

**Schlussbericht**  
**zum BMBF-Verbundvorhaben**  
**Mit Kristallphysik zum Zukunftskonzept**  
**elektrochemischer Energiespeicher**  
**(CryPhysConcept)**

**Teilvorhaben 4**  
Oxidische Materialien für elektrochemische Energiespeicher  
(Oxeen)

Gefördert vom: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF),  
53170 Bonn

Projektträger: Projektträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH,  
52425 Jülich

Förderkennzeichen: 03EK3029C

Projektlaufzeit: 01.01.2013 – 31.12.2015

**Zuwendungsempfänger:**

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (KSI)  
Kurt-Schwabe-Straße 4, 04736 Waldheim



**Projektpartner:**

TU Bergakademie Freiberg (TUBAF)  
Institut für Experimentelle Physik  
Leipziger Str. 23, 09599 Freiberg

Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik (IWS)  
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden

Fraunhofer-Technologiezentrum für Halbleitermaterialien (THM)  
Am St.-Niclas Schacht 13, 09599 Freiberg

**Autoren:**

Dr. Schelter, Matthias, Dr. Zosel, Jens, Dr. Vashook, Vladimir, Prof. Mertig, Michael  
Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Meinsberg, den 08.08.2016

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung**

Prof. Dr. Michael Mertig  
Projektleiter

---

**Inhaltsverzeichnis**

Seite

I	Kurze Darstellung des Gesamtvorhabens .....	3
I.1	Aufgabenstellung .....	3
I.2	Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens .....	3
I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens .....	3
I.4	Wissenschaftlich-technischer Stand .....	5
I.4.1	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte.....	5
I.4.2	Verwendete Fachliteratur und Informationsdienste.....	5
I.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	6
II	Eingehende Darstellung .....	7
II.1	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse.....	7
II.1.1	Sichtung, Bewertung und Systematisierung bisher untersuchter oxidischer Materialien und ihrer Eigenschaften .....	7
II.1.2	Synthese und Charakterisierung oxidischer Materialsysteme auf der Basis von dotiertem Ceroxid.....	9
II.1.3	Elektro- und physikochemische Charakterisierung aussichtsreicher Zusammensetzungen.....	38
II.1.4	Optimierung der Dickschichttechnologie für die neuen Materialsysteme .....	42
II.1.5	Entwicklung von Demonstratoren sowie der dazu notwendigen Aufbau- und Verbindungstechnik.....	43
II.2	Verwendung der Zuwendung hinsichtlich der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	49
II.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	49
II.4	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans .....	49
II.5	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	51
II.6	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses.....	51

---

---

## I Kurze Darstellung des Gesamtvorhabens

### I.1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Teilvorhabens „Oxidische Materialien für elektrochemische Energiespeicher (Oxeen)“ bestand in der Synthese, Charakterisierung und Applikation von Mischoxiden mit ionenleitenden bzw. gemischtleitenden Eigenschaften für Anwendungen auf dem Gebiet elektrochemischer Energiespeicher und -wandler. Im Fokus der Untersuchungen sollten Ceroxid-basierte Materialsysteme stehen, bei denen durch mehrfache Dotierung Verbindungen der Form  $Ce_{1-x-y-z}A_xB_yC_zO_{2-\delta}$  synthetisiert werden. Als Dotierungsmaterialien sollten vorrangig folgende Elemente eingesetzt werden:

- a) Gadolinium, Samarium, Lanthan, Neodym (Seltenerdmetalle) und Calcium, Strontium, Barium (Erdalkalimetalle)
- b) Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer (Übergangsmetalle)
- c) Wismut, Yttrium.

Die Charakterisierung sollte mit röntgengestützten, thermischen, elektrochemischen und physikochemischen Untersuchungsmethoden in einem breiten Sauerstoffpartialdruck-Bereich erfolgen. Anschließend sollte technologisch erarbeitet werden, wie geeignete Materialien dieser Stoffklasse zu Elektroden bzw. einfachen Speicher- bzw. Wandlerelementen verarbeitet werden können. Für diese Aufgabe sollte vorrangig die planare Dickschichttechnologie eingesetzt werden. Wesentliche Parameter ausgewählter Materialkombinationen und -systeme sollten an Demonstratoraufbauten untersucht werden.

### I.2 Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens

Eine wesentliche Voraussetzung für die erfolgreiche Bearbeitung der komplexen Aufgabenstellung des Verbundprojektes war die enge, disziplinübergreifende Zusammenarbeit innerhalb des Projektkonsortiums. In einer günstigen Konstellation haben sich die an dem Vorhaben beteiligten Einrichtungen bezüglich ihrer wissenschaftlichen Kompetenzen und der technologischen Möglichkeiten in vorteilhafter Weise ergänzt. Am KSI liegen zu Festelektrolytmaterialien und Verarbeitungstechnologien sowie zur elektro- und physikochemischen Charakterisierung dieser Materialien umfangreiche Erfahrungen vor. Bei der für den erfolgreichen Projektverlauf notwendigen, am KSI erfolgten Anfertigung des hochempfindlichen Messstandes für die elektrochemische Untersuchung von festen Keramikmaterialien konnte das Institut auf seine leistungsfähige Forschungswerkstatt zurückgreifen.

Für die Durchführung des Teilvorhabens „Oxeen“ bestanden äußerst günstige Voraussetzungen, da am KSI Mitarbeiter in das Projekt eingebunden waren, die bereits über mehrere Jahrzehnte eine hohe Kompetenz in den Bereichen von Festelektrolytmaterialien und Verarbeitungstechnologien erworben haben. Unter diesen Mitarbeitern war mit dem Chemiker Dr. Vashook ein langjährig international bekannter Experte auf dem Gebiet der physikalischen Chemie fester Körper eingebunden, dessen Hauptarbeitsgebiete Mischoxide mit hoher ionischer bzw. gemischter Leitfähigkeit, hoher Sauerstoffmobilität und raschem Sauerstoffaustausch mit der Gasphase betreffen. Seine Erfahrungen und auch sein experimentelles Geschick waren für den erfolgreichen Abschluss des Vorhabens von zentraler Bedeutung. Weiterhin waren mit der Diplomchemikerin Frau Ahlborn und dem Diplomingenieur Frank Gerlach zwei auf den Gebieten der Entwicklung von Pastensystemen beziehungsweise der technologischen Verarbeitung von Pasten zu Funktionselementen sowie deren Charakterisierung zwei ebenfalls langjährig erfahrene Mitarbeiter für den erfolgreichen Projektverlauf unabdingbar.

### I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben wurde wie geplant am 01.01.2013 begonnen und in enger Kooperation zwischen dem KSI und den Partnern TUBAF, IWS und THM bearbeitet. Dieser Projektverbund erwies sich über die gesamte Laufzeit als stabil und sehr effektiv.

Die Suche nach optimalen Materialien für elektrochemische Energiespeicher und Wandler im Teilvorhaben sollte nach allgemein anerkannten Regeln der Synthesechemie erfolgen, um einerseits

---

aussichtsreiche Zusammensetzungen nicht zu „verpassen“ und andererseits aber den Aufwand für die Präparation und Charakterisierung auf das notwendige Maß zu beschränken. Der Arbeitsplan sieht demgemäß eine mehrstufige Bearbeitung vor, wobei die Grundidee darin besteht, optimierte Screeningmethoden wie die Leitfähigkeitsmessung einzusetzen und mit diesen bereits während des Syntheseprozesses zielgerichtet zu Verbindungen mit herausragenden Eigenschaften zu kommen. Viele der z.T. zeitaufwendigeren Methoden zur Charakterisierung sollen dann nur an wenigen ausgewählten Materialien durchgeführt werden. Ausgehend von wenigen optimalen Materialproben wird die Dickschichttechnologie optimiert und, aus dieser hervorgehend, erste Labormodelle entwickelt und erprobt.

Der Arbeitsplan des Teilvorhabens umfasst fünf Arbeitspakete, die in den Arbeitsplan des Gesamtvorhabens, das ebenfalls Teilprojekte (TP1-TP4) und untergliederte Arbeitspakete (AP) enthält, auf folgende Weise eingebunden wurden:

1. Sichtung, Bewertung und Systematisierung der bisher vorliegenden Resultate zu oxidischen ionenleitenden Systemen im Hinblick auf den Einsatz in elektrochemischen Energiespeichern (Einbindung in TP1, AP3 des Gesamtvorhabens „Sichtung...“),
2. Synthese und Charakterisierung aussichtsreicher Materialien z.B. oxidischer Ionenleiter auf der Basis von Cer- oder Zirkoniumoxid (gemäß TP3, AP4 des Gesamtvorhabens „Synthese...“),
3. Elektrochemische Analyse und Strukturaufklärung an ausgewählten Materialsystemen (TP3, AP4),
4. Optimierung der Dickschichttechnologie für die neuen Materialsysteme (TP3, AP4),
5. Entwicklung von Labormodellen sowie der dazu notwendigen Aufbau- und Verbindungstechnik (TP3, AP4, TP4 AP4, „Labormuster...“).

Alle fünf Arbeitspakete wurden vollständig und erfolgreich bearbeitet.

Die Durchführung der einzelnen Arbeitspakete erfolgte in enger Abstimmung zwischen den Mitarbeitern sowie zwischen den Projektpartnern. Zu diesem Zweck wurden die in Tab. 1 aufgeführten regelmäßigen Projekttreffen unter Beteiligung aller Projektpartner durchgeführt und besonders im fortgeschrittenen Projektverlauf zahlreiche bilaterale Absprachen per Telefon und Email getroffen.

*Tab. 1. Regelmäßig durchgeführte Projekttreffen unter Beteiligung aller Projektpartner*

Datum	Ort des Treffens	Anlass
08.02.2013	Meinsberg (KSI)	Auftakttreffen
10.07.2013	Freiberg (THM)	halbjährliches Projekttreffen
28.01.2014	Dresden (IWS)	halbjährliches Projekttreffen
15.12.2014	Meinsberg (KSI)	halbjährliches Projekttreffen

Zur tiefergreifenden Absprache der Projektschnittstellen sowie zur Übergabe von Materialien fanden zusätzlich zu den regelmäßigen gemeinsamen Projekttreffen aller Projektpartner mehrere bilaterale Arbeitstreffen insbesondere zwischen TUBAF und KSI statt.

## I.4 Wissenschaftlich-technischer Stand

### I.4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte

Für die elektrochemische Untersuchung der im Vorhaben synthetisierten Materialien wurde teilweise der in Abb. 1 schematisch dargestellte Oxylyt™-Aufbau eingesetzt.

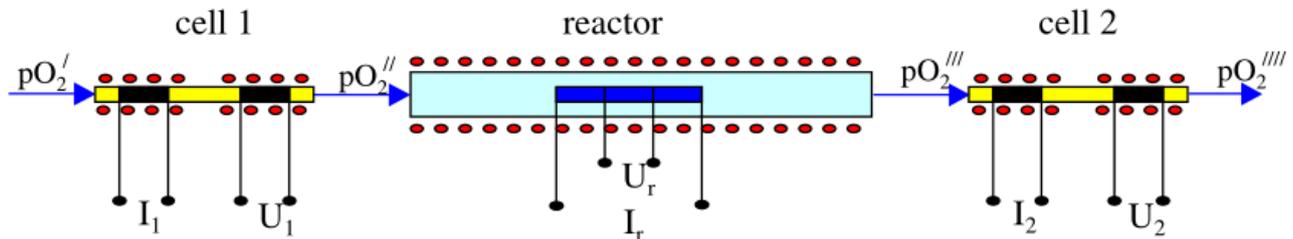


Abb. 1. Schema des Oxylyt™-Gerätes<sup>1</sup> für die gleichzeitige In-situ-Bestimmung der Sauerstoffaustauschfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit von Pulver- und Festkörperproben

Schutzrechte wurden im Vorhaben nicht in Anspruch genommen.

### I.4.2 Verwendete Fachliteratur und Informationsdienste

Für die kontinuierliche Recherche über aktuelle Trends bei der Entwicklung neuer Funktionsmaterialien für elektrochemische Energiespeicher wurden während des Vorhabens folgende Fachliteratur und Informationsdienste ausgewertet:

#### Bücher

- The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester (eds.), 1997, CRC Press, Boca Raton, New York, London und Tokyo
- Handbook of Solid State Electrochemistry: Fundamentals, Methodologies, Applications, V. V. Kharton (ed.), 2009, Wiley-VCH, Weinheim
- Solid State Electrochemistry II: Electrodes, Interfaces and Ceramic Membranes, V. V. Kharton (ed.), 2011, Wiley-VCH, Weinheim
- Solid State Chemistry and its Applications: Student Edition, Anthony R. West, 2014, Wiley-VCH, Weinheim
- Solid Electrolytes and Their Applications, E. C. Subbarao (ed.), 1980, Plenum Press, New York und London
- Modern Aspects of Electrochemistry, Costas G. Vayenas, Ralph E. White (eds.), 2008, Springer New York, New York
- Electrochemistry of Solids: An Introduction (Inorganic Chemistry Concepts), Hans A. Rickert, 1982, Springer, Berlin und Heidelberg
- Advances in Electrochemical Science and Engineering Vol 9: Diffraction and Spectroscopic Methods in Electrochemistry, Richard C. Alkire, Dieter M. Kolb, Jacek Lipkowski, Philip N. Ross (eds.), 2006, Wiley-VCH, Weinheim
- Electrochemistry, Philip A. Rieger, 1994, Springer Netherlands, Dordrecht

#### Zeitschriften

- Journal of Solid State Electrochemistry
- Ionics: International Journal of Ionics, The Science and Technology of Ionic Motion
- Solid State Ionics

<sup>1</sup> Bode M., Teske K., Ullmann H. GIT Fachzeitschrift Labor 38, 495 (1994).

- Journal of Advanced Ceramics
- Solid State Phenomena
- Journal of the Electrochemical Society
- Journal of Power Sources
- Solid State Communications
- Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie
- Acta Metallurgica
- Advanced Functional Materials
- Journal of Nanoparticle Research
- International Journal of Hydrogen Energy
- Journal of Rare Earths
- Journal of the European Ceramic Society

#### **Online-Datenbanken**

- depatisnet des Deutschen Patent- und Markenamtes (DPMA)
- Publikationen des DPMA
- sciencedirect
- scopus, Springer
- onlinelibrary, Wiley

#### **I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Eine direkte Beteiligung Dritter am geplanten Verbund-Vorhaben im Unterauftrag war nicht vorgesehen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden teilweise durch Herrn M.Sc. Evgeni Sperling von der an der TU Dresden angesiedelten Arbeitsgruppe von Prof. Mertig am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Dresden, teilweise durch Dr. Yuri Prots am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, sowie teilweise am KSI angefertigt.

Für den Aufbau des Messstandes zur elektrochemischen Materialcharakterisierung wurden Beratungen der Firmen Swagelok Company, Solon, USA und ZIROX - Sensoren & Elektronik GmbH, Greifswald in Anspruch genommen.

---

## II Eingehende Darstellung

### II.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

#### II.1.1 Sichtung, Bewertung und Systematisierung bisher untersuchter oxidischer Materialien und ihrer Eigenschaften

Aussichtsreiche Materialien für die Energiespeicherung sind in der Gruppe der Oxide zu finden. Diese können nicht nur in Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC), zur Abtrennung von Sauerstoff und zur Gaskonversion verwendet, sondern zukünftig auch für Energiespeicher angewendet werden. Bislang werden wesentliche Anstrengungen darauf gerichtet, einerseits die Stabilität dieser Materialien zu erhöhen und andererseits die Anwendungstemperatur abzusenken, wie die von Kharton et al.<sup>2</sup> aufgestellte Übersicht zeigt. Besonders aussichtsreiche Vertreter sind die stabilisierten Zirkonoxide<sup>3</sup>, die perowskitähnlichen Lanthangallate<sup>4</sup> und die CeO<sub>2</sub>-basierten Elektrolyte<sup>5</sup>. Besonders letztere wurden intensiv unter Einsatz verschiedener Dotierungen in den letzten Jahren untersucht<sup>6,7</sup>.

Ein Blick auf die strukturellen Besonderheiten von sinterkeramischen Elektrolytmaterialien zeigt, dass die Korngrenzen von einphasigen Materialien meistens eine geringere Leitfähigkeit für Oxidionen aufweisen als die Bulkphase der einzelnen Körner<sup>8,9</sup>. Dieses Phänomen lässt sich grundsätzlich in Kompositmaterialien ändern, bei denen Körner eines Festelektrolyts an Körner eines dielektrischen Isolators angrenzen. Die Korngrenzen zwischen diesen unterschiedlichen Materialien können eine weitaus höhere Leitfähigkeit aufweisen, wenn sich in dieser epitaktischen Verbindungzone beim Sintern bestimmte spannungsreiche Strukturen mit zusätzlichen Defekten ausbilden<sup>10</sup>. So wurde beispielsweise bereits demonstriert, dass Schichten aus mit Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ), die epitaktisch auf Magnesiumoxid-Einkristallen präpariert wurden, deutlich erhöhte Oxidionenleitfähigkeiten aufweisen. Diese liegen im Temperaturbereich 600 - 800 °C drei bis vier Zehnerpotenzen höher als bei YSZ-Bulkmaterial<sup>11</sup>, wobei die Bildung von Zwischenphasen in diesen Korngrenzen mit Dicken von etwa 1,6 nm beobachtet wurde. Die deutliche Heraufsetzung von Ionenleitfähigkeiten durch die Ausbildung von möglichst feinkörnigen Kompositen wurde darüber hinaus auch in folgenden weiteren Systemen gefunden: LiI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>12</sup>, Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>13</sup>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>14,15,16</sup>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>17</sup>, La<sub>2/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub>/Glas<sup>18</sup>, β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ<sup>19</sup>.

<sup>2</sup> V.V. Kharton et al. „Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review“ Solid State Ionics 174, 135 (2004).

<sup>3</sup> J. W. Fergus „Electrolytes for solid oxide fuel cells“ Journal of Power Sources 162, 30 (2006).

<sup>4</sup> J.-H. Kim et al. „Partial electronic conductivity and electrolytic domain of La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>“ Solid State Ionics 140, 105 (2001).

<sup>5</sup> V. V. Kharton et al. „Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union III. HfO<sub>2</sub>-, CeO<sub>2</sub>- and ThO<sub>2</sub>-based oxides“ J Solid State Electrochem 4, 243 (2000).

<sup>6</sup> V. Gil et al. „Sintering, microstructural development, and electrical properties of gadolinia-doped ceria electrolyte with bismuth oxide as a sintering aid“, Journal of the European Ceramic Society 26, 3161 (2006).

<sup>7</sup> S. Molin et al. „Conductivity improvement of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> solid electrolyte“, Journal of Rare Earths 27, 655 (2009).

<sup>8</sup> T. Kudo and H. Ohayashi, Oxygen Ion Conduction of the Fluorite-Type Ce<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (Ln = Lanthanoid Element), J. Electrochem. Soc., 122, 142 (1975).

<sup>9</sup> M.C. Martin, M.L. Mecartney, Grain boundary ionic conductivity of yttrium stabilized zirconia as a function of silica content and grain size, Solid State Ionics 161, 67 (2003).

<sup>10</sup> H. Mehrer, Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Series: Springer Series in Solid-State Sciences, 155, 654 (2007).

<sup>11</sup> I. Kosacki, Ch.M. Rouleau, P.F. Becher, J. Bentley, D.H. Lowndes, Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films, Solid State Ionics 176, 1319 (2005).

<sup>12</sup> C.C. Liang, Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 126, 1289 (1973).

<sup>13</sup> Y. Zhao, C. Xia, L. Jia, Z. Wang, H. Li, J. Yu, Y. Li, Recent progress on solid oxide fuel cell: Lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels, International journal of hydrogen energy 38, 16498 (2013).

<sup>14</sup> S. Brosda, H.J.M. Bouwmeester, U. Guth, Electrical conductivity and thermal behavior of solid electrolytes based on alkali carbonates and sulfates, Solid State Ionics 101, 1201 (1997).

<sup>15</sup> M. Gauthier, A. Chamberland, Solid-State Detectors for the Potentiometric Determination of Gaseous Oxides: I. Measurement in Air, J. Electrochem. Soc., 124, 1579 (1977).

<sup>16</sup> J. Maier, Enhancement of the Ionic Conductivity in Solid-Solid-Dispersions by Surface Induced Defects, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 1057 (1984).

Eine Bewertung und Systematisierung der bisher untersuchten oxidischen Komposit-Materialien für den Einsatz als oxidionenleitende Elektrolyte und ihrer Eigenschaften wird in Tab. 2 vorgenommen.

*Tab. 2. Bisher untersuchte oxidische Komposit-Materialien für den Einsatz als oxidionenleitende Elektrolyte und ihre Eigenschaften*

Nr.	Zusammensetzung des Komposits	Publikation	untersuchter Temperaturbereich [°C]	max. Leitfähigkeit
1	8-mol-% YSZ/SiO <sub>2</sub>	<sup>9</sup>	350 - 700	1 mS/cm für pures YSZ, kein Compositeffekt
2	8-mol-% YSZ/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>20</sup>	600 - 1200	0,1 S/cm, geringer Compositeffekt
3	LSGM/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>2</sup>	600 - 1000	0,08 S/cm, kein Compositeffekt
4	YSZ/MgO	<sup>11</sup>	500 - 800	0,8 S/cm, hoher Compositeffekt

Das Arbeitspaket 1 „Sichtung, Bewertung und Systematisierung bisher untersuchter Materialien und ihrer Eigenschaften“ wurde vollständig bearbeitet.

<sup>17</sup> C. Meyer, R. Baumann, A. Günther, V. Vashook, T. Schmiel, U. Guth, S. Fasoulas, Development of a solid state sensor for nitrogen oxides with a nitrate electrolyte, Sensors and Actuators B: Chemical 181, 77 (2013).

<sup>18</sup> H. Zhang, Y. Jiang, X. Liu, Inorganic solid electrolyte glass phase composite and a battery containing an inorganic solid electrolyte glass phase composite, US 8865354 B2 (2014).

<sup>19</sup> X. Lu, Y. Kim, G. Li, K.D. Meinhardt, V. L. Sprenkle, Process for fabrication of enhanced β"-alumina solid electrolytes for energy storage devices and energy applications, US 2016/0056499 A1 (2016)

<sup>20</sup> M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda, T. Kawahara, Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells, Solid State Ionics 74 (1994) 157-164.

## II.1.2 Synthese und Charakterisierung oxidischer Materialsysteme auf der Basis von dotiertem Ceroxid

### II.1.2.1 Unterteilung in unterschiedliche Materialsysteme

Im Rahmen des Projektes wurde eine Vielzahl von Nanopulvern auf der Basis dotierter Ceroxide synthetisiert und hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung charakterisiert. Aus diesen Nanopulvern wurden hochleitfähige, oxidionenleitende Keramiken gesintert, die hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, ihrer thermischen Eigenschaften sowie ihrer elektro- und physikochemischen Eigenschaften charakterisiert wurden. Gemäß dem Arbeitspaketplan des Vorhabens wird in Abschnitt II.1.2 zunächst auf die Synthese und chemische Charakterisierung dieser Materialien eingegangen, bevor in Abschnitt II.1.3 die elektro- und physikochemische Charakterisierung derselben Materialien folgt.

Die synthetisierten Materialien lassen sich drei unterschiedlichen Materialsystemen zuordnen:

1. einphasige, nanostrukturierte Keramiken dotierter Ceroxide,
2. mehrphasige, durch Mischung entstandene Nanokompositkeramiken dotierter Ceroxide und
3. mehrphasige, durch Cosynthese entstandene Nanokompositkeramiken dotierter Ceroxide.

Die Unterteilung nach diesen drei im Vorhaben relevanten Materialsystemen wird sowohl in Abschnitt II.1.2 als auch in Abschnitt II.1.3 zur besseren Übersicht vorgenommen.

### II.1.2.2 Präparation und Charakterisierung von einphasigen Nanopulvern der Festlösungen $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{0,2-y}\text{Gd}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$

#### Synthesemethode

Zur Synthese mehrfachdotierter Ceroxide wurde die Pechini-Methode angewendet, die zu den Sol-Gel-Techniken zählt.

Zwanzig neue Verbindungen wurden dabei in fünf Serien synthetisiert:

- $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$ ,
- $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{0,15}\text{Gd}_{0,05})_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$ ,
- $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{0,1}\text{Gd}_{0,1})_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$ , mit  $x=0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15$  und  $0,2$  (Tab. 3).
- $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{0,05}\text{Gd}_{0,15})_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$ , und
- $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$

Als Ausgangssubstanzen wurden Cerammoniumnitrat  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (>99,5 % Reinheit, Alfa Aesar), Samariumnitrat  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,9 % Reinheit, Alfa Aesar), Gadolinium  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,9 % Reinheit, Alfa Aesar), und Calciumnitrat  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (99 % Reinheit, Alfa Aesar) als auch Zitronensäure (99 % Reinheit, Alfa Aesar) und Glyzin (100 % Reinheit, Riedel de Haen) benutzt.

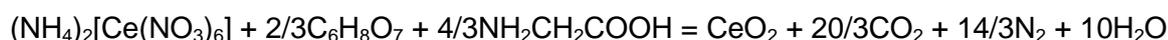
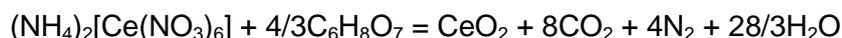
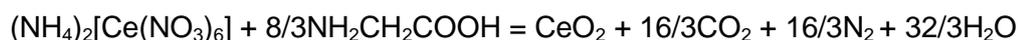
Entsprechende Mengen an wässrigen Lösungen der Konzentration 0,2 mol/l von Metallnitraten wurden zusammen mit Citronensäure und Glycin gemischt. Das Kohlenstoff-Stickstoff (C/N)-Verhältnis wurde auf 0,3 eingestellt, um eine kontrollierte Verbrennung<sup>21,22,23</sup> durchzuführen. Die hergestellten Lösungen wurden auf einer Heizplatte bei etwa 300 °C unter Verwendung eines Magnetrührers verdampft. Die beim weiteren Aufheizen gebildeten Gele wurden langsam karamellisiert und aufgeschäumt. Sobald das Materialgemisch selbständig zündete, erfolgte eine langsame und kontrollierte Verbrennung bis hin zum vollständigen Umsatz des gesamten Ansatzes.

<sup>21</sup> S. Banerjee, P.S. Devi, D. Topwal, S. Mandal, Enhanced Ionic Conductivity in  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ : Unique Effect of Calcium Co-doping and Krishnakumar Menon, *Advanced Functional Materials* 17, 2847 (2007).

<sup>22</sup> S. Banerjee and P.S. Devi, Sinter-active nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  powder prepared by a mixed fuel process: Effect of fuel on particle agglomeration, *Journal of Nanoparticle Research* 9, 1097 (2007).

<sup>23</sup> S. Banerjee and P.S. Devi, Understanding the effect of calcium on the properties of ceria prepared by a mixed fuel process, *Solid State Ionics* 179, 661 (2008).

Der Verbrennungsprozess kann zum Beispiel für die Präparation von Ceroxid vereinfacht durch die folgenden chemischen Reaktionen illustriert werden:



Das direkt nach der Verbrennung leicht braun gefärbte Reaktionsprodukt verwandelte sich bei einer Behandlung an Luft bei 300 °C über 5 h in ein hell-gelb gefärbtes Pulver, wahrscheinlich durch die Oxidation von Kohlenstoff-Nanopartikeln, die die braune Farbe des Reaktionsproduktes verursachen. Die chemischen Zusammensetzungen der so hergestellten Pulver wurden mittels Röntgendiffraktometrie geprüft.

