

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Carsten Steiner

Mikrowellengestützte Analyse der Defektchemie von Cer-Zirkonium-Mischoxiden

Band 23



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Mikrowellengestützte Analyse der Defektchemie von Cer-Zirkonium-Mischoxiden

**Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation**

von

Carsten Steiner, M.Sc.

aus

Lichtenfels

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr. Holger Fritze

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juli 2024

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2024

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 23

Carsten Steiner

**Mikrowellengestützte Analyse der Defektchemie
von Cer-Zirkonium-Mischoxiden**

Shaker Verlag
Düren 2025

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2024

Copyright Shaker Verlag 2025

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

Print-ISBN 978-3-8440-9771-9
PDF-ISBN 978-3-8440-9866-2
ISSN 1866-5047
eISSN 2944-8565
<https://doi.org/10.2370/9783844098662>

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Ceroxid weist neben katalytischen Eigenschaften eine hohe Sauerstoffspeicherfähigkeit auf. Zur Erhöhung der thermischen Stabilität und der Sauerstoffspeicherfähigkeit werden technisch Cer-Zirkonium-Mischoxide (CZO) eingesetzt. Das im Vergleich zu anderen Oxiden erreichbare hohe Sauerstoffdefizit wurde bisher nur indirekt und mit aufwendigen Labormethoden untersucht. Zur Verbesserung der Effektivität der o. g. Systeme sollte das Sauerstoffdefizit von CZO aber *operando* überwacht werden können.

Im Vorfeld der Arbeit war bereits bekannt, dass für Dreiwegekatalysatoren (TWC), die man in Ottomotoren zur Abgasnachbehandlung einsetzt, der Katalysatorzustand, das ist beim TWC der Sauerstoffbeladungszustand, direkt bestimmt werden kann, indem mikrowellenbasiert die elektrischen Eigenschaften der Katalysatorbeschichtungen an sich während des Betriebs gemessen werden. Heutige TWC enthalten große Mengen von dotiertem CZO. Da CZO abhängig vom Sauerstoffpartialdruck Sauerstoff aufnimmt oder abgibt, werden Luftzahl-Schwankungen im Rohabgas in einem TWC gepuffert. Die Sauerstoffspeicherkapazität eines TWC ist direkt der Menge des verfügbaren Ceroxids proportional. Im Fahrzeug wird derzeit der Oxidationsgrad des Ceroxids (d.h. der Sauerstoffbeladungszustand) indirekt modellgestützt unter Verwendung von Signalen von zwei Lambda-Sonden und von weiteren Motorbetriebsparametern berechnet.

Hier setzt die vorliegende Arbeit an. Es wird dargestellt und mithilfe defektchemischer Betrachtungen gezeigt, wie sich die dielektrischen Eigenschaften (also die komplexe Permittivität bestehend Polarisierung und Verlusten) im Mikrowellenbereich von Ceroxid und CZO mit dem Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsatmosphäre und damit mit dem Sauerstoffdefizit ändern, und zwar in einem weiten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich. Ein Übertrag auf technische Systeme findet statt und es wird gezeigt und ebenfalls durch defektchemische Betrachtungen untermauert, dass zur Bestimmung des Sauerstoffspeicherzustandes eines TWC der Parameter „Güte“ wesentlich besser geeignet ist als der bislang benutzte Parameter „Resonanzfrequenz“.

Bayreuth im Juli 2024

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Analyse der Defektchemie von Cer-Zirkonium-Mischoxiden (CZO) mittels dielektrischer Hohlraumresonatoren. Die Eigenschaft von CZO Sauerstoff flexibel im Gitter ein- und auszubauen, macht es attraktiv für eine ganze Reihe von Industrieprozessen, wie das Steam-Reforming und die Abgasreinigung bei Verbrennungsprozessen, um nur einige zu nennen. In den letzten Jahren sind die herausstechenden Redox-Eigenschaften von CZO besonders im Rahmen einer grünen, umweltfreundlichen Energieversorgung in den Fokus der Forschung gerückt. CZO gilt hier als vielversprechendes Metalloxid für thermochemische Kreisläufe und wird auch als Anodenmaterial (oder Beschichtung) in Brennstoffzellen diskutiert.

Parallel wurde in den vergangenen Jahren am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien die mikrowellenbasierte Zustandsdiagnose von Dreiwegkatalysatoren erforscht, in denen CZO als Sauerstoffspeicherkomponente eine Schlüsselrolle einnimmt. Allerdings fehlten bisher genaue Analysen zu den dielektrischen Eigenschaften von CZO im Mikrowellenfrequenzbereich, ebenso wie Studien, die die dielektrischen Eigenschaften mit den zugrundeliegenden defektchemischen Mechanismen und deren Einflussfaktoren verknüpfen. Genau diese Lücke soll die vorliegende Arbeit schließen. Dafür werden die dielektrischen und defektchemischen Eigenschaften von CZO-Pulverproben an einem speziell dafür entwickelten Hochtemperatur-Mikrowellenprüfstand untersucht.

Die Arbeit ist inhaltlich in drei Abschnitte gegliedert. Im ersten Abschnitt wird der Messeffekt der *Microwave Cavity Perturbation* (MCP) Methode untersucht. Mithilfe von Simulationen und analytischen Ansätzen zur elektrischen Feldverteilung wurde eine Methode erarbeitet, die die zuverlässige Bestimmung der dielektrischen Probeneigenschaften aus den Resonanzcharakteristika ermöglicht. Die Methode wurde gezielt für diese Arbeit entwickelt, lässt sich aber auch auf andere Materialsysteme übertragen.

Im zweiten und umfangreichsten Kapitel dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung und Einordnung der dielektrischen sowie defektchemischen Eigenschaften von CZO. Die Interpretation zur Defektchemie von CZO und deren Auswirkungen auf die Polarisation und den dielektrischen Verlust wurde begleitet durch Leitfähigkeitsuntersuchungen (Gleichstrom, DC) an Festkörperproben. Die DC-Eigenschaften sind in der Literatur umfangreich untersucht worden und konnten reproduziert werden. In diesem

Zusammenhang werden auch die Bedeutung des Small-Polaron-Hoppings, des Zirkoniumgehalts, der Akzeptorverunreinigungen, Edelmetallkontakte und auch mikrostrukturelle Einflüsse bei Temperaturen bis 600 °C analysiert. Durch die Untersuchungen konnten die gemessenen dielektrischen Eigenschaften schließlich mit den Defekt- und Transportmechanismen im Material korreliert werden. Durch Einbeziehung von Ergebnissen aus Arbeiten anderer Forschergruppen konnten außerdem die kristallographischen Ursachen für das ermittelte dielektrische Materialverhalten diskutiert und zugeordnet werden. Es zeigte sich, dass in reinem Ceroxid die Morphologie (Kristallinität) einen hohen Einfluss auf die Sauerstoffleerstellenkonzentration hat, während letztere in CZO überwiegend eine Funktion des Mischungsverhältnisses ist.

Im dritten Abschnitt wird die Zustandsdiagnose von Dreiwegekatalysatoren durch Mikrowellen untersucht. In Anlehnung an die dielektrische Materialcharakterisierung von CZO in den vorigen Abschnitten werden insbesondere die beiden Resonanzsignale f_{res} und Q_0^{-1} mitsamt ihren Störeinflüssen untersucht. Die Messdaten belegen, dass der Gütefaktor signifikante Vorteile bei der Bewertung der Sauerstoffbeladung und der Katalysatoralterung bei Temperaturen knapp oberhalb des Katalysator-„Light-offs“ besitzt und gleichzeitig robuster gegenüber anwendungstypischen Störfaktoren ist. Die Einflüsse und Querempfindlichkeiten werden zudem vor dem Hintergrund der dielektrischen Eigenschaften von CZO diskutiert. So lässt sich ableiten, dass die Überlegenheit des Gütefaktors bei der Zustandsdiagnose bei geringen Temperaturen auf die sprunghafte Erhöhung der CZO-Leitfähigkeit (Faktor $> 10^3$) bei chemischer Reduktion zurückgeführt werden kann.

Zusammenfassend wurden die dielektrischen und defektchemischen Eigenschaften von CZO erfolgreich analysiert. Die Arbeit liefert damit fundamentale Erkenntnisse zur Verkoppelung der Polarisations- und Verlustzunahme durch die Sauerstoffleerstellenbildung und konnte die wichtigsten Defekt- und Transportmechanismen in CZO beleuchten, die für eine Vielzahl von industriellen Anwendungen von Bedeutung sind. Darüber hinaus können die Haupteinflüsse bezogen auf die mikrowellengestützte Zustandsdiagnose von Dreiwegekatalysatoren nun besser nachvollzogen werden.

Summary

The present work focuses on the analysis of the defect chemistry of ceria-zirconia mixed oxides (CZO) using dielectric cavity resonators. CZO is attractive for a whole range of industrial processes, such as steam reforming and exhaust gas aftertreatment of combustion processes, due to its ability to flexibly incorporate and release oxygen in the lattice. In recent years, the outstanding redox properties of CZO have triggered the interest of researchers, particularly in the context of green, environmentally friendly energy supply. Here, CZO is considered as a promising metal oxide for thermochemical cycles and is also discussed as an anode material (or coating) in fuel cells.

In parallel, the microwave-based state diagnosis of three-way catalysts, where CZO plays a key role as an oxygen storage component, has been investigated at the department of functional materials in recent years. However, detailed analyses of the dielectric properties of CZO in the microwave frequency range have been lacking, as well as studies linking the dielectric properties to the fundamental defect chemical mechanisms and their impact factors. It is precisely this gap that the present work aims to fill. For this purpose, the dielectric and defect chemical properties of CZO powder samples are investigated in a specially designed high-temperature microwave resonator.

The work is divided into three main sections. In the first section, the measurement effect of the microwave cavity perturbation method is physically investigated. Using simulations and analytical approaches to the electric field distribution, a method is developed that allows the reliable determination of the dielectric properties of a sample from the resonance characteristics. The method has been developed specifically for this work, but can also be applied to other material systems as well.

In the second and most comprehensive chapter of this thesis, the dielectric and defect chemical properties of CZO are investigated and classified. The analysis of the defect chemistry of CZO and its effect on the polarization and dielectric losses is accompanied by conductivity (DC) studies on sintered bulk samples. The latter properties are well known from the literature and could be reproduced. The importance of small polaron hopping, zirconium content, acceptor impurities, noble metal contacts and also microstructural contributions at temperatures up to 600 °C are analyzed. Ultimately, dielectric properties are correlated with the defect and transport mechanisms in the material. In conjunction

with results from other research groups, it was also possible to discuss and assign crystallographic causes for the observed dielectric material behavior. The investigations show that in pure ceria the morphology (crystallinity) has a strong influence on the oxygen vacancy concentration, whereas in CZO this is mainly a function of the mixed oxide composition.

In the third section, the state diagnosis of three-way catalysts using microwaves is analyzed. Following the dielectric characterization of CZO in the previous sections, the two resonance signals f_{res} and $1/Q_0$ and their perturbations are investigated. The measurement data show that the quality factor has significant advantages in the evaluation of the actual oxygen storage level and catalyst ageing at temperatures slightly above catalyst “Light-off” and is also more robust to application-typical interferences. The main impact factors and cross-sensitivities are also discussed in the context of the dielectric properties of CZO. It can be concluded that the superiority of the quality factor for state diagnosis purposes is due to the increase in CZO conductivity (factor $> 10^3$) during chemical reduction.

In conclusion, the dielectric and defect chemical properties of CZO have been successfully analyzed. The work provides fundamental insights into the coupling of polarization and loss increase due to oxygen vacancy formation and illuminates the main defect and transport mechanisms in CZO that are important for a variety of industrial applications. Furthermore, the work contributes to a better understanding of the main influences, especially for the microwave-based state diagnosis of three-way catalyst.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| Zusammenfassung | i |
| Summary | iii |
| Inhaltsverzeichnis | v |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Grundlagen | 5 |
| 2.1 Eigenschaften von Cer-Zirkonium-Mischoxiden | 5 |
| 2.1.1 Strukturelle Eigenschaften von CZO | 5 |
| 2.1.2 Defektchemie von CZO | 9 |
| 2.2 Hochfrequenzgestütztes Messverfahren für die Materialcharakterisierung | 16 |
| 2.3 Verwendung Ceroxid-basierter Materialien und Stand der Technik | 21 |
| 2.3.1 Ceroxidmaterialien und CZO in Industrie und Forschung | 21 |
| 2.3.2 CZO in modernen Dreiwegekatalysatoren | 23 |
| 2.3.3 Hochfrequenzgestützte Charakterisierung von Katalysatormaterialien | 26 |
| 3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit | 29 |
| 4 Herstellung und materialwissenschaftliche Charakterisierung der Proben | 33 |
| 4.1 Präparation und Eigenschaften der CZO-Proben | 33 |
| 4.1.1 Synthetisierte CZO-Pulver zur dielektrischen Charakterisierung | 33 |
| 4.1.2 CZO-Festkörperproben für die Analyse der elektrischen Leitfähigkeit | 39 |
| 4.2 Synthese und Eigenschaften der Pt/CeO ₂ -Modellkatalysatoren | 42 |
| 4.3 Untersuchte Dreiwegekatalysatoren | 45 |
| 5 Experimentelle Methoden zur elektrischen Charakterisierung | 47 |
| 5.1 Messaufbau für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von CZO | 47 |
| 5.2 Methode zur hochfrequenzgestützten Analyse | 48 |
| 5.2.1 Messaufbau zur dielektrischen Charakterisierung von Pulverproben | 49 |
| 5.2.2 Messaufbau für die Zustandsdiagnose von Dreiwegekatalysatoren | 51 |
| 5.2.3 Bestimmung der Resonanzsignale aus dem Hochfrequenzspektrum | 52 |
| 5.2.4 Finite-Elemente-Modellierung des Messaufbaus | 54 |
| 6 Bestimmung dielektrischer Eigenschaften von CZO mittels Hochfrequenztechnik | 57 |
| 6.1 Elektrische Verteilung im Resonanzraum | 57 |
| 6.2 Depolarisation der Probe | 61 |

| | |
|--|------------|
| 6.3 Mischungsmodell für CZO | 66 |
| 6.4 Validierung und Übertragbarkeit der Methode | 70 |
| 7 Analyse der Defektchemie von Cer-Zirkonium-Mischoxiden | 77 |
| 7.1 Leitfähigkeitsmessungen an CZO | 77 |
| 7.1.1 Untersuchungen an reinem CeO ₂ | 77 |
| 7.1.2 Untersuchungen an CZO | 80 |
| 7.2 Hochfrequenzbasierte Charakterisierung von CZO-Pulvern | 84 |
| 7.2.1 Temperaturabhängige dielektrische Eigenschaften von CeO ₂ | 84 |
| 7.2.2 Hochfrequenzgestützte Analyse der Defektchemie von CeO ₂ | 91 |
| 7.2.3 Defektchemische Einordnung der Leitfähigkeiten von CeO ₂ | 94 |
| 7.2.4 Temperaturabhängige dielektrische Eigenschaften von CZO | 98 |
| 7.2.5 Hochfrequenzgestützte Analyse der Defektchemie von CZO | 100 |
| 7.2.6 Defektchemische Einordnung der Leitfähigkeiten von CZO | 103 |
| 7.3 Zirkonium-Einfluss auf dielektrische und defektchemische Eigenschaften | 106 |
| 7.4 Einfluss von aktiver Oberfläche und Edelmetall-(Platin)-Kontakten | 110 |
| 8 Bewertung des Hochfrequenzverfahrens für die Zustandsdiagnose von Dreiwegekatalysatoren | 117 |
| 8.1 Überwachung des Sauerstoffspeicherzustands | 117 |
| 8.2 Querempfindlichkeiten und Bewertung der Katalysatoralterung | 125 |
| 9 Zusammenfassung und Ausblick | 131 |
| Anhang | 135 |
| A Materialwissenschaftliche Charakterisierung der CZO-Mischoxide | 135 |
| B Herleitung des feldverteilungsabhängigen relativen Fehlers | 137 |
| C Leitfähigkeiten von gesintertem, polykristallinem CZO | 138 |
| D Verwendete Parameter zur Auswertung der HF-Messungen | 139 |
| E Ergänzungen zu den Hochfrequenzuntersuchungen an Ceroxid | 140 |
| F Ergänzungen zu den Hochfrequenzuntersuchungen an CZO | 142 |
| G Experimente zur Hochfrequenzuntersuchung der Pt/CeO ₂ -Katalysatoren | 146 |
| H Anmerkungen zur Zustandsdiagnose an Dreiwegekatalysatoren | 147 |
| Abkürzungen, Symbole und chemische Formeln | 153 |
| Literaturverzeichnis | 162 |
| Verzeichnis eigener Publikationen | 183 |
| Urheberrechtshinweise | 189 |
| Danksagung | 191 |

1 Einleitung

Der fortschreitende Klimawandel ist eine der zentralen Herausforderungen in diesem Jahrhundert. Die enormen Mengen an Kohlendioxid (CO₂), die im Anthropozän zusätzlich in die Atmosphäre gelangen, heizen den Planeten zunehmend auf und führen zu großen klimatischen Veränderungen auf dem Globus. Nach aktuellen Schätzungen des Weltklimarats (IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change) hat sich die Erde bereits heute um etwa 1 Grad gegenüber dem vorindustriellen Niveau erwärmt. Das Überschreiten der kritischen Schwelle von 1,5 Grad wird für den Zeitraum von 2030-2052 datiert [1]. Die Risiken für Ökosysteme, deren Anpassungsfähigkeit und die sozioökonomische Entwicklung steigen erheblich je eher dieser Grad der Erwärmung erreicht wird [2]. Um diesen Prozess aufzuhalten, wurden in den vergangenen Jahrzehnten zahlreiche Wege erforscht, um den CO₂-Fußabdruck des Menschen zu reduzieren [3]. Im Hinblick auf Dekarbonisierungstechnologien haben auch Cer-Zirkonium-Mischoxide (CZO) in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit in der Forschung erfahren. Das Materialsystem gilt als eines der vielversprechendsten Metalloxide für das Splitting von H₂O und CO₂ in solaren thermochemischen Kreisläufen und erfüllt dort eine Schlüsselfunktion bei der Initiierung der Dissoziationsreaktionen [4,5]. Dabei werden im Wesentlichen zwei Hauptziele verfolgt:

1. Die Produktion von „grünem Wasserstoff (H₂)“ aus der Spaltung von H₂O [6]:

Die Klimabilanz von Wasserstoff ist heute verheerend. Laut aktuellem Bericht der IEA (International Energy Agency) stammten noch im Jahr 2021 über 99 % der 94 Mt H₂-Gesamtfördermenge aus der Reformierung fossiler Energieträger. Damit ist die Wasserstoffproduktion allein für 7 % der globalen CO₂-Emissionen verantwortlich [7]. Außerdem dürften energieintensive Industrieprozesse in Zukunft ohne regenerativ erzeugten Wasserstoff kaum CO₂-neutral darstellbar sein. Der Bedarf an nachhaltig produziertem Wasserstoff ist entsprechend hoch und eröffnet Marktanalysen zufolge exponentielle Wachstumsperspektiven für die nächsten 20 Jahre [8].

2. Synthese von „solaren Kraftstoffen“ durch simultane CO₂- und H₂O-Spaltung [9]:

In diesem Zusammenhang sind (H₂, CO)-Gemische (Synthesegase) nur das Zwischenprodukt der thermochemischen Spaltung. Diese Zusammensetzungen werden heute meist konventionell durch Dampfreformierung oder partielle Oxidation von Erdgas

gewonnen [10]. In einem weiteren Prozessschritt können daraus komplexere Kohlenwasserstoffe für den Einsatz als Kraftstoff hergestellt werden. Erst 2021 ist es einer Forschergruppe in einem viel beachteten Artikel in der Fachzeitschrift *Nature* gelungen, die komplette Prozesskette von der Gewinnung von H₂O und CO₂ direkt aus der Luft, der thermochemischen Spaltung an Ceroxid und der Herstellung von Kerosin über Fischer-Tropsch-Synthese zu realisieren [11]. Das Potential für den Wirkungsgrad des (reinen) solaren, thermochemischen Prozesses wurde auf über 20 % geschätzt und liegt damit über dem von Elektrolyseprozessen mit Photovoltaik-(PV-)Strom [11,12].

Für beide Anwendungen ist CZO aufgrund seiner herausragenden Sauerstoff-Redoxchemie ein vielversprechender Metalloxid-Kandidat. Allerdings befinden sich die Verfahren derzeit noch im Forschungsstadium. Das zeigt auch ein Blick auf die verfügbaren „solaren“ Öfen. Die größte Anlage des PROMES-Laboratoriums (PROcédés, Matériaux et Energie Solaire) der CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) in den französischen Pyrenäen (Odeville) kann Sonnenlicht um den Faktor 16.000 konzentrieren und verfügt über eine Spitzenleistung von 1 MW [13]. Kleinere Ausführungen befinden sich z.B. in Usbekistan, Deutschland, Israel und den USA [14]. Als erster Industriepionier hat der vielfach ausgezeichnete Schweizer Recyclingspezialist Panatere 2022 angekündigt in einen Solarofen zu investieren, um Stahl nachhaltig zu recyceln [15]. Die Anlage befindet sich derzeit im Bau. Drei der vier geplanten Öfen sollen noch 2024 installiert werden [16].

