (PDF34-0394) mit angepasster Gitterkonstante (Software TOPAS) für die Gd-reiche ($a = 5,403 \text{ \AA}$) und Zr-reiche ($a = 5,303 \text{ \AA}$) Fluoritphase sind gegeben.

Zur Auswertung der Auswirkung von Auslagerungsversuchen auf die XRD-Beugungsmuster von CeGd_5Zr_5 ist in Abbildung 4.28 ebenfalls ein Vergleich einer gesinterten mit einer 10 h ausgelagerten Probe gegeben. Zusätzlich ist in diesem Fall allerdings als Vergleichspattern wieder eine CeO_2 -Referenz (PDF-34-0394) gegeben, da kein adäquates Referenzspektrum mit Gd- und Zr-Dotierung gefunden wurde. Folglich passen die fluoritstrukturtypischen Reflexe, bis auf die angesprochene 2θ -Verschiebung aufgrund der Dotierung, sehr gut zum Beugungsmuster der Probe.

Die zusätzlich auftretenden Reflexe können Abbildung 4.29 folgend einer Zirkonium-reichen und einer Gadolinium-reichen kubischen Fluoritphase zugeordnet werden. Die verbleibenden kleinen Peaks sind diesmal hexagonalem Gadoliniumsilikat ($\text{Gd}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, PDF72-2070) zuzuordnen. Diese ist erneut auf Verunreinigungen aus dem Hochtemperatursinterschritt zurückzuführen und wird im folgenden Kapitel näher betrachtet. Bezüglich der Herkunft der Gd-reichen und Zr-reichen Fluoritphase ist ebenso wie beim CeGd_{10} anzunehmen, dass die Cer-Sublimation eine entsprechende Anreicherung von Gd und Zr in der porösen Oberflächenzone zur Folge hat. Die bereits im REM beobachtete Trennung in Gd- und Zr-reiche Bereiche der porösen Oberflächenzone kann folglich im XRD wiedergefunden werden.

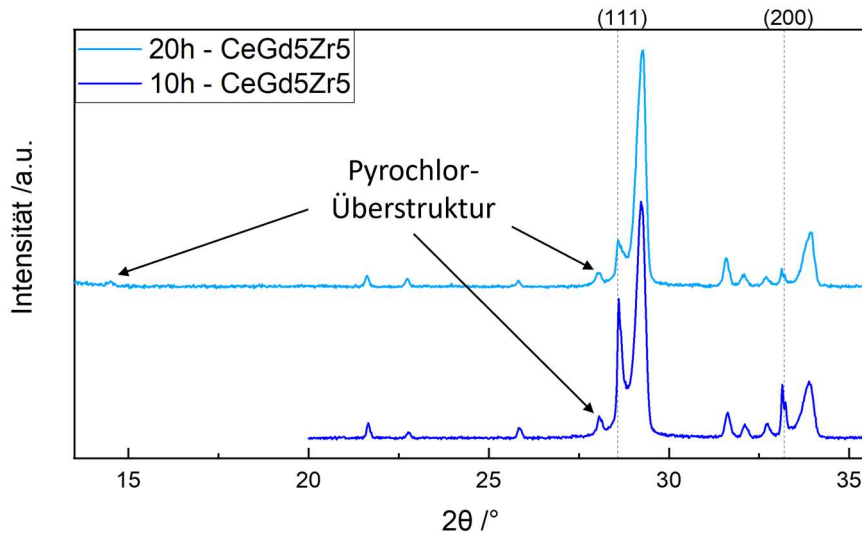


Abbildung 4.30: Zoom von 13-36° im XRD-Beugungsmuster von CeGd5Zr5 nach 10 h und 20 h Auslagerung bei 1400°C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar). Überstrukturreflexe von Pyrochlorphasen nach [110] sind markiert.

Im Theorieteil dieser Arbeit wurde auch eine mögliche Bildung von Cer-Zirkon-Pyrochlorphasen diskutiert. Die Bestimmung der Anwesenheit von Pyrochlorphasen neben der kubischen Fluoritstruktur ist durch XRD-Analysen aufgrund der nahezu identischen Lage der Hauptstrukturreflexe (doppelter Gitterparameter), nur bedingt möglich. Mandal et al. verweisen auf zwei kleine Überstrukturreflexe bei ca. 14,5° und 27,6° als Indikatoren für das Vorhandensein kristalliner Pyrochlorphasen ($Fd\bar{3}m$) mit entsprechend von Fluoritstruktur ($Fm\bar{3}m$) herabgesetzter Symmetrie [110]. Da nach 20 h Auslagerung mit der größten Veränderung im Rahmen der vermessenen Proben zu rechnen ist, wurde entsprechend eine solche 20 h – CeGd5Zr5 Probe von $2\theta = 10^\circ$ an vermessen. Das entstandene Beugungsspektrum ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Die erwähnten Überstrukturreflexe von Pyrochlorphasen der Struktur $Gd_2-yCe_yZr_2O_7$ können beide mit schwacher Intensität wiedergefunden werden und unterstützen die möglicherweise abdampfungsverlangsamende Bildung einer Pyrochlorphase innerhalb der porösen Oberflächenzone des codotierten CeGd5Zr5.

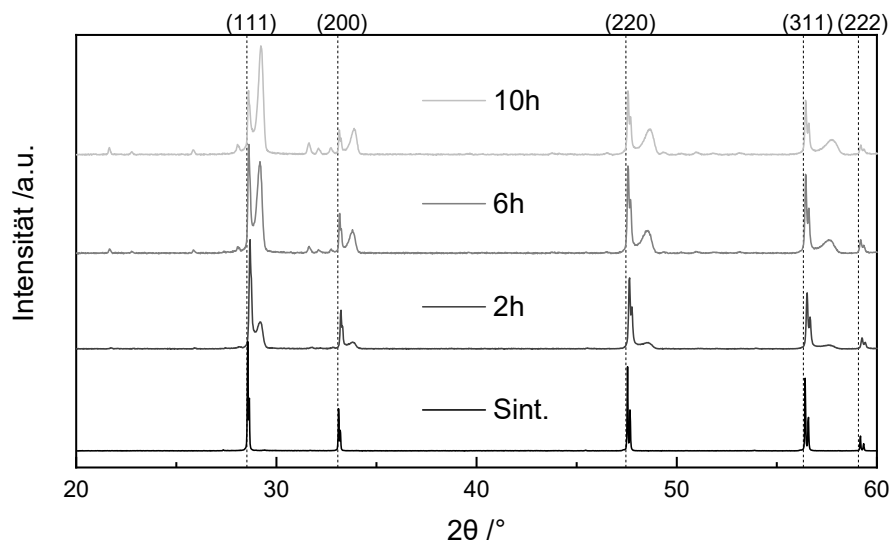


Abbildung 4.31: XRD-Beugungsmuster von CeGd5Zr5 im gesinterten Ausgangszustand und nach verschiedenen Auslagerungszeiten bei 1400 °C und Vakuum ($P = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar).

In Abbildung 4.31 sind XRD-Analysen nach verschiedenen Zeitpunkten der Auslagerung von CeGd5Zr5 Proben abgebildet. Wie bereits bei CeGd10, ist ein Anwachsen der zusätzlichen Reflexe zu erkennen, wie es ebenfalls im REM auch für die gesamte poröse Oberflächenschicht zu sehen war.

Folgend sollen die mit der Software TOPAS und nach der Rietveld-Methode auf der Grundlage der XRD-Profilanpassung berechneten Gitterkonstanten zusammengetragen werden, siehe Tabelle 4.4. Für undotiertes Ceroxid ist dabei 5,411 Å [39, 40] als Referenzwert anzunehmen. Die Gitterkonstante nimmt für die Gd-Dotierung aufgrund des größeren Gd^{3+} -Ions zu und wird durch Anreicherung mit Gd an der Oberfläche nach 10 h Auslagerung noch größer. Für die Codotierung im CeGd5Zr5 scheint der Effekt auf die Abstände im Gitter, durch das deutlich kleinere Zr^{4+} dominiert zu werden und es zeigt sich eine kleinere Gitterkonstante von 5,403 Å. Nach Vakuum-Auslagerung der codotierten Ceroxidproben wird eine Gd-reiche Fluoritphase mit gleicher Gitterkonstanten und eine Zr-reiche Fluoritphase mit entsprechend kleineren Gitterkonstanten von 5,303 Å gefunden.

Tabelle 4.4: Gitterkonstanten gesintelter und ausgelagerter (10 h) Probenpellets von CeGd10 und CeGd5Zr5 berechnet mit TOPAS nach der Rietveld-Methode (siehe Anhang A.3).

Material	Gitterkonstante a in Å
CeGd10 – gesintert	5,413
CeGd10 – 10 h	5,418
CeGd5Zr5 – gesintert	5,403
CeGd5Zr5 – 10 h	5,403 (Gd-reich)
	5,303 (Zr-reich)

Abschließend wurde auch an ausgelagerten CeGd10 und CeGd5Zr5 Pellets Raman-Spektroskopie betrieben, um weitere Erkenntnisse über die Struktur der Oberfläche im oxidierten und reduzierten Zustand zu gewinnen.

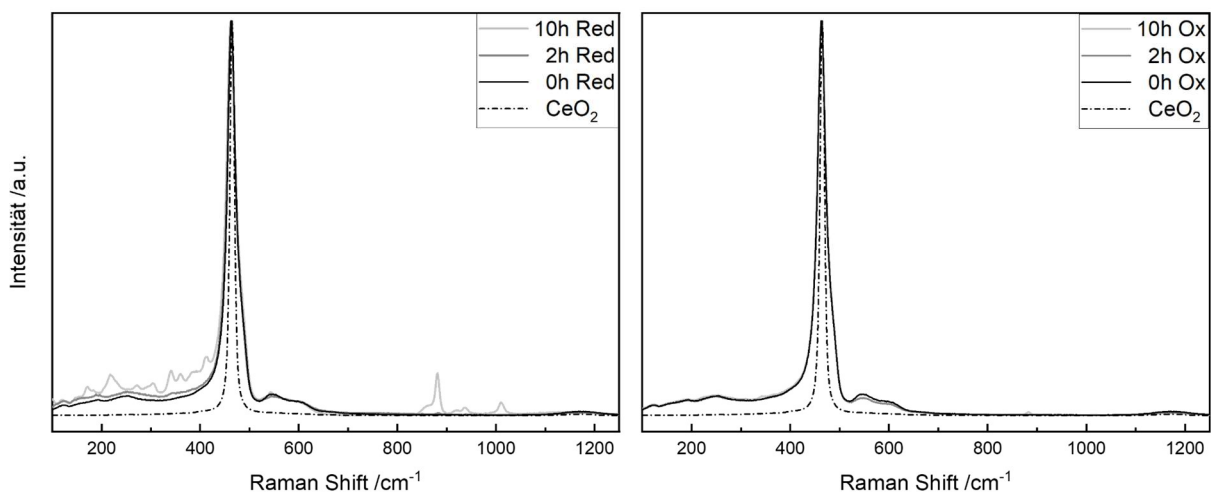


Abbildung 4.32: Raman-Spektren von reduziertem (links) und oxidiertem (rechts) CeGd10 nach 0 h, 2 h und 10 h im Vakuum bei 1400 °C.