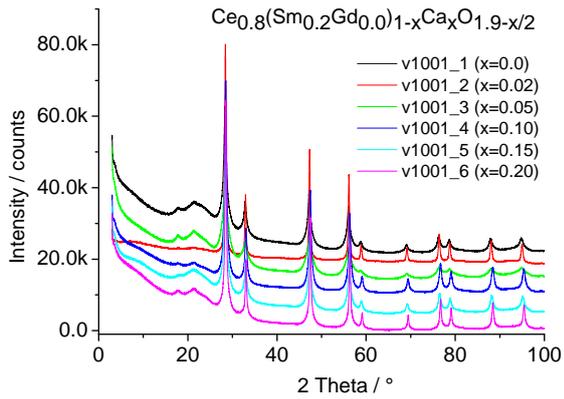
Tab. 3. Zusammensetzungen der hergestellten Pulver  $Ce_{0,8}(Sm_{0,2-y}Gd_y)_{1-x}Ca_xO_{1,9-x}$ .

Nr.	Bezeichnung	y	x	Formel
1	V1001_1	0,00	0,00	$Ce_{0,8}Sm_{0,20}Gd_{0,00}Ca_{0,00}O_2$
2	V1001_2	0,00	0,02	$Ce_{0,8}Sm_{0,20}Gd_{0,00}Ca_{0,02}O_2$
3	V1001_3	0,00	0,05	$Ce_{0,8}Sm_{0,20}Gd_{0,00}Ca_{0,05}O_2$
4	V1001_4	0,00	0,10	$Ce_{0,8}Sm_{0,20}Gd_{0,00}Ca_{0,10}O_2$
5	V1001_5	0,00	0,15	$Ce_{0,8}Sm_{0,20}Gd_{0,00}Ca_{0,15}O_2$
6	V1001_6	0,00	0,20	$Ce_{0,8}Sm_{0,20}Gd_{0,00}Ca_{0,20}O_2$
7	V1002_1	0,05	0,00	$Ce_{0,8}Sm_{0,15}Gd_{0,05}Ca_{0,00}O_2$
8	V1002_2	0,05	0,02	$Ce_{0,8}Sm_{0,13}Gd_{0,05}Ca_{0,02}O_2$
9	V1002_3	0,05	0,05	$Ce_{0,8}Sm_{0,10}Gd_{0,05}Ca_{0,05}O_2$
10	V1002_4	0,05	0,10	$Ce_{0,8}Sm_{0,05}Gd_{0,05}Ca_{0,10}O_2$
11	V1002_5	0,05	0,15	$Ce_{0,8}Sm_{0,00}Gd_{0,05}Ca_{0,15}O_2$
12	V1003_1	0,10	0,00	$Ce_{0,8}Sm_{0,10}Gd_{0,10}Ca_{0,00}O_2$
13	V1003_2	0,10	0,02	$Ce_{0,8}Sm_{0,08}Gd_{0,10}Ca_{0,02}O_2$
14	V1003_3	0,10	0,05	$Ce_{0,8}Sm_{0,05}Gd_{0,10}Ca_{0,05}O_2$
15	V1003_4	0,10	0,10	$Ce_{0,8}Sm_{0,00}Gd_{0,10}Ca_{0,10}O_2$
16	V1004_1	0,15	0,00	$Ce_{0,8}Sm_{0,05}Gd_{0,15}Ca_{0,00}O_2$
17	V1004_2	0,15	0,02	$Ce_{0,8}Sm_{0,03}Gd_{0,15}Ca_{0,02}O_2$
18	V1004_3	0,15	0,05	$Ce_{0,8}Sm_{0,00}Gd_{0,15}Ca_{0,05}O_2$
19	V1005_1	0,20	0,00	$Ce_{0,8}Sm_{0,00}Gd_{0,20}Ca_{0,00}O_2$
20	V1005_2	0,18	0,02	$Ce_{0,8}Sm_{0,00}Gd_{0,18}Ca_{0,02}O_2$

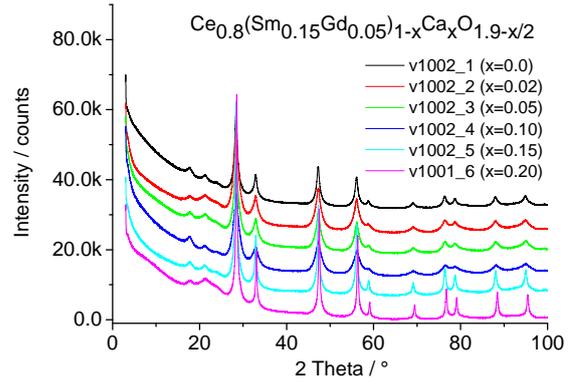
### Strukturaufklärung und Phasencharakterisierung

Röntgenuntersuchungen ausgewählter präparierter Pulver von mehrfachdotierten Ceroxiden erfolgten an Luft (Abb. 2 und Abb. 3) und im Vakuum (Abb. 4) im Temperaturbereich zwischen 20 und 1000 °C. Alle präparierten Verbindungen waren einphasig und zeigten eine Fluoritstruktur (Abb. 2 - Abb. 4).

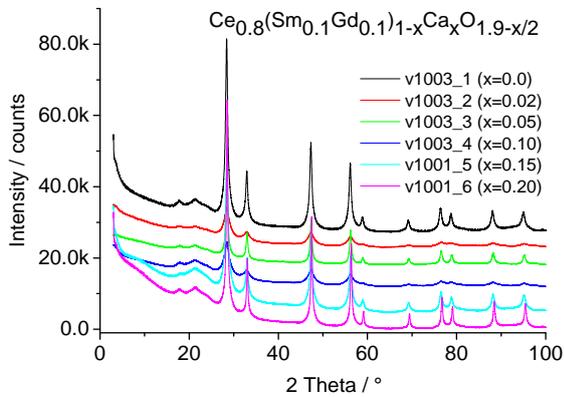
Abb. 5 illustriert die Änderung der Gitterparameter in der Serie  $Ce_{0,8}(Sm_{0,2-y}Gd_y)_{1-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  bei Temperatursteigerung. Entsprechend den Ionenradien der dreiwertigen Kationen zeigt Samarium-dotiertes Ceroxid die größten Gitterparameter im ganzen Temperaturbereich 20 - 1000 °C ( $Ce^{4+}(VIII) = 0,97 \text{ \AA}$ ,  $Sm^{3+}(VIII) = 1,079 \text{ \AA}$ ,  $Gd^{3+}(VIII) = 1,053 \text{ \AA}$ ,  $Ca^{2+}(VIII) = 1,12 \text{ \AA}$ ). Trotz des größten Radius des hier eingesetzten zweiwertigen  $Ca^{2+}$ -Kations sind die Gitterparameter von  $Ce_{0,8}Ca_{0,2}O_{1,8}$  die kleinsten von diesen 3 Substanzen unter 200 °C. Wie Abb. 5 außerdem belegt, wurden keine wesentlichen Unterschiede für die Gitterparameter von Samarium-dotiertem Ceroxid an Luft und im Vakuum beobachtet, wobei zwischen 20 und 750 °C etwas größere im Vakuum und über 750 °C etwas größere an Luft gemessen wurden. Dieser Wechsel steht möglicherweise mit der Änderung der Sauerstoffstöchiometrie des Oxides im Zusammenhang.



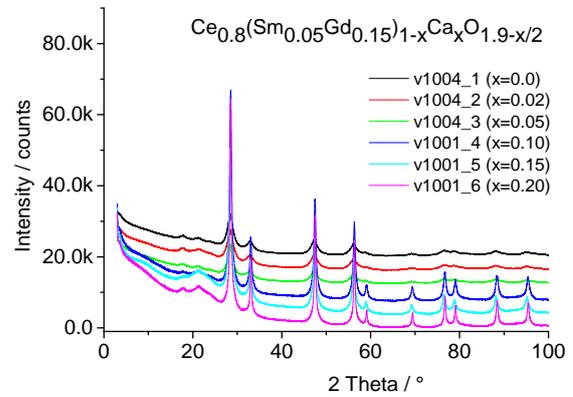
a)



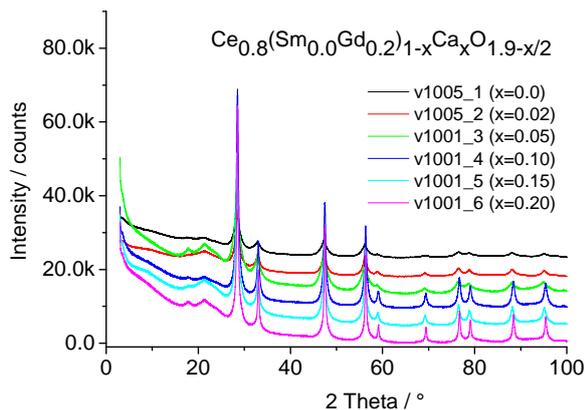
b)



c)



d)



e)

Abb. 2. Raumtemperatur-Diffraktogramme von Nanopulvern

der Substanzen im System

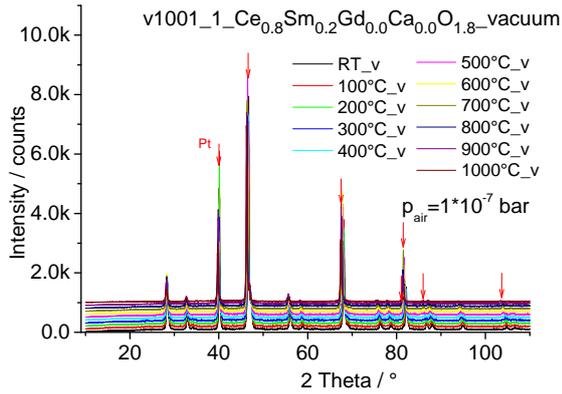
$Ce_{0,8}(Sm_{0,20}Gd_{0,00})_{1-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  (a),

$Ce_{0,8}(Sm_{0,18}Gd_{0,02})_{1-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  (b),

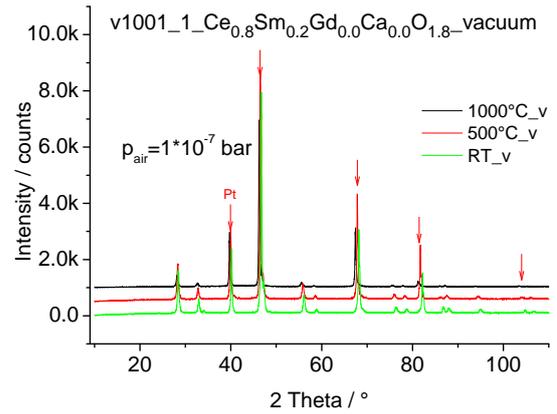
$Ce_{0,8}(Sm_{0,15}Gd_{0,05})_{1-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  (c),

$Ce_{0,8}(Sm_{0,10}Gd_{0,10})_{1-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  (d), und

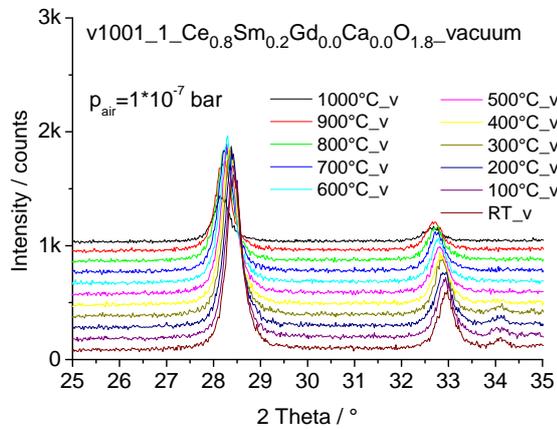
$Ce_{0,8}(Sm_{0,00}Gd_{0,20})_{1-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  (e),  
die bei 300 °C für 5 Std. an Luft behandelt wurden.



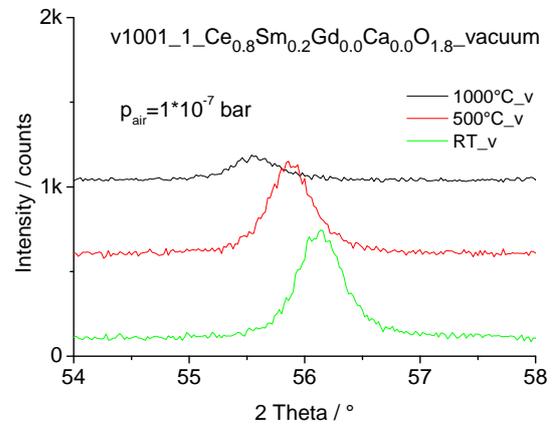
a)



b)

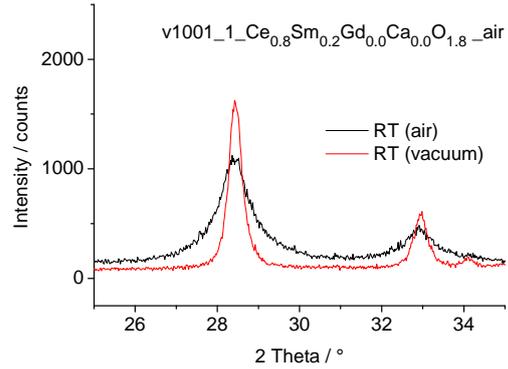
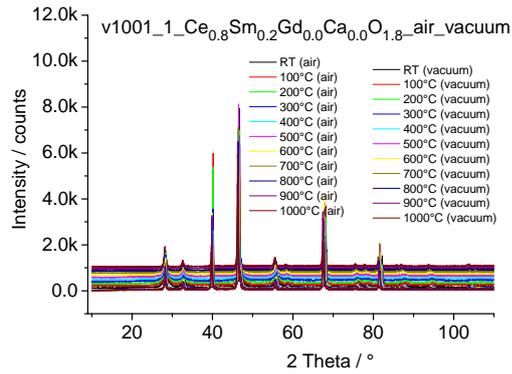


c)



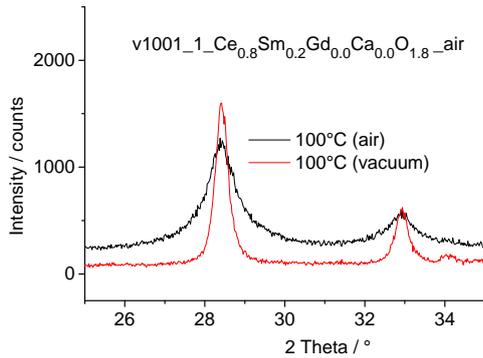
d)

Abb. 3. In-situ-Röntgen-Diffraktogramme der Nanopulver  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  an Luft im Temperaturbereich von 20 bis 1000 °C: alle Temperaturen (a); 20, 500 und 1000 °C (b); Fragment der Abb. 3a von  $2\text{ Theta} = 25$  bis 35 °(c); Fragment der Abb. 3b von  $2\text{ Theta} = 54$  bis 58 ° (d).

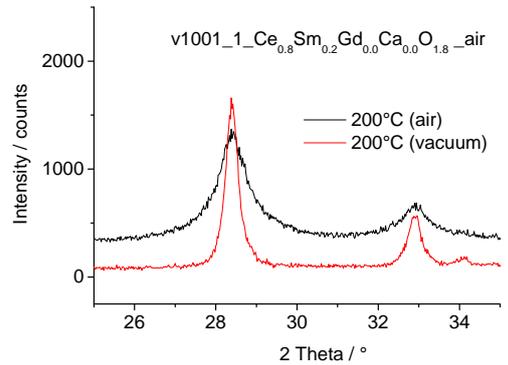


a)

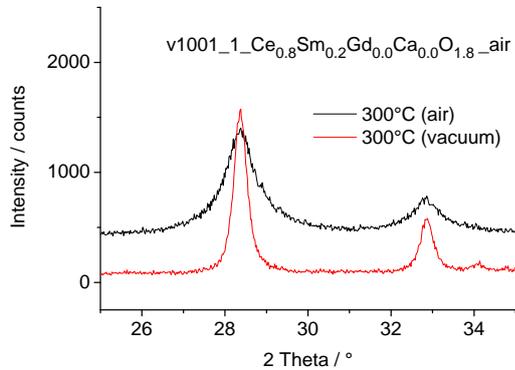
b)



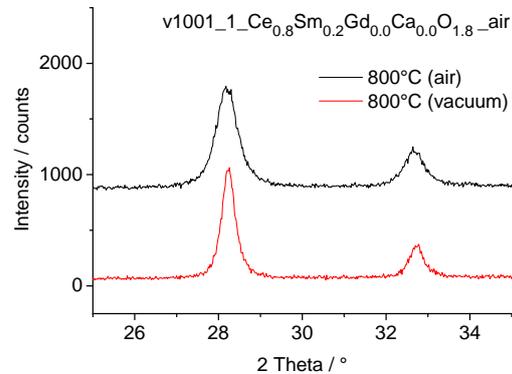
c)



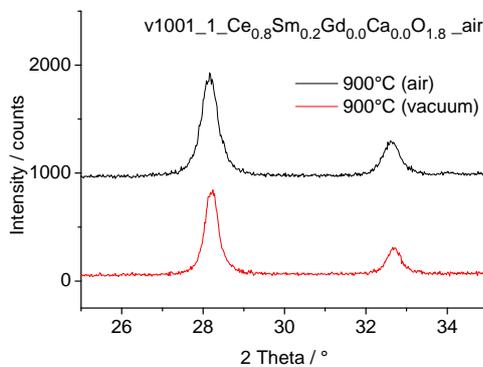
d)



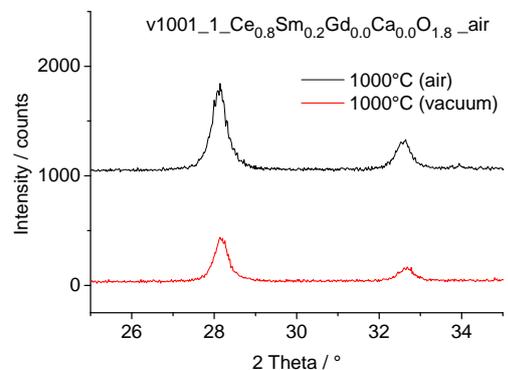
e)



f)



g)



h)

Abb. 4. In-situ-Röntgen-Diffraktogramme der Nanopulver  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  an Luft und in Vakuum im Temperaturbereich von 20 bis 1000 °C: alle Temperaturen (a), Fragmente bei Raumtemperatur (b), 100 °C (c), 200 °C (d), 700 °C (e), 800 °C (f), 900 °C (g), 1000 °C (h).

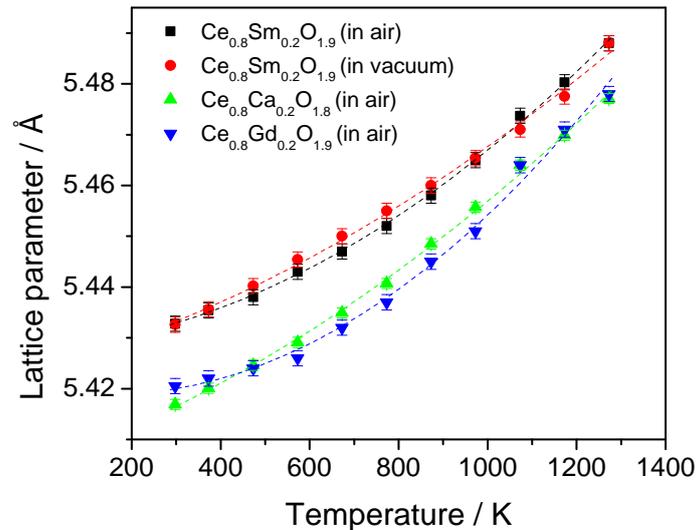


Abb. 5. Änderung der Gitterparameter von Sm-, Gd- und Ca-dotierten Ceroxiden mit der Temperatur.

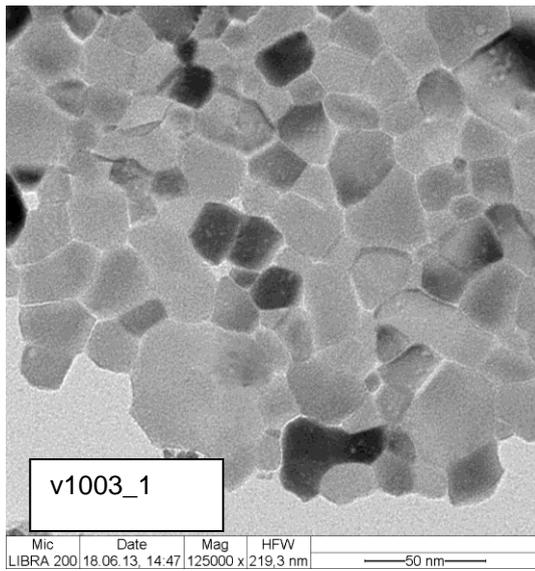
### Teilchengröße

Die Teilchengrößen der präparierten Nanopulver wurden direkt mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Abb. 6 und Abb. 7) und indirekt mittels Röntgenuntersuchungen bestimmt. Beide Methoden führen zu ähnlichen Ergebnissen, die auch mit den Werten für die spezifischen Oberflächen der Pulver gut übereinstimmen.

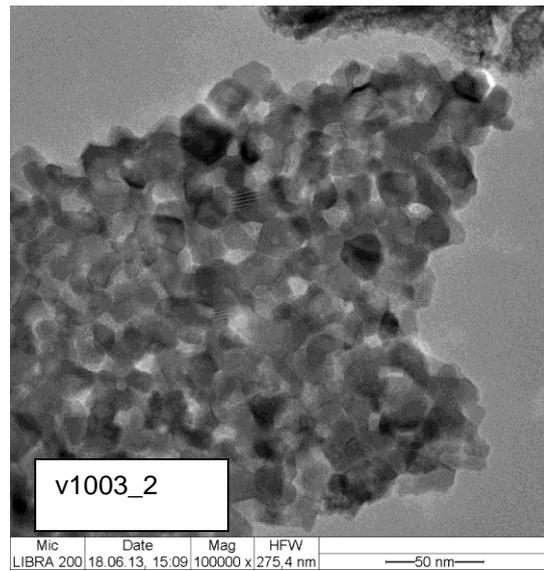
TEM-Untersuchungen wurden unter Benutzung eines Mikroskops "Libra 200" der Firma Zeiss (200 keV) durchgeführt. Dazu wurden die wässrigen Dispersionen der aufgeschlämmten Pulverproben auf Cu-C-Netzchen aufgebracht und an Luft getrocknet. Die Teilchengrößen liegen im Bereich zwischen 10 und 40 nm.

Viele TEM-Bilder zeigen ausgeprägte Moire-Effekte<sup>24</sup>, die die Anwesenheit von geordneten Gitterebenen beweisen. Sowohl periodische helle und dunkle Streifen als auch Gittermotive sind in verschiedenen Abständen im Bereich zwischen 2 und 3 Angström zu beobachten. Diese Abstände sind mit den Gitterparametern und Ionenradien der Kationen der Substanzen vergleichbar. Periodische Strukturen entstehen bei Überlappung der schuppenförmigen Partikel und sind an den Rändern von Agglomeraten zu beobachten. Der Moire-Effekt zeigt, dass die entstehenden Partikel eine Kristallstruktur haben. Die Teilchen der Pulverprobe v1003\_3 zeigen keine kristalline Struktur.

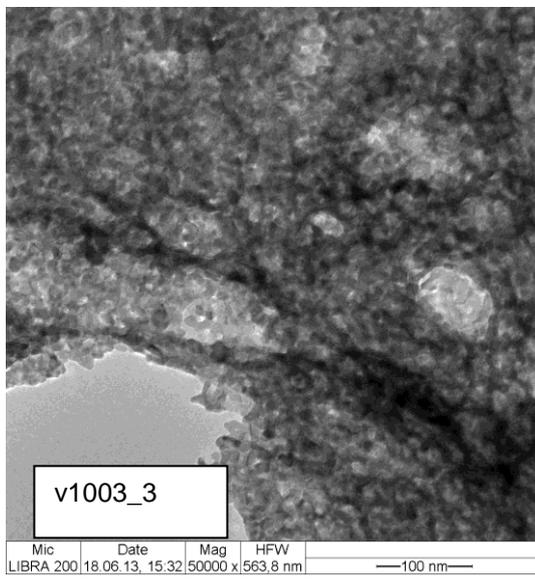
<sup>24</sup> <http://de.wikipedia.org/wiki/Moir%C3%A9-Effekt>



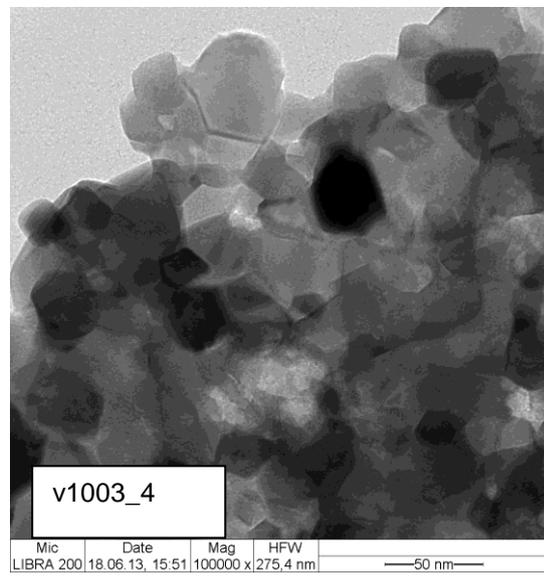
a)



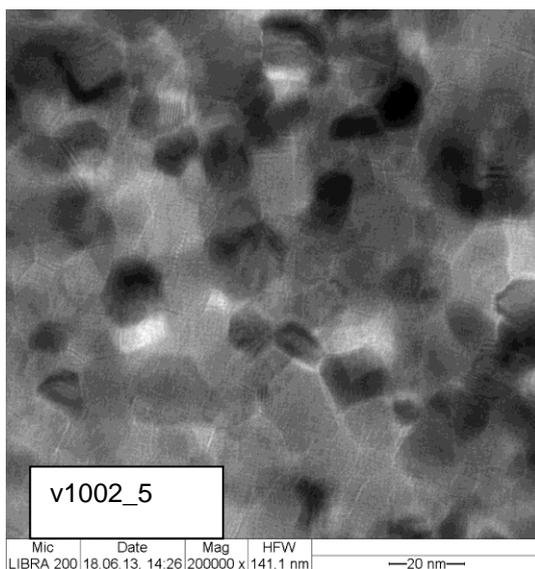
b)



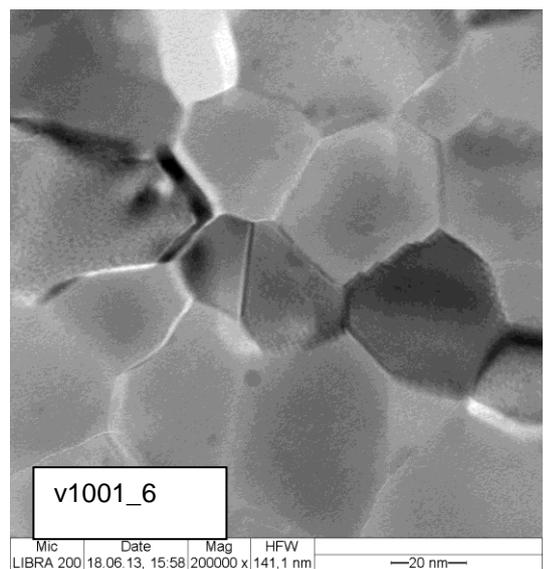
c)



d)