Neben der Erforschung für nachhaltige Energietechnologien ist die wichtigste industrielle Anwendung von CZO heute der Dreiwegekatalysator zur Abgasreinigung von Otto-Motoren. Die hohen Umsatzraten bei den Rohemissionen moderner Fahrzeuge wären ohne die Sauerstoffspeicherkomponente aus CZO nicht erreichbar. Letzteres dürfte dort noch lange eine wichtige Rolle spielen. Auch wenn sich der Anteil an Elektrofahrzeugen bei den weltweiten Neuzulassungen seit 2020 rapide von 4 % auf 14 % (2022) erhöht hat, wird auch in Zukunft die überwiegende Mehrheit an Fahrzeugen weiterhin mit einem Verbrennungsmotor (meist Otto-Motoren für „light-duty“-Anwendungen) ausgestattet sein [17]. Zwar haben viele Industrienationen (v.a. in Europa, Nordamerika, aber auch China) ein Verbot von Verbrennern etwa für den Zeitraum von 2030-2040 durchgesetzt oder zumindest geplant, doch wachsen die Zweifel an der Realisierbarkeit dieser Ziele. Laut einem Strategiepapier der IEA wäre ein Verbrennerverbot ab 2035, wie es auch die EU beschlossen hat, unabdingbar, um 2050 die volkswirtschaftliche Klimaneutralität zu erreichen. Dazu wäre allerdings bereits 2030 ein Neuwagenanteil von 60 % bei Elektrofahrzeugen erforderlich [18]. Obwohl sich viele Industrienationen in der EV30@30-Kampagne zusammengeschlossen haben, um diesen Anteil bis 2030 auf (wenigstens) 30 % zu erhöhen, gelten bereits diese Vorhaben unter Experten als ambitioniert [19]. Viele Entwicklungs- und Schwellenländer dürften bei der Verkehrswende zudem vor noch

größeren Herausforderungen stehen. Hier fehlt es meist an ausgearbeiteten internationalen und regionalen Strategien für den Ausbau der Ladeinfrastruktur, dem notwendigen Investitionskapital, einheitlichen Standards für Ladesysteme und Kapazitäten bei der technischen Expertise [20]. Prognosen gehen daher davon aus, dass auch im Jahr 2050 weltweit nur etwa 60 % der Neufahrzeuge elektrisch angetrieben sein werden. Der globale Fahrzeugbestand dürfte bis dahin sogar mehrheitlich immer noch aus Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren bestehen [19]. Besonders Benzin-Fahrzeuge mit Dreiwege-katalysatoren werden daher noch lange - auch als Neuwagen - von großer Bedeutung sein, um saubere Mobilitätskonzepte in der Zukunft zu gestalten. Aus den gegenwärtigen Trends zu neuen, nachhaltigen, aber auch konventionellen Technologien ergibt sich besonders heute ein großes Interesse an der Erforschung von CZO und dessen industriellen Anwendungen. Globale Marktanalysen zur Entwicklung der CZO-Nachfrage prognostizieren bis 2028 steigende Umsätze mit durchschnittlichen jährlichen Wachstumsraten von über 3 % bis auf knapp 300 Mio. USD. Haupttreiber dieser Entwicklung dürfte die Automobilindustrie bleiben [21].

Am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien wurde in den vergangenen Jahren an einem mikrowellenbasiertem Diagnoseverfahren für die Sauerstoffbeladung von Dreiwege-katalysatoren geforscht, das direkt die dielektrischen Veränderungen in CZO erfasst. Diese Methode hat das Potenzial, künftige Ottomotorengenerationen noch sauberer zu machen und vielleicht sogar auf Teile der heute eingesetzten Abgassensorik verzichten zu können [22]. Darüber hinaus hat sich das Verfahren auch als Forschungswerkzeug bewährt, um den Sauerstoffaustausch des Katalysators im Betrieb lokalisieren und überwachen zu können. Auch eine Übertragung dieses Ansatzes auf andere CZO-Anwendungen ist prinzipiell möglich. Gerade durch den „Operando“-Charakter der Messmethode könnte die Methode insbesondere aktuelle Forschungsthemen wie das thermochemische Splitting bereichern. Da bisherige Untersuchungen aber an kompletten Katalysatoren durchgeführt wurden und Hochfrequenzuntersuchungen an CZO in der Literatur kaum verfügbar sind, ergibt sich der Bedarf einer umfassenden Charakterisierung von CZO im Mikrowellenbereich. Es stellt sich insbesondere die Frage, welche dielektrischen Eigenschaften CZO besitzt und wie diese mit dem Sauerstoffaustausch (Defektchemie) verknüpft sind. Dieser übergeordneten Fragestellung möchte sich die vorliegende Arbeit annehmen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wissenschaftlichen Prinzipien vorgestellt, die dieser Arbeit zu Grunde liegen. Zunächst werden die materialwissenschaftlichen Eigenschaften von Cer-Zirkonium-Mischoxiden (CZO) vorgestellt (Kap. 2.1). Danach werden die allgemeinen Grundlagen der mikrowellenbasierten Messmethode beleuchtet (Kap. 2.2). Der letzte Abschnitt gibt einen Überblick über die Anwendungen von Ceroxid und CZO (Kap. 2.3). Dabei wird dem Dreiwegekatalysator ein eigenes Kapitel gewidmet und zum Abschluss der aktuelle Stand der mikrowellenbasierten Messmethodik für Katalysatoren und deren Speichermaterialien vorgestellt.

2.1 Eigenschaften von Cer-Zirkonium-Mischoxiden

Im folgenden Kapitel werden zunächst die strukturellen Eigenschaften von Cer-Zirkonium-Mischoxiden (CZO) beschrieben (Kap. 2.1.1), die später vor allem für die Synthese von Bedeutung sind. Danach werden die defektchemischen Eigenschaften von CZO vorgestellt (2.1.2) und die Verknüpfung zwischen den defektchemischen und den elektrischen Eigenschaften des Materials hergestellt. Das Kapitel dient auch als Basis für die defektchemische Interpretation des dielektrischen Materialverhaltens.

2.1.1 Strukturelle Eigenschaften von CZO

In Pulverform besitzt Cer(IV)dioxid (CeO_2) einen hellen, leicht zahngelben Farbton. Ein Muster ist in Abbildung 2-1a gezeigt. In Reinform (ohne alio- oder isovalente Dotierung) kristallisiert CeO_2 in einem kubischen Kristallsystem nach dem Vorbild der Calcium-Fluorit-Struktur (s. Abb. 2-1b). Die Gitterkonstante der kubisch-flächenzentrierten Einheitszelle beträgt $a = 5,411 \text{ \AA}$ [23–25]. Gemäß der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ sind im Gitter jedem Sauerstoffanion (O^{2-}) vier Ce^{4+} -Kationen in tetragonaler Orientierung zugeordnet. Somit besitzt jedes Ce^{4+} acht äquidistant angeordnete O^{2-} in seiner direkten Umgebung – man spricht hier auch von einer 8-fachen Koordination des Gitters [26,27].

Wird Ceroxid bei erhöhter Temperatur reduzierenden Umgebungsbedingungen ausgesetzt, wird die Abgabe von Sauerstoff aus der Kristallstruktur an die Umgebung beobachtet. In der Folge bleiben unbesetzte Sauerstoffgitterplätze (Sauerstoffleerstellen) zurück, die zum Ladungsausgleich durch eine Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} kompensiert

werden [28–30]. Man spricht in diesem Zusammenhang von der Ausbildung einer Sauerstoffnichtstöchiometrie δ in $\text{CeO}_{2-\delta}$. Infolge der chemischen Reduktion bildet Ceroxid eine ungeordnete Struktur nichtstöchiometrischer fluoritbezogener Phasen aus, die als α -Phase bezeichnet wird und oberhalb von etwa 600 °C und Nichtstöchiometrien von $\delta < 0,286$ dominiert [30,31]. Optisch lässt sich nichtstöchiometrisches Ceroxid durch seinen dunkelblauen bis schwarzen Farbton unterscheiden (Abb. 2-1c).

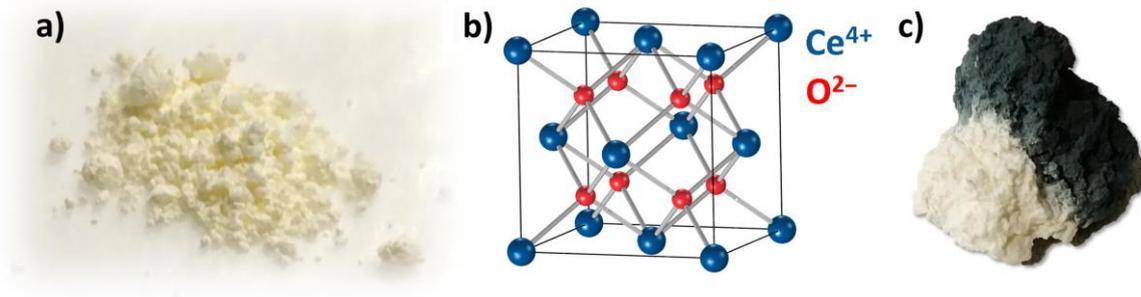


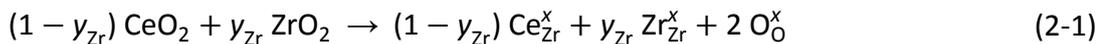
Abbildung 2-1: Ceroxid: (a) Pulver mit gelblichem Farbton, (b) Gitterzelle der Fluorit-Struktur (Fm3m-Raumgruppe) von Ceroxid mit Cer-Kationen (rot) und Sauerstoff-Anionen (blau), (c) gesintertes Partikel mit stöchiometrischer (hell) und nichtstöchiometrischer Zusammensetzung (dunkel), (eigene Abbildungen).

Bei größeren Nichtstöchiometrien δ treten deutliche Änderungen in der kristallinen Struktur von Ceroxid auf. So bilden sich beim Abkühlen in nichtstöchiometrischem Ceroxid eine Vielzahl komplexer Superstrukturen aus, deren genaue Anordnungen immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung sind [24,25]. Im Röntgen-Beugungsmuster (X-Ray Diffraction, XRD) werden diese Superstrukturen aufgrund der geringen Sensitivität des Messverfahrens für die exakte Positionierung der Sauerstoffanionen im Gitter jedoch meist nicht oder nur schwach beobachtet [25,32,33]. Analysen konnten aber eine Zunahme der Gitterkonstante a mit der Nichtstöchiometrie δ nachweisen [34,35]. Ursache für die (chemische) Expansion des Kristallgitters ist der größere Ionenradius von Ce^{3+} (1,14 Å) im Vergleich zu Ce^{4+} (0,97 Å) [36]. Auch für große Nichtstöchiometrien lassen sich Änderungen im Gitter von Ceroxid nachweisen. Für $\delta > 0,286$ geht die Fluorit-Struktur über in ein hexagonales Kristallsystem, das als σ -Phase bezeichnet wird und eine etwa 2-fach vergrößerte Gitterkonstante ($a = 11,21$ Å) aufweist [24,25,37].

In industriellen Prozessen wird Ceroxid kaum als Reinmaterial eingesetzt. Das liegt unter anderem daran, dass sich die Materialeigenschaften durch das Eintragen von Fremdionen gezielt beeinflussen lassen und dadurch das breite Anwendungsspektrum erst ermöglicht wird. Im Fall von CZO wird Zirkonium als tetravalente Dotierung (Zr^{4+}) genutzt. Auch Zirkoniumdioxid (ZrO_2) mitsamt seinen verwandten Materialien stellt eine ganze Reihe bedeutender keramischer Werkstoffe für technische Anwendungen bereit [38,39]. Das Kristallsystem von undotiertem Zirkoniumdioxid ist temperaturabhängig und erlaubt je

nach Umgebungsbedingungen die Stabilisierung unterschiedlicher Kristallsysteme. Bei geringen Temperaturen weist (undotiertes) ZrO_2 ein monoklines (m , Raumgruppe $P2_1/c$) Gitter mit 7-facher Koordination auf. Oberhalb von etwa $1150\text{ }^\circ\text{C}$ tritt eine Phasentransformation zu einer tetragonalen t -Phase (Raumgruppe $P4_2/nmc$) auf. Ab etwa $2500\text{ }^\circ\text{C}$ liegt ZrO_2 , ähnlich zu Ceroxid, sogar kubisch vor (c , Raumgruppe $Fm\bar{3}m$). Beide Phasen, t und c , besitzen eine 8-fache Koordination des Gitters [26,38,40,41].

Gesinterte m - ZrO_2 -Keramiken enthalten oft mechanische Frakturen (Risse), da der m/t -Phasenübergang während der thermischen Behandlung von einer volumetrischen Expansion von $\approx 5\%$ begleitet ist [26,40] (effektive Ionenradien $r_{\text{Zr},m} = 0,78\text{ \AA}$, $r_{\text{Zr},t} = 0,84\text{ \AA}$ [36]). Für industrielle Anwendungen sind daher vor allem die Stabilisierungen der t - und c -Phase von Bedeutung, die durch Dotierung mit größeren Kationen erreicht wird. Letzteres wird auch im Fall von CZO angewandt. Die Integration isovalenter Ce^{4+} -Kationen folgt der Gleichung [27]:



mit dem stöchiometrischen ZrO_2 -Anteil y_{Zr} in CZO, dem ausgetauschten Ce-Kation auf dem Zr-Gitterplatz $\text{Ce}_{\text{Zr}}^{\text{x}}$, dem verbleibenden Zr-Kation $\text{Zr}_{\text{Zr}}^{\text{x}}$ und den beiden Sauerstoffanionen $\text{O}_{\text{O}}^{\text{x}}$. Die Phasen des CZO-Systems hängen stark von der stöchiometrischen Zusammensetzung ab und deren genaue Grenzen werden in der Literatur bis heute diskutiert. Eine der umfangreichsten und anerkanntesten Modelle lieferten Yashima et al. [42–45], das in Abbildung 2-2 dargestellt ist:

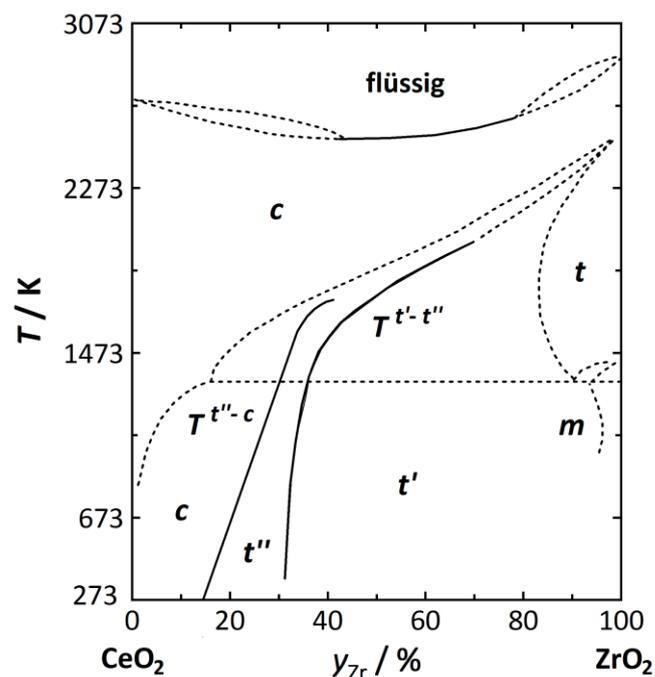


Abbildung 2-2: Phasendiagramm von CZO (adaptiert aus [45]). Bei geringen y_{Zr} liegt CZO kubisch (c) vor, ab $y_{\text{Zr}} > 20\%$ treten die tetragonalen t , t' und t'' -Phasen auf.

Demnach liegt das CZO-System bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C für geringe molare Ceroxid-Anteile von < 10 % einphasig monoklin (*m*) vor. Für hohe stöchiometrische Anteile von Ceroxid (> 80 %) ergibt sich ein kubisches (*c*) Kristallsystem [46,47]. Dazwischen existieren unterschiedliche stabile und metastabile tetragonale Phasen (*t*, *t'*, *t''*), deren exakte Verteilung stark von der Syntheseroute und y_{Zr} abhängen [42,43,47–51].

Die Synthese erfolgt über Festkörperreaktion bei hohen Temperaturen. Der phasenreine Mischkristall liegt bei ausreichend hohen Temperaturen in einer kubischen und zugleich chemisch reduzierten *c*-Phase vor [49–51]. Wie Abbildung 2-2 zeigt, steigt die dafür notwendige Temperatur mit y_{Zr} an. Beim Abkühlen wird ein Temperaturbereich durchlaufen, in dem die Bildung einer stabilen tetragonalen Mischoxid-Phase (*t*) bevorzugt ist, die aus der diffusionsgetriebenen Zersetzung der metastabilen *t''/t'*-Mischkristalle in Cerreiche kubische und Zirkonium-haltige tetragonale Phasen resultiert [42]. Im Gegensatz zur stabilen *t*-Phase besitzt die metastabile *t'*-Phase größere Gitterkonstanten, die die Diffusion von Sauerstoffionen im Gitter unterstützen [52]. Durch schnelles Abkühlen auf Temperaturen unterhalb von 1000 °C kann die Bildung stabiler Phasen und die Separation des Mischkristalls weitgehend bis vollständig unterdrückt werden – abhängig von der Geschwindigkeit des Abkühlens und y_{Zr} , wobei y_{Zr} maßgeblich die zu überbrückende Temperaturspanne für die Phasenzersetzung beeinflusst. Gerade für hohe y_{Zr} lässt sich die partielle Bildung der stabilen Phasen meist nicht vermeiden [42,43,48].

Nach schnellem Abkühlen ergibt sich bei Raumtemperatur zunächst eine metastabile, eingefrorene *c''*-Phase mit hohem Sauerstoffdefizit und dunklem Farbton. Durch Anlassen auf Temperaturen >200 °C kann die Nichtstöchiometrie im Kristall ausgeglichen werden. Während der Regeneration der Sauerstoffdefekte formen sich die *t'*- bzw. *t''*-Phasen ein diffusionsloses Umklappen des Mischkristalls [42]. Die metastabile *t''*-Phase ist eine Zwischenphase aus der *c* und *t'*-Phase. Während hier die Kationen symmetrisch im Kristall lokalisiert sind (Achsenverhältnis der Gitterzelle $c/a = 1,00$) und somit die typische kubische Fluorit-Struktur vorliegt, ergeben sich die tetragonalen Eigenschaften rein aus der Verschiebung der Sauerstoffpositionen [45,53,54]. Unter dem XRD erscheint die Gitterstruktur daher meist als kubisch, da die Sensitivität des Messverfahrens vor allem auf den Positionen der Kationen beruht. Einige Studien konnten dennoch zeigen, dass die *t'/t''*-Phasengrenze beispielweise mit dem (112)-Reflex des CZO im XRD mit hoher Auflösung beobachtet werden kann [42,43]. Eine genauere Analyse der *t''/c*-Phasengrenze ist mit der Raman-Spektroskopie möglich [44,45]. Die aktuelle Literatur beschreibt das Auftreten der *t''*-Phase etwa zwischen $20 \% < y_{Zr} < 35 \%$ [45].

Durch die 8-fach-Koordination der tetragonalen (*t'* und *t''*) und kubischen (*c*) Phasen ergeben sich darüber hinaus auch Auswirkungen auf den Sauerstoffaustausch und die Bildung von Sauerstoffleerstellen im dotierten CZO-Gitter. Durch die Integration der

größeren Ce^{4+} -Kationen kommt es zu einer Deformation oder Verspannung des entstehenden Mischkristalls [27]. Da Sauerstoffleerstellen vorzugsweise in der Nähe der Zr-Kationen entstehen und im Zr-Gitter die 7-Koordination energetisch günstiger ist, kann sich diese Verspannung durch Bildung einer Sauerstoffleerstelle lokal (teilweise) abbauen [55]. Die Zugabe kleinerer Kationen begünstigt daher im Allgemeinen die Bildung von Sauerstoffleerstellen. CZO weist daher bei gleichen Umgebungsbedingungen mehr unbesetzte Sauerstoffgitterplätze auf als undotiertes Ceroxid [56–58].

Die Bildung von Sauerstoffleerstellen beeinflusst auch andere Materialeigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit σ von CZO. Das folgende Kapitel gibt daher einen Überblick über die relevanten Mechanismen der Leerstellenbildung und deren Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften des Materials.

2.1.2 Defektchemie von CZO

Die Vielseitigkeit von Ceroxid in technischen Anwendungen beruht auf seiner Fähigkeit, reversibel Sauerstoffleerstellen V_{O}^{\bullet} im Gitter zu bilden. Die Ursachen für die Bildung dieser Leerstellen in Ceroxid ($\text{Ce}_{2-\delta}$) und CZO ($\text{Ce}_{1-y_{\text{Zr}}}\text{Zr}_{y_{\text{Zr}}}\text{O}_{2-\delta}$) können jedoch vielfältig sein. Haupteinflussfaktoren sind vor allem die Umgebungsbedingungen (T, p_{O_2}), die Zusammensetzung des Materials (y_{Zr}) und der Anteil aliovalenter Verunreinigungen im Material. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Mechanismen der Defektbildung in CZO. Da in dieser Arbeit reines CeO_2 und CZO untersucht werden, wird auch auf Unterschiede in der Defektchemie beider Materialien eingegangen.

Durch die Defektchemie (s. Abbildung 2-3) sind die Konzentrationen von Elektronen e^- und Löchern h^+ im Allgemeinen an die Sauerstoffleerstellenkonzentration gekoppelt. Auswirkungen auf die Leerstellenkonzentrationen beeinflussen daher auch die elektrischen Eigenschaften von Ceroxid und CZO. Die elektrische Leitfähigkeit σ lässt sich allgemein aus der Summe ihrer Ladungsträger und deren Beweglichkeiten berechnen:

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum z_i e c_i \mu_i \quad (2-2)$$

mit dem i -ten Leitfähigkeitsbeitrag σ_i zur Gesamtleitfähigkeit σ . Der Leitfähigkeitsbeitrag des i -ten Ladungsträgers ist jeweils das Produkt seiner bewegten Ladung z_i , der Elementarladung $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C, der Ladungsträgerkonzentration c_i und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_i . Grundsätzlich können in Ceroxid und CZO sowohl Elektronen (e^-) als auch Löcher (h^+) zur Gesamtleitung beitragen. Deren Ladungsträgerkonzentrationen werden im Folgenden mit n und p bezeichnet. Zusätzlich müssen in kristallinen Gitterstrukturen auch Beträge durch Ionenleitung (vorrangig durch O^{2-} -Ionen) berücksichtigt werden.

Das beobachtete defektchemische Verhalten von CZO lässt sich, wie in Abbildung 2-3 dargestellt, in verschiedene Bereiche gliedern, in denen jeweils unterschiedliche Mechanismen der Defektbildung dominieren [59]. Die Abbildung beinhaltet (qualitativ) die p_{O_2} -abhängige Sauerstoffleerstellenkonzentration $[V_O^{\bullet\bullet}]$ und die fixe Konzentration an ionisierenden Akzeptorverunreinigungen $[A'_{Ce}]$. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass geringere Sauerstoffpartialdrücke (p_{O_2}) im Allgemeinen zu höheren Leerstellenkonzentrationen $[V_O^{\bullet\bullet}]$ führen. Die Abhängigkeit m vom $p_{O_2}^m$ in den einzelnen Bereichen ist charakteristisch für den dominierenden Mechanismus im CZO-Gitter. Die Abbildung beinhaltet darüber hinaus die Gesamtleitfähigkeit σ von CZO und die Ladungsträgerdichten von Elektronen n (grün) und Löchern p (blau), die zur elektrischen Leitung im Material beitragen.