Für CeGd10 Proben sind in Abbildung 4.32, besonders nach längerer Auslagerungszeit und nur im reduzierten Zustand, zusätzliche Banden sichtbar. Die Sichtbarkeit im reduzierten Zustand liegt an einer verminderten Intensität der F_{2g} -Hauptbande des Ceroxids. Da im reduzierten Zustand deutlich weniger Ce^{4+} -O Bindungen in hoher Symmetrie vorliegen, und als direkte Folge der Sauerstoffleerstellen sich die optischen Eigenschaften der Probe hinsichtlich Absorption und Reflektion ändern, sinkt entsprechend auch die Raman-Intensität ab [111]. Die Banden im Bereich $200\text{--}340\text{ cm}^{-1}$ passen gut zu den Banden einer monoklinen Gd_2SiO_5 -Phase [112], während die folgenden Banden zwischen 330 und 420 cm^{-1} mitunter zu typischen Banden kubischen Gd_2O_3 passen [113], auch wenn die charakteristische F_g+Ag Bande bei $360\text{--}370\text{ cm}^{-1}$ nicht deutlich hervortritt. Letzteres wird von anderen Autoren auch als Fingerabdruck für den Übergang Fluorit zu Doppelfluorit (Hybrid-Phase, siehe Kapitel 2.3.2) bezeichnet [114] und zeigt damit ebenfalls eine größere Anwesenheit von Gadoliniumoxid in der porösen Oberflächenzone an. Die Raman-Auswertung bestätigt damit die XRD-Erkenntnisse hinsichtlich der Anwesenheit von kubischen Gd_2O_3 und einer monoklinen Gd_2SiO_5 -Phase. Oberhalb der F_{2g} -Hauptbande finden sich zwischen 800 und 900 cm^{-1} zusätzliche Banden, wobei mindestens eine den $\nu(O=O)$ -Streckschwingungen von Peroxo-Gruppen zuzuordnen ist, welche sich an der Oberfläche von reduzierten Ceroxidproben durch Sauerstoffadsorption bilden können [99].

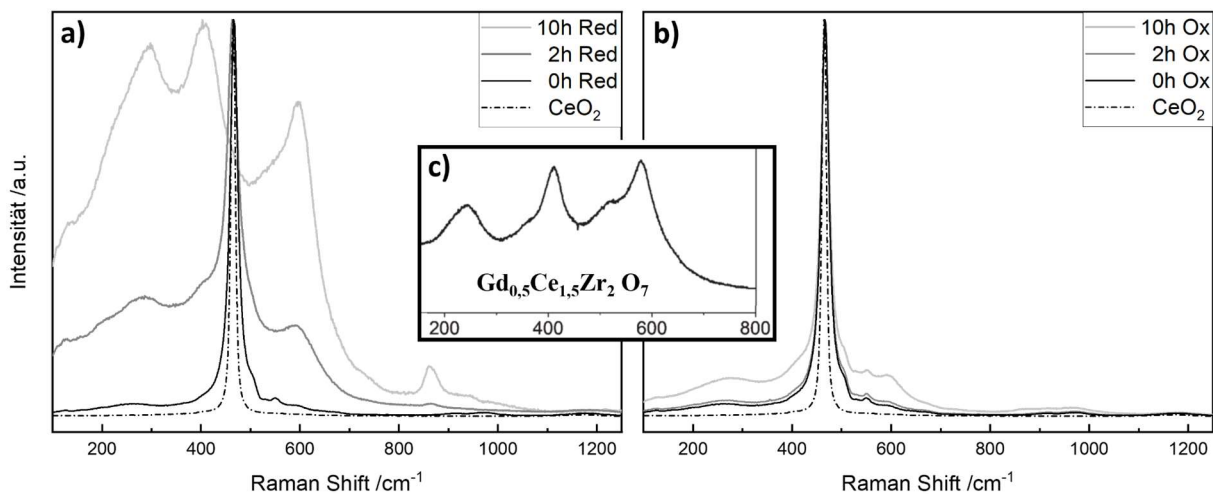


Abbildung 4.33: Raman-Spektren von a) reduziertem und b) oxidiertem CeGd5Zr5 nach 0 h, 2 h und 10 h in Vakuum bei $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie c) ein Vergleichsspektrum von $Gd_{0,5}Ce_{1,5}Zr_2O_7$ übernommen von [110].

Für das codotierte CeGd5Zr5 ist mit zunehmender Auslagerungsdauer eine deutlich drastischere Abnahme der F_{2g} -Hauptbande zu beobachten, welche nach 10 h fast nicht mehr zu erkennen ist. Sie weicht hauptsächlich drei neuen Banden um ca. 290 , 405 und 595 cm^{-1} . Diese sind zunächst keinen konkreten Banden zuzuordnen, zeigen jedoch eine hohe Ähnlichkeit zum Raman-Spektrum in Abbildung 4.33 c), welches für eine Pyrochlorstruktur der Zusammensetzung $Gd_{0,5}Ce_{1,5}Zr_2O_7$ aufgenommen wurde. Dass die vermutliche Pyrochlorstruktur nur im reduzierten Zustand sichtbar ist kann einerseits erneut teilweise über die Abnahme der F_{2g} -Hauptbande im reduzierten Zustand erklärt werden, andererseits wird in der Literatur auch davon berichtet, dass (Gd-Ce-Zr)-Pyrochlore je nach genauer Zusammensetzung mitunter nur metastabil sind und sich bei Luftzufuhr durch Heizen bei hohen

Temperaturen (z.B. 1400 °C) wieder in das Fluoritgitter umwandeln können [110]. Die zusätzliche Bande bei ca. 865 cm⁻¹ ist sehr wahrscheinlich erneut der $\nu(\text{O}=\text{O})$ -Streckschwingung von, auf der Probenoberfläche der reduzierten Probe adsorbieren, Peroxo-Gruppen zuzuordnen [99].

4.4.2 Einfluss von Fremdionen durch Hochtemperatur-Sintern

In XRD-Analysen wurden Gadoliniumsilikatphasen gefunden, deren Ursprung in Verunreinigungen aus dem Hochtemperaturesinterschritt durch die im Ofen vorhandenen MoSi₂-Heizelemente gesehen wird. Diese Vermutung ist dahingehend plausibel, dass im Bulkmaterial durch EDX-Analyse kein Silizium gefunden wird und die entsprechenden Gadoliniumsilikatreflexe im XRD erst mit längerer Auslagerung im Vakuum auftreten, siehe Abbildung 4.27 und Abbildung 4.31. Die Bildung des Gadoliniumsilikat unter diesen hohen Temperaturen und anschließende Detektierbarkeit spricht für eine hohe Stabilität des Materials bzw. der gebildeten Phasen. Für CeGd10 wurde über Referenzpattern monoklines Gd₂SiO₅ nachgewiesen, während im Fall des codotierten CeGd5Zr5 hexagonales Gd_{4,67}(SiO₄)₃O nachgewiesen wurde. Die jeweils zugehörigen Reflexe sind vergleichsweise schwach, weshalb von geringen Mengen Silizium (Si) auf der Oberfläche ausgegangen wird.

Das Gd₂SiO₅ ist in der Literatur unter anderem als Gadolinium-Ortho-Oxysilikat GSO (Gd₂SiO₅:Ce) bekannt, welches dabei mit geringen Mengen Ce³⁺ dotiert (typisch 0,1-1 mol-%) ist und eine thermische Stabilität bis ca. 2000 °C besitzt. Die Ce³⁺-Dotierung im eigentlich orthorhombischen Kristallsystem (Raumgruppe Pnma) des Gd₂SiO₅ ermöglicht dessen Einsatz als Szintillationsmaterial in der Hochenergiephysik und der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) zur Diagnostik in der Medizin, da es über seinen 5d-4f Übergang als lumineszenzaktives Ion agiert. Dabei kommt es durch Spin-Bahn-Kopplung zur Aufspaltung des Grundzustands ²F des 4f¹ Elektrons im Ce³⁺ in zwei Niveaus ²F_{5/2} und ²F_{7/2} mit einer Energiedifferenz von ca. 0,25 eV (ca. 2000 cm⁻¹) was ungefähr einer Peaktrennung von 50 nm entspricht. Durch gezielte Anregung, z.B. mit einer Röntgenquelle, kann dieser Übergang auch für den Nachweis des Vorhandenseins von GSO durch die resultierende blaue Photolumineszenz (PL) bei 430 nm bzw. Radiolumineszenz (RL) bei 480 nm genutzt werden, siehe Abbildung 4.34. Zur verbesserten Kenntlichkeit des beschriebenen Peaksplittings wurde zusätzlich ein geglätteter Kurvenverlauf in türkis in a) gegeben. Die stabile Orthooxysilikatphase des GSO bilden weitere Seltene Erden, wie Lutetium oder Yttrium, welche entsprechend LSO (Lu₂SiO₅:Ce) und YSO (Y₂SiO₅:Ce) genannt werden und ebenfalls Anwendung als Einkristalle in PET-Geräten finden [115, 116].

In der Abbildung 4.34 wurden neben einer CeGd10 auch eine Probe des CeGd5Zr5 vermessen. Diese zeigt jedoch keine Lumineszenz, sondern nur Artefakte der verwendeten D₂-Lampe (UV-C Anregung). Da im XRD eine andere Gadoliniumsilikatphase zu beobachten war, ist das Ausbleiben der Lumineszenz der CeGd5Zr5 Probe erwartbar gewesen. GSO konnte damit nur im Fall des CeGd10 auf der Oberfläche zusätzlich zum XRD durch Lumineszenzspektroskopie über dessen charakteristische blaue Emission nachgewiesen werden.

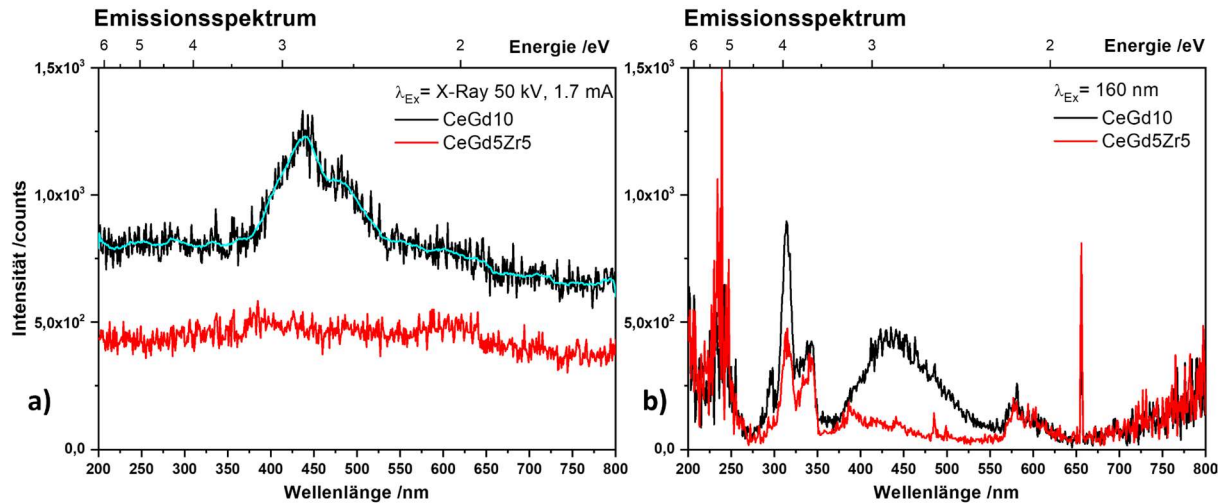


Abbildung 4.34: Emissionsspektren nach a) Röntgenanregung und b) UV-C Anregung von CeGd10 und CeGd5Zr5 Proben nach 10 h Vakuumauslagerung.

Um eine Verunreinigung der Proben mit Silizium durch Ofenheizelemente (MoSi_2) zu provozieren, wurden zusätzlich Proben beider dotierter Ceroxide für ca. 10 h bei 1650 °C gesintert. Dabei konnten erst nach diesem Sinterschritt auf der Probenoberfläche von sowohl CeGd10 als auch CeGd5Zr5 „Siliziumflecken“ beobachtet werden. Eine entsprechende Darstellung findet sich in Abbildung 4.35, wobei auch direkt ein Eindiffundieren des Gadoliniums in die Silikatphase zu erkennen ist. Da Oberflächenverunreinigungen durch Silizium aus Hochtemperaturheizelementen des Ofens nicht das Thema der Arbeit sind und nur lokal auftreten, wurde dieser Sachverhalt nicht weiter untersucht.