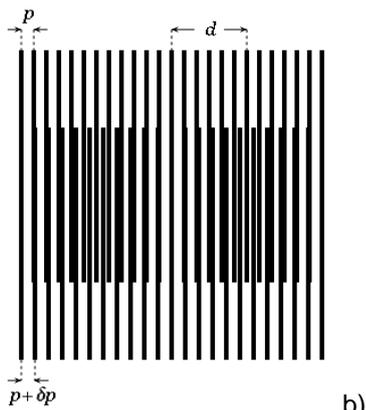
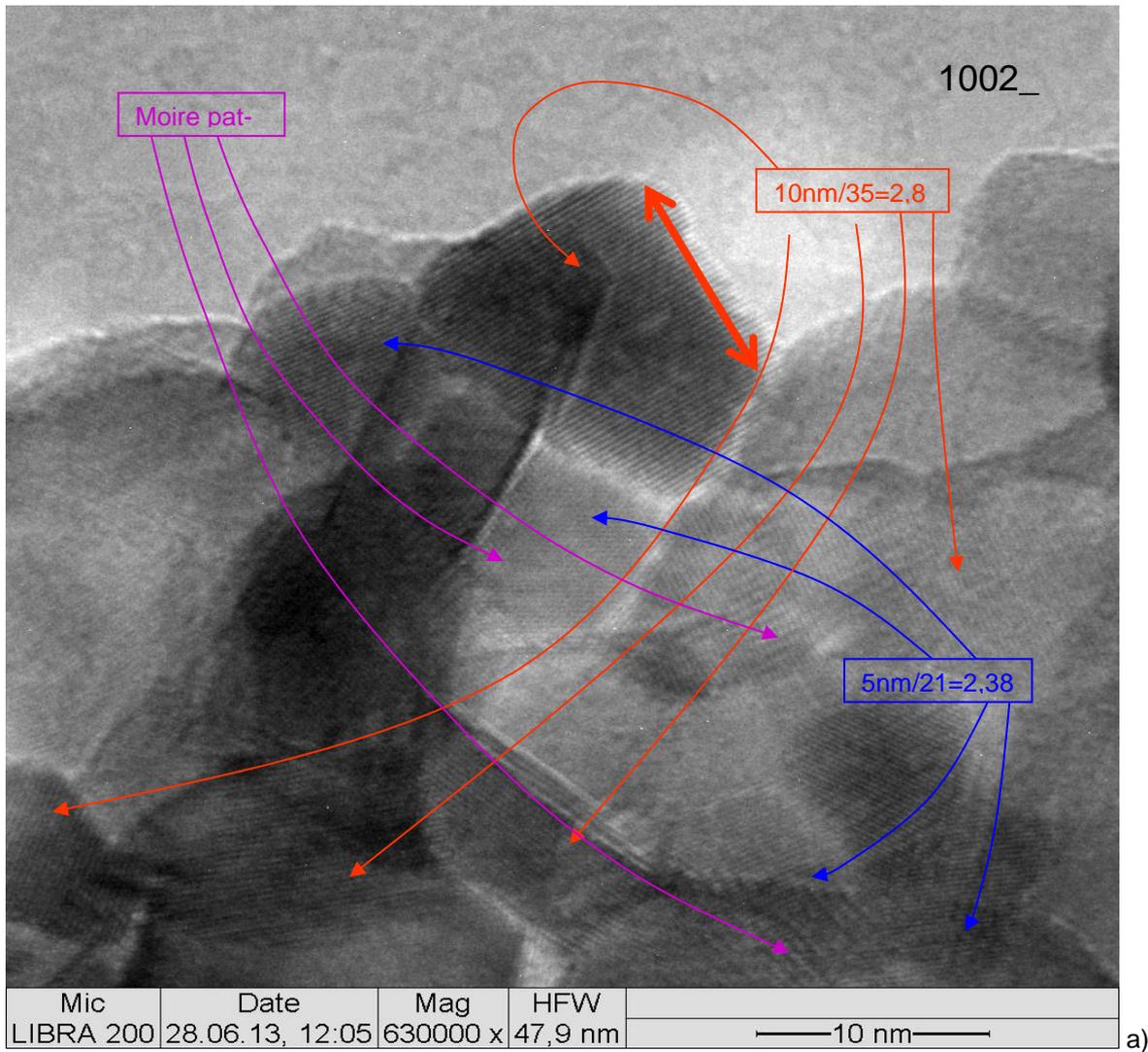


e)

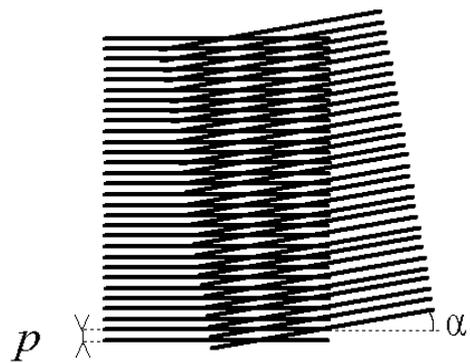


f)

Abb. 6. TEM-Aufnahmen von den Nanopulvern v1003\_1-4 sowie v1002\_5 und v1001\_6 (x200k).



b)

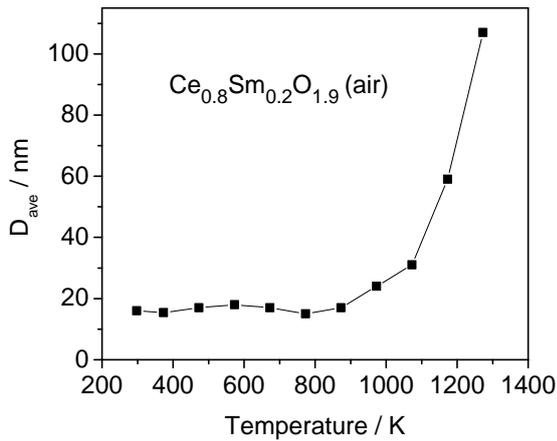


c)

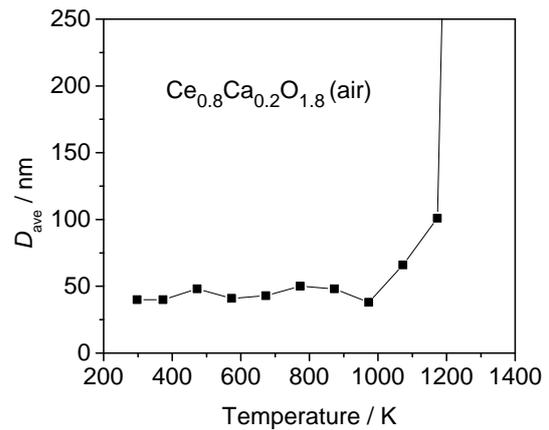
Abb. 7. TEM-Aufnahme vom Nanopulver v1003\_5 (a); Illustration des Moiré-Effektes (b, c).

Mittlere Partikelgrößen ( $D_{ave}$ ) wurden indirekt anhand der Peak-Verbreiterung in den Röntgen-Diffraktogrammen nach der Williamson-Hall-Methode<sup>25</sup> im Temperaturbereich 20 - 1000 °C bestimmt. Bedeutende Vergrößerungen der Partikel beginnen bei den Pulvern ab 700 - 800 °C. Die mittleren Partikelgrößen steigen von 16 - 17 nm bei 25 - 600 °C bis auf 107 nm bei 1000 °C für  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ , von 40 - 50 nm bei 25 - 760 °C bis über 200 nm bei 1000 °C für  $Ce_{0,8}Ca_{0,2}O_{1,8}$  und von 9 - 12 nm bei 25 - 500 °C bis 110 nm bei 1000 °C für  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  (Abb. 8) an.

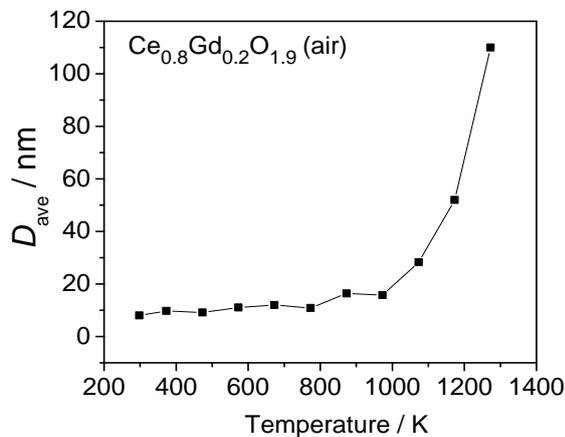
<sup>25</sup> G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, Acta Metallurgical 1, 22 (1953).



a)



b)



c)

Abb. 8. Mittlere Teilchengrößen von drei Grenzsubstanzen in der Serie  $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{0,2-y}\text{Gd}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x}$ , die anhand der XRD-Messungen bestimmt wurden.

### Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der präparierten Pulver wurde nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) mit einem Beckman Coulter 3100-Gerät bestimmt. Zum Aufheizen wurden die Pulver zunächst in ein U-Rohr gefüllt und für 8 Stunden bei 250°C (1 K/min) behandelt. Die Gasadsorption erfolgte mit Stickstoff.

Die spezifischen Oberflächen wurden im Druckbereich  $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,25$  mit der Gerätesoftware berechnet und variieren zwischen 25 und 70  $\text{m}^2/\text{g}$  (Tab. 4). Dabei ergab sich keine eindeutige Abhängigkeit der Oberfläche von der Zusammensetzung der Substanzen. Es scheint, dass die Teilchengrößen vor allem durch die Verbrennungsbedingungen bei der Synthese bestimmt werden. Temperatur und Verbreitungsgeschwindigkeit der Brennwelle sind von der Zusammensetzung der Masse und der Wärmeableitung im Reaktor abhängig. Die Brenngeschwindigkeit der Masse lässt sich nicht für alle Substanzen bei dem Verhältnis von Brenn- und Oxidations-Komponenten gleichbleibend steuern. Das Verhältnis muss bei jeder Kationen-Zusammensetzung neu optimiert werden.

Tab. 4. Spezifische Oberfläche der präparierten Nanopulver.

NN	Abk.	Formel	Spezifische Oberfläche m <sup>2</sup> /g
1	V1001_1	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,20</sub> Gd <sub>0,00</sub> Ca <sub>0,00</sub> O <sub>2</sub>	55,458
2	V1001_2	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,20</sub> Gd <sub>0,00</sub> Ca <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	<b>25,794</b>
3	V1001_3	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,20</sub> Gd <sub>0,00</sub> Ca <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	66,497
4	V1001_4	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,20</sub> Gd <sub>0,00</sub> Ca <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	52,362
5	V1001_5	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,20</sub> Gd <sub>0,00</sub> Ca <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	43,465
6	V1001_6	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,20</sub> Gd <sub>0,00</sub> Ca <sub>0,20</sub> O <sub>2</sub>	34,944
7	V1002_1	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,15</sub> Gd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,00</sub> O <sub>2</sub>	56,682
8	V1002_2	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,13</sub> Gd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	65,453
9	V1002_3	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	62,792
10	V1002_4	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,05</sub> Gd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	66,981
11	V1002_5	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,00</sub> Gd <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub>	60,522
12	V1003_1	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,10</sub> Gd <sub>0,10</sub> Ca <sub>0,00</sub> O <sub>2</sub>	48,259
13	V1003_2	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,08</sub> Gd <sub>0,10</sub> Ca <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	50,554
14	V1003_3	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,05</sub> Gd <sub>0,10</sub> Ca <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	64,594
15	V1003_4	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,00</sub> Gd <sub>0,10</sub> Ca <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	33,090
16	V1004_1	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,05</sub> Gd <sub>0,15</sub> Ca <sub>0,00</sub> O <sub>2</sub>	66,183
17	V1004_2	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,03</sub> Gd <sub>0,15</sub> Ca <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	<b>69,771</b>
18	V1004_3	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,00</sub> Gd <sub>0,15</sub> Ca <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	65,044
19	V1005_1	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,00</sub> Gd <sub>0,20</sub> Ca <sub>0,00</sub> O <sub>2</sub>	64,775
20	V1005_2	Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,00</sub> Gd <sub>0,18</sub> Ca <sub>0,02</sub> O <sub>2</sub>	53,058

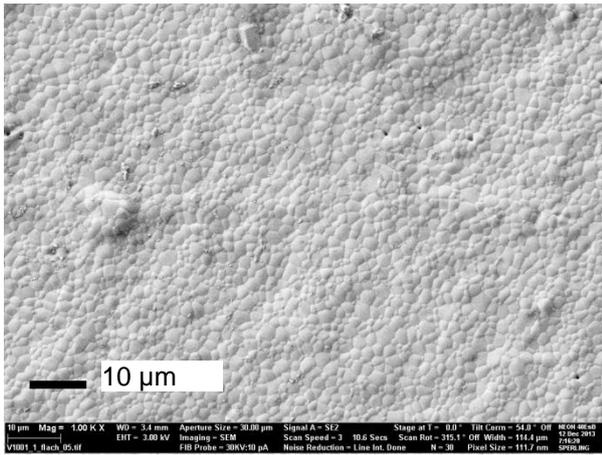
### II.1.2.3 Keramiken auf Basis der präparierten Nanopulver der Festlösungen im System Ce<sub>0,8</sub>(Sm<sub>0,2-y</sub>Gd<sub>y</sub>)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>1,9-x/2</sub>

Aus den in Abschnitt II.1.2.2 beschriebenen Pulvern von mehrfachdotierten Ceroxiden wurden keramische Stäbchen mit den Abmessungen 10x3x(0,5 - 1) mm<sup>3</sup> bei einem Druck von etwa 1 t/cm<sup>2</sup> gepresst und bei der Temperatur 1500 °C für 5 Std. an Luft gesintert. Die entstandenen Keramiken wurden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und der thermischen Längenausdehnung charakterisiert.

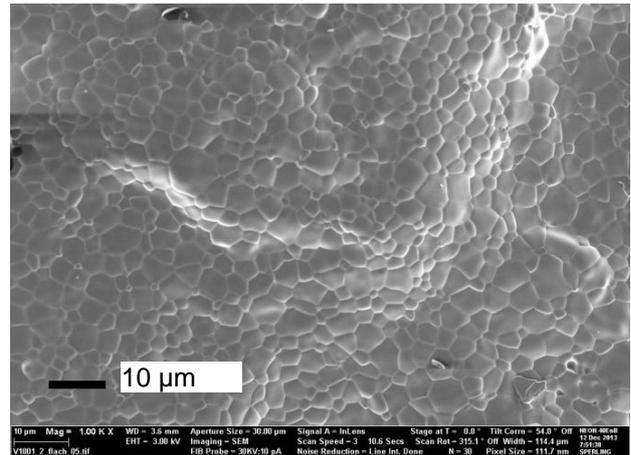
#### Mikrostruktur

Zur Visualisierung von mikro- und nanostrukturierten Oberflächen wurde das Rasterelektronenmikroskop Zeiss Neon 40 EsB verwendet. Die untersuchten Proben sind bei Raumtemperatur Isolatoren. Um Oberflächenladungen zu vermeiden, wurden 3 nm dicke Pt-Schichten mit Hilfe des Sputter-Coaters Leica EM SCD 500 auf die beobachteten Oberflächen der Proben aufgebracht. Während der Bildaufnahmen wurde die Beschleunigungsspannung bei 3 kV konstant gehalten. Zur Sicherung des topographischen Kontrastes wurden SE2- und Inlens-Detektoren (Detektion von Sekundärelektronen) benutzt. In Sonderfällen wurde auch ein ESB-Detektor (Nachweis von zurückgestreuten Elektronen) für den Materialkontrast verwendet.

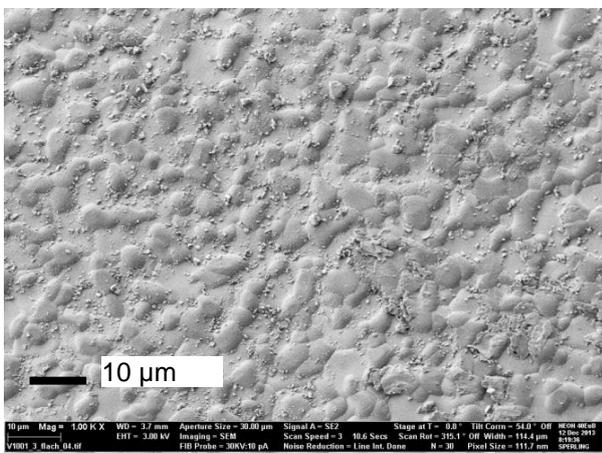
Die äußeren Oberflächen der so präparierten Keramiken Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>1,9-x/2</sub> (x = 0 – 0,2) zeigen keine Löcher und sind somit dicht (Abb. 9 bis Abb. 11). Die Korngrößen sind in hohem Maß von der Zusammensetzung der Substanzen abhängig und steigen mit dem Calciumgehalt von ca. 400 nm auf etwa 20 µm.



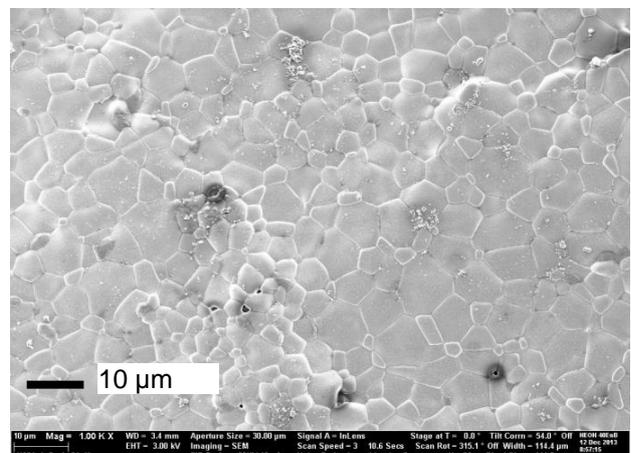
a)



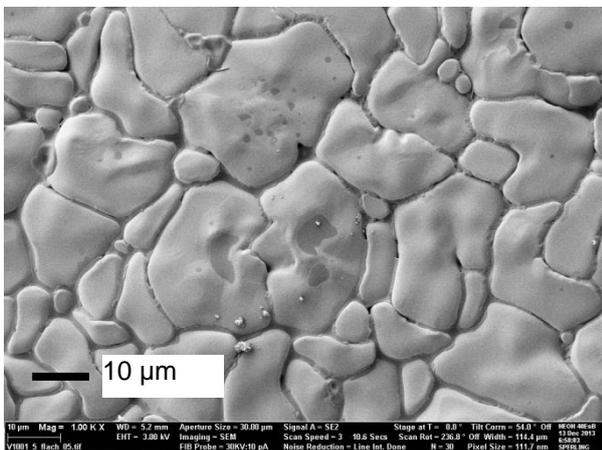
b)



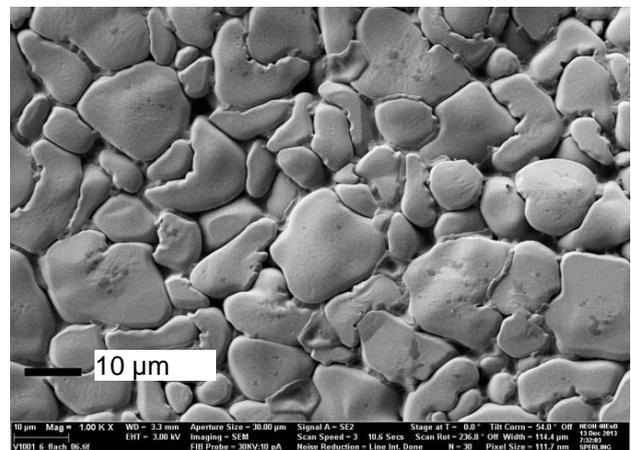
c)



d)

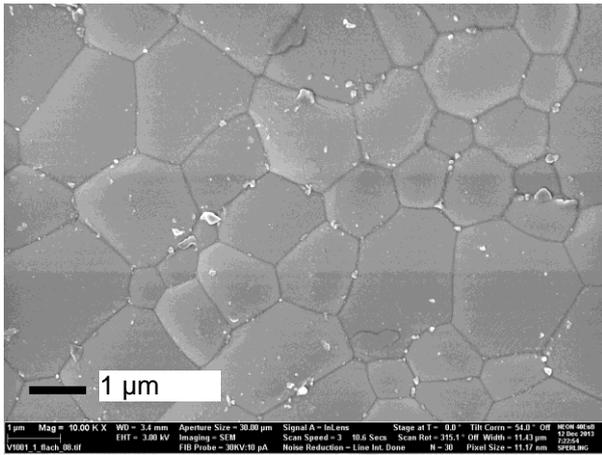


e)

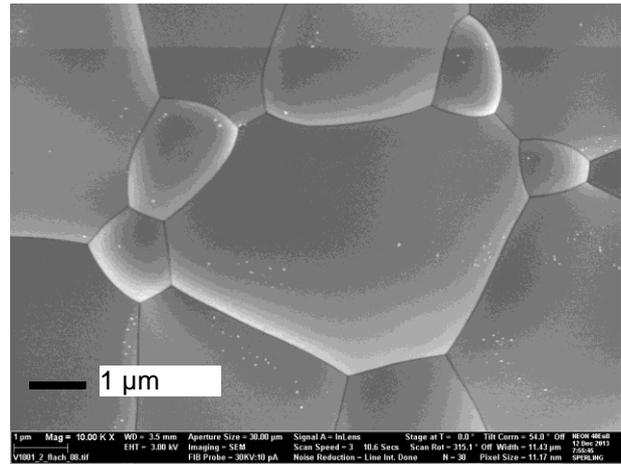


f)

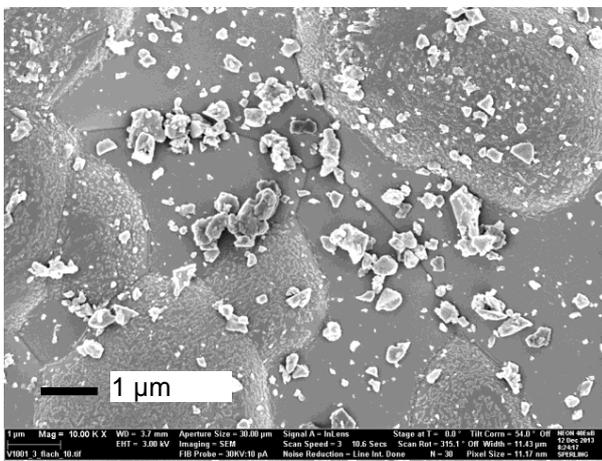
Abb. 9. REM-Aufnahmen ( $\times 1000$ ) der Oberflächen von Keramiken  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$  nach der Sinterung an Luft bei  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  für 5 Std.:  $x = 0$  (a);  $0,02$  (b);  $0,05$  (c);  $0,1$  (d);  $0,15$  (e) und  $0,2$  (f).



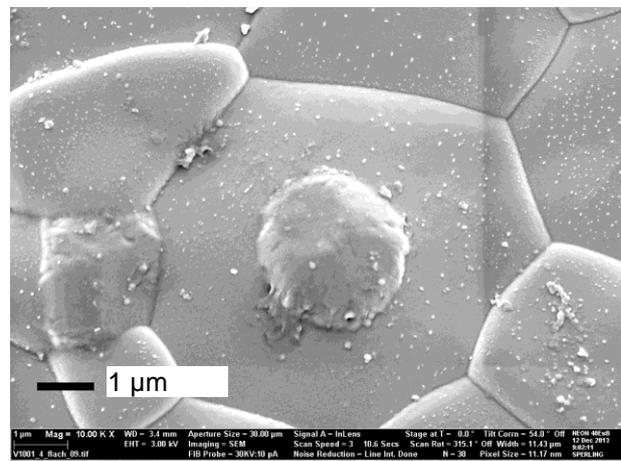
a)



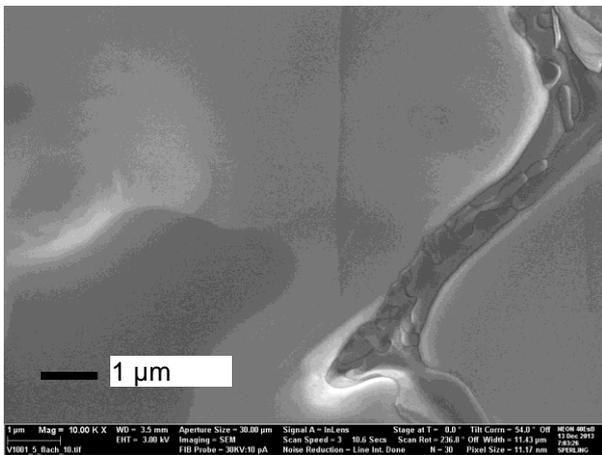
b)



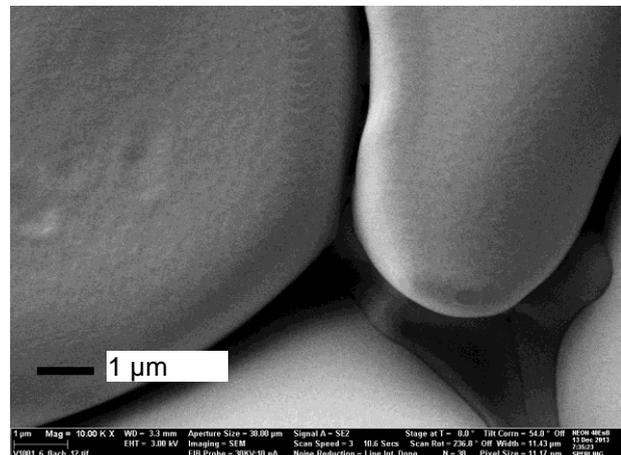
c)



d)



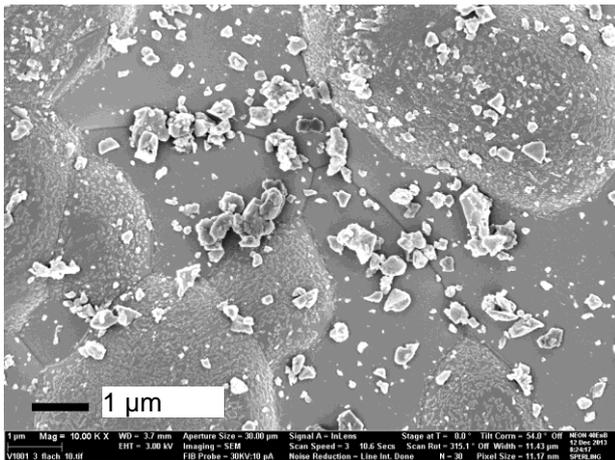
e)



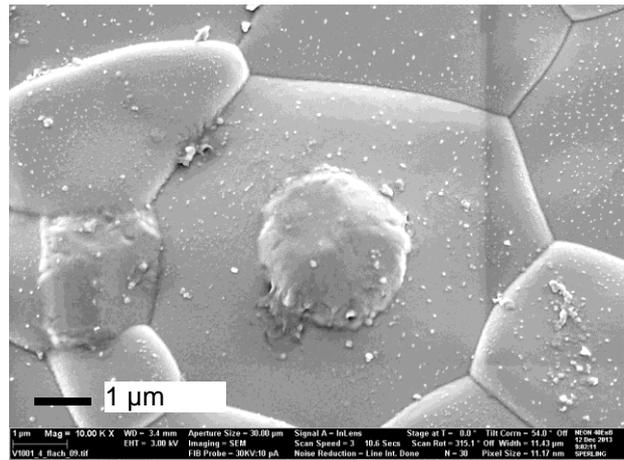
f)

Abb. 10. REM- Aufnahmen ( $\times 10000$ ) der Oberflächen von Keramiken  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  nach der Sinterung an Luft bei  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  für 5 Std.:  $x = 0$  (a);  $0,02$  (b);  $0,05$  (c);  $0,1$  (d);  $0,15$  (e) und  $0,2$  (f).