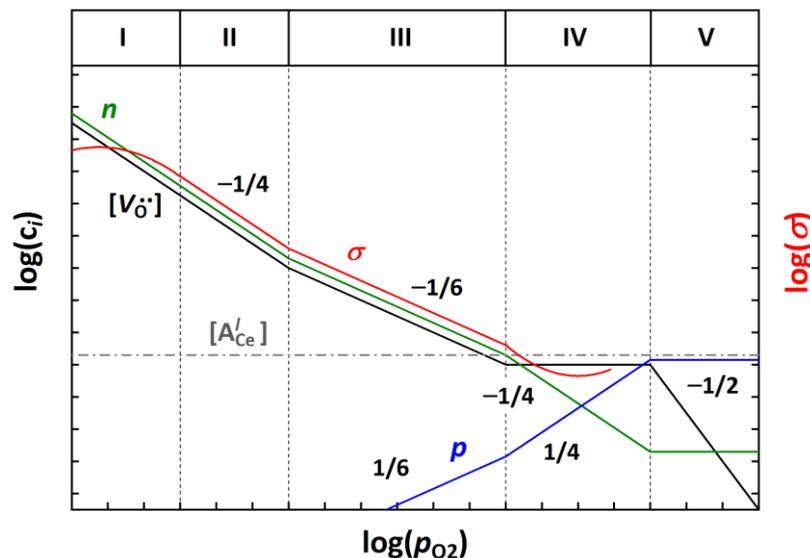
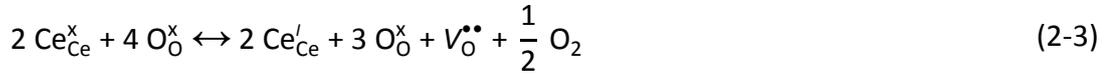


Abbildung 2-3: Einteilung der CZO-Defektchemie über dem p_{O_2} mit qualitativer Auftragung der Sauerstoffleerstellen- ($[V_O^{\bullet\bullet}]$), der Akzeptorkonzentration ($[A'_{Ce}]$), und der Ladungsträgerdichten von Leitungselektronen n und Löchern p (in Teilen adaptiert aus [59]).

Wie in Abbildung 2-3 dargestellt, lässt sich das defektchemische Verhalten und folglich das elektrische Verhalten von CZO meist durch wenige Mechanismen beschreiben, deren Einfluss vor allem von den Umgebungsbedingungen abhängen. Die klassische Sauerstoffleerstellenbildung, die vielfach in der Anwendung genutzt wird und in den vergangenen Dekaden umfangreich untersucht wurde, beschreibt der Bereich III. Ausgehend davon wird zunächst auf diesen Bereich eingegangen. Da für diese Arbeit auch andere Bereiche relevant sind, werden die weiteren Bereiche im Anschluss erläutert.

Bereich III: Bei ausreichend hohen Temperaturen ($>800\text{ °C}$) und geringen Nichtstöchiometrien δ wird Sauerstoff in CZO mit sinkenden p_{O_2} zunehmend an die Umgebung abgegeben. In diesem Bereich dominiert in Ceroxid und CZO die Bildung intrinsischer

Sauerstoffleerstellen. Die Bildung von molekularem Sauerstoff O_2 aus zwei Sauerstoffanionen O^{2-} geht einher mit der lokalen Reduktion zweier Ce^{4+} -Kationen zu Ce^{3+} -Kationen [60,61]:



Dabei beschreibt Ce_{Ce}^x die Cer-(Ce^{4+})-Kationen, O_O^x die Sauerstoffanionen (O^{2-}) mit den reduzierten Cer-Kationen Ce'_{Ce} (Ce^{3+}) mit lokalisierten gebundenen Elektronen e^- , den gebildeten doppelt positiv geladenen Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ und dem freien gasförmigen Sauerstoff O_2 . Die Bildung von Sauerstoffleerstellen in Ceroxid und CZO wird im Allgemeinen durch hohe Temperaturen und niedrige p_{O_2} begünstigt [59,62,63]. Wie bereits im vorigen Kapitel beschrieben, fördert auch der Austausch von Cer-Kationen mit isovalenten Zr^{4+} -Ionen die Bildung von Sauerstoffleerstellen, da der sogenannte „size effect“ als zusätzliche Triebkraft für die Bildung von Sauerstoffleerstellen wirkt [64–66]. Studien zur Elektronendichteverteilung im CZO-Gitter konnten darüber hinaus zeigen, dass mit der atomaren Verschiebung der Sauerstoffgitterplätze auch die räumliche Verteilung der Sauerstoffionen zunimmt. Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme, dass auch die Mobilität der Sauerstoffanionen im Gitter begünstigt ist, die ebenfalls ein wichtiger Faktor für die katalytische Aktivität von CZO ist [67]. Für den Defektmechanismus aus Gleichung (2-3) gelten das Massenwirkungsgesetz (Gl. (2-4)) und die Elektroneutralitätsbedingung (Gl (2-5)) [59,60]:

$$K_r = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][Ce'_{Ce}]^2}{[Ce_{Ce}^x]^2[O_O^x]} (p_{O_2})^{\frac{1}{2}} \quad (2-4)$$

$$n = [Ce'_{Ce}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (2-5)$$

mit der Gleichgewichtskonstante K_r und den Konzentrationen von Ce^{4+} -Kationen $[Ce_{Ce}^x]$, Ce^{3+} -Kationen $[Ce'_{Ce}]$, der neutralen Sauerstoffanionen $[O_O^x]$, der doppelt geladenen Sauerstoffleerstellen $[V_O^{\bullet\bullet}]$, und der Ladungsträgerdichte der Elektronen n . Im Bereich III ist die Konzentration der Leitungselektronen n stets doppelt so groß wie die Konzentration gebildeter Sauerstoffleerstellen $[V_O^{\bullet\bullet}]$. Die an Ce^{3+} lokalisierten Elektronen bewegen sich mittels des Small-Polaron-Hopping-Mechanismus (SP-Hopping, dt. Hüpfen kleiner Polaronen) innerhalb des Gitters. In der Modellvorstellung sind die zusätzlichen Elektronen aus der chemischen Reduktion lokal an das Ce^{3+} -Ion gebunden, können jedoch durch energetische Aktivierung zu benachbarten freien Ce^{4+} -Ionen springen [59,63,68]. Daher kann die Konzentration an Ce^{3+} der Elektronenkonzentration n gleichgesetzt werden. Für den Bereich III kann die Gesamtleitfähigkeit σ daher in guter Näherung allein durch den Anteil der elektronischen Leitung σ_e beschrieben werden, für die aus der Lösung der defektchemischen Gleichungen die folgenden Korrelationen gelten [59]:

$$\sigma \approx \sigma_e = e[\text{Ce}'_{\text{Ce}}]\mu_e \quad (2-6)$$

$$\sigma_e \propto \frac{1}{T} e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} p_{\text{O}_2}^{-1/6} = \frac{1}{T} e^{-\left(\frac{H_r}{3kT} + \frac{H_{m,e}}{kT}\right)} p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (2-7)$$

Die Gesamtleitfähigkeit von Ceroxid und CZO ist in diesem Fall eine Funktion der Ce^{3+} -Konzentration $[\text{Ce}'_{\text{Ce}}]$, der Beweglichkeit μ_e der an den Ce^{3+} -Ionen gebundenen Elektronen μ_e und der Elementarladung e (Gl. (2-6)). Beide, sowohl $[\text{Ce}'_{\text{Ce}}]$ als auch μ_e , sind thermisch aktiviert. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des SP-Hoppings lässt sich daher durch den Exponentialanteil nach Arrhenius faktorsiert mit der reziproken Temperatur $1/T$ beschreiben (Gl. (2-7)) [59]. Der Exponent besteht aus der Aktivierungsenergie E_a und der Boltzmann-Konstante $1,3806 \cdot 10^{-19}$ J/K. Die Aktivierungsenergie wiederum setzt sich zusammen aus der Reduktionsenthalpie H_r und der Migrationsenthalpie $H_{m,e}$. H_r beschreibt die thermische Aktivierung der chemischen Reduktion von CZO, also der Bildung von Ce'_{Ce} bzw. lokalisierter Elektronen n . Die Migrationsenthalpie $H_{m,e}$ drückt die Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_e mit der Temperatur aus. Gleichzeitig lässt sich aus der Defektchemie für die elektrische Leitfähigkeit in CZO eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2}^m$ ableiten. Für den Bereich III, also hohe Temperaturen T und geringe Sauerstoffdefizite δ ($[\text{Ce}'_{\text{Ce}}] \ll [\text{Ce}^x_{\text{Ce}}]$), ergibt sich eine typische $p_{\text{O}_2}^m$ -Abhängigkeit von $m = -1/6$, die in der Literatur vielfach in Leitfähigkeitsmessungen bestätigt wurde [63,69–72].

Bereich II: Wird CZO oder reines Ceroxid (noch) höheren Temperaturen oder geringeren p_{O_2} ausgesetzt, schreitet die Reduktion im Material weiter voran, sodass sich mehr Ce^{3+} -Kationen im Gitter befinden. Die Annahme $[\text{Ce}'_{\text{Ce}}] \ll [\text{Ce}^x_{\text{Ce}}]$ gilt dann nicht mehr. In Messungen zur Leitfähigkeit wurde unter diesen Bedingungen eine Zunahme der $p_{\text{O}_2}^m$ -Abhängigkeit festgestellt, die in der frühen Literatur zunächst auf die vermehrte Bildung von einfach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen V_{O}^\bullet zurückgeführt wurde. Neuere Studien belegen jedoch eine andere Ursache: Durch die zunehmende Reduktion von CZO steigt die Wahrscheinlichkeit von Interaktionen zwischen den positiv geladenen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ und den negativ geladenen $[\text{Ce}'_{\text{Ce}}]$ im Gitter. Entsprechend bilden sich im Gitter vermehrt defektchemische Assoziante in der Form von Dimeren $(\text{Ce}'_{\text{Ce}} - V_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^\bullet$ und Trimeren $(\text{Ce}'_{\text{Ce}} - V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - \text{Ce}'_{\text{Ce}})^x$ [60,73,74]:



Die Wahrscheinlichkeit von Interaktionen steigt mit der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie δ in CZO. Aus der Defektchemie lässt sich außerdem herleiten, dass die $p_{\text{O}_2}^m$ -Abhängigkeiten

beider Wechselwirkungen größer sind als die der isolierten Sauerstoffdefekte bei der chemischen Reduktion nach Gl. (2-3) [74,75]:

$$\sigma_{\text{Dimer}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (2-10)$$

$$\sigma_{\text{Trimer}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (2-11)$$

Die stärkeren Abhängigkeiten lassen sich auch wie folgt begründen. Eine Interaktion bei geringen δ ist kaum wahrscheinlich, muss aber signifikant ansteigen, wenn ein Großteil der Cer-Ionen bereits reduziert vorliegt. Da Trimere die Interaktion von drei Partnern voraussetzen, hängen deren Konzentrationen auch stärker vom p_{O_2} ab als die der Dimere. Der Übergang zur Defektinteraktion verläuft im Allgemeinen fließend, wodurch in Leitfähigkeitsmessungen typischerweise $-1/6 < m < -1/4$ festgestellt wird [30,74,76]. Um reines Ceroxid derart stark zu reduzieren, sind im Vergleich zu CZO deutlich höhere Temperaturen und geringere p_{O_2} nötig [30,59,77].

Bereich I: Wird CZO noch weiter reduziert, sodass $[\text{Ce}'_{\text{Ce}}] \approx [\text{Ce}^x_{\text{Ce}}]$, dann ist die elektrische Leitfähigkeit zunehmend unabhängig vom p_{O_2} [59,78,79]. In diesem Fall gilt für die elektrische Leitfähigkeit von nichtstöchiometrischem CZO [59]:

$$\sigma \propto [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] \left(1 - \frac{[\text{Ce}'_{\text{Ce}}]}{[\text{Ce}_{\text{tot}}]} \right) \quad (2-12)$$

mit der Konzentration aller Ce-Kationen $[\text{Ce}_{\text{tot}}]$ im Gitter. Unter diesen Bedingungen wird das SP-Hopping zunehmend gehemmt, da sich in direkter Umgebung zu lokal gebundenen Elektronen (Ce^{3+} -Kationen) kaum noch freie Ce^{4+} -Gitterplätze befinden. In der Folge schränken hohe Nichtstöchiometrien δ die Beweglichkeit μ_e der kleinen Polaronen ein. In der Theorie ergibt sich ein Leitfähigkeitsmaximum bei $[\text{Ce}'_{\text{Ce}}] = [\text{Ce}^x_{\text{Ce}}]$. In der Tat konnte in Messungen bei hohen Temperaturen festgestellt werden, dass die Leitfähigkeit darüber hinaus sogar wieder abnimmt [59,78,79].

Bereich IV: Wird CZO oxidierenden Atmosphären und Temperaturen unterhalb von 800 °C ausgesetzt ist das Sauerstoffdefizit im Material nur sehr gering. In diesem Fall ist die Anzahl der extrinsischen Akzeptorverunreinigungen entscheidend für die Bildung von Sauerstoffleerstellen. Vorhandene aliovalente Kationen führen zu zusätzlichen Sauerstoffleerstellen im Gitter [63]. Beispielsweise gilt für trivalente Ionen (z. B. Y^{3+} ...):



mit den negativ geladenen Akzeptor-Kationen A'_{Ce} . Die Kompensation zweiwertiger Kationen (Ca^{2+} ...) erfolgt in ähnlicher Weise. In diesen Fällen ist die Sauerstoffleerstellenkonzentration $[\text{V}_0^{\bullet\bullet}]$ durch die Akzeptorkonzentration festgelegt [59]:

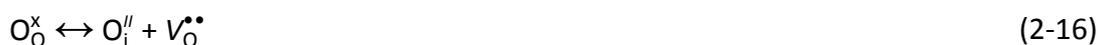
$$[\text{A}'_{\text{Ce}}] = 2 [\text{V}_0^{\bullet\bullet}] \quad (2-14)$$

Aus der Defektchemie gilt unter diesen Bedingungen für die p_{O_2} -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit:

$$\sigma \propto p_{O_2}^{-1/4} \quad (2-15)$$

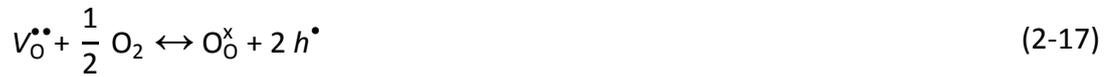
Die typische $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit von $m = -1/4$ bei geringen Temperaturen in CZO, aber auch in Ceroxid, wurde in der Literatur immer wieder bestätigt [28,30,58,62,71,80]. Da reines Ceroxid bei höheren Temperaturen geringere Sauerstoffdefizite δ aufweist, ist der Bereich IV bei Ceroxid meist ausgeprägter als in CZO (unterstellt seien ähnliche Konzentrationen an Verunreinigungen). Beide, Ceroxid und CZO können unter diesen Bedingungen nach wie vor als reiner n -Leiter betrachtet werden.

Bei noch geringeren Temperaturen (ca. 600°C) und Sauerstoffdefiziten nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung kann zusätzlich die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} zur Gesamtleitfähigkeit beitragen. Dies gilt insbesondere für reines Ceroxid und CZO mit hohem Zr-Gehalt ($y_{Zr} > 0,50$). In diesem Fall hängt die Gesamtleitfähigkeit von CZO nicht oder nur noch schwach vom umgebenden p_{O_2} ab [28,63,71,79]. In der Literatur lässt sich dieser Effekt durch die Gitterverzerrung in CZO erklären, die für $0,20 < y_{Zr} < 0,50$ am größten ist. Für $y_{Zr} > 0,50$ nimmt diese Verzerrung wieder deutlich ab, was folglich zu einer Abnahme des Beitrags der elektronischen Leitfähigkeit durch eine geringere Sauerstoffleerstellenkonzentration führt [45,67]. Da reines Ceroxid wiederum noch weniger Sauerstoffleerstellen enthält, spielt der ionische Beitrag σ_{ion} hier eine noch größere Rolle. Das liegt auch daran, dass die Elektronenmobilitäten beim SP-Hopping geringer sind als beispielsweise für Elektronen der klassischen Bandleitung. Die Beweglichkeiten μ_e sind mit einer Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-2} cm²/Vs bei 1000 °C vergleichsweise gering [25,81–83]. Die energetisch günstigste intrinsische Gitterstörung, die zur ionischen Leitfähigkeit in Ceroxid beitragen kann, ist der Anti-Frenkel-Defekt [84]:



Allerdings können intrinsische Gitterstörungen die hohen ionischen Leitfähigkeiten σ_{ion} von Ceroxid nicht erklären. Stattdessen wurde in der Literatur beobachtet, dass der ionische Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit in CeO₂ (aber auch in CZO) besonders von iso- und aliovalenten Verunreinigungen und auch der Morphologie abhängt. Eine Quantifizierung des ionischen Beitrags ist damit keineswegs trivial. Einflussgrößen, wie die Valenz oder der Ionenradius eines extrinsischen Kations und die daraus resultierende Gitterverzerrung spielen hier genauso eine Rolle wie die Nano- oder Mikrostruktur, oder die Migration und Segregation von Fremdionen aufgrund unterschiedlicher Syntheserouten [28,29,83,85–87]. Die Gesamtleitfähigkeiten bei annähernd stöchiometrischen Zusammensetzungen können daher deutliche Unterschiede aufweisen. Dazu kommt zusätzlich, dass in Ceroxid bei tiefen Temperaturen (< 600 °C) und gleichzeitig hohen p_{O_2} neben der Ionenleitung auch

der Anteil der Löcher h^\bullet zur Gesamtleitfähigkeit beitragen kann. Im Bereich IV der Abbildung 2-3 ist zu erkennen, dass mit zunehmendem p_{O_2} und der Abnahme der Konzentration von Leitungselektronen n allmählich der Übergang in die p -Leitung erfolgt, da durch Verunreinigungen induzierte Sauerstoffleerstellen zunehmend unter der Bildung von Defektelektronen h^\bullet aufgefüllt werden:



Studien belegen, dass die Leitung in polykristallinem Ceroxid bei geringen Temperaturen und stark oxidierenden Atmosphären vermehrt durch Löcher (σ_h) statt durch Elektronen (σ_e) erfolgen kann. Der Beitrag der Lochleitung wird auch hier vorrangig von der Akzeptorkonzentration beeinflusst [85]. Meist wird in Ceroxid dann eine gemischte Leitung aus Sauerstoffionen, Elektronen und Löchern beobachtet, deren individuelle Beiträge wiederum von den extrinsischen Fremdionen und der Mikrostruktur der Probe abhängen. Experimentell werden dann nur geringe Abhängigkeiten vom p_{O_2} festgestellt. In polykristallinen Ceroxid überwiegt unter diesen Bedingungen meist die ionische Leitung, gefolgt von der p -Leitung ($\sigma_{ion} > \sigma_h > \sigma_e$) [28,81,85]. Im Vergleich dazu dominiert in einkristallinen Proben durch die fehlenden Korngrenzen fast vollständig die ionische Leitfähigkeit, die hier um den Faktor 100 größer sein kann als in polykristallinen Proben [63,85]. In CZO wird die p -Leitung praktisch nicht beobachtet, da hier die Leerstellenbildung energetisch stark begünstigt ist [58,60,71].

Bereich V: Dieser Bereich beschreibt Ceroxid als primären p -Leiter, der der Theorie nach bei sehr hohen Sauerstoffpartialdrücken und sehr geringen Temperaturen erreicht werden kann. Die $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit für diese akzeptorkontrollierte p -Leitung beträgt theoretisch $m = +1/4$. Derartige Bedingungen sind im Laborexperiment und der Anwendung kaum zugänglich. Praktisch überlagert sich dieser Bereich zudem stark mit der ionischen Leitung σ_{ion} extrinsischen Ursprungs [59]. Dieser Bereich ist für diese Arbeit nur von geringer Bedeutung. Von einer genaueren Beschreibung wird daher abgesehen.

Die obigen Gleichungen gelten vor allem für die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Bulk-Material. Zahlreiche Studien aus den letzten Jahren konnten allerdings zeigen, dass der Oberflächenanteil besonders in reinem Ceroxid eine entscheidende Rolle für die Konzentration gebildeter Defekte spielt. Anstelle eines Mischleiterverhaltens zeigt nanokristallines Ceroxid ein verstärktes n -leitendes Verhalten, das mit einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit [70,88–93] sowie einem Vorzeichenwechsel des Seebeck-Koeffizienten einhergeht [94]. Ursache dieser höheren Leitfähigkeiten σ sind verringerte Aktivierungsenergien E_a für die Bildung von Sauerstoffleerstellen in oberflächennahen Bereichen entlang der Korngrenzen. Dadurch können sich die Nichtstöchiometrien δ von nanokristallinem und Bulk-Ceroxid lokal stark unterscheiden. Die Anhäufung dieser

induzierten Sauerstoffleerstellen im Korngrenzbereich führt zur Bildung von Raumladungsschichten, resultierend aus deren (doppelt) positiven Ladung ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) [69,91,95,96]. Infolgedessen kann die (elektrische) Leitfähigkeit von nanokristallinem Ceroxid (im Vergleich zu mikrokristallinen, gesinterten Ceroxid-Keramiken) um mehrere Größenordnungen erhöht sein [69,70,88–93,97,98]. Außerdem ist die Leitfähigkeit von nanokristallinem Ceroxid weniger vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} abhängig ($m < 1/6$) und die Aktivierungsenergien sind im Vergleich zu gesinterten, grobkörnigen Proben oder Einkristallen geringer [69,70,88,89,91–93]. Dieser Effekt wird für Kristallitgrößen unter 150 nm beobachtet und nimmt mit abnehmender Kristallitgröße [90,91] zu. Die Bildung von Raumladungsschichten ist gerade bei reinem Ceroxid von besonderer Bedeutung. Bei dotiertem Ceroxid (typische Akzeptor-Konzentrationen $>10\%$), wie auch CZO, ist dieser Effekt aufgrund des großen Einflusses der Fremdionen vernachlässigbar [96,99,100].