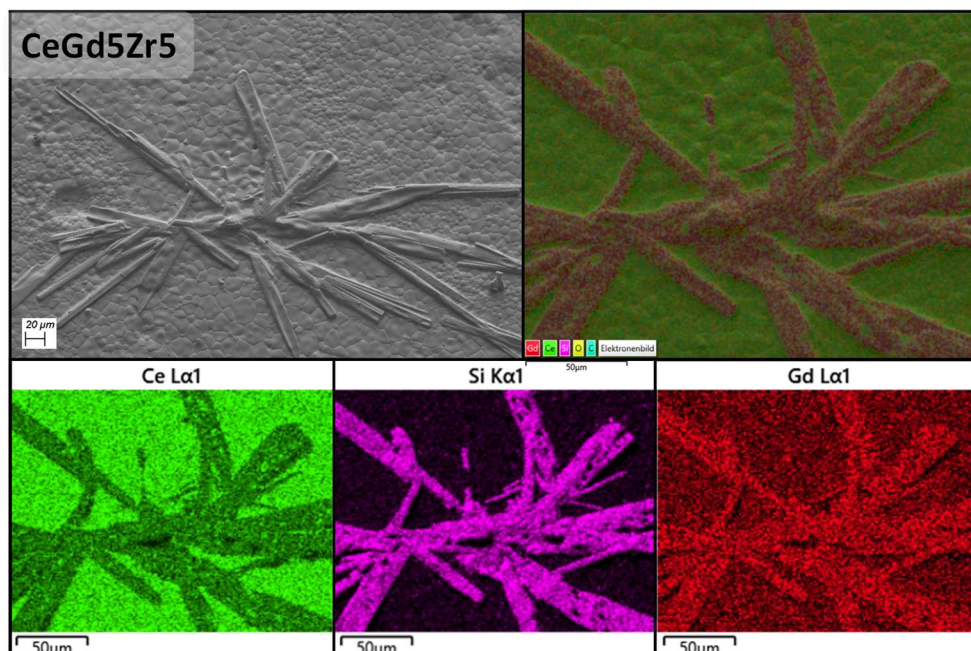


Abbildung 4.35: REM-Aufnahme eines Silizium(-oxid)kristalls auf der Probenoberfläche einer ca. 10 h gesinterten CeGd5Zr5 Pellets (links) und ein entsprechend vergrößertes EDX-Schichtbild der gleichen Stelle (rechts) mit den nach Elementen aufgetrennten EDX-Signalen (unten).

4.4.3 Thermogravimetrische Untersuchungen

Die in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Oberflächenveränderungen in Form einer porösen Oberflächenschicht bei beiden Materialien, durch die Auslagerung im Vakuum, lassen einen Einfluss auf die Reoxidation erwarten. In Abbildung 4.36 ist das Reoxidationsverhalten der beiden untersuchten dotierten Ceroxide vor und nach Auslagerung im Vakuum für 10 h als Reduktionsgrad in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

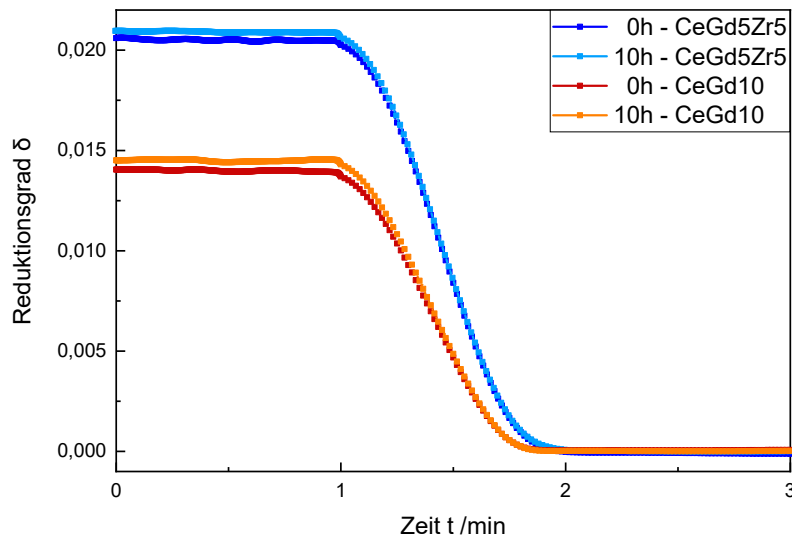


Abbildung 4.36: Darstellung der Reoxidationszeiten aus TGA-Untersuchungen für CeGd10 und CeGd5Zr5 nach 0 und 10 h Auslagerung im Vakuum ($3,6 \cdot 10^{-6}$ bar) bei 1400 °C.

Trotz erwartetem Einfluss der Oberfläche konnte weder für CeGd10 noch für CeGd5Zr5 eine signifikante Veränderung in der Reoxidationszeit beobachtet werden. Die berechneten Relaxationszeiten sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die poröse Natur der entstandenen Oberflächenschicht lässt anscheinend genügend Sauerstoffkontakt mit der Cer-reichen und in kubischen Fluoritstruktur vorliegenden Bulkoberfläche zu, sodass keine messbaren Unterschiede für die 300 mg Probenpellets festzustellen sind.

Tabelle 4.5: Durch TGA-Messung bestimmte Reoxidationszeiten für CeGd10 und CeGd5Zr5 für 0 und 10 h.

Probenmaterial	0h – CeGd10	10h – CeGd10	0h – CeGd5Zr5	10h – CeGd5Zr5
Reoxidationszeit in s	37,8	37,8	39,7	39,6

4.4.4 Thermochemische Wasserspaltung

Abschließend dienen Wasserspaltmessungen der Untersuchung der nach Auslagerung im Vakuum entstandenen Oberflächenschichten hinsichtlich ihres Einflusses auf die Wasserspaltaktivität der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Redoxmaterialien in Form der dotierten Ceroxide CeGd10 und CeGd5Zr5. Das genaue Vorgehen und die Wahl der Temperaturen von 1400 °C zur Reduktion und 800 °C zur Reoxidation sowie der Haltedauer und Spülgasströme von Argon, wurden in Kapitel 3.9 vorgestellt. Grundsätzlich werden die Proben einmal vor und nach 10 h der Vakuumauslagerung vermessen, wobei diese im Argongasstrom bei hohen Temperaturen reduziert und anschließend durch

Zugabe von Wasserdampf in das Argonspülgas reoxidiert werden. Die freiwerdenden Gase H_2 und O_2 werden qualitativ mithilfe eines Massenspektrometers gegenüber der Zeit aufgezeichnet.

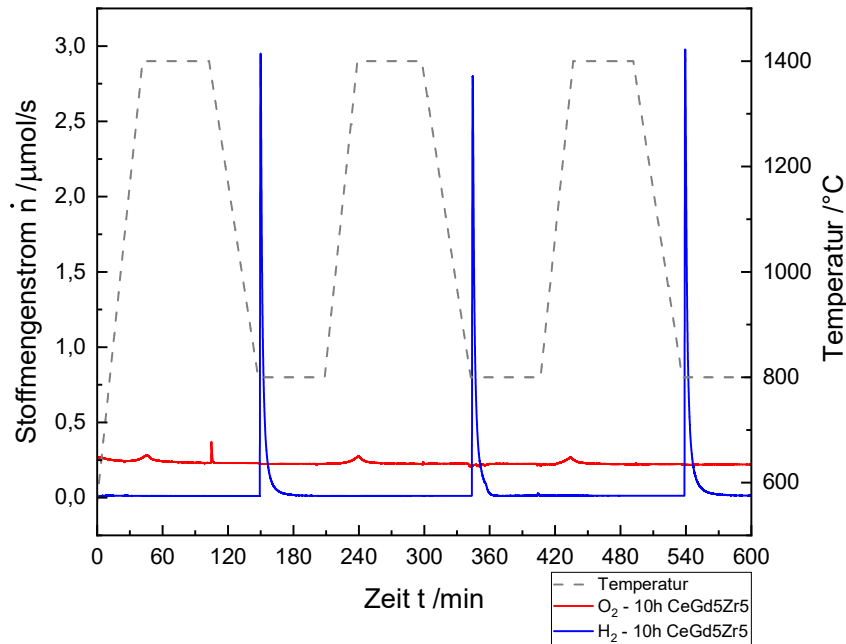


Abbildung 4.37: Darstellung einer vollständigen Messung (10 h – CeGd5Zr5) mit drei Messzyklen für Reduktion im Argon-Spülgasstrom bei 1400 °C und Reoxidation im mit Wasserdampf versetzten Argon-Spülgasstrom bei 800 °C.

In Abbildung 4.37 ist ein gesamter Messzyklus mit den jeweils drei durchgeführten Wiederholungen für Reduktion und Reoxidation für die 10 h im Vakuum ausgelagerten CeGd5Zr5-Probenstäbchen abgebildet. Zu sehen sind neben dem Temperaturverlauf auch die freiwerdenden Mengen an Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2). Durch Integration der H_2 -Kurvenfläche wird die freigesetzte Stoffmenge an Wasserstoff erhalten. Wie bereits anhand der Ergebnisse der TGA-Untersuchungen festzustellen war, verläuft die Reoxidation schnell und ist, trotz der vergleichsweise großen Proben (Stab mit ca. 4000 mg vs. TGA-Pellet mit ca. 300 mg), nach wenigen Minuten abgeschlossen. Ein gewisses Nachschwingen der Wasserstoffkonzentration im Gasstrom ist apparativ bedingt. Reduktion und Reoxidation sind innerhalb der jeweils vorgesehen Zeit von einer Stunde für beide untersuchten Materialien als abgeschlossen zu bewerten.

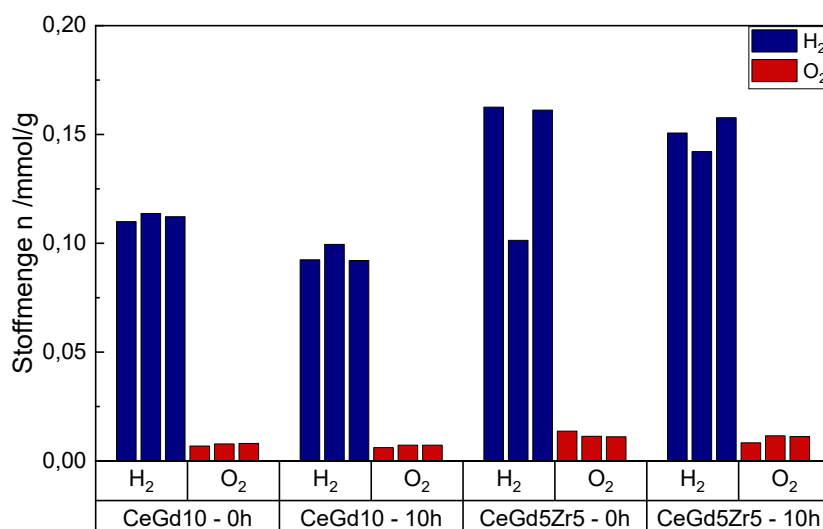


Abbildung 4.38: Sauerstoff- und Wasserstoffträge für Wasserspaltversuche von CeGd10 und CeGd5Zr5 nach 0 und 10 h Auslagerung im Vakuum für jeden Reduktions- und Reoxidationszyklus.