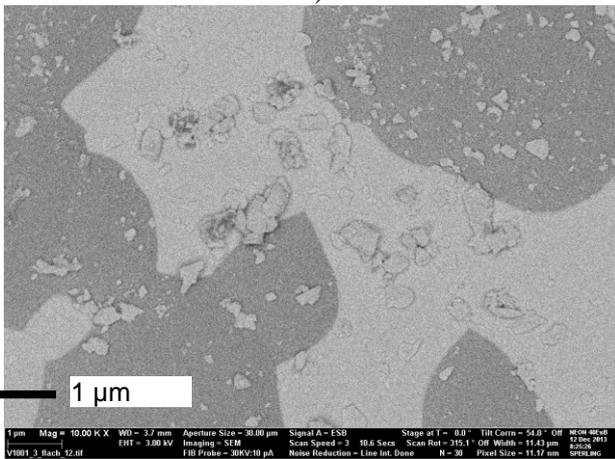
Sowohl auf den freien Oberflächen der keramischen Proben als auch den freien Oberflächen der inneren Poren der Proben  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  mit  $x = 0; 0,2$  wurde eine gleichmäßige Verteilung der Elemente gefunden, während die Proben mit  $x = 0,05 - 0,2$  eine ungleichmäßige Verteilung der Elemente (Abb. 11 und Abb. 12) aufweisen. Dunkle Bereiche haben höhere Konzentrationen von leichten Ca-Kationen als die hellen, die Sm-reichere Bereiche darstellen. Es scheint, dass die Ca-reichen Bereiche bei der Sinterung an den freien Oberflächen der Proben und an den geschlossenen Poren akkumuliert werden. Gerade in dieser Hinsicht ist es interessant, dass die Volumenbereiche von allen Keramiken unter diesen Bedingungen eine gleichmäßige Verteilung der Elemente aufweisen.



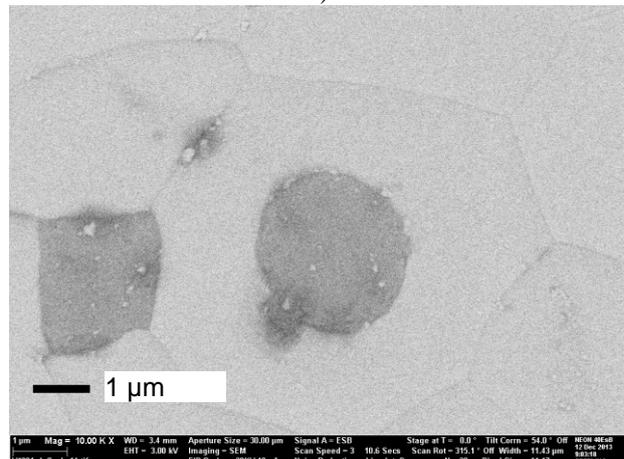
a)



b)



c)



d)

Abb. 11. REM-Aufnahmen ( $\times 10000$ ) der Oberflächen von Keramiken  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  nach der Sinterung an Luft bei  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  für 5 Std.:  $x=0,05$  (a, c);  $0,1$  (b, d); InLens-Detektor (a, b) und ESB-Detektor (c, d).

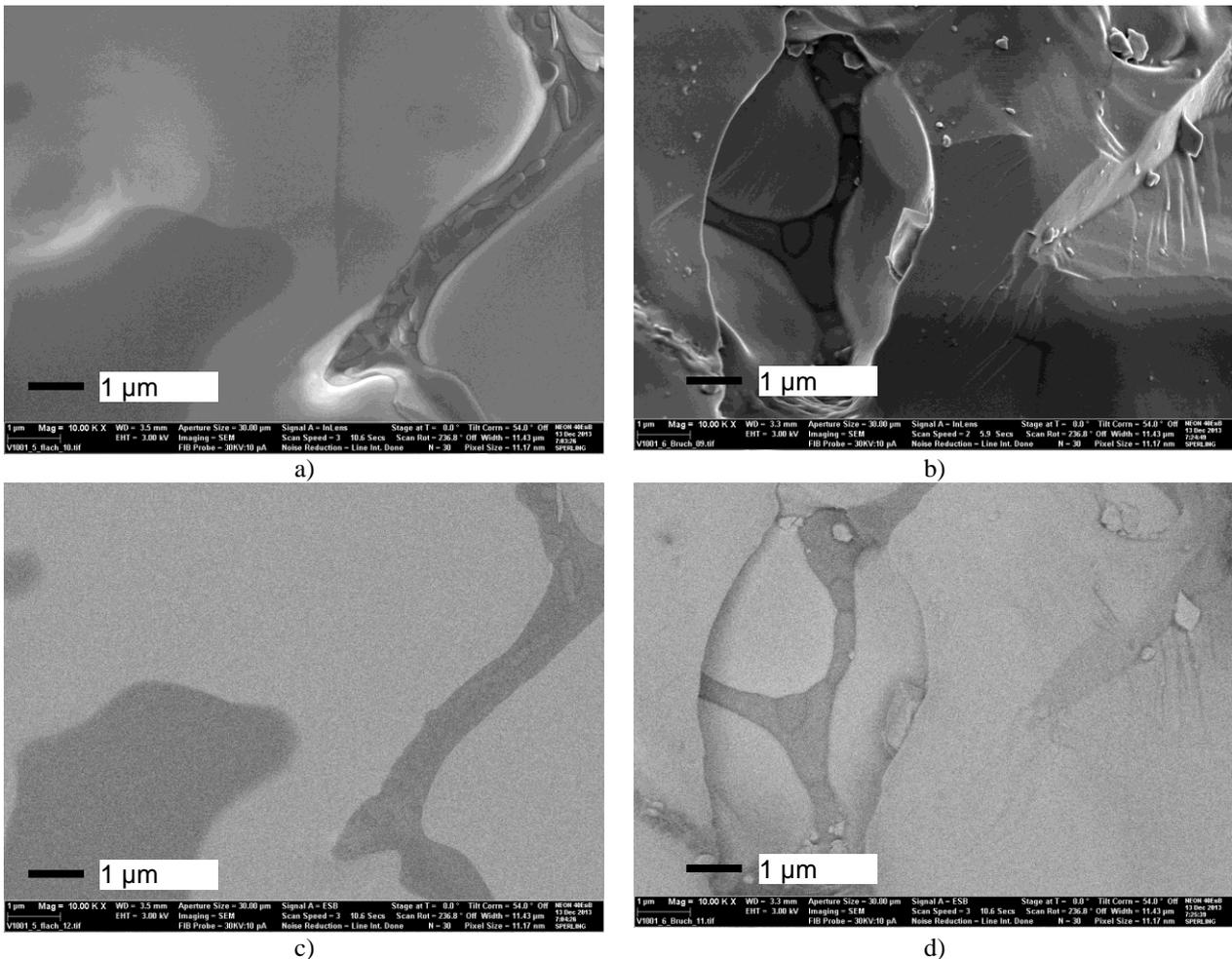
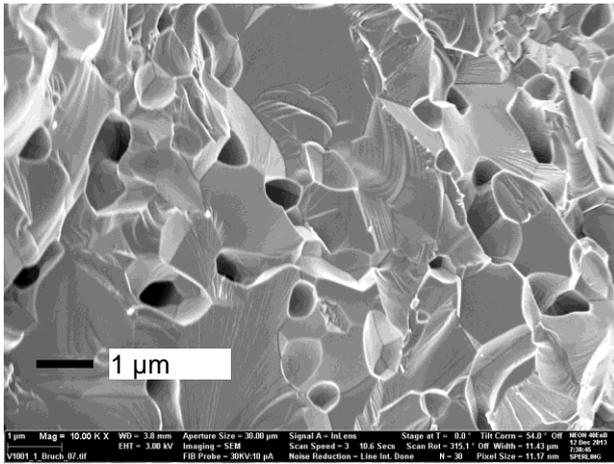
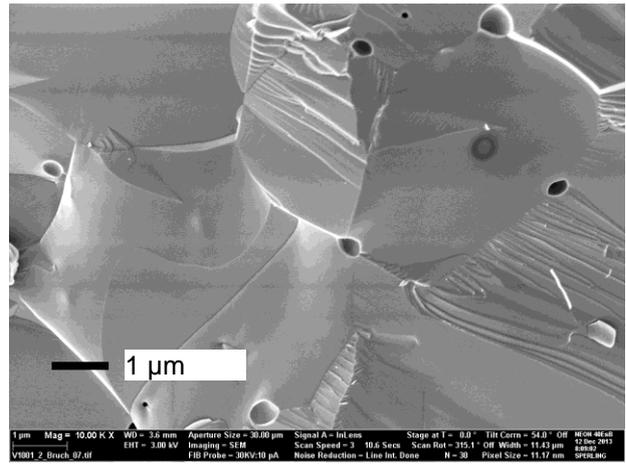


Abb. 12. REM-Aufnahmen ( $\times 10000$ ) der Oberflächen von Keramiken  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  nach der Sinterung an Luft bei  $1500\text{ °C}$  für 5 Std.:  $x=0,15$  (a, c);  $0,2$  (b, d); InLens-Detektor (a, b) und ESB-Detektor (c, d).

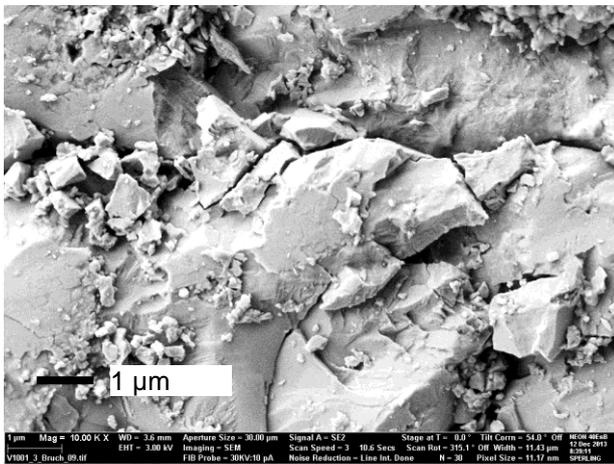
Die Abb. 13a bis Abb. 13d illustrieren die Morphologie der Bruchreliefs nach dem Bruch der bei  $1500\text{ °C}$  für 5 Std. gesinterten Keramikproben in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben. Die Erhöhung des Ca-Gehaltes in den Pulvern  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  hat die Senkung der Porosität der Keramik zur Folge. Die Probe  $Ce_{0,8}Sm_{0,15}Ca_{0,05}O_{1,875}$  (Abb. 13c) zeigt eine anormale Fragilität im Vergleich zu den anderen Keramiken. Ein solches Verhalten kann beispielsweise durch eine höhere Spannung in der Kristallstruktur dieser Zusammensetzung verursacht werden. Die Abbildungen Abb. 9c, Abb. 10c und Abb. 11a zeigen eine ungewöhnlich hohe Menge von Nanoteilchen auf der Oberfläche der Keramiken.



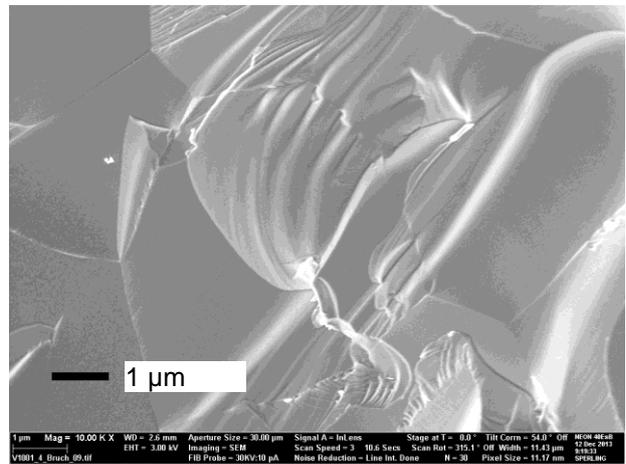
a)



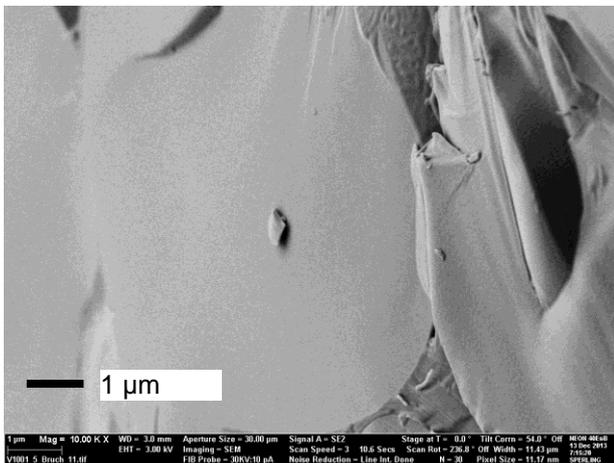
b)



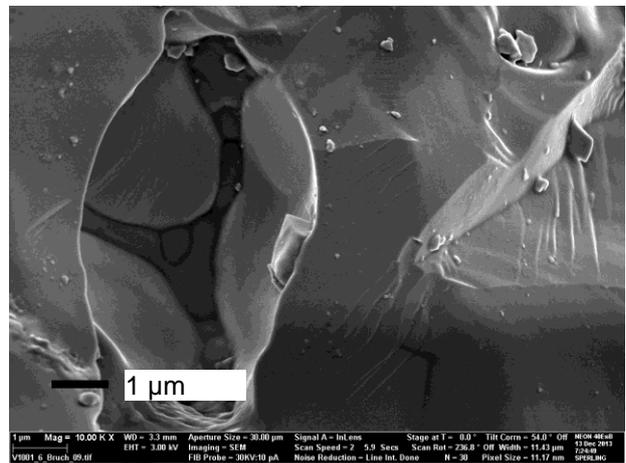
c)



d)



e)



f)

Abb. 13. REM-Aufnahmen ( $\times 10000$ ) der Bruchreliefs von den Keramiken  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  nach der Sinterung an Luft bei  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  für 5 Std.:  $x = 0,0$  (a);  $0,02$  (b);  $0,05$  (c);  $0,1$  (d);  $0,15$  (e) und  $0,2$  (f).

## Thermische Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung der präparierten Keramiken wurde mit einem Dilatometer NETZSCH DIL 402 C an Luft und in Stickstoff (Gerätespülung mit ca. 50 mL/min, ca. 1 ppm O<sub>2</sub>) im Temperaturbereich 23 - 868 °C (Abb. 14) und mittels Röntgenuntersuchungen bei ähnlichen Bedingungen bestimmt.

Die relative thermische Ausdehnung der keramischen Probe Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> an Luft zeigt einen reproduzierbaren Verlauf bei thermischen Zyklen im Bereich 20 - 850 °C (Abb. 14a), während zwei aufeinander folgende thermische Zyklen in Stickstoff unterschiedliche Verläufe zeigen (Abb. 14c). Bei weiteren Zyklen erfolgt die Ausdehnung in Stickstoff ebenso reproduzierbar wie an Luft. Die Ursache für dieses Verhalten besteht in Änderungen der Sauerstoffstöchiometrie der Probe, die nach zwei Zyklen in Stickstoff abgeschlossen ist.

Die Änderung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten während der ersten Temperaturzyklen nach dem Wechsel des strömenden Gases in der Messzelle wurde bei allen Keramiken beobachtet (Abb. 14b, Abb. 14d). Die in Stickstoff gemessenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten übertrafen dabei immer die an Luft gemessenen (Abb. 14e, Abb. 14g). Alle Ausdehnungskoeffizienten steigen mit dem Calciumgehalt und der Temperatur in beiden Gasströmen und variieren im Bereich von  $(10,9 - 13,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  zwischen 200 - 860 °C (Abb. 14e bis Abb. 14h). Dieser Verlauf der thermischen Ausdehnung belegt die mögliche Änderung der Sauerstoffstöchiometrie der Substanzen während der Thermozyklen bei Wechsel des Sauerstoffpartialdrucks.

---

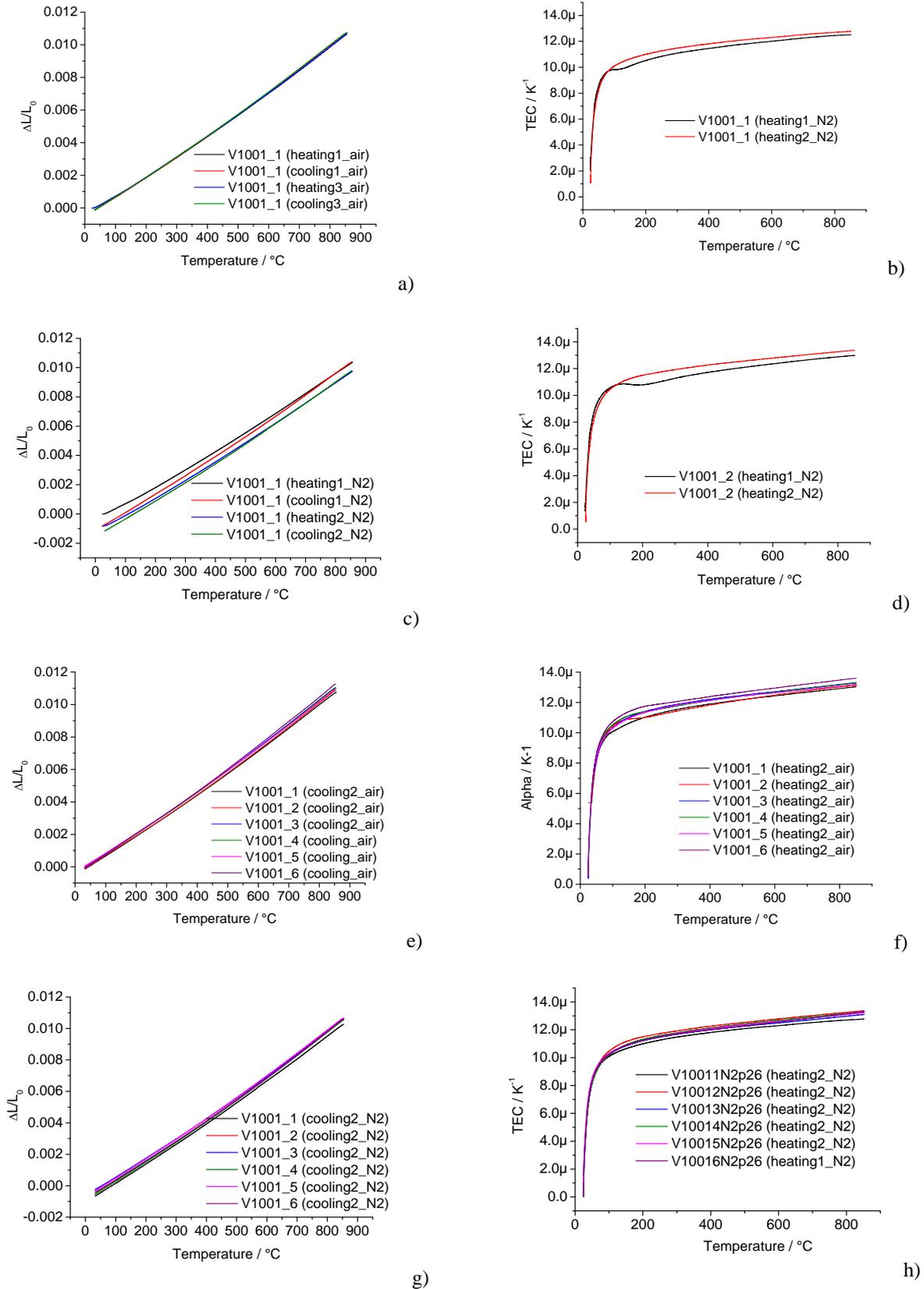


Abb. 14. Relative thermischen Ausdehnung (a, c, e, g) und thermische Ausdehnungskoeffizienten (b, d, f, h) von keramischen Proben  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$ .

### II.1.2.4 Nanokompositkeramiken auf Basis der präparierten Nanopulver der Festlösungen im System $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{0,2-y}\text{Gd}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$

Die Korngrenzen sind bei einphasigen Festelektrolytmaterialien in der Regel weniger leitfähig als das Kornvolumen<sup>26,27</sup>. Eine wesentlich andere Situation kann an den Korngrenzen zwischen Festelektrolyten und anderen dielektrischen Phasen entstehen, wie bereits in Abschnitt II.1.1 am Beispiel epitaktischer YSZ Filme auf MgO-Einkristallen geschildert<sup>28</sup> wurde. Deutlich höhere Leitfähigkeiten wurden auch an anderen Kompositen weiterer Festelektrolyte gefunden<sup>29,30,31,32</sup>. Hochleitende Bereiche solcher Komposite können die Oxidionenleitfähigkeit vor allem dann im Vergleich mit einphasigen Festelektrolytkeramiken deutlich erhöhen, wenn mit Nanostrukturen gearbeitet wird. Die im folgenden Abschnitt beschriebene Modellierung belegt die Leitfähigkeit von Kompositen als Funktion von Korngrenzen- und Kornvolumenleitfähigkeit, Dicke der Zwischenphasenschichten und Korngröße.

#### Modellierung

Wenn ein einphasiges Festelektrolytmaterial (SE) aus idealisierten würfelförmigen Körnern (Abb. 15) mit dem spezifischen Widerstand ( $\rho_b$ ) und Korngrenzen der Dicke ( $d$ ) besteht, sinken die Widerstände der einzelnen Würfel ( $R$ ) und der spezifische Widerstand des Materials ( $\rho_m$ ) mit steigender Korngröße, wenn der spezifische Widerstand der Korngrenzen ( $\rho_{gb}$ ) größer als der des Kornvolumens ( $\rho_b$ ) ist (Abb. 16 und Abb. 17).

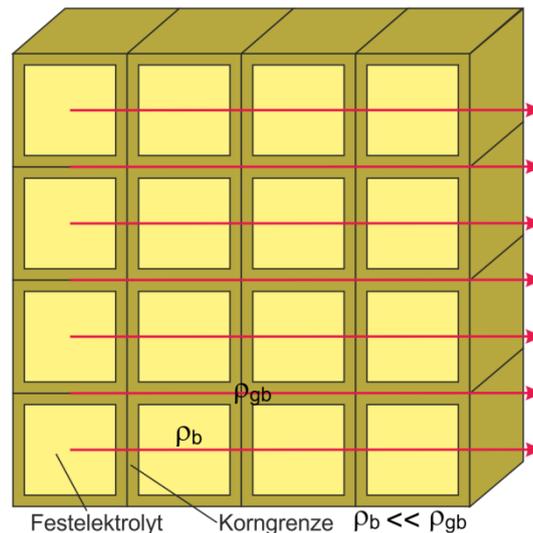


Abb. 15. Idealisiertes einphasiges keramisches Festelektrolytmaterial.

Sowohl der Widerstand des einzelnen Würfels als auch der spezifische Widerstand des Materials steigen mit sinkender Würfelgröße stärker, wenn der spezifische Widerstand der Korngrenzen steigt.

<sup>26</sup> T. Kudo and H. Ohayashi, Oxygen Ion Conduction of the Fluorite-Type  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  (Ln = Lanthanoid Element), J. Electrochem. Soc. 122, 142 (1975).

<sup>27</sup> M.C. Martin, M.L. McCartney, Grain boundary ionic conductivity of yttrium stabilized zirconia as a function of silica content and grain size, Solid State Ionics 161, 67 (2003).

<sup>28</sup> I. Kosacki, Ch.M. Rouleau, P.F. Becher, J. Bentley, D.H. Lowndes, Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films, Solid State Ionics 176, 1319 (2005).

<sup>29</sup> C.C. Liang, Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 126, 1289 (1973).

<sup>30</sup> M. Gauthier, A. Chamberland, Solid-State Detectors for the Potentiometric Determination of Gaseous Oxides: I. Measurement in Air, J. Electrochem. Soc. 124, 1579 (1977).

<sup>31</sup> J. Maier, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 1057 (1984).

<sup>32</sup> S. Brosa, H.J.M. Bouwmeester, U. Guth Electrical conductivity and thermal behavior of solid electrolytes based on alkali carbonates and sulfates, Solid State Ionics 101, 1201 (1997).

Eine deutlich andere Situation der Änderung des spezifischen Widerstandes eines zweiphasigen Komposit-Materials mit der Korngröße kann dann entstehen, wenn die Korngrenzen des Komposites einen niedrigeren spezifischen Widerstand als der Elektrolyt selbst aufweisen.

Sind beide Komponenten eines Kompositmaterials (Festelektrolyt und Isolator) würfelförmig, gleich groß, ideal mit einander vermischt (Abb. 18), und zu einander angepasst und ist der spezifische Widerstand der Korngrenzen um ein Vielfaches niedriger als der des Kornvolumens des Elektrolyts (Effekt ist in Abschnitt II.1.1 erläutert.), so steigt der Widerstand von zwei parallel verbundenen Würfeln (Abb. 19) und der spezifische Widerstand dieses Komposit sinkt (Abb. 20) mit der Verminderung der Korngröße.

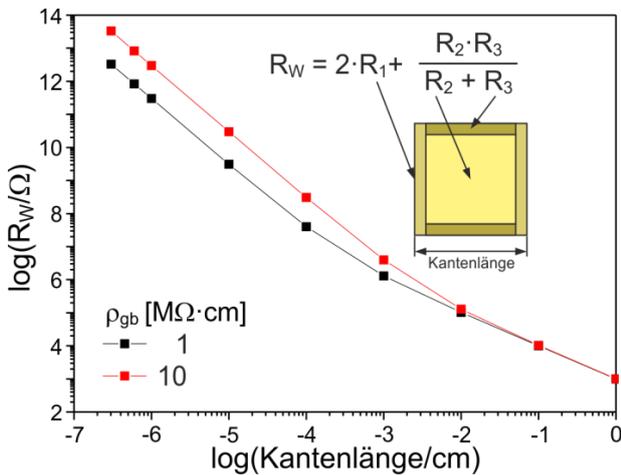


Abb. 16. Elektrischer Widerstand ( $R_W$ ) eines einzelnen Korn-Würfels in Abhängigkeit von der Kantenlänge.

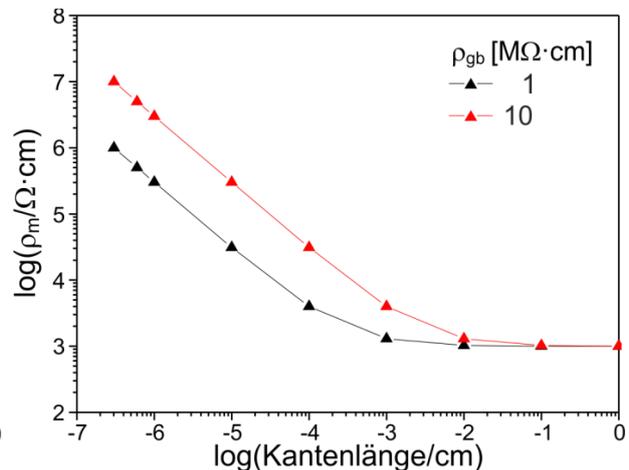


Abb. 17. Spezifischer Widerstand ( $\rho_m$ ) des einphasigen Festelektrolytmaterials aus den Körnern gemäß Abb. 16.

Für die Durchführung der in beiden Abbildungen gezeigten Simulationen wurden folgende Parameter angenommen: Korngrenzendicke: 1,5 nm,  $R_1$ : Widerstand der quer orientierten Korngrenzen,  $R_2$ : Widerstand des Kornvolumens,  $R_3$ : Widerstand der parallel orientierten Korngrenzen,  $\rho_b$ : spezifischer Widerstand des Festelektrolytkornvolumens (hier = 1 k $\Omega$ ·cm),  $\rho_{gb}$ : spezifischer Widerstand der Korngrenzen.

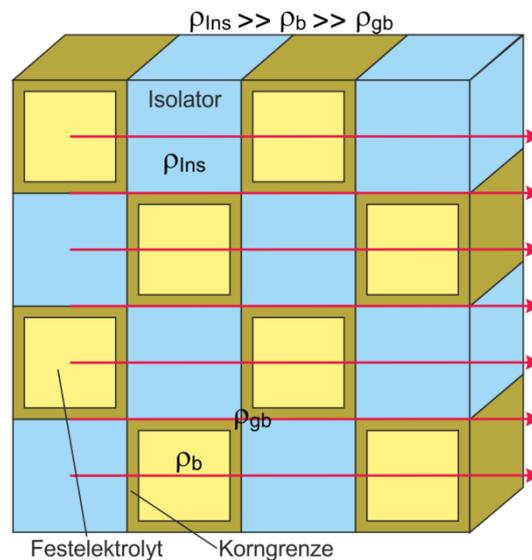


Abb. 18. Idealisiertes zweiphasiges Kompositmaterial, bestehend aus Festelektrolyt- und Isolator-Materialien (Ins).