Für eine Vielzahl von industriellen Anwendungen ist außerdem eine hohe katalytische Aktivität von Ceroxid und CZO bereits bei geringen Temperaturen von entscheidender Bedeutung. Dafür hat sich die Kombination aus hohen Oberflächen eines Ceroxid- oder CZO-Trägers und fein dispergierten Edelmetallen (meist Pt-Gruppe) bewährt. Studien belegen, dass insbesondere die Edelmetallkomponente bei tiefen Temperaturen eine entscheidende Rolle für die Redox-Chemie spielt. Dabei beruht die Aktivität von ceroxidbasierten Katalysatoren auf einer starken Metall-Träger-Wechselwirkung (engl. metal-support interaction, MSI) [101–104] und dem Spillover von Wasserstoff vom Edelmetall auf den Ceroxid-Träger [105,106]. Untersuchungen mittels in situ Infrarot- (IR) und Raman-Spektroskopie sowie Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscopy, SEM) bestätigten eine Korrelation zwischen der Stärke dieser Wechselwirkung und der Reduzierbarkeit und Domänengröße der PtOx-Phase [105].

2.2 Hochfrequenzgestütztes Messverfahren für die Materialcharakterisierung

Nachdem vorhergehend das Materialsystem CZO vorgestellt wurden, werden im Folgenden die Grundlagen zur verwendeten Hochfrequenzmessmethode erläutert. Das angewandte Messverfahren basiert auf der *Microwave Cavity Perturbation (MCP) Theory* (dt: Resonanzstörungsmethode). Die Methode arbeitet mit Hohlraumresonatoren aus leitfähigen Materialien, in denen stehende elektromagnetische Wellen angeregt werden, die meist mittels Schleifen- oder Stiftkopplern, oder vereinfacht als Antennen bezeichnet, eingekoppelt werden. Das Einbringen einer Probe in den Resonanzraum führt dann zu Änderungen der Resonanzeigenschaften und erlaubt Rückschlüsse auf die dielektrischen Probeneigenschaften. Das Verfahren erlaubt zwar Analysen lediglich bei diskreten Frequenzen (GHz-Bereich) und setzt geringe dielektrische Verluste der Probe voraus, gilt jedoch als äußerst genau und ermöglicht eine Analyse ohne vorherige Kontaktierung. Mit

dem MCP-Verfahren werden die dielektrischen Eigenschaften, genauer gesagt, die komplexe dielektrische Permittivität $\underline{\varepsilon}$ einer Probe untersucht [107,108]:

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_0(\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') = \varepsilon_0(\varepsilon_r' - j(\varepsilon_{\text{pol}}'' + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0})) \quad (2-18)$$

Der Realteil ε' entspricht der Permittivität, die mit der Polarisierung ($\varepsilon' - 1$) des Materials verknüpft ist. Der Imaginärteil ε'' repräsentiert den dielektrischen Verlust der Probe. Über die Permittivität des Vakuums ε_0 sind beide Beiträge mit der relativen Permittivität ε_r' und dem relativen dielektrischen Verlust ε_r'' verknüpft. Die dielektrischen Verluste bestehen zum einen aus auftretenden Polarisationsverlusten $\varepsilon_{\text{pol}}''$. Im Falle eines verlustbehafteten Materials, bei dem der Leitungsstrom nicht vernachlässigbar ist, muss zusätzlich die Leitfähigkeit σ der Probe berücksichtigt werden. Diese ohmschen Verluste weisen zudem eine indirekte Proportionalität zur Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ der elektromagnetischen Welle auf.

Die mathematische Beschreibung von Hohlraumresonatoren mit zwei Koppellementen erfolgt in der Hochfrequenztechnik als Zweitport über die Streumatrix, bestehend aus den vier Streuparametern (oder S-Parametern) nach Gleichung (2-19). Die Parameter \underline{a}_1 und \underline{a}_2 bezeichnen die komplexen Wellenamplituden der eingepprägten Welle, also des sendenden Koppellements, sowie entsprechend \underline{b}_1 und \underline{b}_2 die komplexe Wellenamplitude der auslaufenden Welle, die am anderen Koppellement empfangen wird [107,108].

$$\begin{pmatrix} \underline{b}_1 \\ \underline{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{S}_{11}(f) & \underline{S}_{12}(f) \\ \underline{S}_{21}(f) & \underline{S}_{22}(f) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{a}_1 \\ \underline{a}_2 \end{pmatrix} \quad (2-19)$$

Die Streuparameter werden üblicherweise in dB angegeben, wobei das Reflexionsverhalten durch die Streuparameter \underline{S}_{11} und \underline{S}_{22} wiedergegeben wird. Analog beschreiben \underline{S}_{12} und \underline{S}_{21} die Transmission des Netzwerks, die im Falle einer elektromagnetischen Resonanz ein Maximum $|\underline{S}_{21,\text{max}}|$ im Spektrum aufweist. Diese Resonanzen werden auch als transversal-elektromagnetische (TEM-)Moden bezeichnet und bilden stehende Wellen im Resonanzraum aus. Abhängig von der Art der elektromagnetischen Kopplung ergeben sich als Spezialfälle TE-Moden (transversal-elektrische Moden) ohne elektrische Feldkomponente in Ausbreitungsrichtung und TM-Moden (transversal-magnetische Moden) ohne entsprechende magnetische Komponente. Exemplarisch ist das Spektrum im Bereich einer beliebigen Mode eines symmetrisch gekoppelten Hohlraumresonators mit und ohne Probe in Abbildung 2-4 dargestellt. Für die Materialcharakterisierung sind weitere Eigenschaften der Resonanz von besonderem Interesse, wie die Resonanzfrequenz f_{res} und die Halbwertsbreite, oder 3 dB-Bandbreite BW . Die Resonanzfrequenz f_{res} beschreibt die Frequenz, bei der die maximale

Transmissionsamplitude $|S_{21,\max}|$ auftritt. Die Halbwertsbreite repräsentiert die Frequenzspanne, innerhalb der $|S_{21,\max}|$ um 3 dB abgefallen ist, was physikalisch einer Halbierung der transmittierten Leistung (im Vergleich zum Maximum) entspricht [107,108].

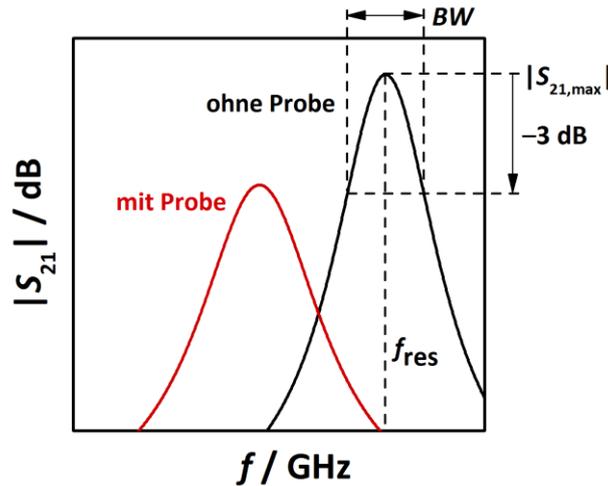


Abbildung 2-4: Beispiel einer Resonanzmode im Transmissionspektrum eines symmetrisch gekoppelten Hohlraumresonators mit und ohne Probe. Die Resonanz wird charakterisiert durch die Resonanzparameter f_{res} , BW und $|S_{21,\max}|$.

Wie Abbildung 2-4 zeigt, führt die durch die Probe eingebrachte Feldstörung im Allgemeinen zu geringeren Resonanzfrequenzen f_{res} . Gleichzeitig steigt die Dämpfung im System, d.h. die Halbwertsbreite steigt bei gleichzeitiger Verringerung der Transmissionsamplitude $|S_{21,\max}|$. Für die dielektrische Charakterisierung wird typischerweise ein weiterer Resonanzparameter bestimmt, die sogenannte (belastete) Güte einer Resonanz Q . Die belastete Güte gibt das Verhältnis aus der im Resonator gespeicherten Energie E_{res} zur dissipierten Leistung P_{diss} pro Schwingzyklus an. Bezogen auf die Resonanzparameter ist die belastete Güte das Verhältnis aus Resonanzfrequenz f_{res} und Halbwertsbreite BW [107,108].

$$Q = 2\pi f_{\text{res}} \frac{E_{\text{res}}}{P_{\text{diss}}} = \frac{f_{\text{res}}}{BW} \quad (2-20)$$

Die dissipierte Leistung P_{diss} des belasteten Gütefaktors beinhaltet sowohl die ohmschen Verluste im Resonator durch die endliche Leitfähigkeit der Resonatorwände als auch zusätzliche Verluste, die durch die Kopplung des Resonators auftreten. Für eine exakte Bestimmung der Probeneigenschaften muss die Güte um die Kopplungseigenschaften des Resonators bereinigt werden. Der Gütefaktor ohne Kopplungseinflüsse - die sogenannte unbelastete Güte Q_0 - kann unter Berücksichtigung der maximalen Transmissionsamplitude $|S_{21,\max}|$ berechnet werden:

$$Q_0 = \frac{f_{\text{res}}}{BW} \left(1 - 10^{\frac{-|S_{21,\max}|/\text{dB}}{20}} \right) \quad (2-21)$$

Die unbelastete Güte Q_0 beschränkt sich auf die reinen Eigenschaften des Resonators ohne externe Beschaltung. Bei der MCP-Methode werden Änderungen der Resonanzeigenschaften zwischen einem Resonator mit und ohne Probe bestimmt und ausgewertet. Die Änderung der Resonanzeigenschaften eines beliebigen Hohlraumresonators durch das Einbringen einer Probe lässt sich direkt aus den Maxwell-Gleichungen herleiten. Im Allgemeinen gilt folgender Zusammenhang [108–111]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta f}{f_0} + \frac{j}{2} \left(\Delta \frac{1}{Q} \right) &= \left(\frac{f_0 - f_s}{f_0} \right) + \frac{j}{2} \left(\frac{1}{Q_{0,S}} - \frac{1}{Q_{0,0}} \right) \\ &= \frac{\iiint_{V_C} \left[(\underline{\varepsilon} - \varepsilon_0) \overline{\underline{E}}_1 \cdot \overline{\underline{E}}_0^* + (\underline{\mu} - \mu_0) \overline{\underline{H}}_1 \cdot \overline{\underline{H}}_0^* \right] dV}{\iiint_{V_C} (\varepsilon_0 \overline{\underline{E}}_1 \cdot \overline{\underline{E}}_0^* + \mu_0 \overline{\underline{H}}_1 \cdot \overline{\underline{H}}_0^*) dV} \end{aligned} \quad (2-22)$$

Die Änderung der Resonanzparameter wird beschrieben durch die Resonanzfrequenzen f_0 und f_s , und den (unbelasteten) Gütefaktoren $Q_{0,0}$ und $Q_{0,S}$ des leeren und des Resonators mit Probe. Die Probe wird durch die komplexe Permittivität $\underline{\varepsilon}$ und die komplexe Permeabilität $\underline{\mu}$ charakterisiert. Für das übrige Füllmedium im Hohlraumresonator mit dem Volumen V_C werden näherungsweise die dielektrische Permittivität ε_0 und die magnetische Permeabilität μ_0 des Vakuums angenommen. Die elektrischen und magnetischen Vektorfelder des leeren Resonators werden durch $\overline{\underline{E}}_0$ und $\overline{\underline{H}}_0$ beschrieben (mit ihren komplex konjugierten $\overline{\underline{E}}_0^*$, $\overline{\underline{H}}_0^*$). Für den Resonator mit Probe gelten entsprechend die Felder $\overline{\underline{E}}_1$ und $\overline{\underline{H}}_1$. V_C repräsentiert das Volumen des Hohlraumresonators.

Abhängig von der Geometrie des Resonators gelten verschiedene Randbedingungen, mit denen die Gleichung (2-22) oft vereinfacht werden kann. In dieser Arbeit werden ausschließlich zylindrische Hohlraumresonatoren verwendet, bei denen ebenfalls zylindrische Proben im elektrischen Feldmaximum der Resonanzmoden lokalisiert sind, sodass die Symmetrieachsen von Resonator und Probe zusammenfallen. Außerdem wird für die Probe eine relative Permeabilität von $\mu_r' = 1$ und eine verlustfreie Magnetisierung angenommen ($\mu_r'' = 0$). In diesen Fällen gilt für symmetrisch gekoppelte Resonatoren oft der vereinfachte Zusammenhang [107,108]:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{(f_0 - f_s)}{f_0} = (\varepsilon_r' - 1) \frac{V_s}{2V_{\text{eff}}} \quad (2-23)$$

$$\left(\Delta \frac{1}{Q} \right) = \frac{1}{Q_{0,S}} - \frac{1}{Q_{0,0}} = \varepsilon_r'' \frac{V_s}{V_{\text{eff}}} \quad (2-24)$$

mit dem Volumen der zu untersuchenden Probe V_s und dem effektiven Resonatorvolumen V_{eff} , das auch als modales Volumen der Resonanzmode bezeichnet wird. Das effektive Resonatorvolumen berücksichtigt die Feldverteilung im Resonator und der Probe.

V_{eff} hängt folglich vor allem von der betrachteten Resonanzmode ab und kann physikalisch als „inverse Sensitivität“ des Messverfahrens angesehen werden [110]. Je geringer das modale Volumen einer Mode, desto größer sind die Änderungen der Resonanzeigenschaften durch das Einbringen der Probe.

Während Gleichung (2-22) zeigt, dass sich das Polarisationsverhalten (ϵ') ebenso wie der dielektrische Verlust (ϵ'') der Probe simultan auf beide Resonanzparameter (f_{res} , Q_0) auswirken kann, können in der Praxis, wie in den Gleichungen (2-23) und (2-24), oft einfachere Zusammenhänge angenommen werden. Hier korrelieren Änderungen in der Resonanzfrequenz relativen Permittivität ϵ'_r der Probe, während der inverse Gütefaktor Q_0^{-1} vor allem von den dielektrischen Verlusten der Probe ϵ''_r beeinflusst wird.

Die Gültigkeit der Gleichungen (2-23) und (2-24) ist an zwei wesentliche Bedingungen geknüpft [108]:

- I. Die elektrische Feldverteilung im Resonator wird durch das Einbringen der Probe im Resonator nicht gestört.
- II. Durch die Kleinsignalnäherung im Ansatz wird unterstellt, dass $Q_{0,S}$ und $Q_{0,0}$ bei derselben Frequenz gemessen werden – oder anders ausgedrückt $f_S \approx f_0$.

Erstere Bedingung ist essenziell für das Messverfahren. Sie bildet außerdem die Grundlage für die Annahme, dass sich die Verluste durch die Wände des Resonators durch das Einbringen der Probe kaum ändern und die Resonanzeigenschaften des Resonators mit und ohne Probe direkt miteinander verglichen werden können. In der Theorie führt das Einbringen von Proben in den Resonator jedoch immer zu einer gewissen Störung des Anregungsfeldes. Aber auch wenn die erste Bedingung nur näherungsweise erfüllt ist, erreicht das Messverfahren gerade in Verbindung mit der zweiten Bedingung trotzdem eine hohe Präzision [108].

Die Schwierigkeit besteht in der Praxis darin, das modale Volumen, also die Sensitivität der Messanordnung, richtig einzuschätzen. Für die Bestimmung von V_{eff} wird meist eine Kalibration mittels einer Probe mit bekannten Eigenschaften vorgenommen. Bei dieser Methode wird V_{eff} aus der Hochfrequenzantwort einer ausgewählten Mode und den bekannten Stoffeigenschaften der Probe berechnet. Diese Vorgehensweise gilt im Allgemeinen als präzise, setzt jedoch voraus, dass die Probe zur Kalibration dieselbe Geometrie wie die zu bestimmende Probe aufweist. Neben der Geometrieabhängigkeit sollten auch die komplexe Permittivitäten $\underline{\epsilon}$ des Referenzmaterials und der Proben zumindest ähnlich sein [108]. Beide Bedingungen schränken die allgemeine Übertragbarkeit der Kalibrationsmethode ein.

Gleichzeitig lassen sich aus den beiden fundamentalen Bedingungen für die Gleichungen (2-23) und (2-24) auch Voraussetzungen bzw. Empfehlungen für dielektrische

Untersuchungen mit dem hochfrequenzgestützten Messverfahren ableiten, die den Resonatoraufbau, die Probengeometrie und das Probenmaterial betreffen [107–117]:

- | | | |
|---|---|-----------------|
| 1. zylindrische Resonatorgeometrie | } | Resonatoraufbau |
| 2. symmetrische Kopplung des Resonators | | |
| 3. Lokalisierung der Probe im Feldmaximum | | |
| 4. kleines Probenvolumen | } | Probengeometrie |
| 5. zylindrisches Probenvolumen | | |
| 6. stabförmige Probengeometrie | | |
| 7. homogenes Probenmaterial | } | Probenmaterial |
| 8. hohe dielektrische Konstante ϵ'_r der Probe vermeiden | | |
| 9. hoch-isolierende oder stark leitfähige Proben problematisch | | |

In der Praxis gestaltet es sich oft schwierig, alle Empfehlungen auf einmal zu erfüllen. Es ist möglich, dass in der Messung eine oder gleich mehrere dieser Annahmen verletzt werden. In diesen Fällen müssen vor allem die Auswirkungen auf die beiden Grundbedingungen (I) und (II) abgewogen werden. Inwiefern diese Bedingungen bei dem in dieser Arbeit verwendeten Resonator für Untersuchungen an CZO-Pulverproben erfüllt sind oder erweiterte Ansätze nötig sind, wird im Kapitel 5.2.4 dieser Arbeit betrachtet.

2.3 Verwendung Ceroxid-basierter Materialien und Stand der Technik

Nachdem in den vorigen Grundlagenkapiteln die wissenschaftlichen Aspekte der CZO-Defektchemie und der Hochfrequenzmessmethode im Vordergrund standen, beschäftigt sich dieses Kapitel vorrangig mit aktuellen und möglichen künftigen Anwendungsgebieten Ceroxid-basierter Materialsysteme. In diesem Kontext gibt Kap. 2.3.1 einen Überblick zur Verwendung von Ceroxid und CZO in industriellen Prozessen. Auch aktuelle Forschungsgebiete werden thematisiert. Im Anschluss wird der Dreiwegekatalysator als derzeit wichtigste technische Anwendung von CZO genauer beschrieben und die Bedeutung von CZO in dessen Washcoat erläutert (2.3.2). Darauf aufbauend widmet sich das letzte Unterkapitel (Kap. 2.3.3) den aktuellen Forschungsergebnissen zur mikrowellengestützten Zustandsdiagnose und der dielektrischen Materialcharakterisierung von Speicher-materialien für die Abgasreinigung.

2.3.1 Ceroxidmaterialien und CZO in Industrie und Forschung

Ceroxid und dessen Verbindungen bieten ein breites Einsatzspektrum und sind für viele moderne Anwendungen und industrielle Prozesse unverzichtbar. Dabei werden die (chemischen, optischen, elektrischen, ...) Eigenschaften von Ceroxid vielfältig genutzt: Von großer Bedeutung ist unter anderem Ceroxid als Schleifmittel für das chemo-mechanische Polieren (CMP) zur Herstellung von Oberflächen mit geringer Rauheit. Das

Verfahren ist einer der Schlüsseltechnologien für die Herstellung von Präzisionslinsen für optische Anwendungen, aber auch zur Planarisierung von Waferoberflächen in der Halbleiterindustrie und nutzt Cer(IV)-oxid für die abrasiven und korrosiven Polier-suspensionen [118–121].

Seit Jahrzehnten dient Ceroxid auch zum Entfärben von Gläsern durch Reduktion von vorhandenen Eisenoxid-Verunreinigungen in der Schmelze [122]. Zugleich eignen sich dessen sulfidische Verbindungen als anorganische, langzeitstabile Pigmente zur Färbung (orange bis dunkelrot) dieser Gläser oder Keramiken [123,124].

Aufgrund ihres Lumineszenzmechanismus besitzen Ce^{3+} -Leuchtstoffe auch ein vielversprechendes Potential für effiziente Leuchtstoffe in dreifarbigem (aber auch weißen) Leuchtmitteln. Auch wenn die grundsätzliche Eignung schon in den 80er Jahren festgestellt wurde, ist dieses Gebiet nach wie vor Gegenstand der aktuellen Forschung [125–129]. Und obwohl Ceroxid weitgehend durchlässig für elektromagnetische Wellen im sichtbaren Bereich ist, absorbiert es dennoch gut UV-(ultraviolette)-Strahlung und verfügt über einen hohen Brechungsindex. Aufgrund dieser Eigenschaften wird Ceroxid oft als UV-Absorber eingesetzt, z.B. in Gläsern, Polymeren und Lacken, Solarzellen und sogar als potenzielle Alternative zu TiO_2 - und ZnO -Nanopartikeln in kosmetischen Produkten [124,130–133].

Auch als Bestandteil von Komposit-Elektrodenmaterialien für Superkondensatoren ist Ceroxid in den letzten Jahren stärker in den Fokus gerückt [134–136].

Eine weitere bedeutsame Sparte füllt die Anwendung Ceroxid-basierter Materialien in Hochtemperaturanwendungen aus. Aktuell sind sie unter anderem Gegenstand aktueller Forschung zu geeigneten Festelektrolyt-Materialien für Brennstoffzellen (engl. solid oxide fuel cell, SOFC) [137]. Zahlreiche Studien konnten zeigen, dass das Materialsystem eine Alternative zu den üblichen YSZ-Elektrolyten (Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid) darstellt, da z.B. Samarium(Sm)- oder Gadolinium(Gd)- dotiertes Ceroxid (CSO, CGO) höhere ionische Leitfähigkeiten bei vergleichbaren Temperaturen bieten bei gleichzeitig geringerem Polarisationswiderstand [138,139]. Allerdings bleibt die hohe elektronische Leitfähigkeit von Ceroxid unter reduzierten Bedingungen eine große Herausforderung, weshalb der Arbeitsbereich meist auf moderate Temperaturen beschränkt ist (500-800°C), die in Teilen aber auch ein Ziel der Forschungsarbeiten sind [139–142].

Neben dem Elektrolyt werden Ceroxid-basierte Materialsysteme aufgrund ihrer hohen elektrochemischen Aktivität auch als SOFC-Anodenmaterial untersucht [139,143]. In diesem Fall fördert das $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Redox-Verhalten sowohl die elektronische Leitfähigkeit als auch die Interaktion der Anode mit den Sauerstoffionen des Elektrolyten [72,144,145]. Gleichzeitig können aufgrund der unterdrückten Kohlenstoff-Abscheidung im Vergleich zu üblichen YSZ-basierten Anoden auch direkt Kohlenwasserstoffe an der Anode umgesetzt

werden [143,144,146,147]. Auch bei Verwendung klassischer Materialien hat sich die Aktivierung von SOFC-Anoden mit fein verteilten Ceroxid-Partikeln oder dünnen Schichten als vorteilhaft für die Leistungsdichte der Zelle erwiesen, da die Elektrodenpolarisation vermindert wird [139,143,148].