In Abbildung 4.38 werden die Wasserstoff- und Sauerstoff-Erträge in mmol pro Gramm eingesetzten Probenmaterials für jeden Zyklus vorgestellt. Zwischen den Ausgangsmaterialien setzt das codotierte CeGd5Zr5 (0 h – 0,162 mmol/g) unter gleichen Bedingungen mehr Wasserstoff frei, als das einfach dotierte CeGd10 (0 h – 0,112 mmol/g). Dieser Umstand ist auf die beschriebene Erhöhung des Reduktionsvermögens durch Zirkonium-Dotierung zurückzuführen und bestätigt damit die in vorangegangenen Kapiteln zitierte Literatur. Die vorgenommene Dreifachbestimmung erlaubt dabei festzustellen, ob die erreichten Werte über mehrere Zyklen gleichbleibend zu erwarten sind, was aufgrund der geringen Schwankungen anzunehmen ist. Eine Ausnahme bildet die zweite Messung des codotierten Ausgangszustands, da hierbei ein operativer Fehler zu einem verfrühten Ende der Wasserdampfzufuhr und damit einem nicht belastbaren Ergebnis, führte. Dieser Wert wurde entsprechend im Durchschnitt nicht berücksichtigt. Weiterhin fällt auf, dass entsprechend der Netto-Wasserspaltgleichung $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$, ein Stoffmengenverhältnis von 2:1 für H₂ zu O₂ wiederzufinden sein müsste. Im Rahmen der Versuche dieser Arbeit war dieses jedoch nicht zu reproduzieren. Als Ursachen kommen dabei mehrere Aspekte infrage, wie beispielsweise unterschiedliche Diffusion aus dem Teststand sowie die Adsorption an dessen Wänden. Zudem finden Reduktion und Oxidation auf verschiedenen Zeitskalen statt, wodurch der Sauerstoffpeak stark in die Länge gezogen wird und Messungenauigkeiten verursacht. Des Weiteren wurde bei der Kalibration des Teststandes von der Vermessung von deutlich kleineren Pelletproben ausgegangen, weshalb ein Kalibrierigas mit vergleichsweise geringer H₂-Menge genutzt wurde. Auch das Totvolumen bei selbiger Kalibration ist aufgrund der direkten Prüfgas-Einleitung vor dem MS-Inlet deutlich geringer als in den folgenden Messungen. Zukünftig könnte dahingehend zur Optimierung die gasspezifische Kalibration mit mehreren und höheren Messgaskonzentrationen durchgeführt werden. Da bei allen Messungen identische Parameter verwendet wurden, bleiben die Ergebnisse weiterhin untereinander vergleichbar.

Die Abnahme der H₂-Erträge für beide ausgelagerten Proben deutet auf eine Abnahme des Wasserspaltvermögens hin. Für CeGd10 (10 h – 0,095 mmol/g) zeigt sich eine Abnahme um 15,5 % und für CeGd5Zr5 (10 h – 0,150 mmol/g) eine Abnahme um 7,2 %. Da in den vorherigen Untersuchungen der entstehenden porösen Oberflächenschicht zusätzliche Phasen und eine Verarmung an Cer zu beobachten war, könnte ein „Totvolumen“ an der Oberfläche für eine Abnahme der H₂-Erträge verantwortlich sein. Eine Ursache dafür könnten im Fall des codotierten CeGd5Zr5 eine pyrochlorartige Stabilisierung von Sauerstoffleerstellen sein, welche mitunter zu verringerten Wasserstoffausbeuten führt [13]. Abschätzende volumetrische Berechnungen der Annahme durch eine inaktive Schicht mithilfe der Messwerte aus Abbildung 4.20 entsprechenden Schichtdicke wären allerdings nur für einen Verlust kleiner 0,8 % in beiden Materialien verantwortlich. Die veränderte Probenoberfläche kann mitunter auch eine veränderte Oberflächenaustauschkinetik bewirken und eine unvollständige Reduktion oder Reoxidation zur Folge haben. Da beide Redoxprozesse jedoch auch für die ausgelagerten Proben innerhalb der einstündigen Zeitrahmen vollständig abliefen bzw. der Kurvenverlauf nahezu identisch war, konnte ein solcher Effekt nicht bestätigt werden. Die genaue Ursache der geringeren H₂-Erträge nach dem Auslagern im Vakuum und nach entsprechend selektiver Cer-Verdampfung, bleibt damit abschließend ungeklärt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Tabelle 4.6: Vergleich der erreichten Reduktionsgrade unter Vakuum oder Argon-Atmosphäre der untersuchten Materialien CeGd10 und CeGd5Zr5 sowie einer Vergleichsprobe aus undotiertem Ceroxid.

Umgebung	T _{max} (°C)	pO ₂ (bar)	δ – CeGd10	δ – CeGd5Zr5	δ – CeO ₂
Vakuum	1400	7,2·10 ⁻⁷	0,041	0,052	0,055
Argon	1400	2,1-3,1·10 ⁻⁵	0,007	0,008	0,002

Der zum Endpunkt der Reduktion jeweils vorliegende Reduktionsgrad δ der Proben kann anhand der freigewordenen H₂-Stoffmenge und dem folgenden Zusammenhang abgeschätzt werden: $CeO_{2-\delta} + \delta H_2O(g) \rightarrow CeO_2 + \delta H_2(g)$. Ein Vergleich der auf diesem Wege berechneten Reduktionsgrade und jenen aus den Dilatometrie-Untersuchungen derselben Probenstäbe ist in Tabelle 4.6 abgebildet, wobei zusätzlich Messwerte, eines auf gleichem Wege hergestellten CeO₂-Probenstabs, gegeben sind. Es soll erwähnt werden, dass die Reduktionszeit der Messungen im Vakuum zwei statt einer Stunde wie bei den Ar-Wasserspaltversuchen, betrug. Wie in Abbildung 4.37 zu sehen ist, werden Reduktion sowie Reoxidation innerhalb der einen Stunde vollständig abgeschlossen. Also kann anhand der erreichten Werte geschlussfolgert werden, dass im Wasserspaltteststand apparativ mithilfe von Argon 5.0 als Inertgas, keine vergleichbar geringen Sauerstoffpartialdrücke pO₂ wie im Vakuum erreicht werden konnten. Die Daten der Lambda-Sonde im Teststand ergeben pO₂-Werte zum Ende der Reduktion von 2,1-3,1·10⁻⁵ bar, während im Vakuum ein pO₂-Wert von 7,2·10⁻⁷ bar vorliegt, und bestätigen damit diese These.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der Energiewirtschaft steigt die Nachfrage bezüglich nachhaltiger Methoden der Energieerzeugung weltweit. Da diese häufig jedoch unstetig auftreten, d.h. deren Energiebereitstellung starken Schwankungen über die Zeit ausgesetzt ist, werden Energiespeicher benötigt. Thermochemische Kreisläufe können in diesem Zusammenhang verwendet werden, um Wasserstoff direkt als Energieträger oder in Kombination mit Kohlenmonoxid als Synthesegas zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen zu nutzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Redoxmaterial, die aktive Komponente in thermochemischen Kreisläufen, hinsichtlich seiner Eignung für einen kontinuierlichen Betrieb als keramische Membran untersucht. Für eine solche Membran ist neben der eigentlichen Wasserspaltfähigkeit besonders auch die Stabilität unter den Bedingungen im Wasserspaltreaktor, d.h. sehr hohe Temperaturen und reduktive Bedingungen, relevant, sodass eine hohe Lebensdauer des aktiven Bauteils, der Membran, gewährleistet werden kann. Die grundlegende Eignung zur Wasserspaltfähigkeit wurde in der Literatur bereits für Ceroxide und besonders dotierte Ceroxide sowie andere Metalloxide, z.B. Eisenoxid und Perowskite, gezeigt [8, 34]. Die Dotierung von Ceroxid ist dahingehend wichtig, da sie in gewissem Maß eine Anpassung der Prozessparameter erlaubt und zudem Ertragssteigerungen durch erhöhte Reoxidationsgeschwindigkeiten sowie größere Reduktionsgrade möglich macht.

Hinsichtlich der Stabilität unter den Bedingungen thermochemischer Zyklen sind nur Keramiken sinnvoll einsetzbar, dennoch gibt es bei diesen kritische Aspekte, die hinsichtlich der Langzeitstabilität relevant werden. Zu diesen zählen beispielsweise eine mögliche spannungsinduzierte Rissbildung aufgrund von Dehnung und Kontraktion, welche im Rahmen der Dilatometrie untersucht wurde. In Kombination mit Auslagerungsversuchen bei hoher Temperatur konnten dabei in REM-Aufnahmen mitunter mikroskopische Risse beobachtet werden. Deren Entwicklung in Langzeitversuchen zu untersuchen, sollte Ziel zukünftiger Technikumsversuche sein.

Der Hauptfokus dieser Arbeit lag jedoch auf der Untersuchung eines weiteren Aspekts: die Oberflächenveränderungen durch Auslagerung unter reduktiven Bedingungen und hohen Temperaturen thermochemischer Kreisprozesse. Als reduktive Bedingungen wird in diesem Zusammenhang ein reduzierter Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung des Redoxmaterials verstanden. Dieser kann grundsätzlich auf zwei Wegen erreicht werden. Einerseits kann der Gesamtdruck im System mit Vakuumpumpen gesenkt werden, wodurch entsprechend der Sauerstoffpartialdruck fällt. Dabei ist zum Betrieb nur elektrische Energie notwendig und der anfallende Sauerstoff kann an die Umgebung abgegeben werden. Der zweite Ansatz verfolgt ein Ersetzen des Sauerstoffs im System durch ein Inertgas wie Argon, wobei die Möglichkeit besteht, zusätzlich reduktiv wirkende Gase wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid einzubringen. Letzteres ist im industriellen Maßstab allerdings nicht sinnvoll umzusetzen. Für den Betrieb mit Inertgasen muss unweigerlich eine Reinigung des Gases vom freigesetzten Sauerstoff erfolgen, um einen Kreislaufbetrieb zu ermöglichen. Beides, der Betrieb

einer Hochleistungsvakuumpumpe und die Inertgasaufreinigung benötigen entsprechend große Mengen an Energie und senken den Wirkungsgrad.

Die im Rahmen dieser Arbeit an zwei dotierten Ceroxiden, CeGd10 und CeGd5Zr5, durchgeführten Auslagerungsversuche erfolgten entsprechend im Vakuum bei $P_{\text{ges}} = 3,6 \cdot 10^{-6}$ bar und in Argon-Atmosphäre bei Temperaturen von vordergründig 1400 °C. Die Wahl der Dotierelemente liegt für das Gadolinium in mehreren Punkten begründet. Allgemein führt die Dotierung von Ceroxid mit seltenen Erdionen (RE^{3+}) durch Bildung extrinsischer Sauerstofflücken, welche sich aus der notwendigen Ladungskompensation (Ce^{4+} zu Ce^{3+}) ergibt, zu einer der höchsten Sauerstoffionenleitfähigkeiten dotierter Ceroxide [71]. Zusätzlich wird ebenfalls die Reoxidationskinetik verbessert bzw. die Reoxidationszeiten von Ceroxid verkürzt [61], wodurch final mehr thermochemische Zyklen innerhalb der gleichen Zeit möglich sind. Für die Dotierung mit Zirkonium wird in der Literatur von einer Erhöhung des Reduktionsausmaßes berichtet, d.h. bei gleichen T und $p\text{O}_2$ kann mehr Sauerstoff aus dem Kristallgitter ausgebaut werden, was entsprechende Wirkungsgradoptimierungen bereithält. Zusätzlich kann es die chemische Dehnung des Gitters teilweise kompensieren. Beide Effekte sind auf den geringen Ionenradius und das damit verbundene starke Einfangen der Sauerstofflücken in der Umgebung der Zr^{4+} -Ionen im Fluoritgitter des Ceroxids zurückzuführen. Letztere ist allerdings auch für eine herabgesetzte Reoxidationskinetik verantwortlich [13]. Diese grundlegenden Effekte der Dotierung konnten im Rahmen dieser Arbeit wiedergefunden und bestätigt werden.

Um gleichzeitig ein größeres Reduktionsausmaß und eine verbesserte Reoxidationskinetik als undotiertes Ceroxid zu erhalten, wurde das codotierte CeGd5Zr5 synthetisiert und untersucht. Zur Optimierung beider Aspekte wurden die gegenläufigen Effekte der RE^{3+} - und Zr^{4+} -Dotierung genutzt. Für Gd^{3+} bedeutet dies eine Senkung des Reduktionsvermögens durch zusätzliche extrinsische Sauerstoffleerstellen bei gleichzeitiger Verbesserung der Reoxidationskinetik, während die Zr^{4+} -Dotierung mit einer Erhöhung im Reduktionsausmaß bei verringerter Reoxidationskinetik verbundenen ist. Dieses Ziel wurde erreicht und anhand von Vergleichen des Massengewinns (Δm_{Reox}) nach Reoxidation zwischen CeO_2 -, Gd10- und CeGd5Zr5-Proben sowie TGA und Wasserspaltmessungen festgestellt. Möglicherweise kann die Variation der Anteile von Gd^{3+} und Zr^{4+} in zukünftigen Untersuchungen zu einer weiteren Verbesserung führen.