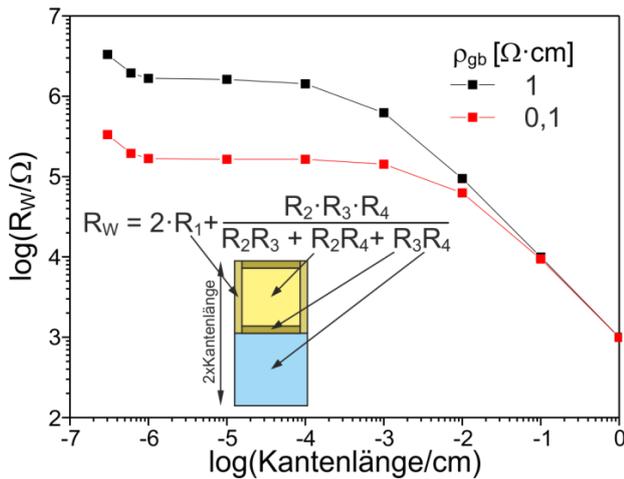


Abb. 19. Elektrischer Widerstand ( $R_W$ ) zweier verbundener würfelförmiger Körner aus Festelektrolyt und Isolator.

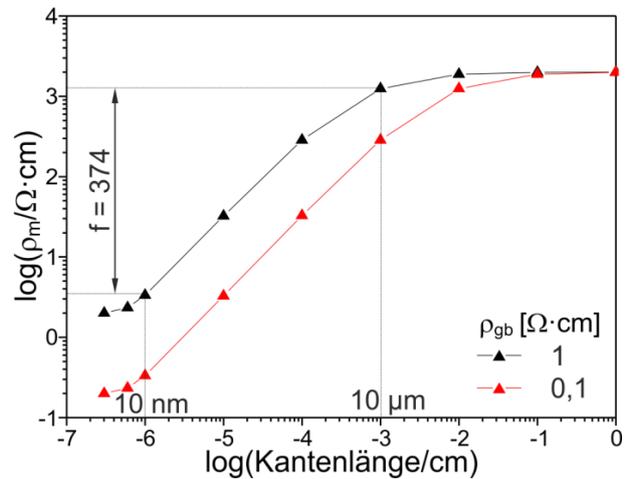


Abb. 20. Spezifischer Widerstand ( $\rho_m$ ) des Kompositmaterials aus den Körnern gemäß Abb. 19.

Für die in Abb. 19 und Abb. 20 gezeigten Simulationen gelten folgende Parameter: Korngrenzdicke: 1,5 nm,  $R_1$ : Widerstand der quer orientierten Korngrenzen,  $R_2$ : Widerstand des Kornvolumens des Elektrolyts,  $R_3$ : Widerstand der parallel orientierten Korngrenzen,  $R_4$ : Widerstand des Isolator-Korns,  $\rho_b$ : spezifischer Widerstand des Festelektrolyt-Kornvolumens (hier = 1 k $\Omega$ ·cm),  $\rho_{gb}$ : spezifischer Widerstand der Korngrenzen,  $\rho_{ins}$ : spezifischer Widerstand des Isolator-Kornvolumens (hier = 1 M $\Omega$ ·cm)

Aus den in Abb. 20 gezeigten Resultaten folgt, dass die Verkleinerung der Korngröße eines Komposit-Elektrolytmaterials von 10  $\mu\text{m}$  auf 10 nm bei gleichbleibenden elektrischen Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten und konstanter Korngrenzdicke zu einer Absenkung des Widerstands des Kompositmaterials führt, wobei der Faktor mit steigendem Verhältnis  $\rho_b/\rho_{gb}$  ebenfalls zunimmt. Das heißt, dass bei Vergrößerung von Korngrenzdicke und Differenz zwischen den Leitfähigkeiten von Korngrenzen und Kornvolumen auch der Faktor der Widerstandsabsenkung bei gleicher Verkleinerung der Körner ansteigt. Die Erzielung hoher Korngrenzenleitfähigkeiten durch Materialmischung im Nanomaßstab ermöglicht interessanterweise auch weitaus höhere Gesamtleitfähigkeiten als für den einphasigen Elektrolyt, wie die Simulation deutlich zeigt.

### Mikrostruktur

Die im vorherigen Abschnitt modellierte Leitfähigkeitssteigerung von Festelektrolytmaterialien durch Kompositbildung wurde im Rahmen des Teilvorhabens „Oxeen“ ausführlich untersucht. Dazu wurden die folgenden Materialsysteme in Betracht gezogen:

- Kompositmaterialien, die aus jeweils kommerziell verfügbaren Nanopartikeln von  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  (YSZ) und MgO hergestellt werden sollten,
- Kompositmaterialien, die aus den im Vorhaben synthetisierten  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (SDC) Nanopartikeln mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw. MgO Nanopartikeln synthetisiert wurden und
- Kompositmaterialien aus Nanopartikeln von  $\text{Ce}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (GDC) und MgO, wobei die unterschiedlichen Nanopartikel gemeinsam in einem Syntheseschritt (Sol-Gel-Methode) synthetisiert wurden.

Die besondere Herausforderung besteht in der hinreichenden Durchmischung der unterschiedlichen Nanopartikelsorten. Diese wird durch die Aggregation der Nanopartikel einer Sorte erschwert. Um die Zerkleinerung der Nanopartikelaggregate sowie eine homogene Verteilung beider Nanopartikelsorten zu erreichen, wurden unterschiedliche Methoden angewendet:

- Mahlen der Nanopartikel in einer Planeten-Kugelmühle (Fritsch) und
- Ultraschallbehandlung mit einem Ultraschallfinger.

Nach dem Mahlen des MgO-Nanopulvers (Teilchengröße: 36 nm) in Ethanol wurde keine deutliche Zerkleinerung der Nanoteilchen-Aggregate (5 - 10  $\mu\text{m}$ ) beobachtet (Abb. 21). Dieses Resultat ergab sich in ähnlicher Weise beim Mahlen von Pulvergemischen aus MgO und YSZ. Diese Methode ist demnach ungeeignet, um Partikel von Nanopulvern miteinander nanoskalig zu vermischen.

Demgegenüber wurde durch Ultraschallbearbeitung von MgO-Nanopulver in Wasser eine deutliche Verkleinerung der  $\mu\text{m}$ -großen Aggregate z.T. bis unter 100 nm erreicht (Abb. 22), so dass deutlich weniger Teilchen miteinander aggregiert sind. Nach der Ultraschallbearbeitung von SDC-Pulver ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ) und der Pulvergemische aus SDC, MgO und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden Nanokompositkeramiken präpariert, deren REM-Aufnahmen in den Abb. 23 bis Abb. 25 gezeigt sind. Ohne Isolator sind die Körner der SDC-Keramik, die bei 1500 °C für 5 Std. gesintert wurden, 0,5 - 5  $\mu\text{m}$  groß (Abb. 23).

Nach der Sinterung der Komposit-Keramiken ( $\text{SDC}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) bei 860 °C für 1 Std. sind die SDC-Teilchen nur 200 - 300 nm groß (Abb. 24, hell) und vollständig fast einzeln in die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Matrix inkorporiert. Die gewählte Menge Natriumkarbonat war wahrscheinlich noch zu groß, um eine hohe Oxidionenleitfähigkeit bei diesem Komposit zu erwarten.

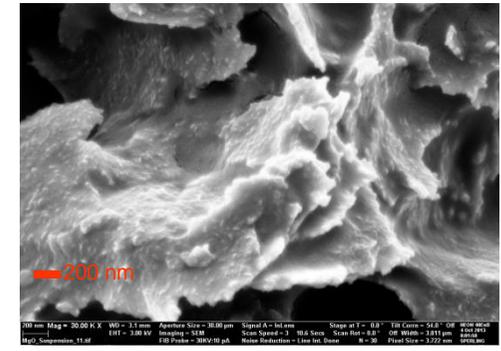
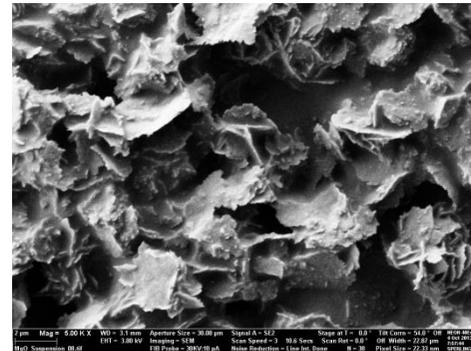
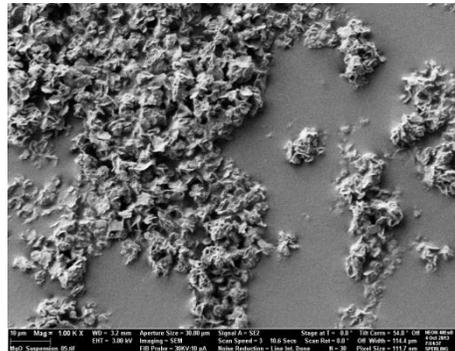
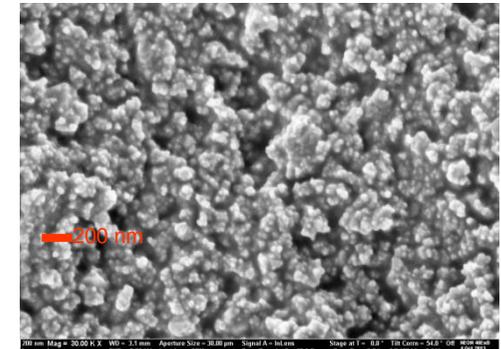
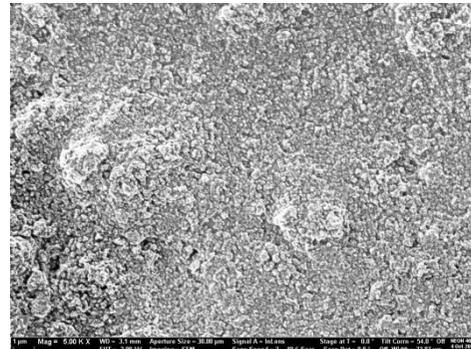
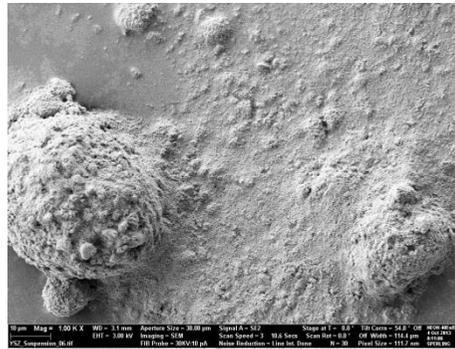
Die Menge des MgO in der Komposit-Keramik  $\text{SDC}+\text{MgO}$  (Abb. 25) war zu gering, um die Rolle der Korngrenzen für die Komposit-Leitfähigkeit hervorzuheben. Es konnte dennoch gezeigt werden, dass die durchgeführte Ultraschallvermischung von SDC- und MgO-Nanopulvern eine nanoskalige Verteilung beider Komponenten ermöglicht.

---

x1k

x5k

x30k

MgO  
(36 nm)YSZ  
(50 - 65 nm)

MgO+YSZ

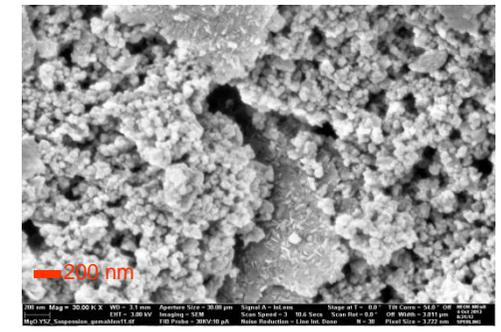
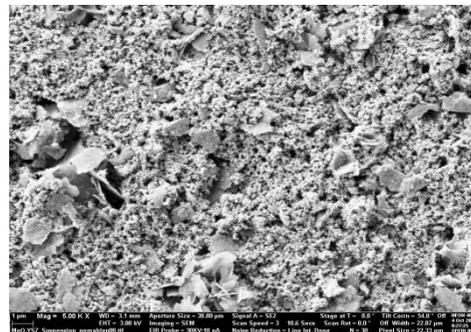
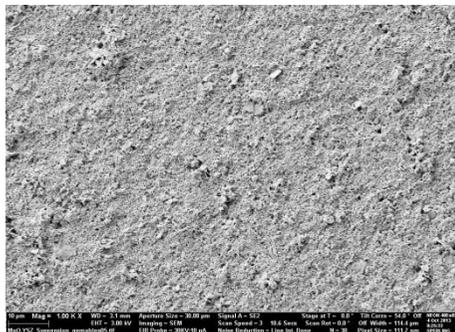
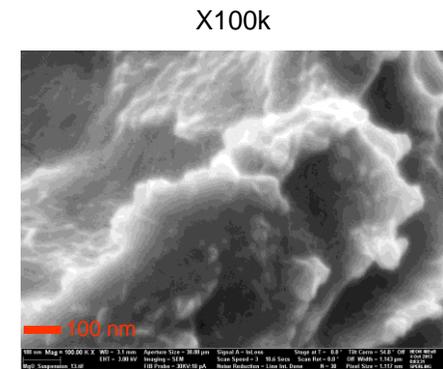
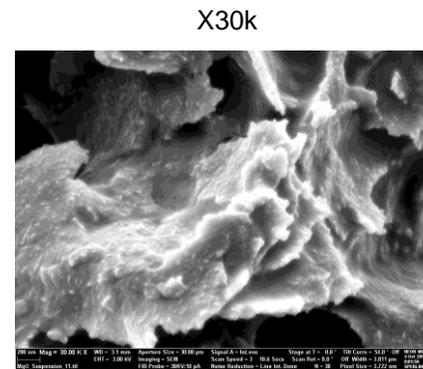
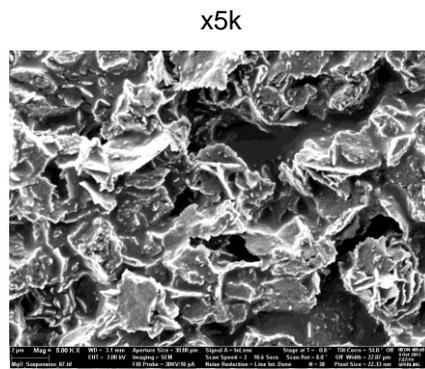


Abb. 21. REM-Aufnahmen der getrockneten Pulversuspensionen MgO (36 nm), YSZ (50 - 65 nm) und (MgO+YSZ), die in Ethanol für 24 Std. gemahlen wurden.

Mahlen in Ethanol



USM in H<sub>2</sub>O

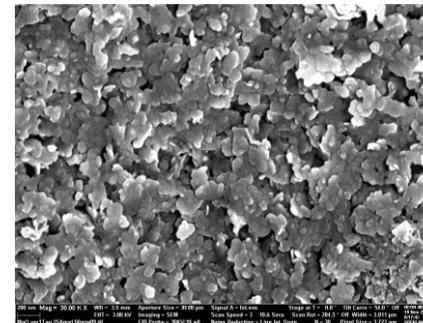
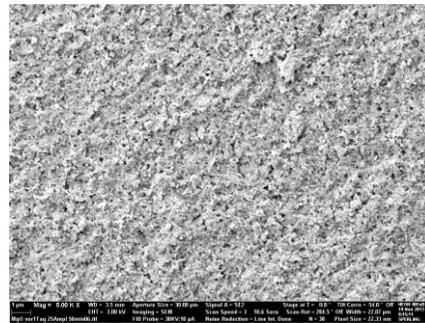
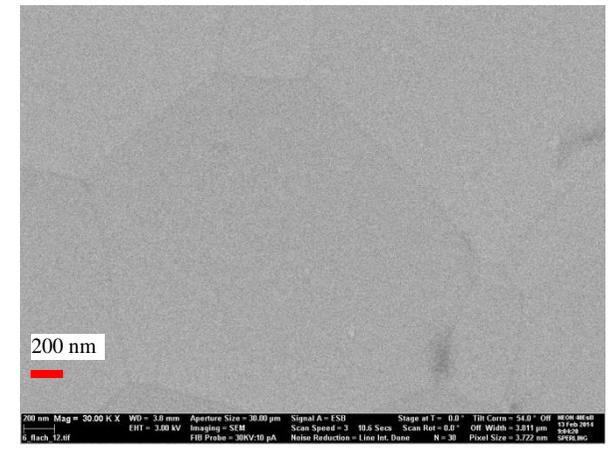
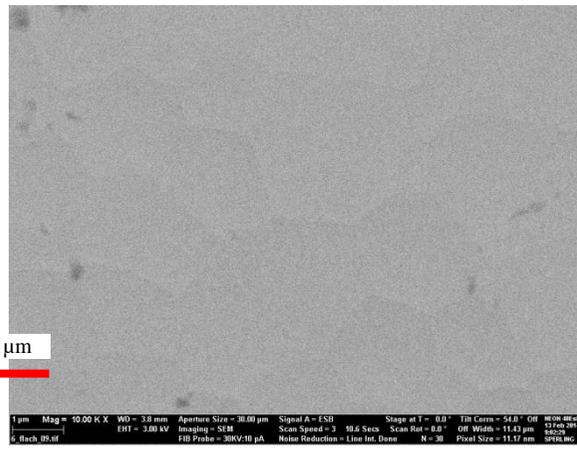
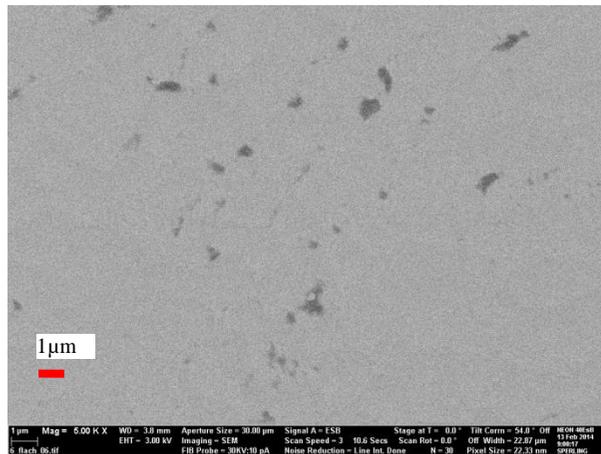
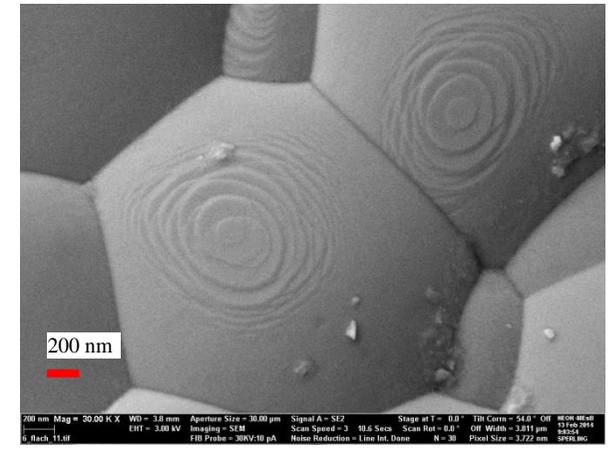
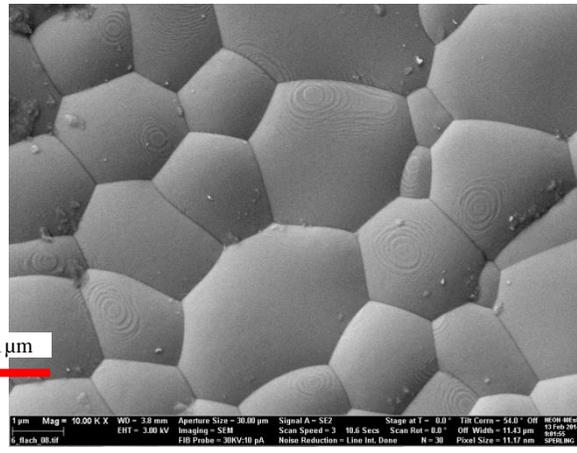
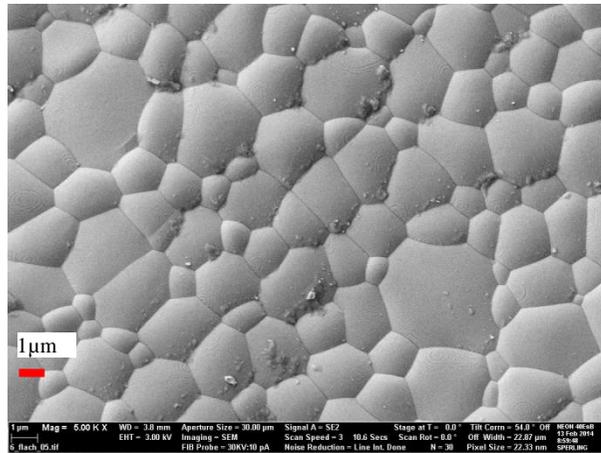


Abb. 22. REM-Aufnahmen der getrockneten Pulversuspensionen MgO (36 nm) nach der Ultraschallbearbeitung (USM) in Wasser im Vergleich mit der Vermahlung im Ethanol für 24 Stunden.



x5k

x10k

x30k

Abb. 23. REM-Aufnahmen der äußeren Oberfläche der  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$  Keramik, die bei  $1500^{\circ}C$  für 5 Std. an Luft gesintert wurde, obere Reihe: In-Lens-Detektor, untere Reihe: ESB-Detektor.

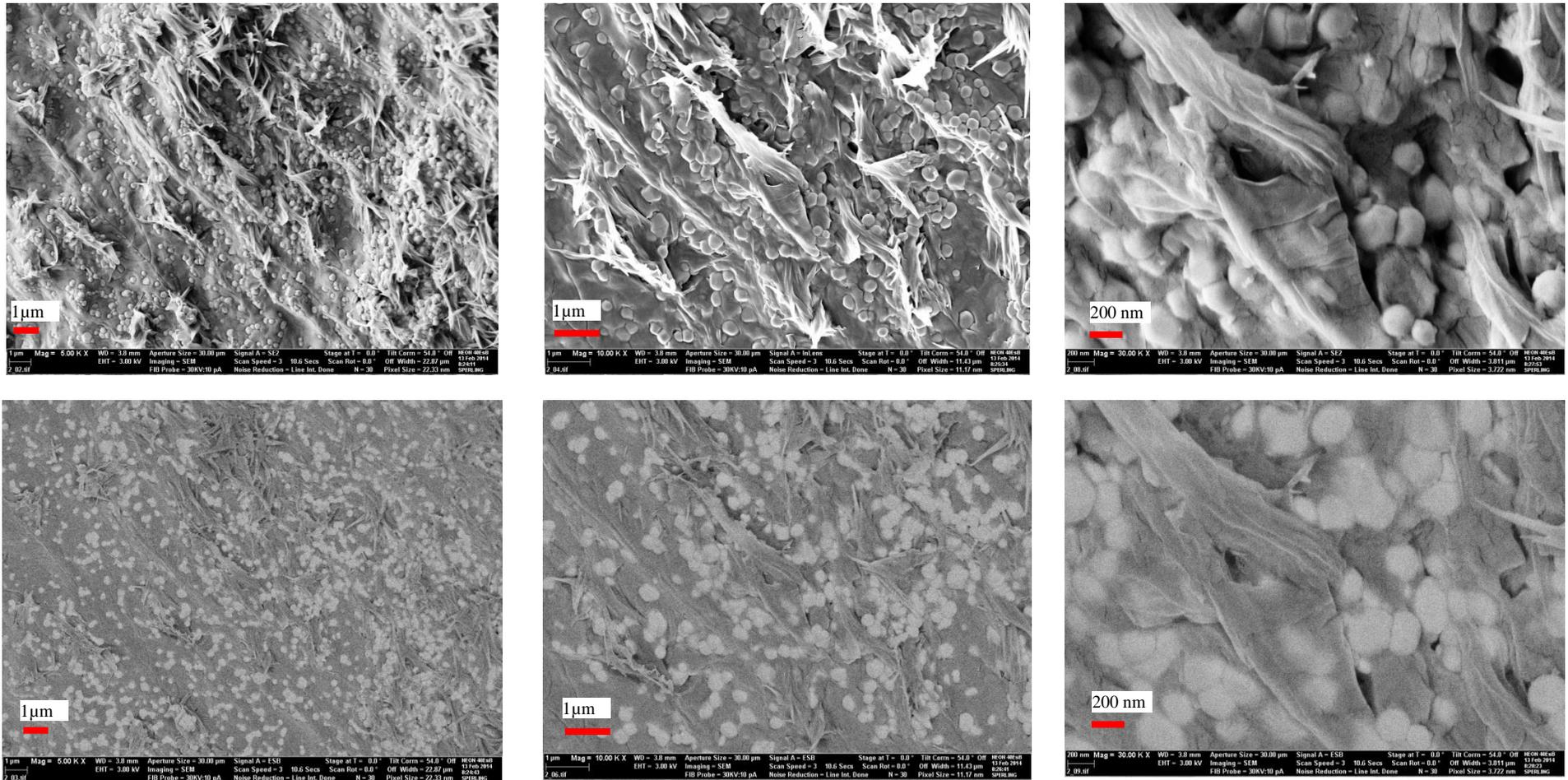


Abb. 24. REM-Bilder der äußeren Oberfläche der Komposit-Keramik  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}:Na_2CO_3=1:1$ , die bei  $860^\circ C$  für 1 Std. gesintert wurde, obere Reihe: InLens-Detektor, untere Reihe: ESB-Detektor.

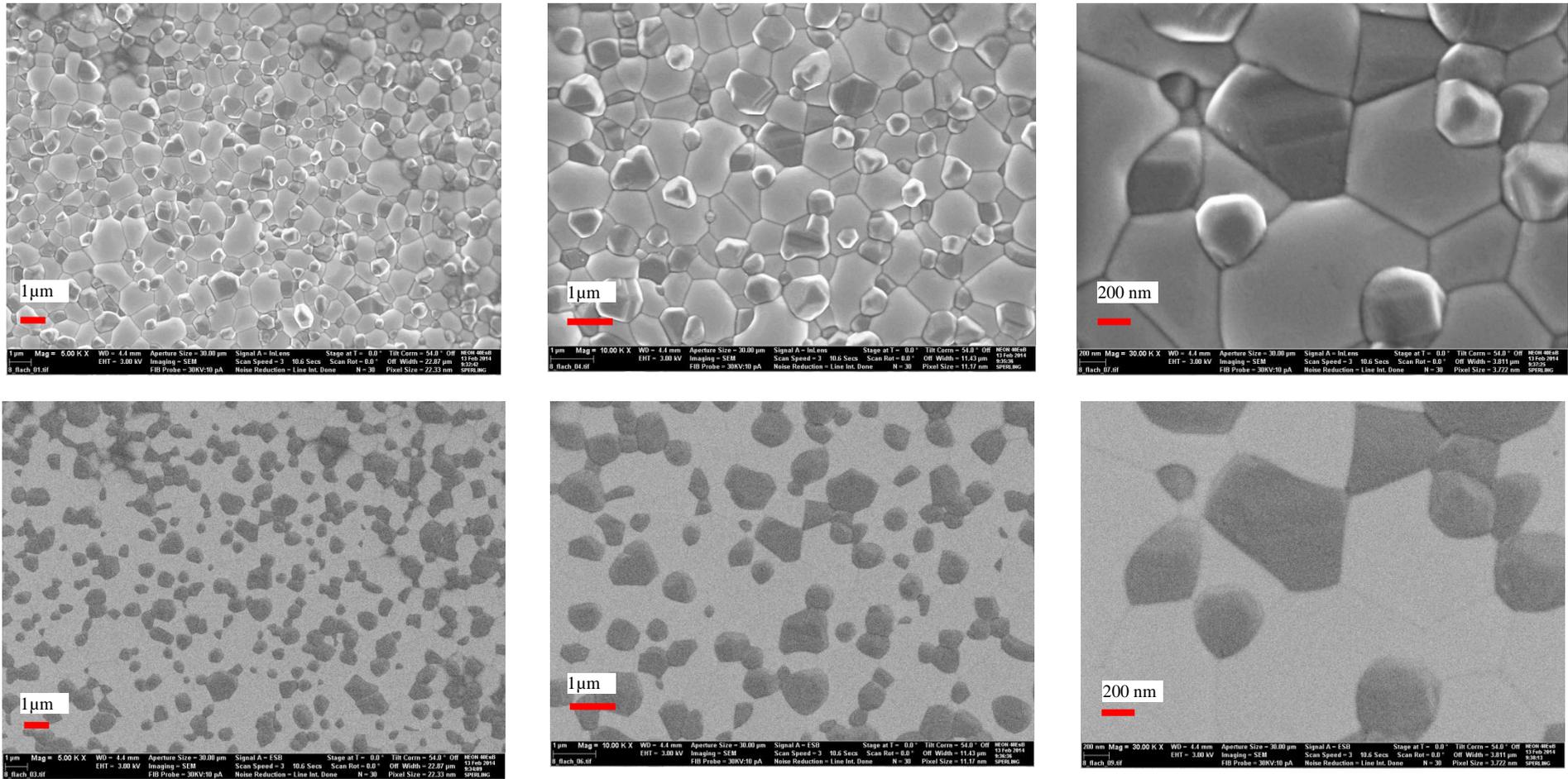


Abb. 25. REM- Aufnahmen der äußeren Oberfläche der Komposit-Keramik  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}:MgO=1:1$ , die bei  $1500\text{ }^{\circ}C$  für 5 Std. gesintert wurde, obere Reihe: InLens-Detektor, untere Reihe: ESB-Detektor.