Ebenso vielfältig sind die Einsatzgebiete von Ceroxid auch in der chemischen Katalyse. Da sich die reversible Redox-Chemie von Cer(IV)- und Cer(III)-oxid speziell durch den Austausch von Ce^{4+} -Ionen mit Zr^{4+} -Ionen zusätzlich fördern lässt, sind Ceroxid und CZO daher in den vergangenen Dekaden für eine ganze Reihe von industriellen Prozessen erforscht worden, wie Ruß- und CO-Oxidation [149,150], letztere auch unter reduzierenden Bedingungen im Hinblick auf Brennstoffzellen [151], die Wassergas-Shift-Reaktion [152,153] und die Methan-Dampfreformierung [154,155] jeweils bei geringen Temperaturen, die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol [156], Carboxylierung von Methanol [157] und Gassensoren vorrangig für Verbrennungsabgase [158–160].

Vergleichsweise neu sind Untersuchungen an CZO für die CO_2 - und H_2O -Spaltung mittels thermochemischer Methoden, deren Motivation in Kapitel 1 erläutert wurde [6,9,161–164]. In Studien erwies sich besonders CZO als vielversprechendes Metalloxid, da es eine hohe Aktivität für die Wasser-Spaltung aufweist und daher Vorteile für die H_2 -Produktivität und Ausbeute des Prozesses bietet [4,165]. Außerdem werden im Vergleich zu anderen Materialien geringere Temperaturen benötigt [166]. Gleichzeitig kann die benötigte Aktivierungsenergie für die CO_2 -Spaltung mit CZO etwa halbiert werden, jedoch zum Preis einer langsameren Kinetik [167,168].

Wie dieser Überblick zeigt, sind Ceroxid und CZO für eine ganze Reihe von Prozessen wichtig und über Dekaden hinweg stets im Fokus der Forschung für unterschiedliche Anwendungsgebiete geblieben. Der bedeutsamste industrielle Einsatzzweck von CZO ist bis heute aber der Dreiwegekatalysator, der im folgenden Kapitel beschrieben wird.

2.3.2 CZO in modernen Dreiwegekatalysatoren

CZO hat sich als Sauerstoffspeicherkomponente in Dreiwegekatalysatoren etabliert. Dieser Katalysatortyp ist eine Standardkomponente zur Abgasreinigung von stöchiometrisch betriebenen Ottomotoren und trägt maßgeblich zur Reduzierung der Rohemissionen moderner Fahrzeugflotten bei [169]. Der wesentliche Vorteil von Dreiwegekatalysatoren liegt in der gleichzeitigen Reduktion von Stickoxiden (NO_x) und Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC, C_mH_n) sowie Kohlenmonoxid (CO) im Abgas, wodurch eine effektive Reinigung des Abgases gemäß folgender (vereinfachter) Gleichungen möglich ist:



Das monolithische Substrat des Dreiwegekatalysators besitzt eine wabenförmige Struktur mit zahlreichen parallel zur Strömung ausgerichteten Kanälen und besteht meist aus Cordierit [170,171]. Auf dieses Substrat ist ein katalytisch aktiver Washcoat mit hoher Oberfläche aufgebracht, der sich in der Regel aus einem Trägermaterial aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), der Sauerstoffspeicherkomponente aus CZO und fein dispergierten Edelmetallen für die katalytische Aktivität zusammensetzt [172–174]. Voraussetzung für hohe Umsatzraten des Katalysators ist der stöchiometrische Motorbetrieb. Daher ist die Luftzahl λ , auch Sauerstoffstöchiometrie des Abgases genannt, eine entscheidende Kenngröße der motorischen Verbrennung. Diese beschreibt das Verhältnis von zugeführter Luftmenge, zu der Luftmenge, die für eine stöchiometrische Verbrennung nötig ist:

$$\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftmenge}}{\text{stöchiometrisch benötigte Luftmenge}} \quad (2-28)$$

Ein stöchiometrisches Gemisch besitzt daher den Wert $\lambda = 1$. Entsprechend spricht man bei Luftüberschuss ($\lambda > 1$) von einem mageren, im Falle eines Kraftstoffüberschusses von einem fetten Gemisch ($\lambda < 1$). Da λ im Motorbetrieb technisch bedingt fluktuiert, dient nanokristallines CZO mit seiner Redoxchemie ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) im Washcoat als Sauerstoffspeichermaterial zur Pufferung der Stöchiometrieschwankungen [169,175,176]. In Magerphasen wird dann überschüssiger Sauerstoff durch Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} im Gitter eingespeichert, während in Fett-Phasen entsprechend reversibel die Reduktion von CZO abläuft. Der abgegebene Sauerstoff dient gleichzeitig der Oxidation von unverbrannten Kraftstoffbestandteilen, wie CO, H_2 oder HC (vgl. Gleichung (2-3)) [170].

Solange die vollständige Oxidation oder Reduktion der Sauerstoffspeicherkomponente im Betrieb (CZO) vermieden wird, ist theoretisch eine vollständige Umsetzung aller Schadstoffe (CO, HC, NO_x) im Abgas möglich. Die Implementierung dieser Betriebsstrategie erfolgt in modernen Fahrzeugen durch die Kombination aus Closed-Loop-Regelkonzepten [169,172,177,178] und empirischen Modellen [179–181] zur aktuellen Beladung der Sauerstoffspeicherkomponente. Der aktuelle Speicherzustand des Dreiwege-Katalysators wird dabei indirekt aus der Differenz der Sauerstoffstöchiometrie vor und nach dem Katalysator bestimmt. Die Informationen zur Bilanzierung liefern eine Breitbandlambda-Sonde (engl. universal exhaust gas oxygen sensor, UEGO-Sensor) am Motorausstritt (vor dem Katalysator) und eine binäre λ -Sprungsonde (Diagnose-Sonde) (engl. heated exhaust gas oxygen sensor, HEGO-Sensor) nach dem Katalysator [182–184]. Gemäß dem aktuellen

(geschätzten, bzw. berechneten) Speicherzustand erfolgt dann die Anpassung der Gemischbildung für die Verbrennung [169,172,177,178].

Für eine präzise Umsetzung dieser Betriebsstrategie ist die Kenntnis über die speicherbare Sauerstoffmenge, also die Sauerstoffspeicherkapazität (engl. oxygen storage capacity, *OSC*) des Katalysators von entscheidender Bedeutung. Diese wird im Allgemeinen mit Fett/Mager-Wechseln an einem zuvor vollständig reduzierten Katalysator bestimmt. Die Berechnung erfolgt über das Integral der Stöchiometriedifferenz $\Delta\lambda_{OSC}$, die aus den Luftzahlen vor und nach dem Katalysator (λ_{vor} , λ_{nach}) gebildet wird. Berücksichtigt wird außerdem der Abgasmassenstrom $\dot{m}(t)$ und der Luftsauerstoffgehalt von 21 % [185]:

$$OSC = \frac{0,21}{V_{TWC}} \cdot \int \Delta\lambda_{OSC} \dot{m}(t) dt = \frac{0,21}{V_{TWC}} \cdot \int (\lambda_{vor} - \lambda_{nach}) \dot{m}(t) dt \quad (2-29)$$

Um Katalysatoren unterschiedlicher Größe vergleichen zu können, wird die *OSC* meist auf das Katalysatorvolumen V_{TWC} bezogen. Es ergibt sich damit die Einheit g/l. Analog ist auch die Sauerstofffreisetzungsfähigkeit (engl. oxygen release storage capacity, *RSC*) eines Dreiwegkatalysators definiert, die die Menge an freigesetztem Sauerstoff bei Mager/Fett-Wechseln beschreibt:

$$RSC = \frac{0,21}{V_{TWC}} \cdot \int \Delta\lambda_{RSC} \dot{m}(t) dt = \frac{0,21}{V_{TWC}} \cdot \int (\lambda_{nach} - \lambda_{vor}) \dot{m}(t) dt \quad (2-30)$$

Um hohe Umsatzraten auch in dynamischen Betriebsphasen zu gewährleisten, ist eine hohe Sauerstoffspeicherfähigkeit des Washcoats erwünscht und ist eines von vielen Zielen bei der Entwicklung leistungsfähiger Washcoat-Zusammensetzungen. Die Verwendung von CZO als Sauerstoffspeichermaterial bietet hier gleich mehrere Vorteile im Vergleich zu Washcoat-Zusammensetzungen basierend auf reinem Ceroxid: Zum einen kann $Ce_{1-y_{Zr}}Zr_{y_{Zr}}O_{2-\delta}$ gerade bei geringen Temperaturen deutlich höhere Nichtstöchiometrien ausbilden, die die geforderte *OSC* in der Anwendung deutlich erhöht [4,58,59]. Darüber hinaus weist CZO eine höhere thermische Stabilität gegen Versinterung bei hohen Abgastemperaturen auf. Dies wirkt dem Verlust der hohen aktiven Oberfläche während des Betriebs entgegen und unterdrückt damit die Hauptursache für die Alterung des Katalysators [170,186–188]. Durch die Kombination von CZO mit dem Trägermaterial Al_2O_3 ergeben sich darüber hinaus noch weitere Vorteile: Neben der Stabilisierung der CZO-Nanostruktur wird gegenüber reinem Ceroxid auch die Bildung von $CeAlO_3$ weitgehend vermieden, das zu einer chemischen Inaktivierung der Sauerstoffspeichereigenschaften führt [189–191].

2.3.3 Hochfrequenzgestützte Charakterisierung von Katalysatormaterialien

Beginnend mit ersten Studien, wurde die Hochfrequenzmethode für die Abgasnachbehandlung zunächst an kommerziellen Katalysator- und Filtersystemen eingesetzt. Untersuchungsgegenstand waren folglich meist Voll-Katalysatoren oder entsprechende Bohrkerne. Die vorrangige Motivation für die Anwendung der Mikrowellentechnik besteht in der direkten Überwachung des Speicher- oder Beladungszustands einer Abgasnachbehandlungskomponente im Fahrzeugbetrieb. Die Technologie bietet damit einen entscheidenden Vorteil gegenüber heutigen Systemen, bei denen der genaue Betriebszustand des Katalysators nur indirekt aus der zur Verfügung stehenden Gassensorik geschätzt werden kann (siehe voriges Kapitel am Beispiel des Dreiwege-Katalysators) [182,183]. Die sogenannte mikrowellenbasierte Zustandsdiagnose ist daher attraktiv für die Entwicklung künftiger Fahrzeuggenerationen mit noch geringen Emissionen, da zum Beispiel Schadstoffdurchbrüche frühzeitig vermieden werden können. Gleichzeitig können orts aufgelöste Informationen über den Katalysator abgeleitet werden, wodurch die Methode auch für die Forschung an Katalysatoren und deren Funktionsweise im Betrieb interessant ist. Diese Erkenntnisse können weiterführend zur Optimierung der Betriebsstrategien und Speichermodelle in der Anwendung genutzt werden.

Die mikrowellenbasierte Zustandsdiagnose konnte in der Vergangenheit erfolgreich auf eine ganze Reihe gängiger automobiler Katalysatorsysteme angewendet werden [192–194]. In frühen Studien an Dreiwegekatalysatoren für stöchiometrisch betriebene Otto-Motoren konnte nachgewiesen werden, dass der Speicherzustand des Ceroxid-basierten Sauerstoffspeichers direkt mit dem Hochfrequenzverfahren bestimmt werden kann [195–198]. Der Messeffekt kann wiederum auf die Bildung von Sauerstoffdefekten in der Sauerstoffspeicherkomponente zurückgeführt werden, die gemäß der Literatur zu stark ansteigenden Verlusten in Ceroxid und CZO-Materialien führen [86,199,200]. Auch der Alterungszustand der Sauerstoffspeicherkomponente kann mit dem Messsystem bewertet werden. Grundlage ist die mit der Alterung abnehmende aktive Oberfläche des sauerstoffaktiven Materials, wodurch wiederum die Menge gebildeter Defekte im Gitter abnimmt [201]. Wie weitere Studien gezeigt haben, könnte bei der hochfrequenzbasierten Regelung auch auf die üblicherweise eingesetzten Lambdasonden verzichtet werden, die bei modernen Fahrzeugen zur Bilanzierung des Sauerstoffdefizits oder -überschusses im Abgas verwendet werden [22]. Hier bietet das Hochfrequenzverfahren im Betrieb sogar noch einen weiteren Vorteil: Umsatzoptimierte Betriebsstrategien von Abgasbestandteilen (CO, HC, NO_x) lassen sich aus dem HF-Signal direkt ableiten, während eine Optimierung anhand von Sondensignalen aus der Gasphase schwierig ist (CO-NO-cross over) [195].

In diesen Kontext fokussieren sich Studien zum TWC bis dato aber auf die Analyse der Resonanzfrequenz f_{res} . Dass eine kombinierte Betrachtung von f_{res} zusammen mit dem

inversen Gütefaktor $1/Q_0$ Vorteile bei der Bewertung des Sauerstoffspeicher- und Alterungszustands hat, wird in Kapitel 8 dieser Arbeit gezeigt. Darüber hinaus konnten Studien mit verschiedenen Testzyklen an einem Motorprüfstand zeigen, dass der Sauerstoffspeicherzustand eines Benzinpartikelfilters (gasoline particle filter, GPF) mit katalytisch aktiver Beschichtung auch unter transienten Bedingungen bestimmt werden kann [202,203].

Auch auf NO_x -Speicherkatalysatoren (lean NO_x -trap, LNT) für Mager-Motoren wurde das Messverfahren angewendet. Wie erste Studien zeigten, ist auch hier die Bestimmung der eingespeicherten Stickoxidmenge möglich. Da LNTs aber ebenfalls eine Ceroxid-basierte Sauerstoffspeicherkomponente besitzen, gestaltete sich eine Unterscheidung beider Beiträge zunächst schwierig [204]. Daher wurde in einer nachfolgenden Studie der Zusammenhang genauer untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass sich die Stickoxid- und Sauerstoffeinspeicherung unterschiedlich auf die Resonanzparameter f_{res} und Q_0 auswirken und damit eine getrennte Bewertung der gespeicherten Sauerstoff- und Stickoxidmenge möglich ist [205].

Darüber hinaus wurde die mikrowellengestützte Zustandsdiagnose auch an weiteren Abgasnachbehandlungskomponenten speziell für Dieselmotoren erprobt. Bei SCR-Katalysatoren (engl.: selective catalytic reduction) konnte die eingespeicherte Menge des Reduktionsmittels NH_3 bestimmt werden. Bei Untersuchungen am Motorprüfstand zeigte sich zudem, dass der optimale Beladungsgrad eines SCR-Katalysators im Betrieb bei ca. 30 % der Maximalbeladung liegt [206–209]. Auch die Rußbeladung von Dieselpartikel-filtern (DPF) kann im Betrieb überwacht werden. Aufgrund der hohen dielektrischen Verluste im Filter empfiehlt sich als Messsignal hier ein Mittelwert der transmittierten Leistung S_{21} über einem bestimmten Frequenzband [210,211].

Alle oben genannten Systeme dienen der Zustandsdiagnose von kommerziellen Vollkatalysatoren im Betrieb. Bei diesen Messanordnungen nimmt der Katalysator einen Großteil des Resonanzraums ein. Auch wenn diese Messanordnungen die Zustandsüberwachung und auch die Regelung verschiedener Katalysator- und Filtersysteme erlauben, sind damit keine präzisen Analysen bezüglich der dielektrischen Materialeigenschaften der Speicherkomponente im Betrieb möglich, weil zum einen das ursprüngliche Resonanzfeld durch das große Katalysatorvolumen stark gestört wird und damit eine Fundamental-Bedingung der MCP-Theorie verletzt wird (vgl. Kap. 2.2). Zum anderen lassen sich die genauen Eigenschaften der Speicherkomponente kaum isolieren, da z.B. ein Vollkatalysator aus unterschiedlichen Materialien mit wiederum unterschiedlicher Geometrie und Morphologie besteht. Beispielsweise wäre neben dem Substrat auch die genaue Zusammensetzung des Washcoats zu berücksichtigen (vgl. Kap. 2.3.2). Um nun isoliert genau die Speichermaterialien bei typischen Abgasbedingungen mit

dem hochfrequenzgestützten Messverfahren zu untersuchen, wurde im Vorfeld ein spezieller Prüfstand entwickelt [212]. Erste Studien beschäftigten sich vor allem mit Katalysator-Proben für SCR-Anwendungen. Untersucht wurde etwa das Ammoniak(NH_3)-Speicherverhalten verschiedener Zeolith-Pulverproben. Die Untersuchungen konnten einen Zusammenhang der Hochfrequenzeigenschaften und der NH_3 -Beladung belegen und lassen vermuten, dass der Messeffekt hier auf eine Änderung der Protonenleitfähigkeit zurückzuführen ist [213,214].

Für das Sauerstoffspeichermaterial CZO sind in der Literatur kaum Untersuchungen mittels Hochfrequenzmesstechnik belegt. In einer einzigen Studie betrachteten Farra et. al. Ceroxid mit unterschiedlichen Dotierungen [215]. Jedoch waren auch hier die MCP-Untersuchungen nur ein Teil der Studie und der Fokus lag vorrangig auf der Analyse des Einflusses unterschiedlicher Dotierstoffe (La, Sm, Hf, Zr, ...) ohne zu spezifisch auf bestimmte Materialsysteme, wie CZO, einzugehen. Die Untersuchungen zu undotiertem Ceroxid und CZO beschränken sich außerdem auf Temperaturen bis $350\text{ }^\circ\text{C}$, wodurch die Daten weitgehend auf oberflächennahe Sauerstoffdefekte limitiert sein dürften. Als erster Schritt konnte aber nachgewiesen werden, dass Zr die Leitfähigkeit in Ceroxid erhöht und die Leitfähigkeit von CeO_2 und $\text{Ce}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ unter reduzierenden Bedingungen etwa 3 Größenordnungen größer ist als bei hohen Sauerstoffpartialdrücken [215]. Die Studie beleuchtet zudem nur die Verluste ϵ_r'' im Material und lässt die auftretende Polarisation ϵ_r' offen. Auch im Hinblick auf Anwendungen wie dem Dreiwegekatalysator stellt sich daher die Frage, welche exakten Eigenschaften Ceroxide und CZO unter Mikrowellenbedingungen aufweisen, von welchen Faktoren diese abhängen und inwiefern diese mit der Defektchemie des Materials verknüpft sind. Aufbauend auf dieser Frage wird im Folgenden nun die Zielsetzung der Arbeit erläutert und der Aufbau der Arbeit skizziert.

3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, liegen zu Ceroxid und speziell auch zu CZO nur sehr begrenzt Daten zu ihren jeweiligen Mikrowelleneigenschaften in der Literatur vor. Zu erwähnen sind hier die Untersuchungen am Material selbst (CeO_2 , CZO) durch Farra et al. [215] und Studien an Vollkatalysatoren oder Bohrkernen zur mikrowellenbasierten Zustandsdiagnose [195–197]. Erstere kann zwar einen ersten Überblick über die grundsätzlichen Trends in reduziertem und oxidiertem Ceroxid und CZO ableiten, jedoch fehlt eine umfangreiche Analyse der Mikrowelleneigenschaften und eine wissenschaftliche direkte Verknüpfung mit der Defektchemie des Materials. Es ist daher bislang auch unbekannt, welche Einflussfaktoren darüber hinaus (Morphologie, Oberfläche, ...) im Hinblick auf die gemessenen Eigenschaften zu berücksichtigen sind. Zentrales Ziel dieser Arbeit ist daher die Erarbeitung eines Datensatzes zu den Mikrowelleneigenschaften von Ceroxid und Cer-Zirkon-Mischoxiden bei unterschiedlichen Temperaturen und p_{O_2} .

Dabei sollen erstmals sowohl die dielektrischen Verluste ϵ_r'' , als auch die Polarisation ϵ_r' im Material betrachtet und quantifiziert werden. Damit dies gelingen kann, wird nach der materialwissenschaftlichen Charakterisierung der Proben (Kap. 4) und der Erläuterung der experimentellen Vorgehensweise (Kap. 5) in einem eigenen Kapitel 6 eine Methode zur Ableitung der dielektrischen Parameter aus den Resonanzeigenschaften der TM_{0n0} -Moden im Feldmaximum eines zylindrischen Resonators präsentiert. Die Methode berücksichtigt die speziellen Eigenschaften des Resonatoraufbaus und erlaubt die Korrektur von unterschiedlichen physikalischen Effekten, die die Sensitivität des Messverfahrens beeinflussen. Die erweiterte Methode wurde eigens für diese (und künftige) Arbeiten entwickelt und ist Grundvoraussetzung für eine exakte Quantifizierung der Mikrowelleneigenschaften einer Probe. Vorangegangene Studien zur Analyse von Zeolith-Materialien für SCR-Anwendungen [213,214] arbeiteten bisher lediglich dem vereinfachten Ansatz nach den Gleichungen (2-23) und (2-24), was die Präzision der abgeleiteten dielektrischen Parameter beeinträchtigt.

Aufbauend auf der neuen Methode sollen dann in Kapitel 7 die gemessenen Mikrowelleneigenschaften mit dem bekannten Modell zur Defektchemie von CZO in Einklang gebracht und die zugrundeliegenden Mechanismen identifiziert werden. Außerdem soll die Frage geklärt werden, welchen Einfluss Zirkonium im Gitter auf die

dielektrischen Parameter ausübt und ob die Änderungen in den Mikrowelleneigenschaften aus der Literatur begründet werden können. Für diese Analyse wird in dieser Arbeit der Zirkoniumgehalt y_{Zr} in CZO ($y_{Zr} = 0; 0,20; 0,33; 0,50; 0,66$) variiert. Derart umfangreiche Studien sind in der Literatur ohnehin selten und in Bezug auf die Mikrowelleneigenschaften bisher gar nicht bekannt. Dem folgend werden die synthetisierten Materialien als Pulver im Resonator dielektrisch charakterisiert (Kap. 7.2) und verglichen. Für die defektchemische Einordnung werden parallel gesinterte Proben mittels Leitfähigkeitsmessungen (Kap. 7.1) untersucht. Das Ziel der Analyse ist die Identifikation der defektchemischen Mechanismen, welche für die Mikrowelleneigenschaften in CZO von Bedeutung sind. Interessant dürfte in diesem Fall auch sein, ob die Polarisierung und die dielektrischen Verluste ähnlichen Korrelationen folgen, oder sich Unterschiede zwischen beiden Parametern ergeben, die sich mit den Effekten im Material begründen lassen.