In Dilatometrie-Untersuchungen zeigten beide Materialien die in der Literatur als Reduktion-Expansion bezeichnete chemische Ausdehnung durch Sauerstoffausbau aus dem Kristallgitter im Vakuum, welche zusätzlich zur thermischen Ausdehnung des Materials auftritt. Dabei zeigt das einfach mit 10 mol-% Gadolinium dotierte CeGd10, aufgrund des nur leicht größeren Ionenradius von Gd^{3+} (105,3 pm) zu Ce^{4+} (97 pm) [101] vergleichbare Werte für die thermische und chemische Expansion zu undotiertem Ceroxid. Das mit jeweils 5 mol-% Gadolinium und Zirkonium codotierte CeGd5Zr5 hingegen zeigte, aufgrund des geringeren Ionenradius des Zr^{4+} (84 pm) [101], leicht geringere Werte für die chemische als auch die thermische Expansion. Dies führt folglich zu weniger materialinternen Spannungen und

bietet damit prinzipiell eine verbesserte Langzeitstabilität unter wechselnden Temperaturen, wie es in thermochemischen Kreisprozessen der Fall ist.

Die Auslagerung im Vakuum führt allerdings, wie REM-Untersuchungen gezeigt haben, zur Bildung einer porösen Oberflächenzone von wenigen Mikrometern Stärke. Wie beispielsweise durch KEMS-Untersuchungen gezeigt werden konnte, ist deren Entstehung auf die selektive Verdampfung von Cer aus dem Material zurückzuführen. Damit verbunden geht, im Bereich dieser porösen Zone, eine Anreicherung von Dotierelementen einher, wobei das Löslichkeitslimit innerhalb des kubischen Fluoritgitter von Ceroxid mitunter überschritten wird und zusätzliche Phasen auftreten, wie XRD- und Raman-Untersuchungen zeigen konnten. Zu diesen zählen kubisches Gadoliniums Sesquioxid und sehr wahrscheinlich pyrochlorartige Phasen der Zusammensetzung $\text{Gd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$, im Falle der Codotierung. Zusätzlich wurden für beide Materialien Verunreinigungen von Silizium an der Oberfläche und entsprechende Gadoliniumsilikat-Phasen gefunden. Diese sind auf die MoSi_2 -Heizelemente der Öfen des Hochtemperatursinterschritts bei 1650 °C zurückzuführen.

Hinsichtlich der Entwicklung der Schichtdicke mit der Auslagerungszeit konnte für das CeGd10 ein vorwiegend linearer Zusammenhang bis 20 h gefunden werden, während für das CeGd5Zr5 nach einigen Stunden die Zunahme der Schichtstärke abflacht und langsamer verlaufen zu scheint. Ein möglicher Effekt könnte hierbei die Bildung einer gegenüber Verdampfen stabileren (geringerer Dampfdruck) Pyrochlorphase sein, in welcher das Cer gebunden bleibt.

Vergleichende REM-Untersuchungen der Oberfläche nach Auslagerung im Vakuum und in Argon-Atmosphäre zeigten große Unterschiede. Während unter Vakuum die beschriebene Bildung einer porösen Oberflächenzone zu beobachten ist, tritt unter Argon nur eine Umlagerung der Oberfläche auch nach langer Auslagerungszeit (72h) auf. Es lässt sich dabei schlussfolgern, dass die Menge der selektiven Verdampfung von Cer nicht nur vom Cer-Partialdruck selbst abhängt, sondern auch durch den Gastransport in der direkten Umgebung der Probe beeinflusst wird. Damit ist der Unterschied im Verdampfungsverlust zwischen Vakuum und Inertgas (Argon) durch die verschiedenen Druckniveaus beider Experimente zu erklären [117]. Während bei den Vakuumauslagerungen ein Druckniveau von 10^{-6} bis 10^{-8} bar vorlag, wurden die Argon-Auslagerungen in einem Argonstrom (200 l/h) mit Zugang zur Umgebungsatmosphäre bei ca. 1 bar ausgeführt, was einem um mehrere Größenordnungen höheren Druck entspricht.

Abschließend wurden die Auswirkung der Schicht zunächst in der TGA und dann auch praktisch bezüglich der Wasserspaltfähigkeit an einem Wasserspaltteststand untersucht. Dabei zeigte sich in den TGA-Ergebnissen, dass beide Materialien hinsichtlich der Reoxidationszeit gegenüber undotiertem Ceroxid deutlich schneller, und untereinander vergleichbar schnell, reoxidieren. Eine nach 10 h im Vakuum entstandene Schicht scheint dabei nach Ergebnissen der im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Untersuchungen keinen Einfluss zu haben und die Reoxidationszeiten bleibe nahezu unverändert.

In Wasserspaltversuchen hingegen zeigt sich nach den gleichen 10 h Auslagerung im Vakuum bei 1400 °C jedoch ein um 15,5 % (CeGd10) bzw. 7,2 % (CeGd5Zr5) verringerter Wasserstofftrag. In diesem Fall wird zwar eine Verringerung der Leistung beobachtet, allerdings fällt diese für das codotierte CeGd5Zr5 Material geringer aus, was positiv zu bewerten ist. Die genaue Ursache dieser Abnahme konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Ebenso bleibt offen, wie sich der Wasserstofftrag in Abhängigkeit der Auslagerungszeit entwickelt, da effektiv nur zwei Datenpunkte (0 und 10 h) vorliegen. Möglicherweise kommt es ähnlich der Schichtstärkenentwicklung zu einer zunehmend geringeren Abnahme dieser mit längerer Auslagerungsdauer für das codotierte Material.

Hinsichtlich der Anwendung als redoxaktives Membranmaterial in thermochemischen Kreisläufen zeigt das codotierte CeGd5Zr5 allgemein großes, und verglichen mit Gd10 ein erhöhtes, Potenzial. Dies gilt besonders, wenn sich die im Vakuum beobachtete Schichtbildung in Langzeitversuchen stabilisiert oder soweit verlangsamt, dass ein Einsatz als Verbrauchsbauteil ökonomisch sinnvoll wird. Dahingehend sind zukünftig Untersuchungen der exakten Zusammensetzung mit hochauflösenden Methoden wie der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie Langzeitauslagerungsversuche ratsam, um die finale Eignung von CeGd5Zr5 für thermochemische Kreisprozesse abschließend beurteilen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesnetzagentur, *Bundesnetzagentur publishes 2023 electricity market data* **2024**.
- [2] K. Mazloomi, C. Gomes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16 (5), 3024 – 3033. DOI: 10.1016/j.rser.2012.02.028.
- [3] N. Cherkasov, A. O. Ibadon, P. Fitzpatrick, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2015**, 90, 24 – 33. DOI: 10.1016/j.cep.2015.02.004.
- [4] Nationaler Wasserstoffrat (NWR), *Stellungnahme: Wasserstoff für die Luftfahrt in Deutschland* **2021**.
- [5] C. Acar, I. Dincer, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39 (1), 1 – 12. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.060.
- [6] I. P. Jain, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34 (17), 7368 – 7378. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.093.
- [7] H. OHYA, M. YATABE, M. AIHARA, Y. NEGISHI, T. TAKEUCHI, *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, 27 (4), 369 – 376. DOI: 10.1016/S0360-3199(01)00130-6.
- [8] C. Chen, F. Jiao, B. Lu, T. Liu, Y. Long, Q. Liu, H. Jin, *Applied Energy* **2025**, 377, 124599. DOI: 10.1016/j.apenergy.2024.124599.
- [9] N. R. Rhodes, M. M. Bobek, K. M. Allen, D. W. Hahn, *Energy* **2015**, 89, 924 – 931. DOI: 10.1016/j.energy.2015.06.041.
- [10] S. Abanades, *ChemEngineering* **2019**, 3 (3), 63. DOI: 10.3390/chemengineering3030063.
- [11] Dhavanesan Kothanda Ramachandran, Experimental extrusion of tubular multilayer materials for Oxygen Transport Membranes, *Dissertation*, Technical University of Denmark **2014**.
- [12] D. Uxa, Investigation of surface exchange and bulk diffusion of oxygen in ceria-based redox materials with isotope exchange experiments utilizing $^{18}\text{O}_2$ and C^{18}O_2 , *Dissertation*, Technischen Universität Clausthal **2022**.
- [13] Nicole Knoblauch, Synthese, Charakterisierung und Untersuchung zum Redoxverhalten von ceroxidbasierten Materialien zur Erzeugung solarer Brennstoffe, *Dissertation*, Technischen Universität Clausthal **2018**.
- [14] C. PERKINS, *International Journal of Hydrogen Energy* **2004**, 29 (15), 1587 – 1599. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.02.019.
- [15] S. ABANADES, P. CHARVIN, G. FLAMANT, P. NEVEU, *Energy* **2006**, 31 (14), 2805 – 2822. DOI: 10.1016/j.energy.2005.11.002.
- [16] A. Onigbajumo, P. Swarnkar, G. Will, T. Sundararajan, A. Taghipour, S. Couperthwaite, T. Steinberg, T. Rainey, *Journal of Cleaner Production* **2022**, 371, 133303. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133303.
- [17] R. R. Bhosale, G. Takalkar, P. Sutar, A. Kumar, F. AlMomani, M. Khraisheh, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44 (1), 34 – 60. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.080.

- [18] J. E. Miller, M. D. Allendorf, R. B. Diver, L. R. Evans, N. P. Siegel, J. N. Stuecker, *J Mater Sci* **2008**, *43* (14), 4714 – 4728. DOI: 10.1007/s10853-007-2354-7.
- [19] E. Koepf, I. Alxneit, C. Wieckert, A. Meier, *Applied Energy* **2017**, *188*, 620 – 651. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.11.088.
- [20] T. Kodama, N. Gokon, *Chemical reviews* **2007**, *107* (10), 4048 – 4077. DOI: 10.1021/cr050188a.
- [21] R. Dieckmann, H. Schmalzried, *Ber Bunsenges Phys Chem* **1977**, *81* (4), 414 – 419. DOI: 10.1002/bbpc.19770810412.
- [22] W. C. Chueh, S. M. Haile, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **2010**, *368* (1923), 3269 – 3294. DOI: 10.1098/rsta.2010.0114.
- [23] J. Sunarso, S. S. Hashim, N. Zhu, W. Zhou, *Progress in Energy and Combustion Science* **2017**, *61*, 57 – 77. DOI: 10.1016/j.pecs.2017.03.003.
- [24] C.-K. Yang, Y. Yamazaki, A. Aydin, S. M. Haile, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (33), 13612 – 13623. DOI: 10.1039/C4TA02694B.
- [25] M. Tou, R. Michalsky, A. Steinfeld, *Joule* **2017**, *1* (1), 146 – 154. DOI: 10.1016/j.joule.2017.07.015.
- [26] Y. Lu, L. Zhu, C. Agrafiotis, J. Vieten, M. Roeb, C. Sattler, *Progress in Energy and Combustion Science* **2019**, *75*, 100785. DOI: 10.1016/j.pecs.2019.100785.
- [27] Y. M. Averina, O. V. Zvereva, S. A. Rubleva, *Glass Ceram* **2025**, *81* (11-12), 521 – 527. DOI: 10.1007/s10717-025-00737-x.
- [28] DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., VDI Verein Deutscher Ingenieure e.V., DGMT Deutsche Gesellschaft für Membrantechnik e.V, *Membranen für die Trenntechnik: Anwendungspotenziale für Deutschland*, https://dechema.de/dechema_media/Downloads/Publikationen/Membranpositionspapier_final.pdf **2022**.
- [29] K. Bittner, N. Margaritis, F. Schulze-Küppers, J. Wolters, G. Natour, *Journal of Membrane Science* **2023**, *685*, 121955. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121955.
- [30] L. Alexander, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3* (3), 253. DOI: 10.1039/c003390c.
- [31] J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenber, S. Liu, Y. S. Lin, J. C. Da Diniz Costa, *Journal of Membrane Science* **2008**, *320* (1-2), 13 – 41. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.03.074.
- [32] M. Tou, J. Jin, Y. Hao, A. Steinfeld, R. Michalsky **2019**. DOI: 10.3929/ETHZ-B-000350304.
- [33] M. P. Lobera, J. M. Serra, S. P. Foghmoes, M. Søgaaard, A. Kaiser, *Journal of Membrane Science* **2011**, *385-386*, 154 – 161. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.09.031.
- [34] R. Schmitt, A. Nanning, O. Kraynis, R. Korobko, A. I. Frenkel, I. Lubomirsky, S. M. Haile, J. L. M. Rupp, *Chemical Society reviews* **2020**, *49* (2), 554 – 592. DOI: 10.1039/c9cs00588a.
- [35] L. Arribas, J. González-Aguilar, M. Romero, *Energies* **2018**, *11* (9), 2451. DOI: 10.3390/en11092451.