### II.1.2.5 Nanokompositkeramiken auf Basis von cosynthetisierten Ceroxid- und MgO-Nanopartikeln

#### Synthesemethode

Die zu den Sol-Gel-Methoden zählende Pechini-Methode wurde im Rahmen des Vorhabens erstmals dazu genutzt, um unterschiedliche Nanopartikelsysteme in einem gemeinsamen Reaktionsraum parallel zu synthetisieren. Auf diese Weise sollte eine optimale Durchmischung der unterschiedlichen Nanopartikel erreicht werden.

Gemäß der in Abschnitt II.1.2.2 beschriebenen Versuchsvorschrift zur Pechini-Methode wurden aus den jeweiligen Metallnitrat-Precursoren u. a. die in Tab. 5 genannten dotierten Ceroxid-Nanopartikel gemeinsam mit MgO-Nanopartikeln synthetisiert. Bei Versuch Nr. 1 wurde anstatt eines Mg-Precursors kommerziell verfügbare MgO-Nanopartikel (mittlerer Durchmesser 36 nm) der Seltenerd-Precursor-Mischung zugegeben.

Die synthetisierten Nanopartikel wurden zu Quadern mit den Abmaßen  $10 \times 3 \times 0,5 \text{ mm}^3$  gepresst (Pressdruck:  $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ ) und anschließend bei  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  für 5 h gesintert.

*Tab. 5. Wichtige Beispiele für im Vorhaben durchgeführte Nanopartikel-Cosynthesen für die Herstellung von Nanokompositkeramiken*

Nr.	Oxidionenleiter (OIL)	Isolator (Iso) / Precursor	Verhältnis OIL : Iso
1	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (GDC)	MgO / MgO-Nanopartikel	1 : 1
2	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (GDC)	MgO / $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung	1 : 1
3	$\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (SDC)	MgO / $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung	1 : 1

#### Mikrostruktur

Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse sollte zunächst festgestellt werden, wie viele und welche Phasen bei der Nanopartikel-Cosynthese entstehen. Die in Abb. 26 gezeigten Resultate der an gesinterten und anschließend gemahlene Proben belegen, dass bei Versuch Nr. 1 lediglich zwei Phasen vorhanden sind, nämlich die gewünschten GDC- und MgO-Phasen. Bei Versuch Nr. 2 sind zusätzliche Reflexe in unmittelbarer Nähe einiger GDC-Reflexe sichtbar. Diese können entweder von einer schwachdotierten zusätzlichen  $\text{CeO}_2$ -Phase verursacht werden, oder von Grenzschichten zwischen den GDC-/MgO-Nanopartikeln. Da diese zusätzlichen Reflexe breiter als die GDC-Reflexe sind, muss die räumliche Ausdehnung dieser Phase deutlich kleiner als die der GDC-Kristallitdomänen sein.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen (Abb. 27 und Abb. 28), dass die Kristallite in der gesinterten Probe Ausdehnungen im Bereich von 100 bis 2000 nm aufweisen. Domänen von deutlich kleinerer Größe sind nicht auszumachen. Daraus kann geschlossen werden, dass die zusätzlichen Reflexe im Pulverdiffraktogramm von den Grenzschichten zwischen GDC- und MgO-Domänen herrühren.

Analog zu den Nanokompositproben auf GDC-Basis wurde auch bei der SDC-basierten Probe (Nr. 3) ein zweiphasiges System gefunden, wie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 29 und Abb. 30 deutlich machen. Die in Abb. 30 gezeigten Zusammensetzungen der Phasen wurden mittels eines energiedispersiven Detektors bestimmt.

Die Kristallitgrößen sind auch bei Kompositprobe Nr. 3 deutlich größer, als die synthetisierten Nanopartikel.

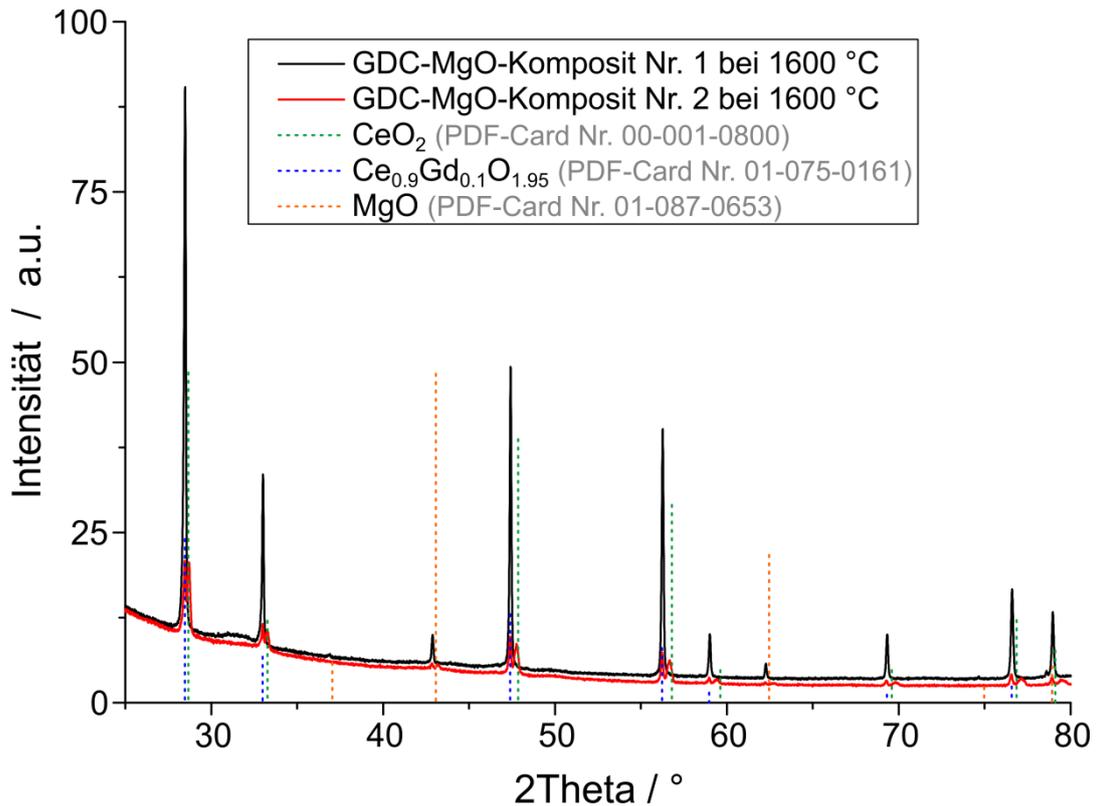


Abb. 26. Röntgenpulverdiffraktogramme der gesinterten GDC-MgO-Nanokompositproben Nr. 1 und 2.

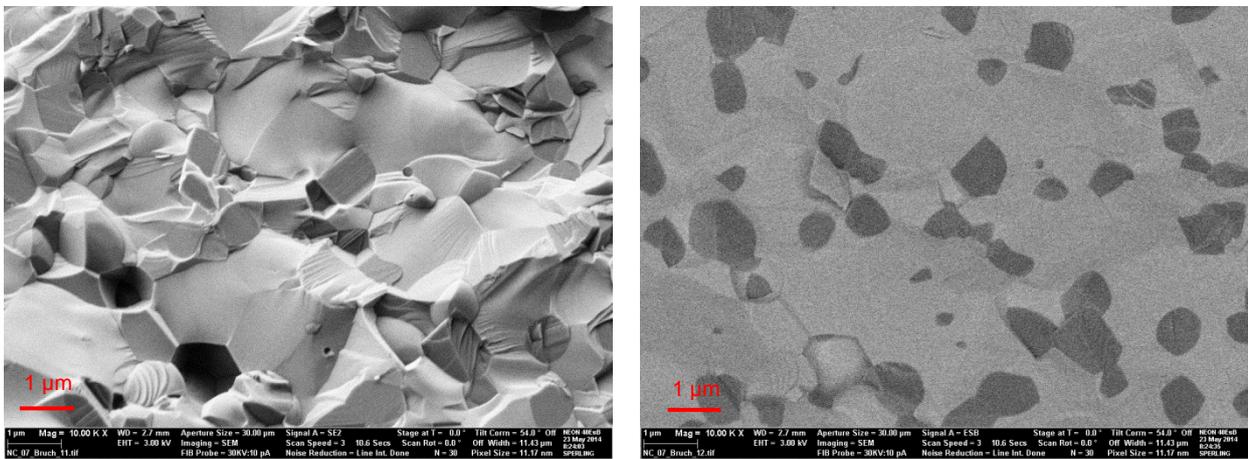


Abb. 27. REM-Aufnahmen der Bruchfläche der GDC-MgO-Nanokompositprobe Nr. 1 mit Sekundärelektronen-Detektor (links) und energiewählendem Rückstreuelektronen-Detektor (rechts).

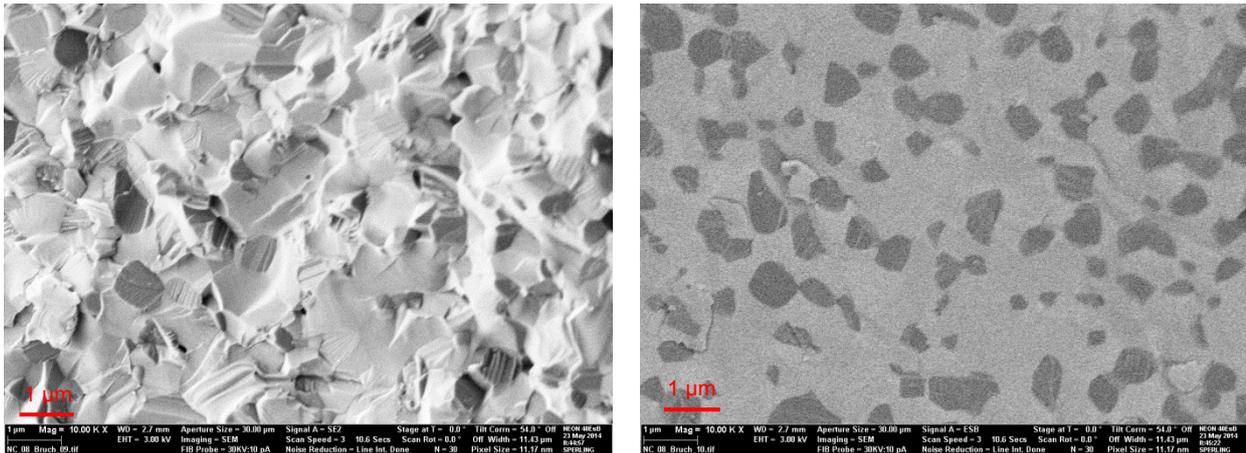


Abb. 28. REM-Aufnahmen der Bruchfläche der GDC-MgO-Nanokompositprobe Nr. 2 mit Sekundärelektronen-Detektor (links) und energiselektivem Rückstreuielektronen-Detektor (rechts).

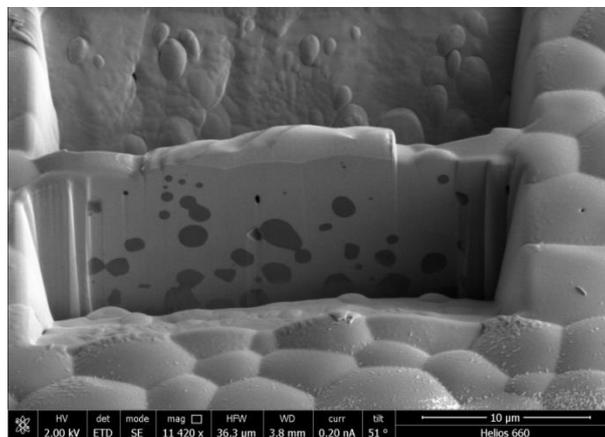


Abb. 29. REM-Aufnahme einer Lamelle vor dem Entfernen aus der SDC-MgO-Nanokompositprobe Nr. 3 mit Sekundärelektronen-Detektor.

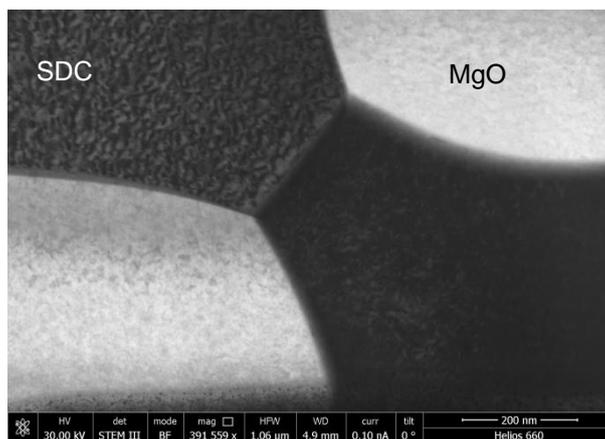


Abb. 30. STEM-Aufnahme der in Abb. 29 gezeigten Lamelle der SDC-MgO-Nanokompositprobe Nr. 3 mit Hellfeld-Detektor.

Innerhalb von Arbeitspaket 2 „Synthese und Charakterisierung verschiedener Materialsysteme“ wurde eine enorme Vielzahl neuer Materialzusammensetzungen sowohl im Bereich der mehrfach-dotierten Ceroxide als auch der Ceroxid-basierten Kompositmaterialien synthetisiert und charakterisiert und unter diesen mehrere aussichtsreiche Kandidaten für die Verwendung in Energiespeichersystemen gefunden. Damit wurde das Arbeitspaket erfolgreich bearbeitet und die ehrgeizigen Ziele vollständig erreicht.

## II.1.3 Elektro- und physikochemische Charakterisierung aussichtsreicher Zusammensetzungen

### II.1.3.1 Elektrische Leitfähigkeit der Keramiken auf Basis der präparierten Nanopulver der Festlösungen im System $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{0,2-y}\text{Gd}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$

Die elektrische Leitfähigkeit der keramischen Proben wurde mittels Impedanzmessung im Temperaturbereich 250 - 850 °C an Luft und im  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$  Gasfluss ( $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} = 11,3$ ) bestimmt. Impedanzspektren wurden im Frequenzbereich von 10 mHz bis 1 MHz bei der Wechselspannungsamplitude 15 mV mit Hilfe des Impedanzanalysators IM6e von Zahner Electronic aufgenommen und mit der zugehörigen Software Thales ausgewertet. Die Proben wurden gemäß Abschnitt II.1.2.2 präpariert. Für die Kontaktierung wurden Pt-, oder Ag-Kontakte und Pt-Ableitdrähte mit  $D=0,1$  mm genutzt.

In der Literatur ist eine Reihe von Modellen aufgeführt, um die elektrochemischen Prozesse in Messzellen mit Hilfe von elektrischen Bauelementen zu beschreiben<sup>33,34,35,36</sup>. Dabei können ohmsche Widerstände der Volumen-, Oberflächen- oder Korngrenzen-Leitfähigkeit der Materialien als auch chemischen Reaktionen an der Elektrodenoberfläche zugeordnet werden.

Das einfachste Modell geht davon aus, dass der Festelektrolyt durch einen ohmschen Widerstand dargestellt werden kann, der in Reihe mit einer oder zwei Parallelschaltungen aus ohmschem Widerstand und Kondensator zur Beschreibung der Vorgänge an der Elektrodengrenzfläche geschaltet ist.

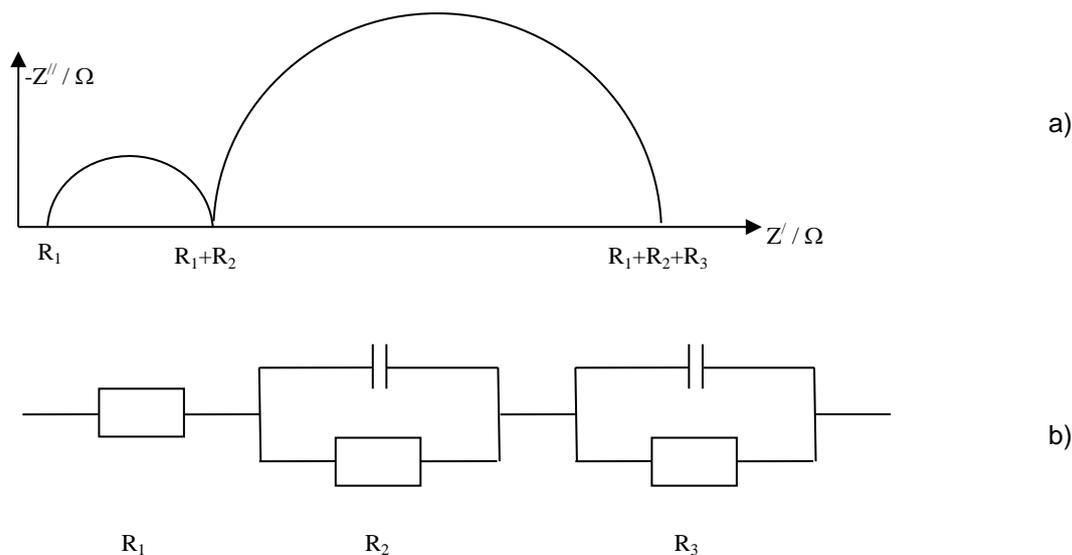


Abb. 31. Mögliches Modell für Auswertung der Impedanzspektren: Prinzipskizze eines Impedanzspektrums in Nyquist-Auftragung (a), Ersatzschaltbild nach<sup>37,38</sup> (b).

<sup>33</sup> M. Nadeem, M.J. Akhrrar, A.Y. Khan, Effects of low frequency near metal-insulator transition temperatures on polycrystalline  $\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (where  $y=0.05-0.10$ ) ceramic oxides, *Solid State Communications* 134, 431 (2005).

<sup>34</sup> L. Delebeeck, J.L. Fournier, V. Birss, Comparison of Sr-doped and Sr-free  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$  SOFC Anodes, *Solid State Ionics* 181, 1229 (2010).

<sup>35</sup> Y.-K. Lee, J.-Y. Kin, Y.-K. Lee, I. Kim, H.-S. Moon, J.-W. Park, C.P. Jacobson, S.J. Visco, Conditioning effects on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -yttria stabilized zirconia electrodes for thin-film solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 115, 219 (2003).

<sup>36</sup> N. Ortiz-Vitoriano, I. Ruiz de Larramendi, J.I. Ruiz de Larramendi, M.I. Arriortua, T. Rojo, Synthesis and electrochemical performance of  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) material for solid oxide fuel cell cathode, *Journal of Power Sources* 192, 63 (2009).

<sup>37</sup> F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens, Electrode properties of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$ : AC Impedance and DC Polarization Studies, *Journal of The Electrochemical Society* 153, A1547 (2006).

Abb. 31 illustriert ein Impedanzspektrum und ein mögliches Ersatzschaltbild, das für die Erklärung der an den Proben gemessenen Impedanzspektren benutzt werden kann.

Nach Johnson und Worrel<sup>39</sup> werden den in Abb. 31b dargestellten Widerständen  $R_1$  und  $R_2$  die Volumen- bzw. die Korngrenzenleitfähigkeit zugeordnet.  $R_3$  ergibt sich aus der Elektrodenreaktion.

Typische Nyquist-Impedanzspektren von einzelnen gemessenen Proben sind in Abb. 32 dargestellt. Die daraus berechnete Oxidionenleitfähigkeit ist als Beispiel für die Substanzen der Serie  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$  in Abb. 33 gezeigt. Die Probe mit  $x=0$  zeigt eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten<sup>40</sup>. Die gefundene, mit dem Ca-Gehalt sinkende Leitfähigkeit ergab sich ebenso für die Keramiken der vier anderen Serien  $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{0,2-y}\text{Gd}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$  mit  $y=0,05; 0,1; 0,15$  und  $0,2$ .

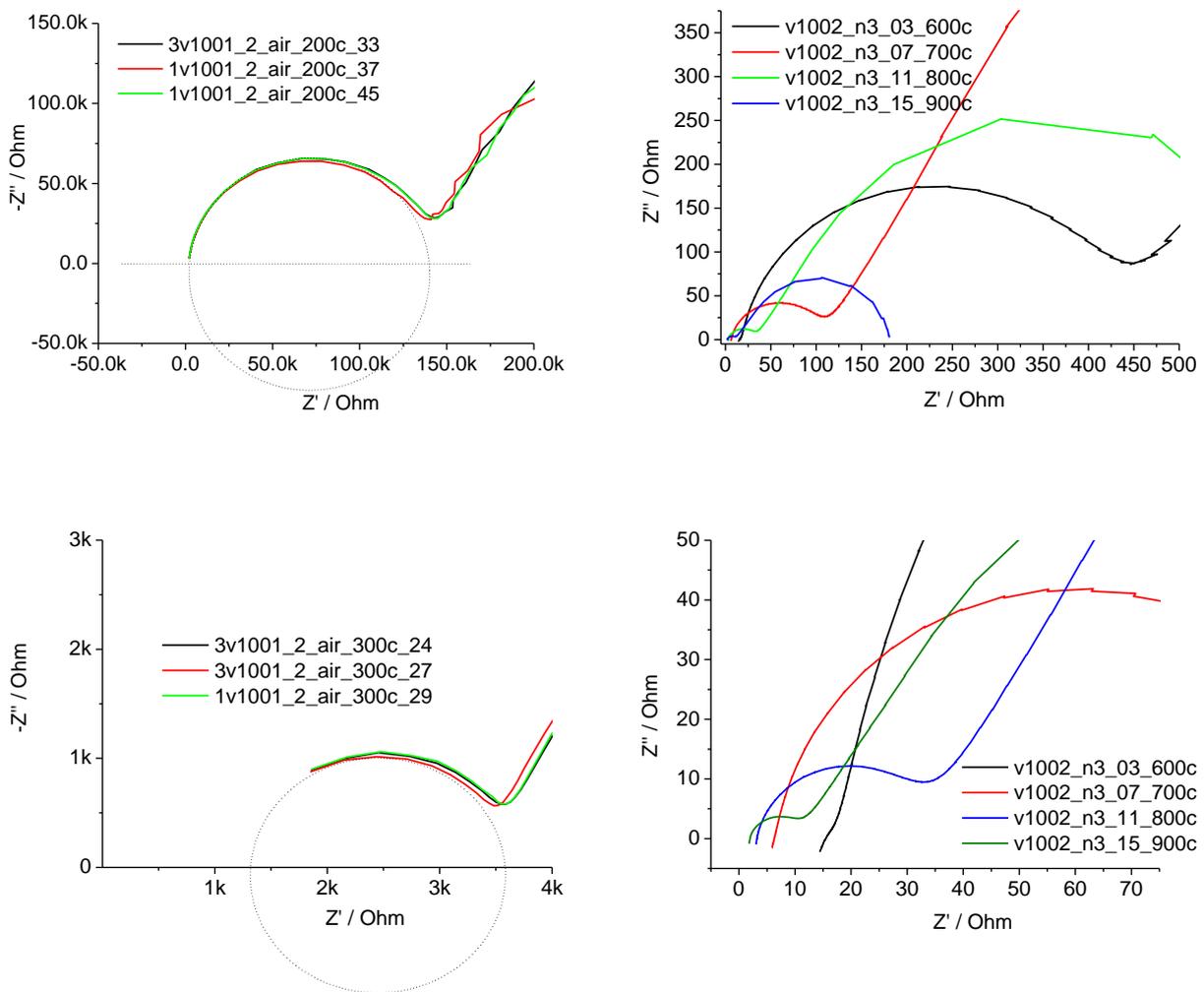


Abb. 32. Typische Nyquist-Impedanzspektren von einzelnen keramischen Proben im System  $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{0,2-y}\text{Gd}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1,9-x/2}$ .

<sup>38</sup> I. Ruiz de Larramendi, N. Ortiz, R. López-Antón, J.I. Ruiz de Larramendi, Structure and impedance spectroscopy of  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  thin films grown by pulsed laser deposition, Journal of Power Sources 171, 747 (2007).

<sup>39</sup> E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications, Kapitel 4.3: Solid State Devices, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 282 (2005).

<sup>40</sup> T. Kudo and H. Obayashi, Mixed Electrical Conduction in the Fluorite-Type  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  J. Electrochem. Soc. 123, 415 (1976).

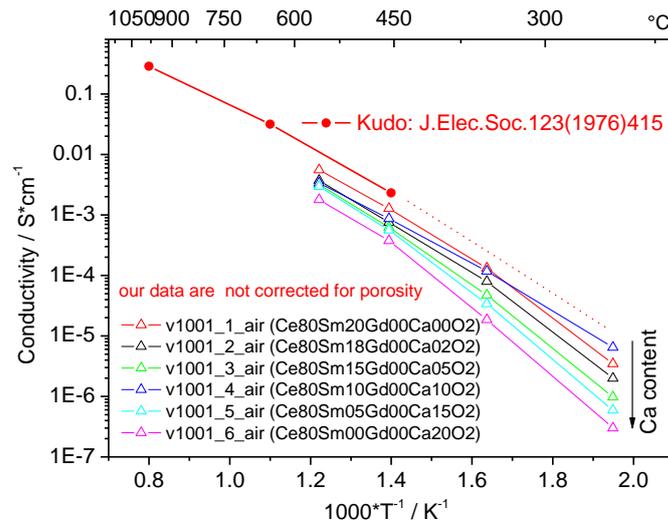


Abb. 33. Oxidionenleitfähigkeit der Keramiken der Serie  $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Ca_xO_{1,9-x/2}$  in Abhängigkeit der Temperatur.

Da die Multidotierung des Ceroxides mit Sm-, Gd-, und Ca-Kationen im Vergleich zu den nur mit einzelnen Kationen dotierten Materialien nicht zu höheren Leitfähigkeiten führte, erfolgte die weitere Suche nach Materialien mit höherer Oxidionenleitung im Bereich der Nanokomposite auf der Basis von Sm-dotiertem Ceroxid.