Da Ceroxide in industriellen Anwendungen oft nanokristallin und in Verbindung mit katalytisch aktiven Materialien der Platin-Gruppe Verwendung finden, soll in einem weiteren Kapitel auch der Einfluss von aktiver Oberfläche und dispergierten Pt-Edelmetallkontakten auf die Reduzierbarkeit mit der Hochfrequenzmethode untersucht werden. Diese spielen, wie im Kap. 2.1.2 beschrieben, insbesondere bei niedrigen Temperaturen eine große Rolle für die katalytische Aktivität des Materials. Hierfür werden in Kapitel 7.4 Modellkatalysatoren dielektrisch untersucht, die mit unterschiedlichen Routen synthetisiert wurden und folglich unterschiedliche aktive Oberflächen aufweisen.

Da die Reduzierbarkeit auch eine entscheidende Rolle in technischen Prozessen einnimmt, beschäftigt in Kapitel 8 abschließend mit dem wohl wichtigsten Anwendungsbeispiel: dem Dreiwegekatalysator (TWC). Bisherige Arbeiten zu diesem Katalysatortyp beschränkten sich meist auf die Resonanzfrequenz als Überwachungsparameter für die Zustandsdiagnose [193,195,197,201]. (Ausnahme sind Filtersysteme mit katalytisch aktivem (Ce-haltigem) Washcoat [202]). Diese Arbeit beleuchtet erstmals den Gütefaktor als weiteren Hochfrequenzparameter für den TWC. Übergeordnetes Ziel ist die Analyse und Bewertung der Vor- und Nachteile beider Parameter (f_{res} , Q_0) in Bezug auf die Überwachung des Sauerstoffspeicherverhaltens des Washcoats. Die experimentellen Befunde sollen mit Hilfe der zuvor analysierten Hochfrequenzparameter außerdem defektchemisch und in Bezug auf die Bedingungen im Betrieb eingeordnet werden.

Schlussendlich soll die Arbeit dazu dienen, ein fundamentales Verständnis über die Mikrowelleneigenschaften von Ceroxid und CZO zu erhalten. Da das Materialsystem nicht nur seit Jahrzehnten in konventionellen Industrieprozessen eingesetzt wird, sondern auch vielfach für künftige Energietechnologien (thermochemische CO_2 - und H_2O -Spaltung, Brennstoffzellen, ...) diskutiert wird, soll diese Arbeit nicht nur einen breiten Datensatz zu

den dielektrischen CZO-Parametern unter Einsatzbedingungen liefern, sondern auch der übergeordneten Erforschung der mikrowellengestützten Zustandsdiagnose Ceroxid-basierter Materialien dienen, z.B. für umweltfreundliche Technologien.

4 Herstellung und materialwissenschaftliche Charakterisierung der Proben

Im Folgenden werden die Präparation und die Eigenschaften aller Proben vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet werden. Zunächst werden die Syntheserouten und materialwissenschaftlichen Eigenschaften der präparierten CZO-Pulver für die Untersuchungen am Resonator vorgestellt. Im Anschluss werden die Synthese und die Eigenschaften der gesinterten CZO-Festkörperproben erläutert. An den gesinterten Keramiken werden die elektrischen Leitfähigkeiten der CZO-Materialien bestimmt, was einen direkten Vergleich zu Ergebnissen anderer Forschergruppen erlaubt.

Danach werden die Pt/CeO₂-Modellkatalysatoren vorgestellt, mit denen der Einfluss der Oberfläche und der Edelmetallkontakte hochfrequenzgestützt untersucht wird. Zu guter Letzt werden die Eigenschaften der kommerziellen Dreiwegkatalysatoren analysiert, an denen das Hochfrequenzsignal mit dem Fokus auf die Zustandsdiagnose analysiert wurde.

4.1 Präparation und Eigenschaften der CZO-Proben

Im folgenden Kapitel¹ wird die Synthese der CZO-Proben dargestellt und auf Kerngedanken der Syntheseroute eingegangen. Im Anschluss werden jeweils die Ergebnisse der materialwissenschaftlichen Analyse erläutert. Die Charakterisierung erfolgt strukturell und optisch durch Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM). Darüber hinaus werden Partikelgrößenverteilungen und Verunreinigungen mittels Laserdiffraktometrie (LD) und Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Laserablation (LA-ICP-MS) bestimmt.

4.1.1 Synthetisierte CZO-Pulver zur dielektrischen Charakterisierung

Die Ce_{1-y_{Zr}}Zr_{y_{Zr}}O_{2-δ}-Pulver wurden durch die typische Festkörpersynthese bei hohen Temperaturen synthetisiert. Um den Einfluss von Zirkonium im Gitter zu analysieren, wurden für diese Arbeit Zusammensetzungen mit einem Zr-Anteil von y_{Zr} = 0,20, 0,33, 0,50,

¹ Die in diesem Kapitel beschriebenen Syntheserouten und materialwissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse sind in eigenen Veröffentlichungen [78,80,86,199] (Haupt- oder Mitautorenschaft) publiziert. [86,199] enthalten Informationen zu den CeO₂-und CZO-Pulvern (Kap. 4.1.1) und [78,80] zu den gesinterten Keramiken (Kap. 4.1.2).

und 0,67 hergestellt. Dazu wurden als Ausgangspulver Cer(IV)-oxid (chemPUR GmbH, 99,99 % Reinheit) und Zirkon(IV)-oxid (chemPUR GmbH, 99,95 % Reinheit, außer Hf mit 2 Gew.-% Hf) verwendet. Die Hauptverunreinigungen in den Ausgangspulvern, die mit LA-ICP-MS² (Ultraviolett-Femtosekundenlaser (194 nm) mit NIST610 Glas-Standard und ICP-Massen-spektrometer Thermo Scientific ELEMENT XR, Waltham, MA, US.) bestimmt [216] wurden, sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Die Hauptverunreinigungen in beiden Pulvern sind demnach auf Siliziumoxid (SiO₂) und Aluminiumoxid (Al₂O₃). Die Anteile hier nicht näher aufgeführter Verunreinigungen (La₂O₃, Y₂O₃, ...) sind mit einer Größenordnung von < 15 ppm vergleichsweise gering.

Tabelle 4-1: Verunreinigungen in den Ausgangspulvern (CeO₂, ZrO₂).

| Powder | Art der Verunreinigung | Menge |
|-----------------|--------------------------------|---------|
| Cer-(IV)-oxid | SiO ₂ | 450 ppm |
| | Al ₂ O ₃ | 120 ppm |
| | CaO | 80 ppm |
| Zirkon(IV)-oxid | SiO ₂ | 660 ppm |
| | Al ₂ O ₃ | 512 ppm |
| | CaO | 100 ppm |
| | Fe ₂ O ₃ | 200 ppm |

Für die Synthese wurden die Ausgangspulver zunächst bei 120 °C mindestens 24 h lang getrocknet und anschließend stöchiometrisch eingewogen. Danach wurden die Pulver in einer Planetenkugelmühle (Fritsch Pulverisette 5, Idar-Oberstein, Deutschland) in einem ZrO₂-Mahlbecher (Stabilisierung: 3,5 % MgO) mit ZrO₂-Mahlkugeln (∅ 10 mm, Stabilisierung: 5,0 % Y₂O₃) gemischt und homogenisiert. Die Homogenisierung erfolgte in zwei Zyklen von je 2 Minuten bei 400 U/min mit einer Pause von 15 Minuten. Die Pulvermischungen wurden dann in einem Aluminiumoxid-Glühkasten in einem Kammerofen (Nabertherm LHT08/17 Kammerofen, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) bei 1650 °C 12 h lang kalziniert (Aufheizrate: 5 K/min, Abkühlung mit Ofenkonstante). Gemäß dem Phasendiagramm von CZO (Abb. 2-2, Kapitel 2.1.1) bildet sich unter diesen Bedingungen eine kubische (c) Hochtemperaturphase des Mischoxids mit hohem Sauerstoffdefizit. Um die unerwünschte Phasentrennung des Mischoxids während des Abkühlens (weitgehend) zu vermeiden, wurde das Abkühlen mit der Ofenkonstante

² Die ICP-MS-Messungen wurden von A. Wollbrink (Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien der technischen Universität Clausthal) am Institut für Mineralogie der Leibniz-Universität Hannover mit der fachlichen Unterstützung von I. Horn durchgeführt. Die Ergebnisse wurden gemeinschaftlich innerhalb eines Projektes genutzt (DFG-Projekt Nummer: 315514625). Vielen Dank allen Beteiligten für das Durchführen der Messungen und das Bereitstellen der Daten.

durchgeführt, gefolgt von einem Mahlprozess (9 Zyklen, 400 U/min, jeweils 5 min, dazwischen 15 min Pause). Die Mischoxide sind in diesem Zustand immer noch stark chemisch reduziert (schwarzer Farbton) und können strukturell der eingefrorenen c' -Phase zugeordnet werden. Als letzter Schritt wurden die Pulver 24 Stunden lang bei 623 °C in einem Kammerofen geglüht, um das Sauerstoffdefizit auszugleichen (Heizrate: 5 K/min). Abhängig von dem Anteil an Zirkonium im Gitter wird für Cer-reiche Mischoxide gemäß Abbildung 2-2, Kapitel 2.1.1 eine kubische Mischoxidphase erwartet. Ab ca. $y_{\text{Zr}} > 0,2$ sollten sich im Zuge der Regeneration der Sauerstoffleerstellen durch diffusionsloses Umklappen die metastabilen tetragonalen t'' - oder t' -Phasen ausbilden. Im Gegensatz zu den CZO-Pulvern beschränkt sich die weitere Verarbeitung für reines Ceroxid ($y_{\text{Zr}} = 0$) auf das Trocknen, die Homogenisierung (Mahlen) und das anschließende Anlassen des Ceroxidpulvers bei 623 °C zum Ausgleich der Sauerstoffstöchiometrie. Da die Bildung eines Mischoxids in diesem Fall nicht erforderlich ist, wurde auf eine Hochtemperaturbehandlung des Pulvers verzichtet.

Die kristallographische Struktur der Pulver wurde mittels Röntgenbeugung (XRD) (Bruker D8 Advance, Billerica, MA, USA) unter Verwendung einer 2,2 kW Cu-Anode und einer $K_{\alpha 1}$ -Wellenlänge von 1,540 Å, eines Germanium- $K_{\alpha 1}$ -Monochromators und eines energiedispersiven 1D LYNXEYE-Detektors in einem Bereich von $2\theta = (25 - 65)^\circ$ und einer Auflösung von $0,02^\circ$ untersucht. Darauf aufbauend wurden die Gitterparameter und Kristallitgrößen mittels Rietveld-Verfeinerung (Software DIFFRAC.SUITE TOPAS) bestimmt³. Die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchungen (XRD) und der Gitterparameter sind in Abbildung 4-1 und Tabelle 4-1 dargestellt, wobei Abb. 4-1a die Reflexe des CeO_2 -Pulvers, Abb. 4-1b des $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ -Pulvers und Abb. 4-1c des $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ -Pulvers zeigt. Die Röntgenbeugungsmuster der anderen Pulver ($\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$) sind ergänzend im Anhang in Abbildung A-1 zu finden. Zusätzlich sind die Reflexe zur leichteren Phasenidentifikation und Beurteilung der Synthese auf literaturbekannte Reflexverteilungen referenziert, die je nach Pulver den Publikationen [23,54,217] entnommen werden können. Das Ceroxidpulver besitzt erwartungsgemäß die kubische c -Phase (Abb. 4-1a) ohne messbare Sekundärphase. Es liegt eine schwach ausgeprägte Anisotropie vor. Durch Rietveld-Verfeinerung (Tab. 4-2) konnte zudem eine für Ceroxid typische Gitterkonstante von $a = 5,4120$ Å abgeleitet werden [23–25]. Die Kristallitgröße des Pulvers liegt bei < 80 nm.

³ Die Messungen zur Röntgendiffraktometrie und die Rietveld-Verfeinerung wurden am Lehrstuhl Metallische Werkstoffe der Universität Bayreuth eigenständig durchgeführt. Mein Dank gilt Prof. U. Glatzel für das Bereitstellen der Messinstrumente und Software, außerdem D. Dickes, K. Firlus und P. Kellner für die Expertise am Gerät.

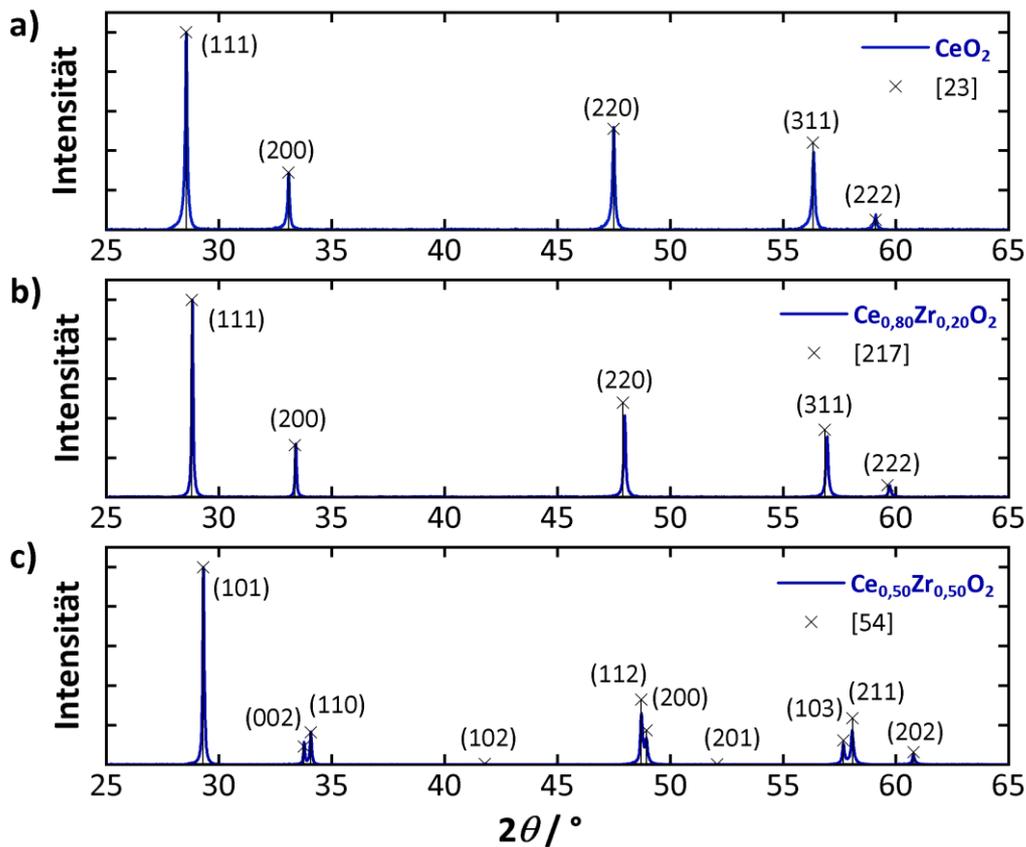


Abbildung 4-1: Röntgenbeugungsmuster der Pulver: (a) $c\text{-CeO}_2$ [23], (b) $c\text{-Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$ [217], (c) $t'\text{-Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ [54].

Wie in Abb. 4-1b gezeigt, besitzt das $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$ -Mischoxidpulver ebenfalls ein kubisches (c) Kristallsystem und ist frei von Fremdphasen. Die gleiche Beobachtung wird auch für das $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ -Pulver gemacht (Anhang A, Abb. A-1a), auch wenn bei beiden Pulvern mit der Röntgendiffraktometrie im Einzelnen nicht zwischen der c - und t' -Phase unterschieden werden kann (vgl. Kap. 2.1.1). Da die defektchemischen Eigenschaften der Materialien davon aber nicht beeinflusst werden, wird dieser Aspekt in der Arbeit nicht näher beleuchtet [45,48].

Mit noch höherem Zr-Anteil ergibt sich für das $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ -Pulver die metastabile t' -Phase (Abb. 4-1c). Eine Fremdphase oder eine einsetzende Phasenseparation wird auch hier nicht festgestellt. Anders ist das bei $\text{Ce}_{0.33}\text{Zr}_{0.67}\text{O}_2$ (Anhang A, Abb. A-1b). In diesem Fall sind neben der primär auftretenden t' -Phase auch geringfügig Reflexe der stabilen t -Phase messbar, die auf eine erste Phasenseparation während des Abkühlvorgangs nach der Kalzination schließen lassen. Dieser Befund ist typisch für CZO mit hohem Zirkonium-Anteil. Der Anteil der t -Phase in $\text{Ce}_{0.33}\text{Zr}_{0.67}\text{O}_2$ ist jedoch gering und kann durch die Rietveld-Verfeinerung auf weniger als 4 % geschätzt werden. In der Tat war der Anteil der stabilen t -Phase in vielen anderen Studien sogar größer [58,71,218].

Insgesamt bestätigt die Rietveld-Verfeinerung die aus der Literatur für CZO bekannten Kristallstrukturen und Gitterkonstanten (Tab. 4-2). Die Analyse belegt außerdem, dass die Pulver eine Kristallitgröße von etwa 150 nm aufweisen und sich die Kristallitgrößen infolge der Hochtemperaturbehandlung ungefähr verdoppelt haben.

Tabelle 4-2: Gitterparameter und Kristallitgrößen der CZO-Pulver aus der Rietveld-Analyse⁴

| Pulver | Phase | Gitterparameter a,b,c | Kristallitgröße | Fehler |
|--|-------------------------|------------------------------|-----------------|--------|
| CeO ₂ | <i>c</i> | 5,4120(8) Å | 79 nm | 9,5 % |
| Ce _{0,80} Zr _{0,20} O ₂ | <i>c</i> (<i>t''</i>) | 5,3585(6) Å | 152 nm | 8,7 % |
| Ce _{0,67} Zr _{0,33} O ₂ | <i>c</i> (<i>t''</i>) | 5,3246(10) Å | 143 nm | 10,6 % |
| Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ | <i>t'</i> | 5,3076(5) Å 3,7214(8) Å | 136 nm | 9,7 % |
| Ce _{0,33} Zr _{0,67} O ₂ | <i>t'/t</i> | 5,27115(9) Å 3,6821(15) Å | 140 nm | 11,7 % |

Um die Morphologie und Partikeleigenschaften der Pulver zu bewerten, wurden außerdem Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop⁵ (SEM, Leo 1530 P V, Zeiss, Oberkochen, Germany) und Messungen mittels Laserdiffraktometrie (LD)⁶ durchgeführt. Für letztere Untersuchung wurden die Pulver zunächst in Wasser mit einem Benetzungsmittel gelöst. Anschließend wurden Agglomerate mit Ultraschall aufgebrochen, um eine homogene Verteilung der Partikel in der Lösung zu gewährleisten. Die Ergebnisse beider Untersuchungen sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Analog zu Abb. 4-1 beinhaltet Abb. 4-2a,b die SEM-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung des CeO₂-Pulvers, Abb. 4-2c,d des Ce_{0,80}Zr_{0,20}O₂-Pulvers, und Abb. 4-2e,f des Ce_{0,50}Zr_{0,50}O₂-Pulvers. Die entsprechenden Informationen zu den Pulvern Ce_{0,67}Zr_{0,33}O₂ und Ce_{0,67}Zr_{0,33}O₂ können im Anhang A, Abb. A-2 nachgeschlagen werden. Wie die Untersuchungen zu CeO₂ zeigen, besteht das Ausgangspulver aus µm-großen zusammengesetzten Primärpartikeln mit abgerundeter Oberfläche, die sich aus kleineren Körnern zusammensetzen. Die Größe dieser (mutmaßlichen) Kristallite in der SEM-Aufnahme deckt sich mit den Ergebnissen der Rietfeld-Verfeinerung von ca. 80 nm (Tab. 4-2). Die Partikelgrößenverteilung aus der LD-Messung ist entsprechend monomodal ohne messbaren Feinanteil. Die Mehrheit der

⁴ Die Zahlen in Klammern geben die Unsicherheiten in den letzten Ziffern der Gitterparameter an.

⁵ Die SEM-Aufnahmen wurden von A. Mergner (Lehrstuhl für Funktionsmaterialien) am Bayerischen Polymerinstitut (BPI, Universität Bayreuth) durchgeführt. Mein Dank gilt allen Beteiligten, auch M. Heider für die hilfreichen Ratschläge bei herausfordernden Aufnahmen.

⁶ Die LD-Messungen wurden von G. Jena am Lehrstuhl für Technische Mechanik und Strömungsmechanik (Prof. J. Sesterhenn, Universität Bayreuth) durchgeführt. Vielen Dank allen Beteiligten.

Primärpartikel lässt sich hier auf einen Bereich von 2-8 μm (d_{10} - d_{90}) eingrenzen. Der Mediandurchmesser d_{50} des CeO_2 -Pulvers beträgt 3,6 μm .