- [36] *Werkstoffe*, 3rd ed. (Eds: M. Heinzelmann, M. F. Ashby, D. R. H. Jones, C. Heinisch), Spektrum Akad. Verl., Heidelberg **2012**.
- [37] Gordon B. Haxel, James B. Hedrick, Greta J. Orris, *US Geological Survey* **2002**.
- [38] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, *Chemical reviews* **2016**, *116* (10), 5987 – 6041. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00603.
- [39] W. H. Weber, K. C. Hass, McBride, JR, *Physical review. B, Condensed matter* **1993**, *48* (1), 178 – 185. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.178.
- [40] A. Varez, E. Garcia-Gonzalez, J. Sanz, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (43), 4249 – 4256. DOI: 10.1039/B607778A.
- [41] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53* (2), 202 – 205. DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.202.
- [42] C. W. M. Castleton, J. Kullgren, K. Hermansson, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127* (24), 244704. DOI: 10.1063/1.2800015.
- [43] P. R. L. Keating, D. O. Scanlon, B. J. Morgan, N. M. Galea, G. W. Watson, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (3), 2443 – 2452. DOI: 10.1021/jp2080034.
- [44] M. Mogensen, Nigel M. Sammes, Geoff A. Tompsett, *Solid State Ionics* **2000**, *129* (1-4), 63 – 94. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00318-5.
- [45] S. Mehrotra, P. Sharma, M. Rajagopalan, A. K. Bandyopadhyay, *Solid State Communications* **2006**, *140* (6), 313 – 317. DOI: 10.1016/j.ssc.2006.08.031.
- [46] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (22), 9429 – 9438. DOI: 10.1021/jp9531568.
- [47] B. Bulfin, A. J. Lowe, K. A. Keogh, B. E. Murphy, O. Lübben, S. A. Krasnikov, I. V. Shvets, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (46), 24129 – 24137. DOI: 10.1021/jp406578z.
- [48] R. J. Panlener, R. N. Blumenthal, J. E. Garnier, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1975**, *36* (11), 1213 – 1222. DOI: 10.1016/0022-3697(75)90192-4.
- [49] D. Bevan, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1955**, *1* (1-2), 49 – 59. DOI: 10.1016/0022-1902(55)80067-X.
- [50] S. Hull, S. T. Norberg, I. Ahmed, S. G. Eriksson, D. Marrocchelli, P. A. Madden, *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (10), 2815 – 2821. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.07.044.
- [51] M. Ricken, J. Nölting, I. Riess, *Journal of Solid State Chemistry* **1984**, *54* (1), 89 – 99. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90135-X.
- [52] N. Knoblauch, H. Simon, M. Schmücker, *Solid State Ionics* **2017**, *301*, 43 – 52. DOI: 10.1016/j.ssi.2017.01.003.
- [53] N. Knoblauch, L. Dörrer, P. Fielitz, M. Schmücker, G. Borchardt, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2015**, *17* (8), 5849 – 5860. DOI: 10.1039/c4cp05742b.
- [54] C. Dejoie, Y. Yu, F. Bernardi, N. Tamura, M. Kunz, M. A. Marcus, Y.-L. Huang, C. Zhang, B. W. Eichhorn, Z. Liu, *ACS applied materials & interfaces* **2020**, *12* (28), 31514 – 31521. DOI: 10.1021/acsami.0c08284.

- [55] N. Knoblauch, K. Lee, G. Alkan, P. Mechnich, M. Pein, C. Agrafiotis, M. Roeb, *Solid State Ionics* **2024**, *405*, 116451. DOI: 10.1016/j.ssi.2023.116451.
- [56] C. L. Muhich, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (14), 8052 – 8059. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12373.
- [57] A. K. Baral, Y. Tsur, *Journal of the European Ceramic Society* **2022**, *42* (5), 2299 – 2306. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.040.
- [58] L. H. Ahrens, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1952**, *2* (3), 155 – 169. DOI: 10.1016/0016-7037(52)90004-5.
- [59] C. Artini, *Inorganic chemistry* **2018**, *57* (21), 13047 – 13062. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02131.
- [60] H. KANEKO, T. MIURA, H. ISHIHARA, S. TAKU, T. YOKOYAMA, H. NAKAJIMA, Y. TAMAURA, *Energy* **2007**, *32* (5), 656 – 663. DOI: 10.1016/j.energy.2006.05.002.
- [61] J. W. Fergus, *Journal of Power Sources* **2006**, *162* (1), 30 – 40. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062.
- [62] J. Molenda, K. Świerczek, W. Zając, *Journal of Power Sources* **2007**, *173* (2), 657 – 670. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.085.
- [63] K. Yashiro, *Solid State Ionics* **2004**, *175* (1-4), 341 – 344. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.01.066.
- [64] R. Heinzmann, I. Issac, J.-P. Eufinger, G. Ulbrich, M. Lerch, J. Janek, S. Indris, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (16), 8568 – 8577. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03341.
- [65] Y. Hao, C.-K. Yang, S. M. Haile, *Chem. Mater.* **2014**, *26* (20), 6073 – 6082. DOI: 10.1021/cm503131p.
- [66] M. Kuhn, S. R. Bishop, J. Rupp, H. L. Tuller, *Acta Materialia* **2013**, *61* (11), 4277 – 4288. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.04.001.
- [67] J. R. Scheffe, R. Jacot, G. R. Patzke, A. Steinfeld, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (46), 24104 – 24114. DOI: 10.1021/jp4050572.
- [68] B. CHO, *Journal of Catalysis* **1991**, *131* (1), 74 – 87. DOI: 10.1016/0021-9517(91)90324-W.
- [69] T. Montini, M. A. Bañares, N. Hickey, R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, M. Graziani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6* (1), 1 – 3. DOI: 10.1039/B312684F.
- [70] S. Huang, L. Li, O. van der Biest, J. Vleugels, *Solid State Sciences* **2005**, *7* (5), 539 – 544. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.02.005.
- [71] J. Koettgen, S. Grieshammer, P. Hein, B. O. H. Grope, M. Nakayama, M. Martin, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2018**, *20* (21), 14291 – 14321. DOI: 10.1039/c7cp08535d.
- [72] H. Inaba, *Solid State Ionics* **1996**, *83* (1-2), 1 – 16. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00229-4.
- [73] S. Grieshammer, B. O. H. Grope, J. Koettgen, M. Martin, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2014**, *16* (21), 9974 – 9986. DOI: 10.1039/c3cp54811b.
- [74] F. Call, M. Roeb, M. Schmücker, H. Bru, D. Curulla-Ferre, C. Sattler, R. Pitz-Paal, *AJAC* **2013**, *04* (10), 37 – 45. DOI: 10.4236/ajac.2013.410A1005.

- [75] B. Bulfin, F. Call, J. Vieten, M. Roeb, C. Sattler, I. V. Shvets, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (4), 2027 – 2035. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08729.
- [76] N. Knoblauch, M. Schmücker, in *Crystallography in Materials Science: From Structure-Property Relationships to Engineering*, De Gruyter STEM Series (Eds: S. Schorr), Walter de Gruyter GmbH. Berlin/Boston **2021**.
- [77] S. G. Giniyatova, R. I. Shakirzyanov, Y. A. Garanin, N. A. Sailaukhanov, A. L. Kozlovskiy, N. O. Volodina, D. I. Shlimas, D. B. Borgekov, *Applied Sciences* **2024**, *14* (6), 2663. DOI: 10.3390/app14062663.
- [78] K. Mužina, S. Kurajica, H. Bach-Rojecky, F. Brleković, M. Duplančić, *Crystals* **2024**, *14* (2), 108. DOI: 10.3390/cryst14020108.
- [79] S. R. Bishop, T. Nakamura, K. Amezawa, *Solid State Ionics* **2014**, *261*, 1 – 4. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.03.026.
- [80] S. R. Bishop, D. Marrocchelli, W. Fang, K. Amezawa, K. Yashiro, G. W. Watson, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (4), 1142. DOI: 10.1039/c3ee23917a.
- [81] M. Kubicek, Z. Cai, W. Ma, B. Yildiz, H. Hutter, J. Fleig, *ACS nano* **2013**, *7* (4), 3276 – 3286. DOI: 10.1021/nn305987x.
- [82] K. Lee, N. Knoblauch, C. Agrafiotis, M. Pein, M. Roeb, M. Schmücker, C. Sattler, *Materials Today Energy* **2023**, *35*, 101321. DOI: 10.1016/j.mtener.2023.101321.
- [83] V. Grover, A. K. Tyagi, *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177* (11), 4197 – 4204. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.07.052.
- [84] C. Artini, M. Pani, M. M. Carnasciali, M. T. Buscaglia, J. R. Plaisier, G. A. Costa, *Inorganic chemistry* **2015**, *54* (8), 4126 – 4137. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00395.
- [85] N. Knoblauch, H. Simon, L. Dörrer, D. Uxa, S. Beschnitt, P. Fielitz, J. Wendelstorf, K.-H. Spitzer, M. Schmücker, G. Borchardt, *Inorganics* **2017**, *5* (4), 76. DOI: 10.3390/inorganics5040076.
- [86] U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, C. Leyens, *Int J Applied Ceramic Tech* **2004**, *1* (4), 302 – 315. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2004.tb00182.x.
- [87] M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1999**, *72* (7), 1427 – 1443. DOI: 10.1246/bcsj.72.1427.
- [88] Maggio P Pechini, *US3330697A*.
- [89] P. N. Lisboa-Filho, A. Zenatti, G. M. Casali, C. A. Paskocimas, W. A. Ortiz, E. R. Leite, E. Longo, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2002**, *24* (3), 241 – 245. DOI: 10.1023/A:1015336712094.
- [90] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, 19th ed., Oldenbourg, München **2010**.
- [91] D. Schondelmaier, *Berichte des Forschungszentrums Jülich* **2003**, 4060.