### II.1.3.2 Elektrische Leitfähigkeit der in Abschnitt II.1.2.4 beschriebenen Kompositkeramiken

Die elektrischen Leitfähigkeiten der einphasigen SDC-Keramik sowie zweier Kompositkeramiken SDC+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und SDC+MgO sind in Abb. 34 aufgeführt. Wie schon in Abschnitt II.1.2.4 beschrieben, ist die Struktur beider Kompositkeramiken nicht optimal, um eine signifikante Wirkung der Korngrenzenbereiche auf die Leitfähigkeit dieser Keramiken zu erzielen.

Die mit der SDC-Keramik vergleichbar hohe Leitfähigkeit der Kompositkeramik SDC+MgO, der 50 mol-% des Isolators MgO zugemischt sind, weist auf das Vorhandensein von hochleitfähigen Bereichen in dieser Kompositkeramik hin, die die dielektrische Wirkung von MgO kompensieren können. Möglicherweise tragen die Korngrenzen zwischen den SDC- und MgO-Körnern diese gewünschte Funktion. Hinweise darauf ließen sich insbesondere bei den in Abschnitt II.1.2.5 beschriebenen Kompositkeramiken finden, deren Ergebnisse zu Leitfähigkeitsuntersuchungen im Folgenden gezeigt werden.

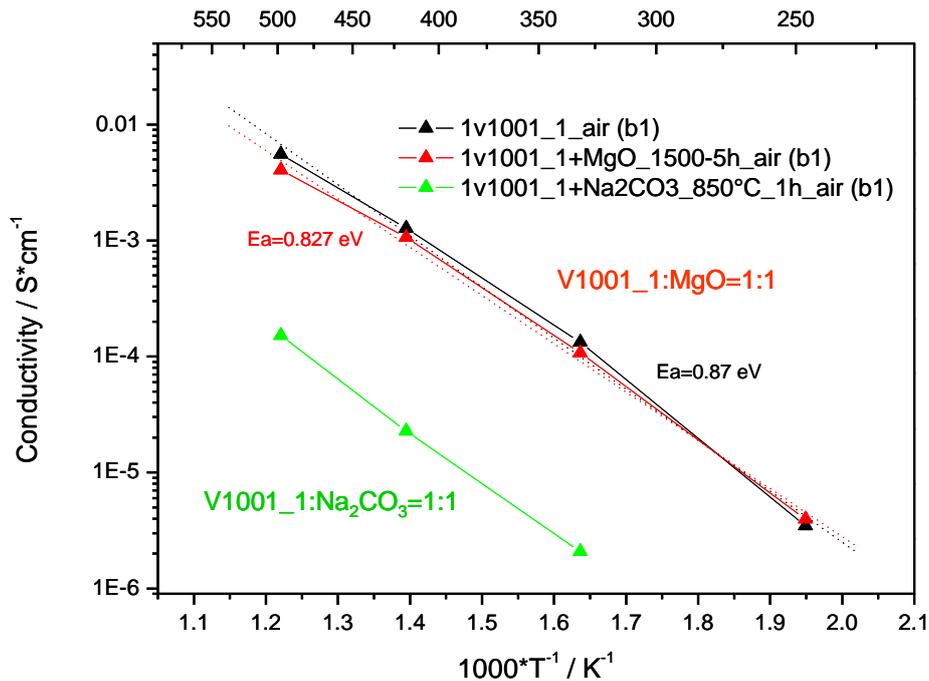


Abb. 34. Elektrische Leitfähigkeit der Komposit-Keramiken SDC+MgO und SDC+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Vergleich zu einphasiger SDC-Keramik in Abhängigkeit von der Temperatur.

### II.1.3.3 Elektrische Leitfähigkeit der in Abschnitt II.1.2.5 beschriebenen Kompositkeramiken

Die in Abb. 35 gezeigten Impedanzspektren dreier Kompositkeramiken verdeutlichen, dass das Vorhandensein von MgO je nach Ionenleiter und Präparationsmethode unterschiedliche Auswirkungen auf die Leitfähigkeiten hat.

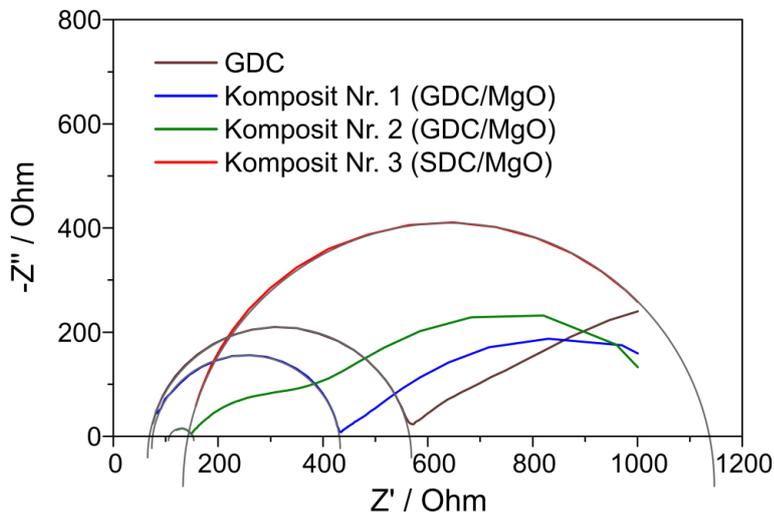


Abb. 35.

Bei 500 °C aufgezeichnete Impedanzspektren dreier Kompositkeramiken und von einphasigem GDC; eingezeichnete Halbkreise zur Ermittlung der Korngrenz- und Volumenleitfähigkeiten.

Aus den in den Impedanzspektren eingezeichneten Halbkreisen ergeben sich die in Tab. 6 aufgeführten Volumen- bzw. Korngrenz Widerstände sowie die entsprechenden Leitfähigkeiten. Die untersuchten GDC-basierten Kompositmaterialien weisen einen kleineren Korngrenzwiderstand auf, als die einphasige GDC-Keramik. Die Leitfähigkeit von Komposit Nr. 1 ist bezogen auf die einphasige GDC-Keramik um den Faktor 7 erhöht, für Komposit Nr. 2 beträgt dieser Faktor sogar 22. Damit ist der leitfähigkeitsverstärkende Einfluss des Dielektrikums MgO auf CeO-basierte Oxidionenleiter nachgewiesen. Im Vergleich der hier untersuchten Synthesemethoden gelingt folglich die höchste Steigerung der Oxidionenleitfähigkeit bei 500 °C mit gemeinsam synthetisierten Nanopartikeln von GDC und MgO.

Die bei GDC-basierten Kompositssystemen beobachtbare Leitfähigkeitszunahme ist bei SDC-basierten Systemen nicht zu beobachten, wie Abb. 35 deutlich zeigt.

Tab. 6. Aus den Impedanzspektren von Abb. 35 ermittelte Volumen- ( $R_1$ ) und Korngrenz widerstände ( $R_2$ ) sowie die sich daraus ergebenden Volumen- ( $\sigma_1$ ) und Korngrenzleitfähigkeiten ( $\sigma_2$ ) bei 500 °C.

Probe	$R_1$ / Ohm (linkes Halbkreisende)	$R_1 + R_2$ / Ohm (rechtes Halbkreisende)	$R_2$ / Ohm	A / cm <sup>2</sup>	d / cm	$\sigma_1$ / S cm <sup>-1</sup>	$\sigma_2$ / S cm <sup>-1</sup>
GDC	63	568	505	0,0918	0,04	0,0069	8,6E-4
Komposit Nr. 1	71	437	366	0,0475	0,11	<b>0,033</b>	0,0063
Komposit Nr. 2	102	153	51	0,0529	0,05	0,0093	<b>0,019</b>
Komposit Nr. 3	133	1147	1014	0,0644	0,04	0,0047	6,1E-4

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unter den im Rahmen des Vorhabens „Oxeen“ untersuchten Materialsystemen die GDC-MgO-Nanokomposite die höchsten Oxidionenleitfähigkeiten aufweisen. Die ohnehin vergleichsweise hohen Leitfähigkeiten von dotierten Ceroxidien ließen sich durch Kompositbildung mit Magnesiumoxid-Nanopartikeln bei 500 °C um Faktoren bis zu 22 steigern. Anhand von Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass dieser Faktor im Wesentlichen durch die Mikrostruktur beeinflusst wird. Insbesondere die Größe und die Vernetzung derjenigen Korngrenzen, an denen unterschiedliche Phasen anliegen, tragen zur Leitfähigkeitssteigerung bei. Die Synthesemethode hat einen sehr großen Einfluss auf die Größe und Vernetzung dieser Korngrenzen. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn mittels der Pechini-Methode GDC- und MgO-Nanopartikel in einem gemeinsamen Syntheseschritt synthetisiert wurden.

Das Arbeitspaket 3 „Elektro- und physikochemische Charakterisierung aussichtsreicher Zusammensetzungen“ wurde erfolgreich bearbeitet und die ehrgeizigen Ziele wurden mit der Findung von extrem hochleitfähigen Nanokompositmaterialien sogar übertroffen.

#### II.1.4 Optimierung der Dickschichttechnologie für die neuen Materialsysteme

Um die technologische Verarbeitung der in diesem Vorhaben neu entwickelten Elektrolytmaterialien in Schichten mit wenigen Mikrometern Dicke für den effektiven Einsatz in Brennstoff- und Elektrolysezellen vorzubereiten, wurden Experimente zur Verarbeitung mittels Dickschichttechnik durchgeführt. Ausgehend von umfangreichen Erfahrungen wurden die pulverförmigen Ausgangsmaterialien zunächst mittels Laserbeugung auf ihre Partikelgrößenverteilung untersucht. Ausgehend von diesen Ergebnissen erfolgte die Optimierung der Mahlparameter bis eine Verteilung mit einem Maximum an Partikeln mit Durchmessern im Bereich 3 - 6 µm erreicht wurde.

Danach wurden verschiedene organische Bindersysteme für die Herstellung von Dickschichtpasten erprobt. Dabei zeigte sich, dass die hier entwickelten Komposite mit den für keramische Werkstoffe bislang eingesetzten Bindersystemen ohne Einschränkungen verarbeitet werden können. Zur gezielten Optimierung von Druck- und Einbrandparametern wurden Viskositätsmessungen mit einem Rotationsviskosimeter sowie thermische Analysen mit einem Gerät zur differentiellen Thermoanalyse/Thermogravimetrie von Setaram durchgeführt und erste Schichten hergestellt. Die Untersuchung der Haftfestigkeit mit Hilfe eines definierten Klebe-Abziehtests ergab, dass die Schichten ähnlich haftfest eingebrannt werden können, wie bislang verarbeitete YSZ-Schichten.

Eine erste orientierende Messung der ionischen Leitfähigkeit einer mittels Dickschichttechnik hergestellten Elektrolytschicht ergab, dass unter Berücksichtigung der Fehler, die durch die schwierig zu vermessende Volumenphase bedingt werden, vergleichbare Resultate erhalten werden, wie an den im vorhergehenden Abschnitt vermessenen Proben. Trotz des Einsatzes von Laserprofilometrie und eines Atomic-Force-Mikroskops (AFM) war es nicht möglich, die geometrischen Randbedingungen so zu erfassen, dass ähnlich niedrige Fehlergrenzen wie bei den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Proben erzielt werden. Da mit der dort gewählten Probengeometrie somit weitaus genauere Ergebnisse erzielt werden können, wurde auf eine umfangreichere Vermessung von Leitfähigkeiten an dünnen Schichten im Vorhaben verzichtet.

Für die Schnellalterung wurde eine Vorrichtung entwickelt, erprobt und in Betrieb genommen, mit der Dickschichtsubstrate unter galvanischer Belastung thermisch zyklisiert werden können. Die

Aufheizraten, Pulslängen und Pulspausen können mit dieser Vorrichtung unabhängig voneinander in weiten Bereichen eingestellt werden.

Damit wurde das Arbeitspaket 4 „Optimierung der Dickschichttechnologie für die neuen Materialsysteme“ vollständig und erfolgreich bearbeitet.

## **II.1.5 Entwicklung von Demonstratoren sowie der dazu notwendigen Aufbau- und Verbindungstechnik**

### **II.1.5.1 Ziele im Arbeitspaket**

Vorrangige Ziele im Arbeitspaket 5 „Entwicklung von Demonstratoren sowie der dazu notwendigen Aufbau- und Verbindungstechnik“ war der Aufbau eines Messtandes, mit dem sich einfache Demonstratormodelle testen lassen sowie die Herstellung und erste Tests solcher Modelle. Ein weiterer, erst im Projektverlauf notwendig gewordener Schwerpunkt lag auf Erweiterungen der Messmethodik zur Charakterisierung der Sauerstoffspeicherefähigkeit und der Leitfähigkeit fester Elektrolyte. Alle genannten Zielstellungen konnten im Rahmen des Teilprojekts „Oxeen“ erfolgreich bearbeitet werden. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

### **II.1.5.2 Optimierung eines Messtandes zur Oxidcharakterisierung bei definierten Sauerstoffpartialdrücken für Demonstratormodelle**

Der am KSI zur Oxidcharakterisierung vorhandene Messtand bestehend aus einem Gasmischstand, dem elektrochemischen Messsystem „Oxylyt“ und einem beheizbaren Quarzrohrreaktor wurde schrittweise erweitert und hinsichtlich der Messgenauigkeit drastisch verbessert. Notwendig wurden diese Schritte durch grobe Undichtigkeiten der Reaktor- und Rohrverbindungen sowie durch die veraltete Oxylyt-Messtechnik, bei der der Sauerstoffeinbau und -ausbau an oxidischen Proben nicht präzise genug und außerdem bei O<sub>2</sub>-Partialdrücken nahe dem Äquivalenzpunkt prinzipbedingt gar nicht erfasst werden konnten.

Der Umbau sieht drei wesentliche Maßnahmen vor:

1. Ersetzen des Oxylytsystems durch dichtere Sauerstoff-Titrationszellen in Verbindung mit einer neuentwickelten, potentiostatisch arbeitenden Ansteuerungselektronik, die eine deutlich präzisere Sauerstoffpartialdruckeinstellung erlaubt und bei der zusätzlich auch Sauerstoffpartialdrücke in der Nähe des Äquivalenzpunkts mit hoher Genauigkeit eingestellt werden können,
2. Entwicklung einer Probenreaktor-/Ofeneinheit, die mit einem neuartigen Probenträgerkonzept den schnelleren Probeneinbau und -ausbau erlaubt und durch die Verwendung moderner Dichtungswerkstoffe die Leckagerate deutlich herabsetzt, sowie
3. Entwicklung einer Steuer- und Messelektronik für die präzise Sauerstoffpartialdruck-Einstellung und -Bestimmung mit Elektrolysezellen.

Zur Umsetzung der unter Punkt 1 aufgeführten Maßnahmen wurde der Oxylyt durch zwei Sauerstofftitrations-Doppelzellen „O<sub>2</sub>-DF28.0“ der Firma Zirox - Sensoren & Elektronik GmbH, Greifswald, ersetzt. Für die potentiostatische Ansteuerung der Zellen wurden die in Abb. 36 gezeigten Potentiostaten „Interface 1000™“ von Gamry Instruments genutzt.

---

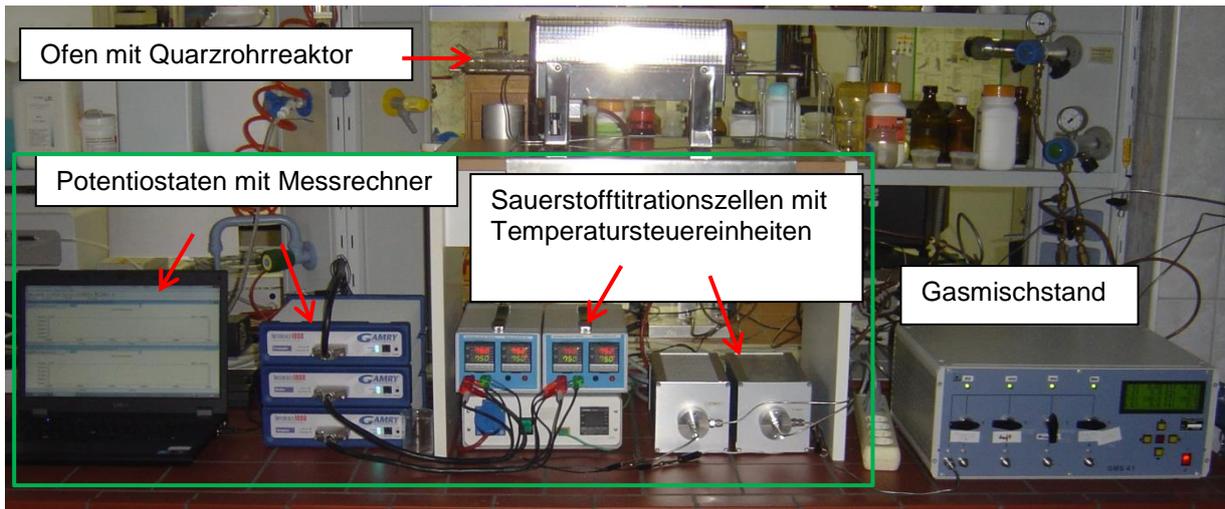


Abb. 36. Teilerneuerter Messplatz für Leitfähigkeitsmessungen an keramischen Proben und für die Bestimmung des  $O_2$ -Ausbau- bzw.  $O_2$ -Einbauvermögens oxidischer Keramiken; grün eingerahmt ist der Teil des Messplatzes, der bereits erneuert ist.

Zur Funktions- und Empfindlichkeitsüberprüfung der neuen Komponenten wurde der Sauerstoffeinbau und -ausbau an Strontiumtitanat-Einkristallen vom Projektpartner Technischen Universität Bergakademie Freiberg untersucht. Abb. 37 zeigt beispielhaft den Titrationsverlauf während eines Aufheizvorgangs dieser Probe auf  $700\text{ °C}$ .

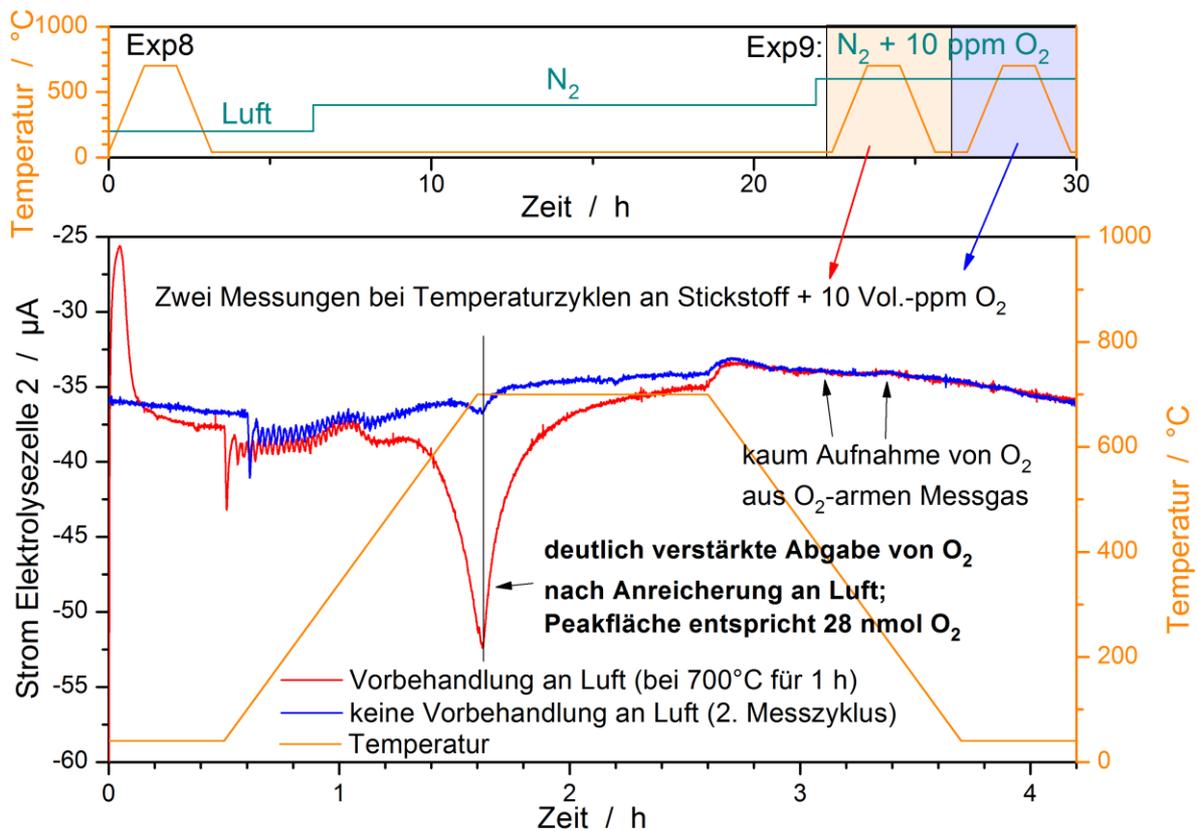


Abb. 37. Stromverlauf während der Titration der von einer Strontiumtitanat-Einkristallprobe beim Aufheizen abgegebenen Sauerstoffmenge.

Der Negativpeak im Titrationsstrom, der oberhalb von etwa  $550\text{ °C}$  auftritt, deutet auf den Ausbau von Sauerstoff aus der Probe hin. Die aus der Peakfläche berechnete Sauerstoffmenge beträgt  $28,5 \pm 0,8\text{ nmol}$ . Die Schwankungen des Stromsignals zu Beginn des Aufheizvorgangs werden

durch elektromagnetische Felder der Heizung sowie durch Volumenstromänderungen verursacht, die aufgrund von regelungsbedingtem Temperaturschwankungen im Quarzrohrreaktor entstehen.

Um solche regelungsbedingten Signalschwankungen zu minimieren und gleichzeitig die Fehlereinflüsse durch Undichtigkeiten zu verringern, wurden bei der in Abb. 38 gezeigten Neuentwicklung der Probenreaktor-/Ofeneinheit (zweite Maßnahme) sowohl ein verbessertes Probenträger- und Dichtungskonzept angewendet, als auch Maßnahmen getroffen, die für gleichmäßigere Temperaturgradienten sorgen. Dazu wurde ein rohrförmiger Keramikreaktor von einer Metallhülse umgeben, die zur elektromagnetischen Abschirmung der Probe und der Messleitungen sowie durch deren vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit zur gleichmäßigeren Wärmeverteilung insbesondere beim Aufheizen und Abkühlen beiträgt. Die mittels Heliumlecktest überprüfte Dichtheit aller relevanten Verbindungsstellen des Messstandes offenbarte eine ausgezeichnete Dichtheit. Die bestimmte Leckagerate lag dabei mehrere Größenordnungen unter der Leckagerate der in Abb. 36 gezeigten zuvor benutzten Quarzreaktor-/Ofeneinheit, so dass vielfach präzisere Bestimmungen der Sauerstoffaustauschfähigkeit von Pulver- und Festkörperproben möglich sind und die elektrochemische Untersuchung von einfachen Demonstrationsmodellen überhaupt erst ermöglicht wurde. Ein weiteres notwendiges Kriterium zur erfolgreichen Untersuchung von Demonstrationsmodellen stellt die Minimierung der systematischen Fehler der in diesem Aufbau enthaltenen Festelektrolytdetektoren dar. Die in „Oxeen“ dazu durchgeführten Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Die ebenfalls in Abb. 38 gezeigte Steuerbox enthält die als dritte Maßnahme im Rahmen des Teilprojekts „Oxeen“ im KSI entwickelte Elektronik zur Ansteuerung der Sauerstofftitrationszellen.

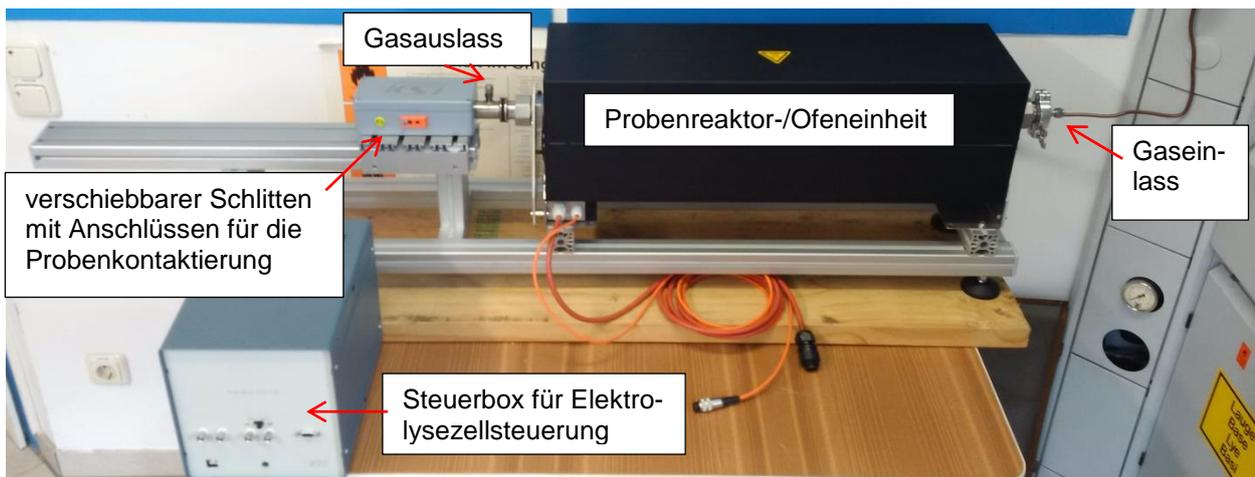


Abb. 38. Neuentwicklung der Probenreaktor-/Ofeneinheit einem verbesserten Probenträger- und Dichtungskonzept.

### II.1.5.3 Erweiterungen der Messmethodik zur Charakterisierung der Leitfähigkeit und der Sauerstoffspeicherfähigkeit fester Elektrolyte

#### Einführung

Für die Materialuntersuchungen im Vorhaben Oxeen sowie für die im KSI und bei den Projektpartnern als Messmethode benötigte Spurenanalytik für oxidier- und reduzierbare Gase werden coulometrische Festelektrolytdetektoren benötigt, mit denen wenige pmol Sauerstoff nachgewiesen werden können. Die Umsetzung von  $1 \text{ pmol} = 10^{-12} \text{ mol O}_2$  führt gemäß des Faradayschen Gesetzes zur Messung der Ladungsmenge  $0,39 \text{ } \mu\text{As}$ . Erfolgt ein solcher Umsatz beispielsweise peakartig innerhalb von  $10 \text{ s}$ , so sind Stromänderungen im Bereich von wenigen nA aufzulösen, um diese Ladungsmengen noch messen zu können.

Festelektrolytdetektoren weisen eine Reihe systematischer Fehler auf, die ihre Auflösung erheblich einschränken können und damit die kleinste noch messbare Sauerstoffmenge somit heraufsetzen. Das Ziel der Untersuchungen in diesem Arbeitspaket bestand deshalb darin, die systematischen Fehler coulometrischer Bestimmungen mit Festelektrolytdetektoren auf der Basis von stabilisiertem

Zirconiumdioxid zu charakterisieren und damit Möglichkeiten auszuloten, diese Fehler bei der coulometrischen Spurenanalytik entsprechend zu berücksichtigen.

Die elektrolytbezogenen systematischen Abweichungen des Messstromes vom Faradayschen Umsatz lassen sich in mehrere Gruppen einteilen, wobei sich die Begriffe „stationär“ und „instationär“ auf den Verlauf der Polarisationsspannung des Sensor beziehen:

1. stationäre Abweichungen durch die elektronische Leitfähigkeit des Festelektrolytes,
2. instationäre Abweichungen durch die Sauerstoffspeicherefähigkeit des Elektrolytes und
3. Einkopplung von Rauschquellen in das Stromsignal.

Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse sind ausschließlich den Gruppen 1 und 2 zuzuordnen. Ergebnisse, die verschiedene Rauschquellen und deren Vermeidung beschreiben, wurden bereits in <sup>41</sup> veröffentlicht.