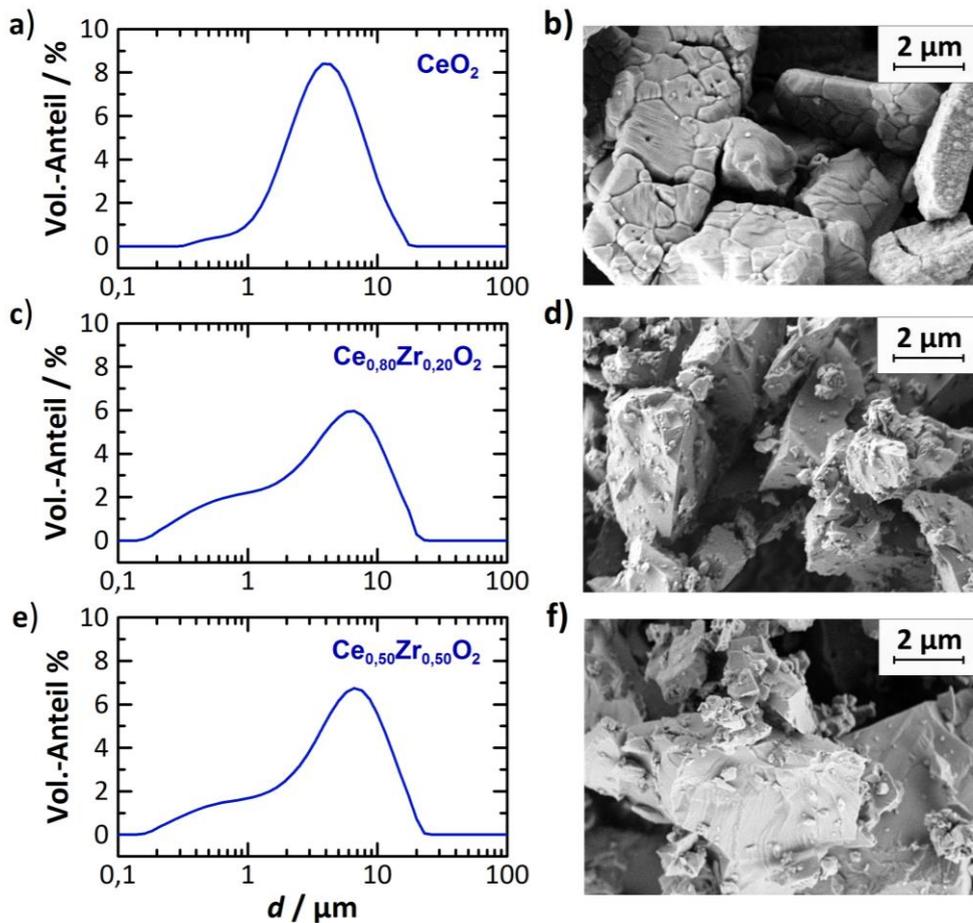


Abbildung 4-2: Partikelgrößenverteilung und Morphologie der verwendeten Pulver: (a,b) CeO_2 ; (c,d) $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$; (e,f) $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich bei den CZO-Pulvern. Wie die SEM-Aufnahmen zeigen, bestehen die Pulver überwiegend aus kantigen, aufgebrochenen μm -Partikeln mit homogener Oberfläche ohne sichtbare Korngrenzen. Diese Struktur ist plausibel auf die Hochtemperaturbehandlung (Kalzination) mit anschließendem mechanischem Aufmahlen zurückzuführen. Im Unterschied zu Ceroxid lässt sich bei den CZO-Pulvern auch ein größerer Feinanteil feststellen, der mutmaßlich auch eine Folge des Aufbrechens im Mahlprozess ist. Dies wird auch durch die bimodale Partikelgrößenverteilung bestätigt. Durch die LD-Messung lässt sich außerdem ableiten, dass die großen kantigen Körner einen etwas größeren Durchmesser aufweisen als der Primäranteil des CeO_2 -Pulvers. Gleichzeitig ist der Feinanteil in seinen Abmessungen kleiner. Die CZO-Pulver besitzen daher zugleich größere und kleinere Partikel. Die Mehrheit der Körner lässt sich eingrenzen auch einen Bereich von 0,70-10 μm (d_{10} - d_{90}). Dennoch steigt der Mediandurchmesser mit höherem Zr-Anteil y_{Zr} im Pulver leicht an, wie in Abbildung 4-3 dargestellt ist.

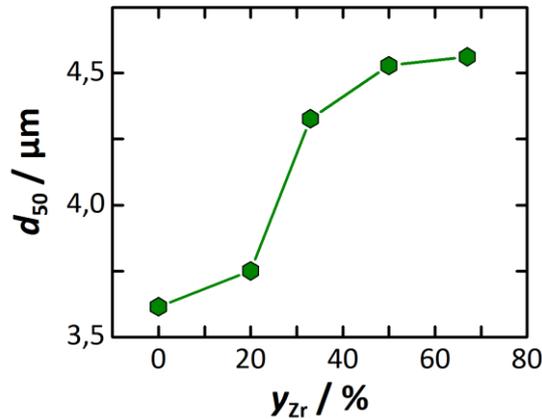


Abbildung 4-3: Mediandurchmesser d_{50} der verwendeten CZO-Pulver mit Trend zu größeren Partikeln mit steigendem Zr-Anteil.

4.1.2 CZO-Festkörperproben für die Analyse der elektrischen Leitfähigkeit

Für die gesinterten Keramiken dienten die jeweiligen CZO-Pulver als Ausgangsmaterialien. Für die Synthese wurden die Pulver mit einem organischen Bindemittel homogenisiert. Dafür wurden dem Pulver 3 gew.-% Luviskol zusammen mit 2 gew.-% Butandiol als Lösungsmittel hinzugefügt. Unter ständigem Verrühren wurde anschließend das Lösungsmittel durch kontinuierliche Erwärmung der Probe ($< 100 \text{ }^\circ\text{C}$) verdampft. Die Pulver wurden danach unter uni-axialem Druck (Raptor WPS 10C hydraulische Presse) zu quaderförmigen Formkörpern gepresst (Abmessungen Pressmatrize: 20 mm x 7 mm x 5 mm). Die angelegte Presskraft (20 kN) wurde mindestens 10 min lang aufgegeben und solange wiederholt, bis kein Druckabfall durch die fortschreitende Verdichtung der Probe mehr auftrat. Anschließend erfolgte eine Phase der Druckentlastung von mindestens 5 min. Die Formkörper wurden danach 12 Stunden lang bei $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ in Al_2O_3 -Glühkästen auf Mutterpulver gesintert. Die Prozessparameter beim Aufheizen und Abkühlen der Proben sind identisch zur Kalzinierung der Pulver (vgl. Kapitel 4.1.1). Im Anschluss erfolgte erneut eine Wärmebehandlung bei $623 \text{ }^\circ\text{C}$ über 24 Stunden zur Regeneration des Sauerstoffdefizits. Für reines Ceroxid wurde das entsprechende Pulver als Ausgangsmaterial genutzt und durchlief zur Sinterung die gleichen Schritte und Prozessparameter.

Die gesinterten CZO-Materialien wurden in ähnlicher Weise wie die Pulver (vgl. Kapitel 4.1.1) ebenfalls mit Röntgendiffraktometrie⁷ und Rasterelektronenmikroskopie⁸ untersucht. Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen an gesinterten CZO-Quadern und

⁷ Die Messungen zur Röntgendiffraktometrie und die Rietveld-Verfeinerung wurden am Lehrstuhl Metallische Werkstoffe der Universität Bayreuth eigenständig durchgeführt. Mein Dank gilt Prof. U. Glatzel für das Bereitstellen der Messinstrumente und Software, außerdem D. Dickes, K. Firlus und P. Kellner für die Expertise am Gerät.

⁸ Die SEM-Aufnahmen wurden von A. Mergner (Lehrstuhl für Funktionsmaterialien) am Bayerischen Polymerinstitut (BPI, Universität Bayreuth) durchgeführt. Mein Dank gilt allen Beteiligten, auch M. Heider für die hilfreichen Ratschläge bei herausfordernden Aufnahmen.

SEM-Aufnahmen, die an Schlifften der Proben durchgeführt wurden, zeigt Abbildung 4-4. Für die Präparation der Schliffe wurden die Proben zunächst in eine Polymermatrix eingebettet. Anschließend wurden durch Läppen die oberen Materialsichten abgetragen und die Oberfläche plan geschliffen. Erneut sind zum Vergleich CeO_2 (Abb. 4-4a,b), $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ (Abb. 4-4c,d) und $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ (Abb. 4-4e,f) aufgeführt. Die Daten der anderen CZO-Mischoxide sind im Anhang in Abb. A-3 gelistet. Außerdem sind die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung in Tabelle 4-3 aufgeführt.

Die Röntgenbeugungsmuster bestätigen in Bezug auf die Kristallstruktur die Ergebnisse, die an den Pulvern erzielt wurden. Für Ceroxid und Cer-reiche Mischungen wird die kubische Phase festgestellt. Mischoxide mit größeren Zirkoniumanteilen sind hingegen tetragonal mit metastabiler t' -Phase. Ein Vergleich der Reflexverteilung mit Literatur lässt vermuten, dass in den gesinterten Proben eine stärkere Anisotropie vorliegt als in den Pulvern.

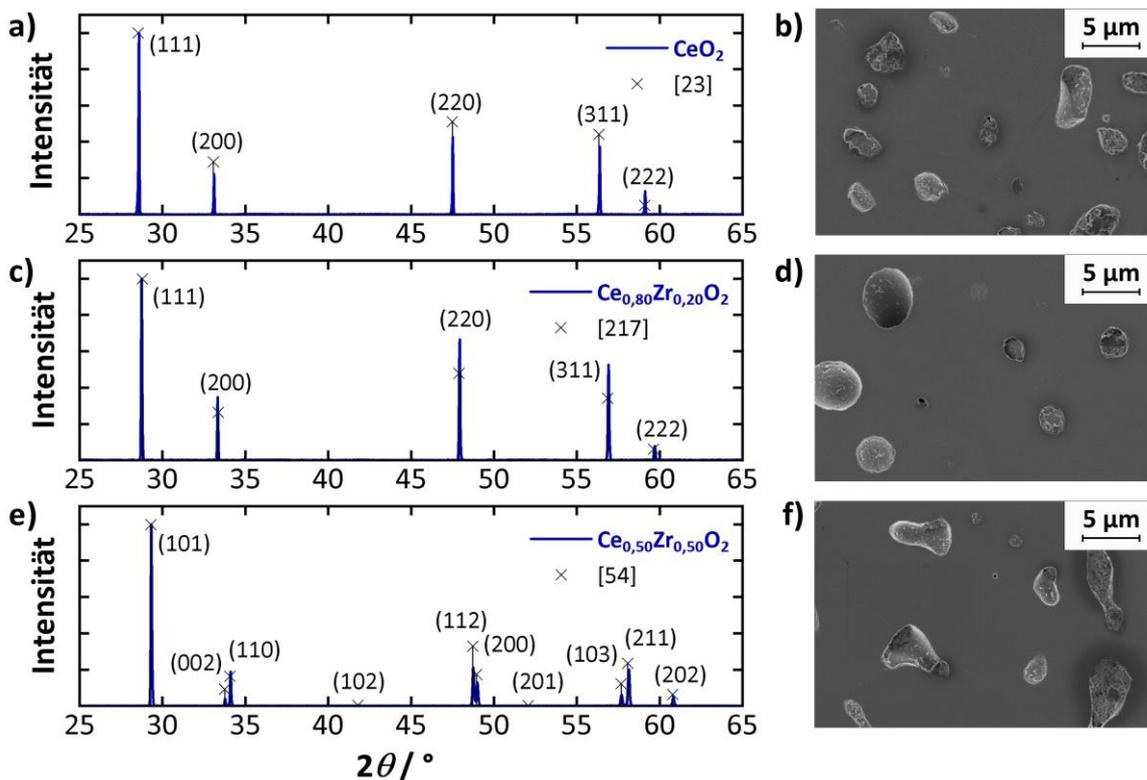


Abbildung 4-4: Röntgenbeugungsmuster und Schliffaufnahmen der gesinterten Keramiken: (a,b) c - CeO_2 [23], (c,d) c - $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ [217] und (e,f) t' - $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ [54].

Die scharfe, dünne Reflexform deutet außerdem auf ein Wachstum der Kristallite durch den Sinterprozess hin. Das wird auch in der Rietveld-Verfeinerung (Tab. 4-3) bestätigt, aus der eine Kristallitgröße von etwa 800-900 nm abgeleitet wurde. Es ist anzunehmen, dass das vorherige Verpressen und damit die kompaktere räumliche Verteilung der Pulverpartikel in Kombination mit den hohen Sintertemperaturen (1650 °C) und

Haltedauern (12 h) das Wachstum während der Hochtemperaturbehandlung begünstigen. Bei reinem Ceroxid tritt der Effekt sogar noch stärker auf. Die gesinterten Proben weisen Kristallitgrößen von mehr als 1 μm auf. Da Zirkonium, wie in Kapitel 2.3.2 angesprochen, die thermische Stabilität von Ceroxid fördert, ist das beobachtete Verhalten durchaus plausibel [170,186,187]. Neben dem starken Wachstum der Kristallite wurde in der strukturellen Analyse auch festgestellt, dass auch die Bildung der stabilen Phase und damit die Phasenseparation während des Abkühlens bevorzugt ist. Während im $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$ -Pulver nur geringe Anteile für die t -Phase bestimmt wurden, tritt diese im gesinterten Material vermehrt auf. Eine genaue Quantifizierung gestaltet sich aber schwierig, da sich in den Röntgenbeugungsmustern abhängig von der Positionierung der Probe große Unterschiede ergaben. Es kann daher gefolgert werden, dass die Phasenverteilung in den gesinterten Proben lokal unterschiedlich und damit inhomogen ist. Für $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ gelang jedoch die phasenreine Synthese in metastabiler t' -Kristallstruktur.

Die SEM-Aufnahmen der Schliche in Abb. 4-4 zeigen, dass in den gesinterten Proben Luft einschüsse vorhanden sind. Die insgesamt glatte Oberfläche an den Schlichen ohne erkennbare Korngrenzen und die überwiegend abgerundete Form der Einschüsse lassen auf eine fortgeschrittene und weitgehend abgeschlossene Versinterung schließen. Das spricht außerdem für eine insgesamt homogene Durchsinterung des Probeninneren. Betrachtungen zur Dichte der gesinterten Proben mittels Wägemethode und Gaspyknometer (Mircomeritics Accy-Pyc 1330, Norcross, USA) ergab Werte von mindestens 90 % der theoretischen Dichte. Diese Werte sind mit denen von Festkörpern aus der Literatur vergleichbar. Für eine Einordnung der elektrischen Leitfähigkeiten und deren zugrundeliegenden Mechanismen ist daher ein Vergleich der Proben untereinander und mit Ergebnissen aus der Literatur möglich und zudem empfohlen.

Tabelle 4-3: Gitterparameter und Kristallitgrößen der gesinterten CZO-Proben⁹

| Pulver | Phase | Gitterparameter a,b,c | Kristallitgröße | Fehler |
|--|-----------|----------------------------|-----------------|--------|
| CeO_2 | c | 5,4119(5) Å | 1102 nm | 8,4 |
| $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ | $c (t'')$ | 5,3520(20) Å | 924 nm | 9,5 % |
| $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ | $c (t'')$ | 5,7165(3) Å | 888 nm | 10,3 % |
| $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ | t' | 5,3065(4) Å 3,7165(3) Å | 792 nm | 9,7 % |
| $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$ | t'/t | 5,2715(9) Å 3,6765(5) Å | 836 nm | 9,1 % |

⁹ Die Zahlen in Klammern geben die Unsicherheiten in den letzten Ziffern der Gitterparameter an.

Für die elektrische Charakterisierung wurden die gesinterten Quader zu kleineren Proben mit den Abmessungen 2 mm x 2 mm x 8 mm vereinzelt (Trennmaschine Struers Accutom-50 mit Diamant-Trennscheibe). Anschließend wurden mittels Pt-Paste die nötigen Elektroden mitsamt Pt-Zuleitungen ($\varnothing 0,1$ mm) für die 4-Leitermessung aufgebracht. Das Einbrennen der Elektroden erfolgte bei 950 °C 20 min lang in einem Kammerofen bei Luftatmosphäre. Die Aufnahme einer typischen Probe ist in Abbildung 4-5 gezeigt. Die äußeren Elektroden sind auf die Stirnflächen aufgebracht. Die inneren Elektroden sind als Ringelektroden ausgeführt.

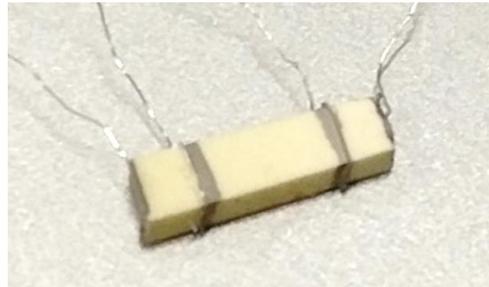


Abbildung 4-5: Kontaktierte Probe für die 4-Leiter-Messung der elektrischen Leitfähigkeit σ .

4.2 Synthese und Eigenschaften der Pt/CeO₂-Modellkatalysatoren

Die Bedeutung von aktiver Oberfläche und Pt-Metallkontakten für die Reduzierbarkeit von Ceroxid-basierten Katalysatoren bei geringen Temperaturen wird hochfrequenzgestützt untersucht. Dafür wurden zwei unterschiedliche Pt/CeO₂-Modellkatalysatoren in Pulverform synthetisiert, die außerdem mit dem oben beschriebenen CeO₂-Ausgangspulver verglichen werden¹⁰. Die beiden Modellkatalysatoren wurden mittels Flammensprühpyrolyse¹¹ (FSP) [219–222] und Reaktivabscheidung aus überkritischem Fluid¹² (CO₂) (engl.: supercritical fluid reactive deposition, SFRD) [223–226] hergestellt und werden im Folgenden als Pt/CeO₂(FSP) und Pt/CeO₂(SFRD) bezeichnet.

Bei der Synthese über die FSP-Methode enthielt die Precursorlösung sowohl den Pt-Precursor als auch den Ceroxid-Precursor (0,173 g Aluminiumacetylacetonat (chemPUR)

¹⁰ Die in diesem Kapitel beschriebenen Syntheserouten und materialwissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse sind in der eigenen Veröffentlichung [200] publiziert.

¹¹ Der Pt/CeO₂(FSP)-Modellkatalysator wurde freundlicherweise von A. Gänzler und Dr. M. Casapu (Karlsruher Institut für Technologie, KIT) zur Verfügung gestellt. Ich bedanke mich bei allen Beteiligten für das Bereitstellen der Proben und bei Prof. J.-D. Grunwaldt für die angenehme Zusammenarbeit.

¹² Der Pt/CeO₂(SFRD)-Modellkatalysator wurde freundlicherweise von S. Müller (Karlsruher Institut für Technologie, KIT) zur Verfügung gestellt und mit der Unterstützung der Forschergruppe von Prof. M. Türk (Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, KIT) synthetisiert. Mein Dank gilt allen Beteiligten.

und 58,13 g Ce(III)-ethylhexanoat (49 % in 2-Ethylhexansäure, Alfa Aesar) in 100 ml Xylol). Die Lösungen wurden durch Kapillarröhrchen mit 5 ml/ min mit Hilfe einer Spritzenpumpe (World Precision Instruments) dosiert und mit einem konstanten O₂-Fluss von 5 l/min mit einem Druckabfall von 3 bar in die Düsen injiziert. Jedes Spray wurde durch eine ringförmige vorgemischte CH₄-Flamme (1,6 l/min O₂ und 750 ml/min CH₄) gezündet. Die Gasflüsse wurden mit Massendurchflussreglern (Bronkhorst) geregelt. Die resultierenden Partikel wurden mit einem Glasfaserfilter (75 cm Durchmesser, Whatman GF6) in einem wassergekühlten Rundkolben eingefangen, der an eine Vakuumpumpe (Busch R5) angeschlossen ist. Der Druck über dem Filter betrug 180 mbar. Um organische Rückstände zu entfernen, wurden die Katalysatorpulver 5 h lang bei 500 °C an Luft kalziniert.

Für die Synthese des Pt/CeO₂(SFRD)-Modellkatalysators wurde ein 1,5-Cyclooctadien-Dimethylplatin(II)-Precursor und ein vorkonditionierter CeO₂-Träger (Lehmann & Voss & Co, 5 h Kalzinierung bei 700 °C) verwendet. Die eingewogenen Mengen des Precursors und des Trägers wurden in einem Reaktor aus rostfreiem Stahl (Volumen: 49 cm³) in zwei separaten Gefäßen platziert. Ein magnetischer Rührstab zwischen beiden Behältern unterstützte die Verteilung des überkritischen Fluids im Reaktor. Nach der Evakuierung wurde das System mit superkritischem CO₂ 20 h lang bei 353 K und 15,5 MPa behandelt. Während dieser Zeit wurde der Precursor im CO₂ gelöst und am Träger adsorbiert. Anschließend wurde H₂ zugeführt und das Gemisch weitere 2 h unter isothermen und isobaren Bedingungen gehalten, wobei der Metallprecursor in seine metallische Form überführt wurde. Abschließend wurde das System entspannt abgekühlt.

Die Pt-Beladung der Katalysatorpulver wurde durch optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma¹³ (ICP-OES, Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV Spektrometer) bestimmt. Untersuchungen zur BET-Oberfläche Θ_{BET} (Brunauer-Emmet-Teller-Methode) wurden mittels N₂-Physisorption (Rubotherm BELSORP-mini II) bei -196 °C durchgeführt [227]. Die kristallographische Analyse erfolgte mittels XRD mit den gleichen Instrumenten und Einstellungen, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben – auch um die Katalysatorpulver mit dem reinen Ceroxid-Pulver (ohne Platin) vergleichen zu können. Hochauflösende Aufnahmen von der Katalysatormorphologie lieferte ein Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl. scanning transmission electron microscopy, STEM) (FEI Tecnai Osiris, 200 kV) mit HAADF-Detektor¹⁴ (engl.: high angle annular dark field). Die Ergebnisse all dieser Untersuchungen werden im Folgenden präsentiert.

¹³ Die Untersuchungen mittels ICP-OES wurden durch das Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (KIT) am Institut für Angewandte Materialien (IAM, KIT) mit der Unterstützung von T. Bergfeldt durchgeführt. Mein Dank gilt allen Beteiligten.

¹⁴ Die Untersuchungen mittels HAADF-STEM wurden durch das Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (KIT) am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM, KIT) mit der Unterstützung von H. Störmer and R. Popescu durchgeführt. Mein Dank gilt allen Beteiligten.