- [92] T. Jüstel, S. Schwung, *Leuchtstoffe, Lichtquellen, Laser, Lumineszenz*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2019**.
- [93] L. Bischof, P. A. Sossi, D. Sergeev, M. Müller, M. W. Schmidt, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2023**, *360*, 1 – 15. DOI: 10.1016/j.gca.2023.08.027.
- [94] D. Kobertz, M. Müller, A. Molak, *Calphad* **2014**, *46*, 62 – 79.
DOI: 10.1016/j.calphad.2014.02.001.
- [95] K. Hilpert, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136* (7), 2099 – 2108. DOI: 10.1149/1.2097198.
- [96] F. Seeliger, Quantifizierung der Messabweichung eines Teststandes zur thermochemischen Qualifizierung von Redoxmaterialien für die solare Wasserstofferzeugung bei der Messung der umgesetzten Stoffmengen an Wasserstoff und Sauerstoff, *Bachelorarbeit*, Fachhochschule Köln **2015**.
- [97] F. Seeliger, Quantifizierung der Messabweichung eines Teststandes zur thermochemischen Qualifizierung von Redoxmaterialien für die solare Wasserstofferzeugung bei der Messung der umgesetzten Stoffmengen an Wasserstoff und Sauerstoff, *Bachelorarbeit*, Fachhochschule Köln **2015**.
- [98] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* **2006**, *62* (Pt 2), 115 – 128.
DOI: 10.1107/S0108767305040286.
- [99] S. Loridant, *Catalysis Today* **2021**, *373*, 98 – 111. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.03.044.
- [100] E. Pikalova, A. A. Murashkina, V. I. Maragou, A. K. Demin, V. N. Strekalovsky, P. E. Tsiakaras, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36* (10), 6175 – 6183.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.132.
- [101] R. D. Shannon, *Acta Cryst A* **1976**, *32* (5), 751 – 767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
- [102] O. Kraynis, J. Timoshenko, J. Huang, H. Singh, E. Wachtel, A. I. Frenkel, I. Lubomirsky, *Inorganic chemistry* **2019**, *58* (11), 7527 – 7536. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00730.
- [103] T. Tsuchiya, S. Miyoshi, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Terabe, K. Kobayashi, S. Yamaguchi, *Science and technology of advanced materials* **2013**, *14* (4), 45001.
DOI: 10.1088/1468-6996/14/4/045001.
- [104] A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame, *Physical review. B, Condensed matter* **1994**, *50* (18), 13297 – 13307. DOI: 10.1103/physrevb.50.13297.
- [105] D. Uxa, L. Dörrer, M. Schulz, N. Knoblauch, P. Fielitz, M. Roeb, M. Schmücker, G. Borchardt, *Processes* **2023**, *11* (1), 109. DOI: 10.3390/pr11010109.
- [106] S. M. Shugurov, O. A. Zhinkina, E. A. Balabanova, D. A. Repin, S. I. Lopatin, *Ceramics International* **2025**, *51* (6), 7202 – 7207. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.12.154.
- [107] E. L. Lawrence, B. D. A. Levin, T. Boland, S. L. Y. Chang, P. A. Crozier, *ACS nano* **2021**, *15* (2), 2624 – 2634. DOI: 10.1021/acsnano.0c07584.

- [108] Y. Dong, L. Qi, J. Li, I.-W. Chen, *Electron Localization Enhances Cation Diffusion in Reduced ZrO₂, CeO₂ and BaTiO₃* **2018**.
- [109] A. Hoseinpur, S. Andersson, K. Tang, J. Safarian, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2021**, 37 (24), 7473 – 7485. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c00876.
- [110] B. P. Mandal, R. Shukla, S. N. Achary, A. K. Tyagi, *Inorganic chemistry* **2010**, 49 (22), 10415 – 10421. DOI: 10.1021/ic1018482.
- [111] R. C. Maher, L. F. Cohen, P. Lohsoontorn, D. J. L. Brett, N. P. Brandon, *The journal of physical chemistry. A* **2008**, 112 (7), 1497 – 1501. DOI: 10.1021/jp076361j.
- [112] M. Gao, P. Zhang, L. Luo, R. Guo, Y. Wang, *Optik* **2021**, 225, 165814. DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.165814.
- [113] J. YU, L. CUI, H. HE, S. YAN, Y. HU, H. WU, *Journal of Rare Earths* **2014**, 32 (1), 1 – 4. DOI: 10.1016/S1002-0721(14)60025-9.
- [114] R. Schmitt, J. Spring, R. Korobko, J. L. M. Rupp, *ACS nano* **2017**, 11 (9), 8881 – 8891. DOI: 10.1021/acsnano.7b03116.
- [115] W. Gyo Lee, D. Hoon Lee, Y. Kyun Kim, J. Kyung Kim, J. Woo Park, *Journal of Nuclear Science and Technology* **2008**, 45 (sup5), 572 – 574. DOI: 10.1080/00223131.2008.10875919.
- [116] I. Valais, C. Michail, S. David, C. D. Nomicos, G. S. Panayiotakis, I. Kandarakis, *Physica medica PM an international journal devoted to the applications of physics to medicine and biology official journal of the Italian Association of Biomedical Physics (AIFB)* **2008**, 24 (2), 122 – 125. DOI: 10.1016/j.ejmp.2008.01.007.
- [117] J. Jurczyk, C. Glessi, K. Madajska, L. Berger, J. I. K. Nyrud, I. Szymańska, C. Kapusta, M. Tilset, I. Utke, *J Therm Anal Calorim* **2022**, 147 (3), 2187 – 2195. DOI: 10.1007/s10973-021-10616-6.

A. Anhang

A.1 Dilatometrie

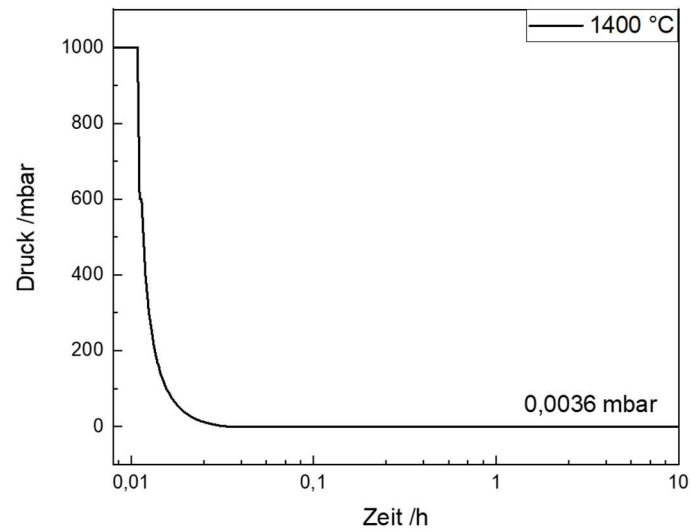


Abbildung A. 0.1: Darstellung des gemessenen Drucks in der Messapparatur der Dilatometrie in Abhängigkeit der Versuchsdauer.

A.2 Ergebnisse der Elementanalyse (EDX)

CeGd10 – Ausgangszustand

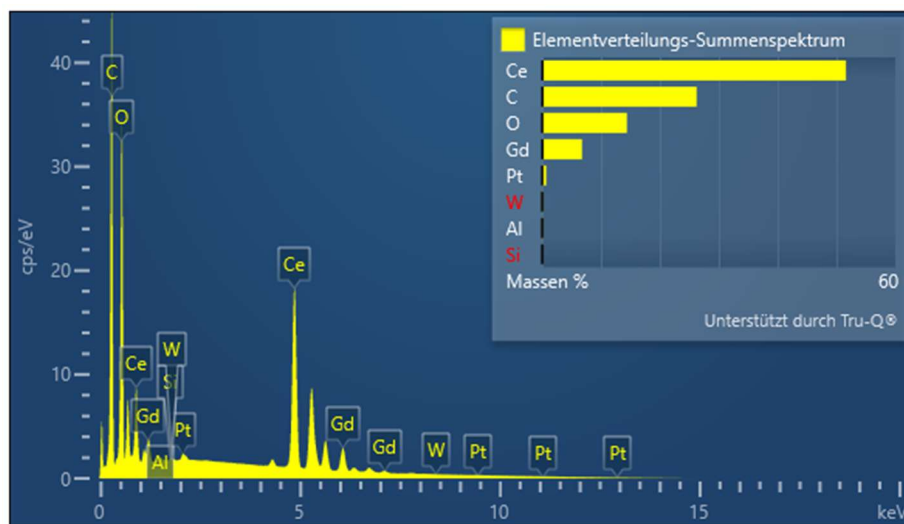


Abbildung A. 0.2: EDX-Flächenscan (Signalintensität über Energie) eines gesinterten CeGd10-Pellets im Querschnitt.

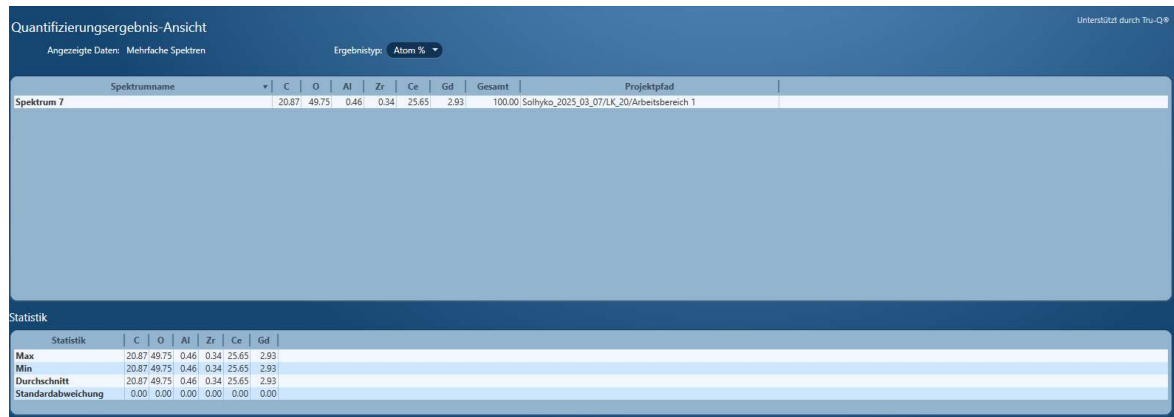


Abbildung A. 0.3: Auswertung EDX-Flächenscan eines gesinterten CeGd10-Pellets im Querschnitt für alle Elementsignale.

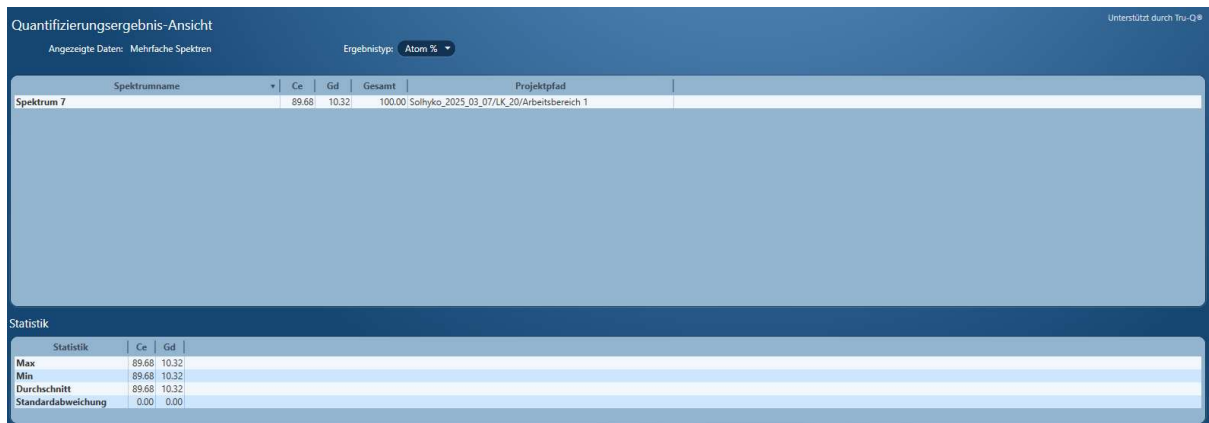


Abbildung A. 0.4: Auswertung EDX-Flächenscan eines gesinterten CeGd10-Pellets im Querschnitt nur für Ce- und Gd-Signal.

CeGd5Zr5 – Ausgangszustand

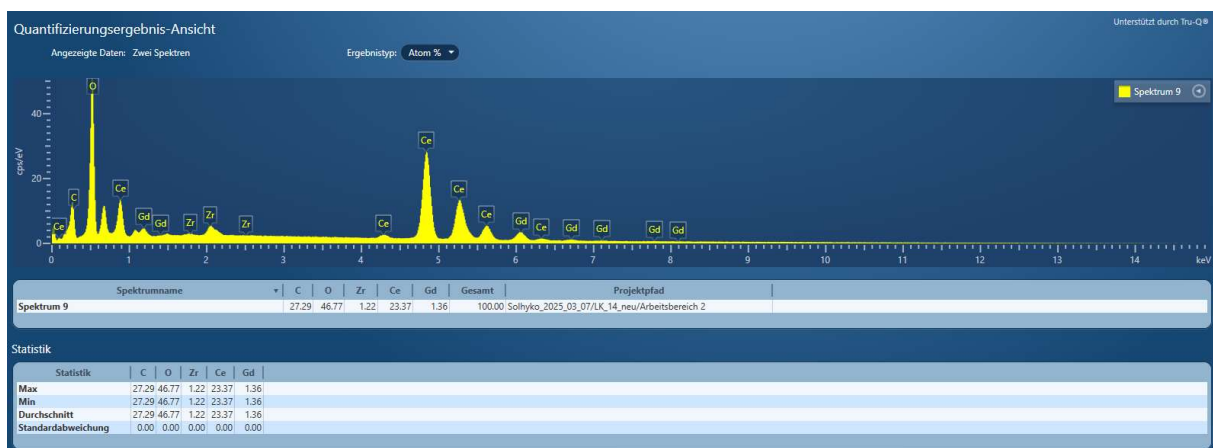


Abbildung A. 0.5: Auswertung EDX-Flächenscan eines gesinterten CeGd5Zr5-Pellets im Querschnitt für alle Elementsignale.