### Stationäre Abweichungen des Messstroms coulometrischer Festelektrolytsensoren

Feste Oxidionenleiter weisen neben ihrer Ionenleitfähigkeit auch eine weitaus kleinere elektronische Leitfähigkeit auf, die jedoch bei Messungen im Spurenbereich merkliche stationäre Abweichungen des Messstromes vom faradayschen Gesetz hervorrufen. Da diese elektronische Leitfähigkeit als Summe der Leitfähigkeiten von Elektronen  $\sigma_e$  und Defektelektronen  $\sigma_h$  von der Temperatur als auch vom Sauerstoffpartialdruck beeinflusst wird, hängt der Fehlerstrom in hohem Maß auch von der Polarisationsspannung des Sensors ab. Diese Abhängigkeit kann gemäß <sup>42,43</sup> durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$I = C \left( \sigma_{e,A} \cdot \left[ \exp\left(\frac{FU}{RT}\right) - 1 \right] + \sigma_{h,A} \left[ 1 - \exp\left(\frac{FU}{RT}\right) \right] \right)$$

wobei der Vorfaktor C durch Geometrie und Temperatur des Sensors festgelegt wird und U die Polarisationsspannung, F die Faraday-Konstante, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur beschreiben. Der Index A an den Leitfähigkeiten steht für Anode und zeigt, dass die in die Gleichung einzusetzenden Leitfähigkeitswerte sich auf den Sauerstoffpartialdruck an der Anode beziehen.

In der Literatur sind umfangreiche Resultate für  $\sigma_e$  und  $\sigma_h$  publiziert <sup>43,44</sup> und es war zu prüfen, in wie weit die im KSI eingesetzten coulometrischen Detektoren diesen Zusammenhängen entsprechen. Dazu wurden Messungen mit nahezu sauerstoff- und wasserfreiem Stickstoff durchgeführt und die Ströme bei verschiedenen Potentialen und Temperaturen aufgezeichnet.

Ein Beispiel für eine solche Messung ist in Abb. 39 aufgeführt. Es zeigt, dass der Fehlerstrom mit zunehmendem Betrag der Polarisationsspannung ebenfalls betragsmäßig ansteigt. Dieser Anstieg fällt jedoch bei der für die Untersuchung gewählten Temperatur weitaus geringer aus, als durch die in <sup>44</sup> angegebenen Gleichungen erwartet wird. Die durch Elektronen getragene Leitfähigkeit, die sich vor allem bei extrem niedrigen Sauerstoffpartialdrücken auswirkt, ist demnach bei dem hier untersuchten Material deutlich geringer als bei dem in <sup>44</sup> gewählten Material.

<sup>41</sup> M. Schelter et al.: Sensors and Actuators B: Chemical 187, 209 (2013).

<sup>42</sup> H. Rickert: Electrochemistry of Solids, Springer-Verlag, Berlin, 107 (1982).

<sup>43</sup> R. Hartung: Z. phys. Chemie, Leipzig 254, 393 (1973).

<sup>44</sup> J.-H. Park, N. Blumenthal: J. Electrochem. Soc 136, 2867 (1989).

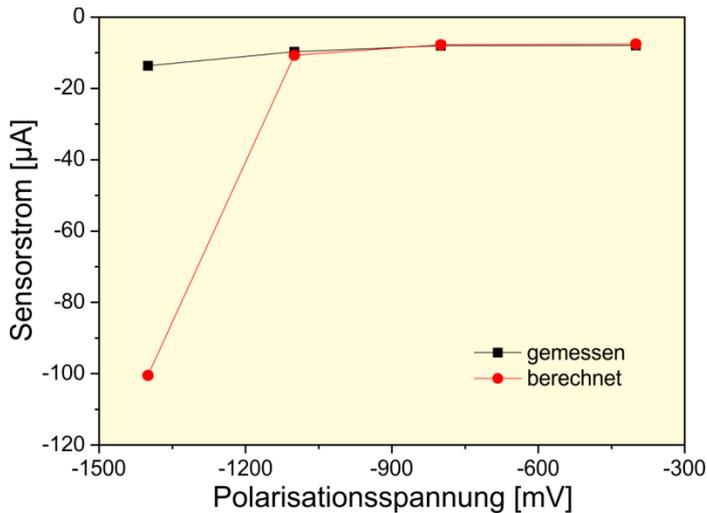


Abb. 39.

Verlauf des Sensorstroms eines coulometrischen Festelektrolytsensors aus vollstabilisiertem Zirkoniumdioxid bei Spülung der Messelektrode mit feingereinigtem Stickstoff in Abhängigkeit von der Polarisationsspannung (schwarze Kurve) und Vergleich mit den für die entsprechende Geometrie berechneten Werte anhand der in <sup>44</sup> angegebenen Gleichungen.

### Instationäre Abweichungen des Messstroms coulometrischer Festelektrolytsensoren

Solche Abweichungen treten auf, wenn sich die Polarisationsspannung coulometrischer Zellen beispielsweise bei einer galvanostatischen oder galvanodynamischen Regelung des Zellstroms ändert. Durch solche Potentialänderungen verändert sich auch in geringem Maße die Sauerstoffbelegung des Festelektrolytgitters und dieser Sauerstoff muss nach einer Potentialänderung zu- oder abgeführt werden. Er benötigt ebenfalls Elektronen, bewirkt jedoch keinen analytischen Stoffumsatz und bildet im Sinne der Coulometrie einen Fehler. Neben dem Sauerstoffaustausch des Gitters weist die Elektrode im Messgas ebenfalls eine potentialabhängige Belegung mit Sauerstoff auf. Die quantitativen Auswirkungen dieser beiden Phänomene wurden durch sprungartige Potentialänderungen unter Aufzeichnung des Zellenstromes in sauerstofffreiem Stickstoff untersucht.

In Abb. 40 ist der Verlauf des Zellenstromes während eines Potentialsprungs in negative und positive Richtung dargestellt. Es zeigt sich, dass die Höhen der korrespondierenden Strompeaks vom Betrag her nahezu gleich und vom Vorzeichen her entgegengesetzt sind. Der zweite Parameter zur Charakterisierung dieses instationären Fehlers ist die durch den Stromverlauf nach dem Potentialwechsel aufgespannte Fläche.

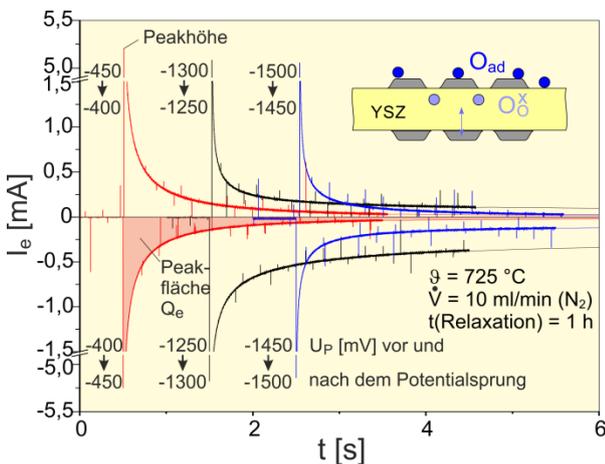


Abb. 40. Stromverlauf an einem coulometrischen Sensor bei sprungartiger Änderung der Polarisationsspannung um 50 mV.

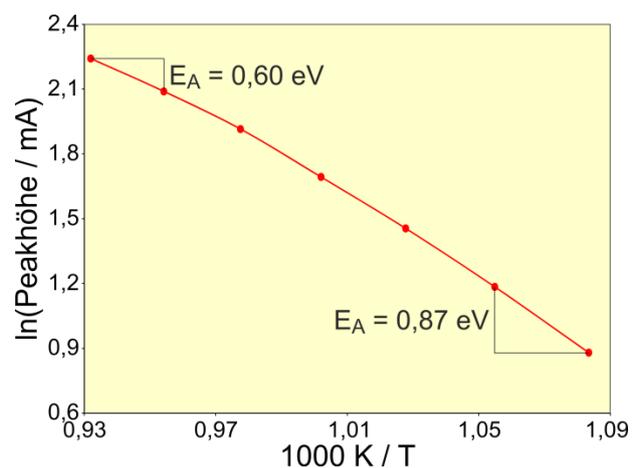


Abb. 41. Arrhenius-Plot der Peakhöhe des Sensorstroms bei pulsartiger Änderung der Polarisationsspannung gemäß Abb. 40.

Während die Peakhöhen rein thermisch aktiviert sind und nicht vom angelegten Potential vor dem Sprung abhängen, wie Abb. 41 bestätigt, werden die Peakflächen in hohem Maß von diesem Potential beeinflusst (Abb. 42). Die Ermittlung der Aktivierungsenergie aus dem Temperaturverlauf der Peakhöhe zeigt einen Wert an, der sich nur unwesentlich von dem der Ionenleitfähigkeit von

vollstabilisiertem Zirkoniumdioxid unterscheidet. Wie erwartet ist die Peakhöhe deshalb ein nahezu direktes Maß für diesen Parameter.

Interessant und bislang noch nicht vollständig verstanden ist der in Abb. 42 gezeigte nichtlineare Verlauf der Peakfläche bei Potentialen im Bereich -1100 ... -450 mV, der Ansatz zu weiteren Grundlagenuntersuchungen bietet.

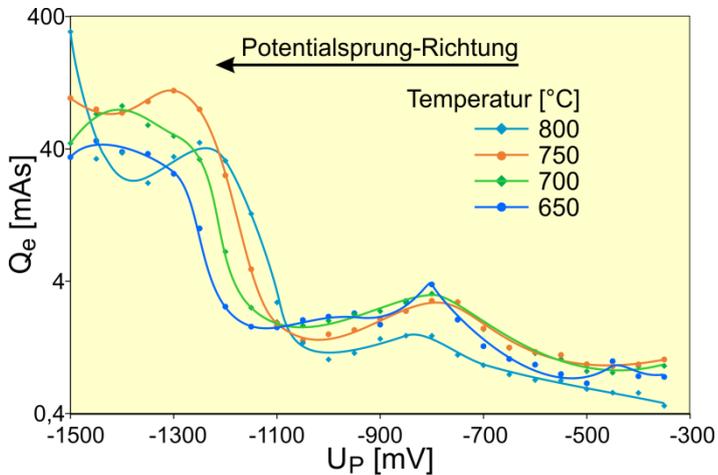


Abb. 42.

Verlauf der Peakfläche in Abhängigkeit vom angelegten Startpotential vor dem Sprung um  $\Delta U = 50$  mV zu einem niedrigeren Potential (geringerem Sauerstoffpartialdruck).

Die Potentialfläche ist weiterhin von der Sprungrichtung abhängig.

#### II.1.5.4 Demonstrationsmodelle zur Untersuchung in den aufgeführten Messständen

Im Teilvorhaben „Oxeen“ wurden aus den in Abschnitten II.1.2 beschriebenen Materialien einfache Demonstrationsmodelle wie die in Abb. 43 gezeigten hergestellt. Dazu wurden die planaren, gesinterten Keramikproben mit porösen Silberelektroden versehen, an die Platindrähte zur elektrischen Signalführung angebracht wurden. Vorversuche mit porösen Platinelektroden waren nicht zielführend, da diese nur eine sehr geringe Haftkraft auf den gesinterten Proben aufwiesen und sich schon bei äußerst geringen mechanischen Belastungen ablösten. In den in Abschnitt II.1.5.2 beschriebenen Testständen wurden diese Demonstrationsmodelle hinsichtlich ihrer elektrochemischen Performance untersucht.

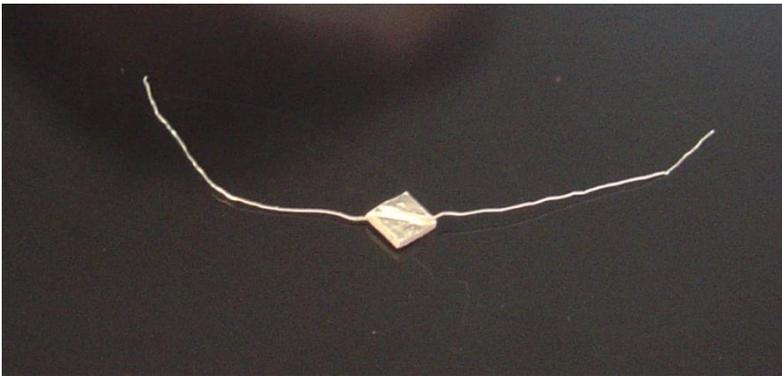


Abb. 43.

Beispiel eines planaren Demonstrationsmodells, das aus einem  $3 \times 3 \times 0,5$  mm<sup>3</sup> Keramikgrundkörper, jeweils auf den beiden flachen Seiten aufgebrachten porösen Silberelektroden sowie Platindrähten besteht.

Auf diese Weise konnten erste Versuche zu elektrochemischen Umsetzungen in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gemischen durchgeführt und wertvolle Erkenntnisse zum praktischen Einsatz der im Teilvorhaben „Oxeen“ gefundenen hochleitfähigen keramischen Oxidionenleiter in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren gewonnen werden.

Das Arbeitspaket 5 „Entwicklung von Demonstratoren sowie der dazu notwendigen Aufbau- und Verbindungstechnik“ wurde damit vollständig und erfolgreich bearbeitet.

## II.2 Verwendung der Zuwendung hinsichtlich der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Tab. 7. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.

	Finanzierungsplan	entstandene Ausgaben
Personalkosten inkl. Reisekosten	304685,00 €	321012,98 €
Materialkosten und Verwaltungsausgaben	28100,00 €	11230,32 €
Investitionen	16200,00 €	18133,42 €
gesamt	348985,00 €	350376,72 €

Die im Teilprojekt „Oxeen“ entstandenen Mehrkosten im Bereich der Personalausgaben, die durch Lohnsteigerungen im Projektverlauf von durchschnittlich 2,5 % pro Jahr entstanden, konnten durch Rabatte im Bereich der Materialkosten/Verwaltungsausgaben weitgehend ausgeglichen werden, wie Tab. 7 zu entnehmen ist. Insgesamt resultiert eine geringfügige Überschreitung des Gesamtfinanzierungsplans um 0,4 %. Die ausführliche Beschreibung der Ausgaben ist im zahlenmäßigen Nachweis dargelegt.

## II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Wie aus den Abschnitten I.1 und II.1 hervorgeht, wurden mit dem Verbundvorhaben sehr anspruchsvolle wissenschaftliche und technische Arbeitsziele verfolgt und erfolgreich bearbeitet. Eine wichtige Grundlage für den Erfolg des Vorhabens bestand in der Erlangung von belastbaren Forschungsergebnissen für die spätere nutzbringende anwendungsnahe Forschung an neuen Kompositmaterialien für feste Elektrolyte mit hohen Ionenleitfähigkeiten bei abgesenkten Arbeitstemperaturen und deren perspektivischem Transfer in die Praxis. Die dazu erforderliche Grundlagenforschung zur Aufklärung von Auswirkungen bestimmter präparativer Schritte auf die grundlegenden Materialeigenschaften konnte in verschiedenen Ansätzen eindrucksvoll umgesetzt werden. Die beantragte Förderung war nicht nur Voraussetzung für die Durchführung des konkreten Vorhabens, sondern dient darüber hinaus der Fortentwicklung der Brennstoffzellen- und Elektrolysetechnologie in Deutschland, vor allem vor dem Hintergrund des verstärkten Einsatzes erneuerbarer Energien für die Strom- und auch die Primärenergieversorgung bei gleichzeitiger Absicherung einer bedarfsgerechten unterbrechungsfreien Versorgung. Die Zuwendung ermöglichte es dem KSI, seine FuE-Tätigkeit auf diesem Gebiet über das sonst mögliche Maß hinaus deutlich zu intensivieren. Die Ergebnisse belegen, dass die Entwicklung neuer oxidischer Kompositmaterialien mit mehreren Risiken verbunden ist, die aus den speziellen Randbedingungen der Synthese, insbesondere der Schwierigkeit einer vollständigen Dispergierung der nanometergroßen Partikel des Elektrolytmaterials und des Isolators resultieren.

Insofern stellte die Forschungsaufgabe eine besondere Herausforderung dar, deren Lösung mit beträchtlichen personellen und materiellen Aufwendungen verbunden war, die das KSI als gemeinnützige Forschungseinrichtung nicht tragen konnte. Für die Durchführung der Projektarbeiten waren Zuwendungen für Personal, vorhabensspezifische Ausrüstungen, Verbrauchsmaterialien und Dienstreisen erforderlich. Das KSI brachte jedoch auch Eigenleistungen in Form der Nutzung von bereits vorhandener Mess- und Analysetechnik sowie der Laboratorien in das Projekt ein.

## II.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Hochleitfähige Kompositmaterialien schaffen völlig neue Möglichkeiten, bestehende Brennstoffzellen- und Elektrolysekonzepte zu optimieren und weitere Kostensenkungspotenziale bei der Schaffung und vor allem beim Betrieb solcher Anlagen zu erschließen. Das in diesem Vorhaben entwickelte System basierend auf Ceroxid und Magnesiumoxid kann zu einer flexibel einsetzbaren Komponente solcher elektrochemischen Bauelemente weiterentwickelt werden, die insbesondere für die Senkung des Eigenenergieverbrauchs dieser Elemente und deren Lebensdauerverlängerung hervorragend geeignet ist. Die gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse zur Technologie

der Synthese und der Versinterung lassen sich mit hoher Signifikanz auf reale Prozesse im größeren Maßstab übertragen. Weiterhin stellen die in diesem Vorhaben erzielten Ergebnisse eine hervorragende Ausgangsbasis für folgende zukünftige Forschungsfelder dar:

- Entwicklung neuer Festelektrolyt-Sensoren für die Gasmesstechnik,
- Erprobung neuer Betriebskonzepte für Brennstoffzellen und
- Erprobung neuer Materialkonzepte für die Peripherie von Brennstoffzellen.

Die in dem Vorhaben durchgeführten Grundlagenexperimente und wissenschaftlichen Untersuchungen sind eine wesentliche Voraussetzung für eine weitere erfolgreiche anwendungsnahe Entwicklung und die Einführung der neuen Materialien in die Praxis. Diese wird durch eine enge Verzahnung von Forschungs- und Produktionsstrategien erreicht. Durch die vielfältigen Kontakte, die die Bearbeiter des Projektes sowohl zu Komponentenherstellern, als auch zu Keramikentwicklern und einschlägigen Forschungseinrichtungen pflegen, ist die Kooperation von Wissenschaft und Wirtschaft auf breiter Basis gewährleistet.

#### **Nutzen für verschiedene Anwendergruppen:**

Zu erwartende wirtschaftlich verwertbare Ergebnisse der Projektbearbeitung sind:

- Neue Ansätze für keramische Komposit-Festelektrolyte für Brennstoffzellen und Elektrolyseure
- Neue Erkenntnisse über die technologische Erzeugung von Nanokompositen mit industrietauglichen Methoden für größere Materialmengen
- Aufbau eines neuen hochgenauen Messsystems zur Materialuntersuchung in einem breiten lückenlosen und präzise geregelten Sauerstoffpartialdruck-Bereich
- Tieferes Verständnis des Signalverhaltens von Elektrolyse- und Messzellen in hochverdünnten Gasgemischen

Damit ergeben sich branchenweit neue wirtschaftliche Potenziale.

Die Ergebnisse des Projektes werden jedoch nicht nur zur besseren energetischen Ausnutzung und Gewinnsteigerung bei Brennstoffzellen und Elektrolyseeinrichtungen führen, sondern können auch von auf dem Gebiet des Anlagenbaus sowie der Mess- und Sensortechnik tätigen KMU branchenübergreifend genutzt werden. Ein weiterer wirtschaftlicher Aspekt ist aber auch die aus der Applikation der Materialien resultierende Notwendigkeit der Fertigung von elektrochemischen Bauelementen und den zugehörigen Betriebseinrichtungen.

Angesichts des großen Bedarfs an derartigen Speicherelementen ist ein erheblicher wirtschaftlicher Effekt zu erwarten. Die Herstellung solcher elektrochemischen Funktionselemente und der dazu gehörenden elektronischen Mess- und Regeleinrichtungen in den prognostizierten Stückzahlen ist ein typisches Arbeitsgebiet von mittelständischen Unternehmen, die auf dem Gebiet der Speichertechnologie und der Materialbereitstellung tätig sind und mit denen das KSI bereits in verschiedenen anderen Projekten zusammengearbeitet hat. Der Transfer der Projektergebnisse in die Praxis und deren perspektivische kommerzielle Umsetzung sind somit gewährleistet.

Entscheidend für die erfolgreiche Verbreitung der im Rahmen des Projekts „Oxeen“ entwickelten Techniken und Materialien werden ihre einfache Handhabung und ihr wirtschaftlicher Einsatz sein. Die technologische Entwicklung wird daher in Industrie-Nachfolgeprojekten diese Ziele verfolgen.

#### **Wissenschaftliche Verwertung der Projektergebnisse**

Für die patentrechtliche Absicherung wesentlicher Projektergebnisse ist die Anmeldung eines Patentes vorgesehen.

Die Ergebnisse werden danach in die Vorlesung „Physikalische Chemie fester Körper“ an der Technischen Universität Dresden einfließen und somit die studentische Ausbildung bereichern.

Aufbauend auf den Resultaten des Vorhabens wurden Folgeprojekte mit zum Teil gleichen Projektpartnern beantragt, wozu beispielsweise ein Vorhaben zur effektiven Fertigung elektrochemischer Energiespeicher (R2R-Battery) zählt.

---

## II.5 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Laufzeit des Projektes sind auch bei anderen Stellen verschiedene Fortschritte und relevante Ergebnisse bekannt geworden. Diese sind vollständig im Abschnitt II.1.1 aufgeführt. Da die Zielsetzungen dieser Forschungsarbeiten sich jedoch z.T. grundsätzlich von der Zielsetzung in diesem Vorhaben unterscheiden, wurden keine Änderungen der Vorgehensweise in diesem Projekt erforderlich. Die kontinuierlich durchgeführten Literatur- und Patentrecherchen zeigen weiterhin, dass die Materialentwicklung für zukünftige Energiespeichersysteme eine immer größere Beachtung findet und auch an anderen Forschungseinrichtungen mit verschiedenartigen Lösungsansätzen bearbeitet wird.

## II.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Im Zusammenhang mit der Thematik des Vorhabens wurden folgende Publikationen veröffentlicht, Vorträge gehalten und Poster präsentiert:

### Publikationen

V. Vashook, J. Zosel, E. Sperling, K. Ahlborn, F. Gerlach, W. Fichtner, M. Schelter, U. Guth, M. Mertig: Nanocomposite ceramics based on  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  and MgO. *Solid State Ionics* 288, 98 (2016), DOI: 10.1016/j.ssi.2016.01.033.

M. Schelter, J. Zosel, V. Vashook, U. Guth, M. Mertig: Electrolyte Related parameters of coulometric solid state devices. *Solid State Ionics* 288, 266 (2016), DOI: 10.1016/j.ssi.2016.01.020.

V. Vashook, J. Zosel, E. Sperling, K. Ahlborn, W. Fichtner, U. Guth, M. Mertig: Synthesis and comparative characterisation of  $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.2-y}\text{Gd}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1.97x}$  ceramics. Submitted to *Solid State Ionics*, 2015.

J. Zosel, M. Schelter, V. Vashook, U. Guth, M. Mertig: Coulometrische Festelektrolytsensoren - Anwendungen und Fehlerquellen. *Proceedings 12. Dresdner Sensor-Symposium*, 07.-09.12 2015, DOI: 10.5162/12dss2015/4.3.

U. Guth, V. Vashook: Oxygen Solid Electrolyte Coulometry. In: G. Kreysa et al. (eds.), *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* (2014), DOI 10.1007/978-1-4419-6996-5, Springer Science + Business Media New York.

H. Ullmann, V. Vashook, U. Guth: Membrane technology. In: G. Kreysa et al. (eds.), *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* (2014), DOI 10.1007/978-1-4419-6996-5, Springer Science + Business Media New York.

J.-Y. Chen, V. Vashook, D. Trots, S. R. Wang, T.-L. Wen, Z.-Y. Wen, J. Zosel, U. Guth: Chemical diffusion and oxygen exchange of  $\text{LaNi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-d}$  ceramics. *Journal of Advanced Ceramics* 3, 240 (2014). DOI:10.1007/s40145-014-0116-y.

V. Vashook, J. Rebello, J.-Y. Chen, L. Vasylechko, D. Trots, J. Zosel, U. Guth: Thermal Expansion, Oxygen Non-Stoichiometry and Diffusion in Some Ferrites-Nickelites. *Solid State Phenomena* 200, 86 (2013).

U. Guth, J. Zosel, J. Riedel, T. N. Tran, M. Berthold, C. Vonau, U. Sasum, P. Shuk, M. Paramasivam, V. Vashook: New developments in electrode materials for electrochemical sensors. In: S.C. Mukhopadhyay et al. (Eds.): *Advancement in Sensing Technology. Smart Sensors, Measurement and Instrumentation Vol. 1*, Heidelberg, Berlin, Springer-Verlag, 181 (2013), ISBN 978-3-642-32180-1.

**Vorträge und Poster**

- J. Yao, M. Schelter, J. Zosel, M. Mertig: New composite materials for electrochemical energy storage. EnFi 2016 - 9th Meeting "Engineering of Functional Interfaces", 03.-05.07.2016, Wildau (Poster).
- J. Yao, M. Schelter, J. Zosel, E. Sperling, M. Mertig: Different routes of synthesis to new composite nano materials. 4<sup>th</sup> Dresden Nanoanalysis Symposium, 15.6.2016, Dresden (Poster).
- J. Zosel, M. Schelter, V. Vashook, U. Guth, M. Mertig: Coulometrische Festelektrolytsensoren - Anwendungen und Fehlerquellen. 12. Dresdner Sensorsymposium, 07.12.-09.12.2015, Dresden (Vortrag).
- V. Vashook, J. Zosel, E. Sperling, K. Ahlborn, F. Gerlach, F. Fichtner, M. Schelter, U. Guth, M. Mertig: Nanocomposite ceramics based on  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  and MgO. Engineering of Functional Interfaces (EnFI 2015), 06.-07.07.2015, Hannover, Deutschland (Poster).
- V. Vashook, J. Zosel, E. Sperling, K. Ahlborn, F. Gerlach, W. Fichtner, M. Schelter, U. Guth, M. Mertig: Nanocomposite ceramics based on  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  and MgO. International conference on Solid State Ionics, 14.-19.06.2015, Keystone, Colorado, USA (Poster).
- M. Schelter, J. Zosel, V. Vashook, U. Guth, M. Mertig: Electrolyte related parameters of coulometric solid state devices. International conference on Solid State Ionics, 14.-19.06.2015, Keystone, Colorado, USA (Poster).
- V. Vashook, J. Zosel, E. Sperling, K. Ahlborn, F. Gerlach, W. Fichtner, M. Schelter, U. Guth, M. Mertig: Nanocomposite ceramics based on  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  and MgO. 3rd Dresden Nanoanalysis Symposium, 17.04.2015, Dresden (Poster).
- W. Fichtner, U. Vashook, J. Zosel: Untersuchung von Phasenübergängen an Perovskiten mittels XRD und HTK. XRD Anwendertreffen, Garmisch-Partenkirchen, Österreich, 14.-15.10.2014 (Vortrag).
- V. Vashook, J. Zosel, E. Sperling, N. Haufe, M. Mertig:  $Ce_{0.8}Sm_{0.2-y}Gd_y)_{1-x}Ca_xO_{1.9-d/2}$  nanopowders: synthesis and characterization. 2nd Dresden Nanoanalysis Symposium, Dresden, 02.07.2014 (Poster).
- J. Zosel, M. Schelter, V. Vashook, U. Guth: New developments on coulometric solid electrolyte sensors. 19th International conference on solid state ionics, Kyoto, Japan, 2-7 June 2013 (Vortrag).
-