Abbildung A. 0.6: Auswertung EDX-Flächenscan eines gesinterten CeGd_5Zr_5 -Pellets im Querschnitt nur für Ce-, Gd- und Zr-Signale.

CeGd10 – 10 h Auslagerung

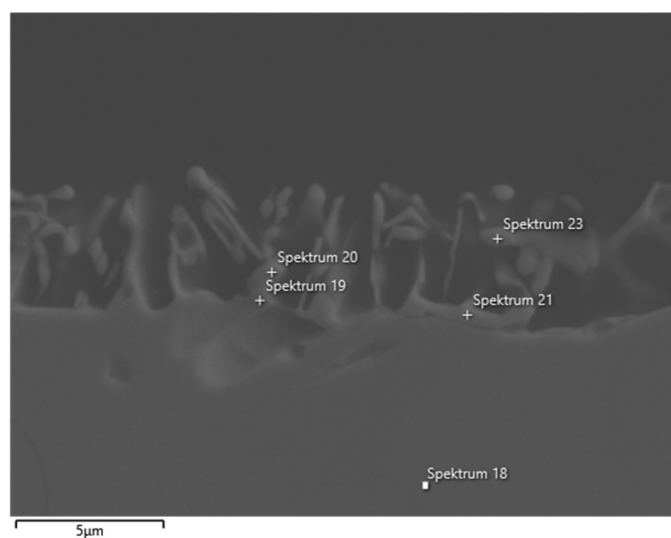


Abbildung A. 0.7: SEM-Aufnahme der EDX-Point-ID für eine CeGd_{10} -Querschnittsprobe nach 10 h Auslagerung im Vakuum.

Quantifizierungsergebnis-Ansicht

Angezeigte Daten: Mehrfache Spektren

Ergebnistyp: Atom %

Spektrumname	C	O	Ce	Gd	Pt	Gesamt	Projektpfad
Spektrum 18	27.80	48.26	21.24	2.51	0.19	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_62/Arbeitsbereich 1
Spektrum 19	63.57	26.12	4.83	5.35	0.13	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_62/Arbeitsbereich 1
Spektrum 20	66.24	25.86	1.75	6.05	0.09	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_62/Arbeitsbereich 1
Spektrum 21	83.71	13.60	1.54	1.07	0.08	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_62/Arbeitsbereich 1
Spektrum 23	81.29	13.59	0.88	4.14	0.10	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_62/Arbeitsbereich 1

Statistik

Statistik	C	O	Ce	Gd	Pt
Max	83.71	48.26	21.24	6.05	0.19
Min	27.80	13.59	0.88	1.07	0.08
Durchschnitt	64.52	25.49	6.05	3.83	0.12
Standardabweichung	22.37	14.16	8.63	2.04	0.04

Abbildung A. 0.8: Auswertung der EDX-Point-ID eines 10 h ausgelagerten CeGd10-Pellets im Querschnitt für alle Elementsignale.

Quantifizierungsergebnis-Ansicht

Angezeigte Daten: Mehrfache Spektren

Ergebnistyp: Atom %

Spektrumname	Ce	Gd	Gesamt	Projektpfad
Spektrum 18	89.36	10.64	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_62/Arbeitsbereich 1
Spektrum 19	47.73	52.27	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_62/Arbeitsbereich 1
Spektrum 20	22.90	77.10	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_62/Arbeitsbereich 1
Spektrum 21	59.12	40.88	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_62/Arbeitsbereich 1
Spektrum 23	18.09	81.91	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_62/Arbeitsbereich 1

Statistik

Statistik	Ce	Gd
Max	89.36	81.91
Min	18.09	10.64
Durchschnitt	47.44	52.56
Standardabweichung	28.97	28.97

Abbildung A. 0.9: Auswertung der EDX-Point-ID eines 10 h ausgelagerten CeGd10-Pellets im Querschnitt nur für Ce- und Gd-Signale.

CeGd5Zr5 – 10 h Auslagerung

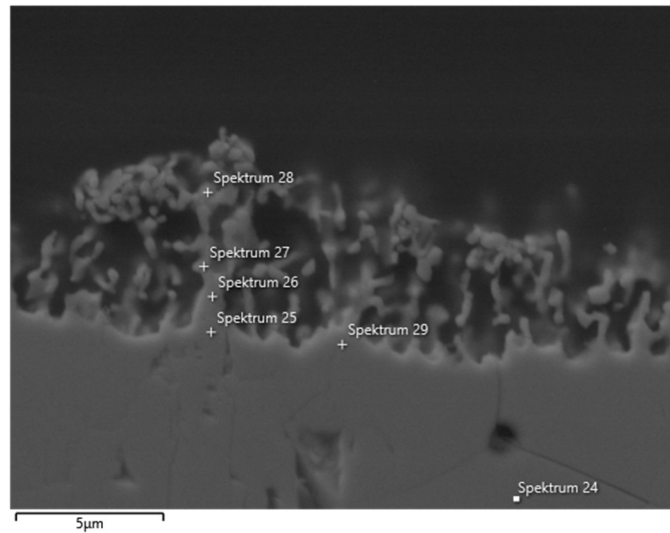


Abbildung A. 0.10: SEM-Aufnahme der EDX-Point-ID für eine CeGd5Zr5-Querschnittsprobe nach 10 h Auslagerung im Vakuum.

Quantifizierungsergebnis-Ansicht							
Angezeigte Daten: Mehrfache Spektren				Ergebnistyp: Atom %			
Spektrumname	C	O	Zr	Ce	Gd	Gesamt	Projektpfad
Spektrum 24	40.22	40.62	0.98	17.20	0.98	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1
Spektrum 25	46.01	37.56	1.00	14.56	0.87	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1
Spektrum 26	78.80	15.59	1.39	2.78	1.44	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1
Spektrum 27	80.74	14.25	1.78	1.70	1.53	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1
Spektrum 28	70.35	21.00	3.33	2.06	3.25	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1
Spektrum 29	53.58	33.53	1.16	10.51	1.23	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1

Statistik						
Statistik	C	O	Zr	Ce	Gd	
Max	80.74	40.62	3.33	17.20	3.25	
Min	40.22	14.25	0.98	1.70	0.87	
Durchschnitt	61.62	27.09	1.61	8.13	1.55	
Standardabweichung	17.34	11.56	0.90	6.87	0.87	

Abbildung A. 0.11: Auswertung der EDX-Point-ID eines 10 h ausgelagerten CeGd5Zr5-Pellets im Querschnitt für alle Elementsignale.

Quantifizierungsergebnis-Ansicht						
Angezeigte Daten: Mehrfache Spektren			Ergebnistyp: Atom %			
Spektrumname	Zr	Ce	Gd	Gesamt	Projektpfad	
Spektrum 24	5.99	88.92	5.09	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1	
Spektrum 25	7.22	87.52	5.26	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1	
Spektrum 26	30.88	45.88	23.24	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1	
Spektrum 27	42.73	30.62	26.66	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1	
Spektrum 28	44.38	22.00	33.62	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1	
Spektrum 29	10.90	79.74	9.36	100.00	Solhyko_15052025/1425_LK_72/Arbeitsbereich 1	

Statistik			
Statistik	Zr	Ce	Gd
Max	44.38	88.92	33.62
Min	5.99	22.00	5.09
Durchschnitt	23.68	59.11	17.20
Standardabweichung	17.83	29.95	12.22

Abbildung A. 0.12: Auswertung der EDX-Point-ID eines 10 h ausgelagerten CeGd5Zr5-Pellets im Querschnitt nur für Ce-, Gd- und Zr-Signale.

A.3 Anpassung der Gitterkonstanten mit TOPAS

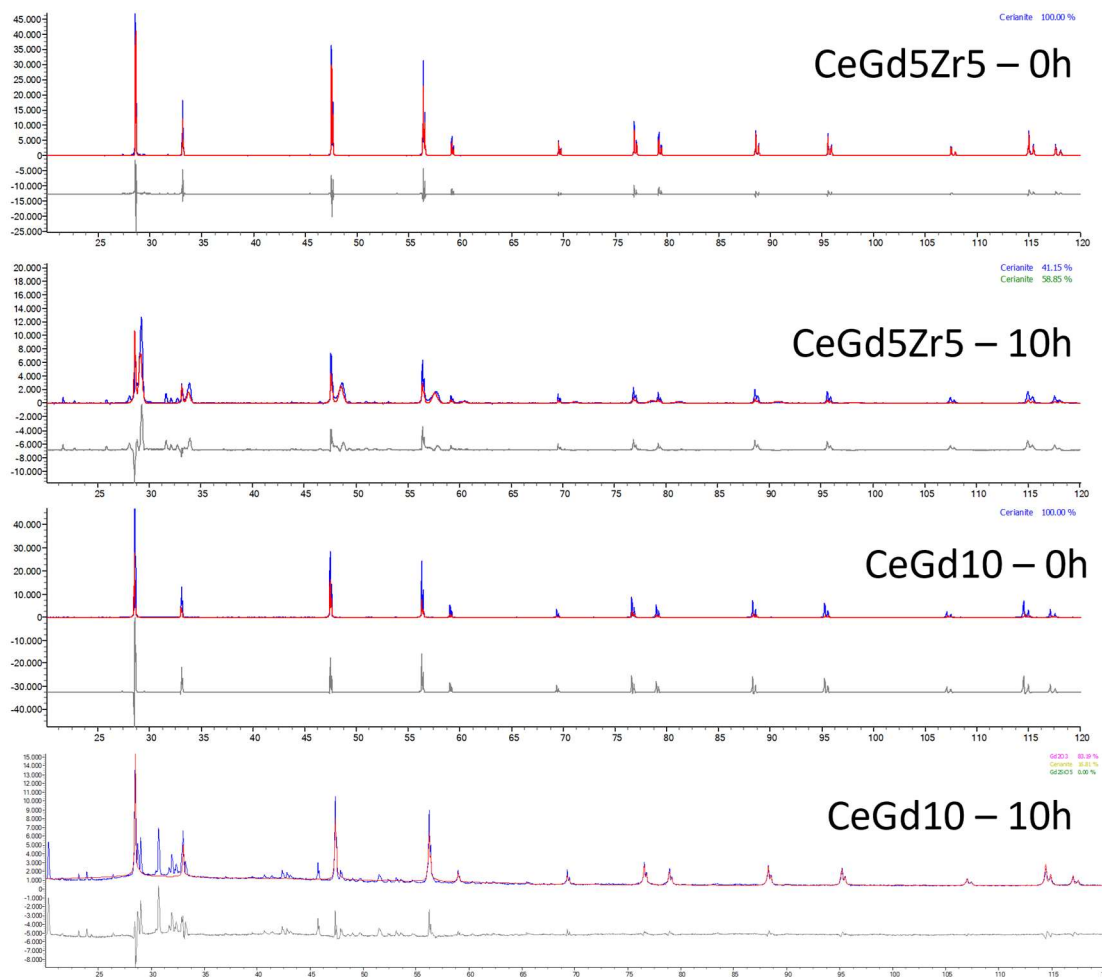


Abbildung A. 0.13: Anpassung der Gitterkonstanten der dotierten Ceroxide CeGd10 und CeGd5Zr5 im Ausgangszustand und nach 10 h Auslagerung im Vakuum.