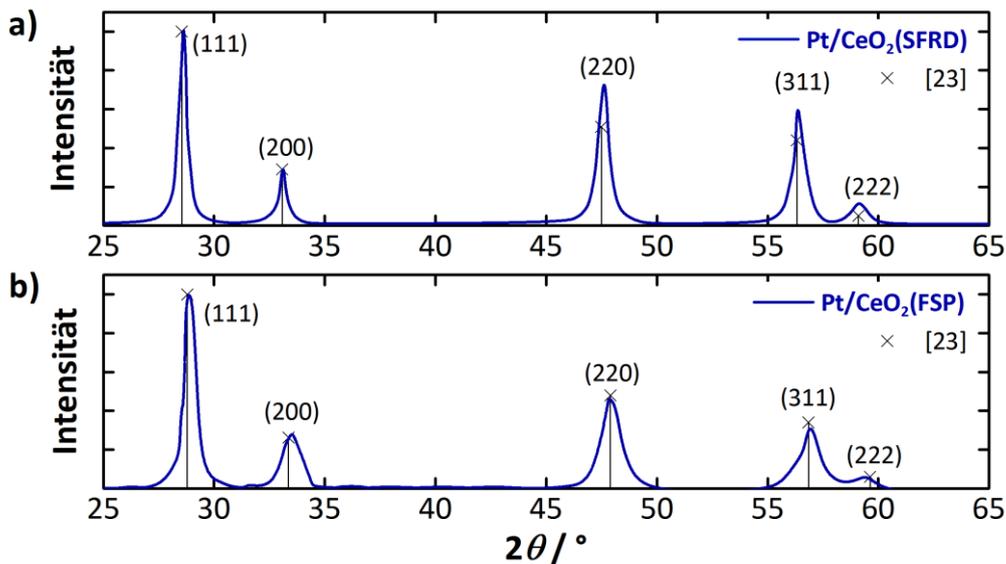


Abbildung 4-6: Röntgen-Beugungsmuster der Pt/CeO₂-Modellkatalysatoren, hergestellt mittels (a) FSP und (b) SFRD.

Die Abbildung 4-6 zeigt die Röntgenbeugungsmuster der beiden Modellkatalysatoren. Die Pulver weisen auch hier die für Ceroxid typische kubische Kristallstruktur auf. Außerdem zeigen beide Pulver in der Messung eine ausgeprägte Reflexverbreiterung, besonders im Vergleich zum reinen CeO₂-Pulver (Abb. 4-1), was auf deutlich geringere Kristallitgrößen hinweist. Dies bestätigt sich auch in der Rietveld-Verfeinerung, deren Ergebnisse zur Kristallitgröße unter anderem in Tabelle 4-4 aufgeführt sind. Beide Katalysatoren besitzen daher eine Nanostruktur, die sich auch in erheblichem Maß auf die messbare (aktive) Oberfläche der Proben auswirkt. In der Abbildung ist zudem zu erkennen, dass die Reflexe der Pt/CeO₂(FSP)-Probe (Abb. 4-6a) sogar breiter sind als die des Pt/CeO₂(SFRD)-Katalysators (Abb. 4-6b). In den BET-Untersuchungen bestätigte sich dieser Trend bei Pt/CeO₂(FSP) mit einer Oberfläche von 120 m²/g, die in etwa dem 3,5-fachen der Pt/CeO₂(SFRD)-Probe entspricht. Das reine CeO₂ besitzt im Gegensatz dazu eine geringe Oberfläche von nur 10 m²/g. Wie Tab. 4-4 ebenfalls zeigt, wurde die Pt-Beladung beider Katalysatorpulver auf etwa 1 % bestimmt.

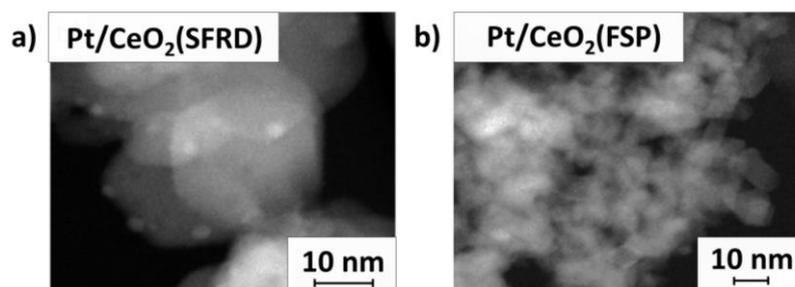


Abbildung 4-7: HAADF-STEM-Aufnahmen der Pt/CeO₂-Modellkatalysatoren: (a) Pt/CeO₂(FSP) und (b) Pt/CeO₂(SFRD).

Auch in Bezug auf die Dispersion der Pt-Partikel werden Unterschiede beobachtet. Die HAADF-STEM-Aufnahmen in Abbildung 4-7 belegen, dass trotz der hohen Auflösung der Messmethode für Pt/CeO₂(FSP) keine Pt-Partikel auf der Oberfläche des CeO₂-Trägers identifiziert werden können. Dies spricht für eine feine Dispersion der Pt-Metallkontakte auf der Oberfläche. Bei Pt/CeO₂(SFRD) lassen sich hingegen einzelne Pt-Partikel (helle Stellen) mit einer Größenordnung von etwa 2-3 nm erkennen. Die Primärpartikelgrößen beider Pulver liegen zwischen 10 und 30 nm [200].

Tabelle 4-4: Materialwissenschaftliche Eigenschaften der Modellkatalysatoren

| Pulver | Pt-Gehalt | Pt-Partikelgröße | Θ_{BET} |
|----------------------------|-----------|------------------|-----------------------|
| CeO ₂ | - | - | 10 m ² /g |
| Pt/CeO ₂ (SFRD) | 1,4 % | 2-3 nm | 35 m ² /g |
| Pt/CeO ₂ (FSP) | 1,0 % | < 1 nm | 120 m ² /g |

4.3 Untersuchte Dreiwegekatalysatoren

Im Folgenden werden die für die hochfrequenzgestützte Analyse verwendeten Katalysatoren vorgestellt¹⁵. Primäres Ziel ist die Identifizierung der wesentlichen Einflussparameter auf das Hochfrequenzsignal sowie deren Einordnung für die Zustandsdiagnose. In diesem Kontext soll nicht nur die Resonanzfrequenz f_{res} , sondern auch der Gütefaktor Q_0 hinsichtlich der Eignung als Messgröße untersucht werden und die Eigenschaften beider Parameter in Bezug für die Anwendung bewertet werden. Als erster Schritt wurde zunächst eine Untersuchung an einem kommerziellen Vollkatalysator¹⁶ (im folgenden Typ A genannt) der Ford Motor Company durchgeführt. Der Katalysator besitzt eine zylindrische Geometrie ($\varnothing 4,66'' \times 10,7 \text{ cm}$) mit einer Zelldichte von 400 cpsi. Eine Vollansicht des gesamten Katalysators ist in Abb. 4-8a. dargestellt. Außerdem ist in Abb. 4-8b eine Aufnahme mit dem Lichtmikroskop (JENOPTIK ProgRes C3, Software ProgRes CapturePro) präsentiert, in der die TWC-Stirnfläche mit den einzelnen Kanälen und dem aufgetragenen CZO-basierten Washcoat dargestellt ist.

¹⁵ Die in diesem Kapitel beschriebenen Proben und Charakterisierungen sind in Teilen in der eigenen Veröffentlichung [196] zu finden. Die erzielten Ergebnisse entstanden in Zusammenarbeit mit dem (ehem.) Chemical Engineering Department des Research and Innovation Center (RIC) der Ford Motor Company, Dearborn, MI, USA. Ich bedanke mich bei Dr. D. Kubinski und Dr. J. Visser für die fachliche Expertise und Unterstützung im Rahmen der angenehmen Zusammenarbeit.

¹⁶ Der untersuchte Dreiwegekatalysator wurde von Dr. D. Kubinski (Ford Motor Company, Dearborn, MI, USA) zur Verfügung gestellt.

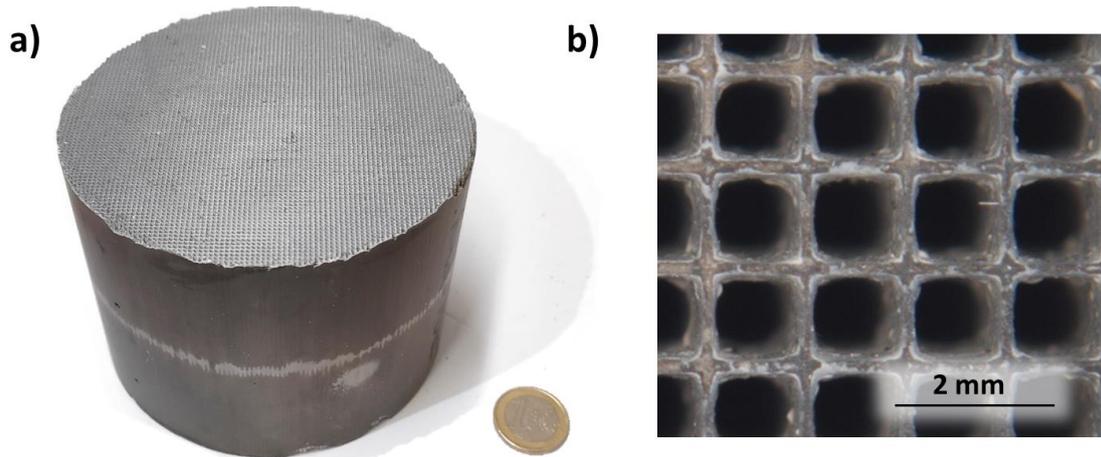


Abbildung 4-8: Untersuchter Dreiwegekatalysator: (a) Ansicht des Vollkatalysators und (b) Lichtmikroskop-Aufnahme der Stirnseite.

Neben dem Vollkatalysator wird zur Untersuchung des Light-off-Verhaltens bei höheren Gasgeschwindigkeiten außerdem ein Bohrkern¹⁷ (Typ B) ($\text{\O}1,66'' \times 7,7 \text{ cm}$) untersucht. Die Analyse erfolgt am frischen Katalysator und nach hydrothormaler Alterung ($890 \text{ }^\circ\text{C}$, 150 h). Eine Übersicht über die verwendeten Dreiwegekatalysatoren gibt Tabelle 4-5.

Tabelle 4-5: Materialwissenschaftliche Eigenschaften der Modellkatalysatoren

| Bezeichnung | Geometrie | Zustand |
|----------------|--|----------|
| Typ A | $\text{\O}4,66'' \times 10,7 \text{ cm}$ | frisch |
| Typ B frisch | $\text{\O}1,66'' \times 7,7 \text{ cm}$ | frisch |
| Typ B gealtert | $\text{\O}1,66'' \times 7,7 \text{ cm}$ | gealtert |

¹⁷ Die Untersuchungen erfolgten durch V. Malashchuk am RIC der Ford Motor Company, MI, USA. Vielen Dank allen Beteiligten. Die Rohdaten zu den Messungen wurden im Rahmen der gemeinsamen Publikation [196] für diese Dissertation zur Verfügung gestellt und eigens durch den Verfasser ausgewertet und aufbereitet.

5 Experimentelle Methoden zur elektrischen Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden vorgestellt. Dies sind vor allem die verwendeten Messaufbauten für die Leitfähigkeits- (Kap. 5.1) und Hochfrequenzuntersuchungen (Kap. 7).

5.1 Messaufbau für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von CZO

In dieser Arbeit wird die elektrische Leitfähigkeit σ der gesinterten CZO bestimmt. Der verwendete Messaufbau ist schematisch in Abbildung 5-1 dargestellt. Die Messung erfolgt in einem Rohrofen in einem Temperaturbereich von 600-900 °C. Die gesinterten Proben werden auf einem Al_2O_3 -Probenhalter in der Mitte des Ofens platziert. Zur Messung der Probentemperatur befindet sich wenige Millimeter unterhalb der Proben ein Thermoelement (Typ-S, Pt/PtRh). Die elektrische Anbindung der Probe zum Messsystem erfolgt in der Ofenkammer durch Pt-Zuleitungen. Der 4-Leiter-Widerstand, der im vorigen Kapitel gezeigten Proben (Kap. 4.1.2, Abb. 4-5), wird Offset-kompensiert über ein Digital-Multimeter (Keithley 2700) gemessen und protokolliert.

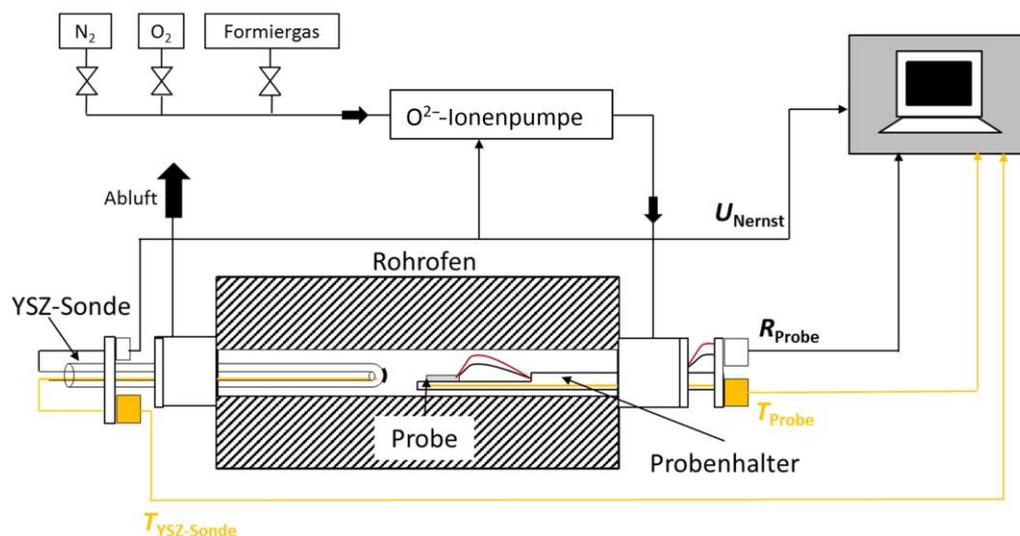


Abbildung 5-1: Messanordnung zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit σ der gesinterten CZO-Festkörperproben (adaptiert aus [228]).

Der p_{O_2} in der Probenumgebung wird mit einer YSZ-(Nernst)-Sonde gemessen. Der Messkopf der Sonde befindet sich etwa 5 mm von der Probe entfernt und ist zur Überwachung der Sondentemperatur ebenfalls mit einem Thermoelement (Pt/PtRh)

ausgestattet. Die Einstellung unterschiedlicher p_{O_2} in der Gasatmosphäre erfolgt über zwei unterschiedliche Methoden. Hohe Sauerstoffpartialdrücke ($10^{-4} \text{ bar} \leq p_{O_2} \leq 0,2 \text{ bar}$) werden durch O_2/N_2 -Gemische mit Hilfe von Massendurchflussreglern erzeugt. Niedrige Sauerstoffpartialdrücke ($10^{-26} \text{ bar} \leq p_{O_2} \leq 10^{-19} \text{ bar}$) werden durch eine geregelte Sauerstoffionenpumpe (MST Scientific) erreicht. Die Pumpe dosiert über einen YSZ-Elektrolyten (Betriebstemperatur $700 \text{ }^\circ\text{C}$) Sauerstoff in verdünntes Formiergas. Die Leistung der Pumpe wird zur Einstellung des korrekten p_{O_2} auf die Spannung der Nernstzelle im Ofen geregelt. Der p_{O_2} an der Probe kann dann über die Nernst-Gleichung (Gl. (5-1)) und das Massenwirkungsgesetz der Wasserstoff-Wasser-Reaktion (Gl. (5-2)), ähnlich wie in anderen Studien berechnet werden [229].

$$U_{\text{Nernst}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2,\text{ref}}} \quad (5-1)$$

$$K_{H_2O}(T) = \frac{c_{H_2} p_{O_2}^{0,5}}{c_{H_2O}} \quad (5-2)$$

mit der universellen Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$, sowie der Faraday-Konstante $F = 9,6485 \cdot 10^5 \text{ C}/\text{mol}$, dem Referenzsauerstoffpartialdruck $p_{O_2,\text{ref}} = 0,21 \text{ bar}$, der Gleichgewichtskonstante K_{H_2O} und den Konzentrationen von Wasserstoff c_{H_2} und Wasser c_{H_2O} .

Die chemische Reduktion in Ceroxid und CZO ist auch mit einer chemischen Expansion verknüpft [35,230]. Dies geht in CZO zurück auf die kombinierte Änderung des Kationenradius zusammen mit der Kontraktion des umgebenden Gitters infolge der Sauerstoffleerstellenbildung [34,231]. In der Folge können sich durch die wiederholte Exposition mit unterschiedlichen p_{O_2} und den damit verbundenen Nichtstöchiometrieänderungen in CZO Risse in den gesinterten Proben ergeben, die die Leitfähigkeitsmessung verfälschen. Um die mechanische Beanspruchung der Proben während der Messung zu minimieren, wurden im Messzyklus zunächst der Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke ($10^{-4} \text{ bar} \leq p_{O_2} \leq 0,2 \text{ bar}$) im kompletten Temperaturbereich ($600\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$) vermessen. Im Anschluss wurde einmalig auf eine reduzierte Atmosphäre (verdünntes Formiergas) gewechselt, wo die Analyse der Proben bei geringen p_{O_2} ($10^{-26} \text{ bar} \leq p_{O_2} \leq 10^{-19}$) durchgeführt wurde.

5.2 Methode zur hochfrequenzgestützten Analyse

In diesem Kapitel werden zunächst die Laboraufbauten für die dielektrische Charakterisierung der CZO-Pulver sowie der Pt/CeO₂- und Dreiwegekatalysatoren präsentiert. Anschließend wird kurz die Methode zur Bestimmung Resonanzparameter aus den Hochfrequenzspektren beschrieben. Zudem wurde zur Entwicklung eines geeigneten Auswerteverfahrens ein Simulationsmodell erstellt, dessen Grundlagen und Randbedingungen ebenfalls erläutert werden.

5.2.1 Messaufbau zur dielektrischen Charakterisierung von Pulverproben

Die dielektrische Charakterisierung erfolgt mit zylindrischen Hohlraumresonatoren nach der MCP-Methode, deren Grundlagen in Kap. 2.2 beschrieben wurden. Im Speziellen werden zwei unterschiedliche Messanordnungen für die Untersuchung von Pulverproben¹⁸ und automobilen Katalysatoren verwendet. Eine schematische Schnittdarstellung der TM_{0n0} -Resonatoren für die Pulverproben (CZO und Pt/CeO₂) ist in Abbildung 5-2 gezeigt.

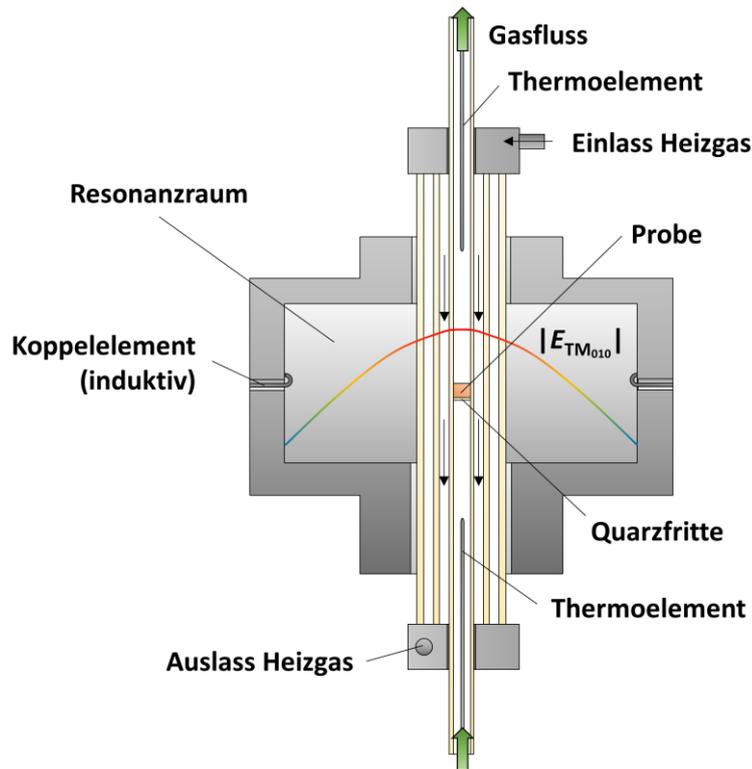


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung (Schnittansicht) des zylindrischen TM_{0n0} -Hohlraumresonators zur dielektrischen Charakterisierung von Pulverproben (adaptiert aus [232]).

Der Hohlraumresonator ($\varnothing 184$ mm, Höhe $h_c = 80$ mm) ist aus Aluminium gefertigt. Entlang der Resonatorachse sind mehrere Quarzglasrohre angeordnet. Die Probe (Probenhöhe h_s) befindet sich im Zentrum des Resonatorhohlraums auf einer porösen Quarzglasfritte im Innenrohr ($\varnothing 10$ mm) und damit im Feldmaximum der TM_{0n0} -Moden. Exemplarisch ist in Abb. 5-2 die räumliche E -Feldverteilung der Grundresonanz TM_{010} ($E_{TM_{010}}$) dargestellt. Die Schüttung der Pulverproben kann durch die Anordnung vertikal mit Prozessgas gespült werden. Das innere Probenrohr ist wiederum von einem Doppelrohr ($\varnothing 20$ mm und $\varnothing 38$ mm) umgeben, dessen Zwischenraum evakuiert ist, um Wärmeverluste zu minimieren. Um das innere Probenrohr herum wird die Probe indirekt durch einen Heizgasstrom (trockene Luft) erwärmt, wodurch Probentemperaturen von bis zu 600 °C erreicht werden. Zur Messung der Probentemperatur werden NiCr/Ni-Mantelthermo-

¹⁸ Die in diesem Kapitel enthaltenen Informationen zum Pulverresonator sind in Teilen in der eigenen Publikation [232] publiziert.

elemente (Typ K) oberhalb und unterhalb des Resonators in das Probenrohr eingebracht. Die Thermoelemente dringen nur so weit in das Probenrohr ein, dass eine Beeinträchtigung der Hochfrequenzmessung ausgeschlossen werden kann. Die Probentemperatur wird dann durch arithmetische Mittelung beider Temperaturen bestimmt [232]. Der Aluminiumresonator wird über eine Wasserumlaufkühlung konstant auf Raumtemperatur gehalten. Weitere Details zum Aufbau (Dichtungssystem, Temperaturverteilung, thermische Überlegungen...) und weitere technische Spezifikationen sind in [212] zu finden. Die elektromagnetische Ankopplung wird induktiv durch zwei gegenüberliegende Schleifenantennen und einen Vektor-Netzwerkanalysator (Anritsu ShockLine MS46322b) realisiert. Die TM_{0n0} -Resonanzen, die im Folgenden zur dielektrischen Charakterisierung verwendet werden, treten bei den Frequenzen $f_{TM_{010}} = 1,18$ GHz, $f_{TM_{020}} = 2,62$ GHz und $f_{TM_{030}} = 4,19$ GHz auf. Das elektrische Feldmaximum liegt jeweils entlang der Resonatorachse und entspricht physikalisch auch dem Bereich der höchsten HF-Empfindlichkeit.

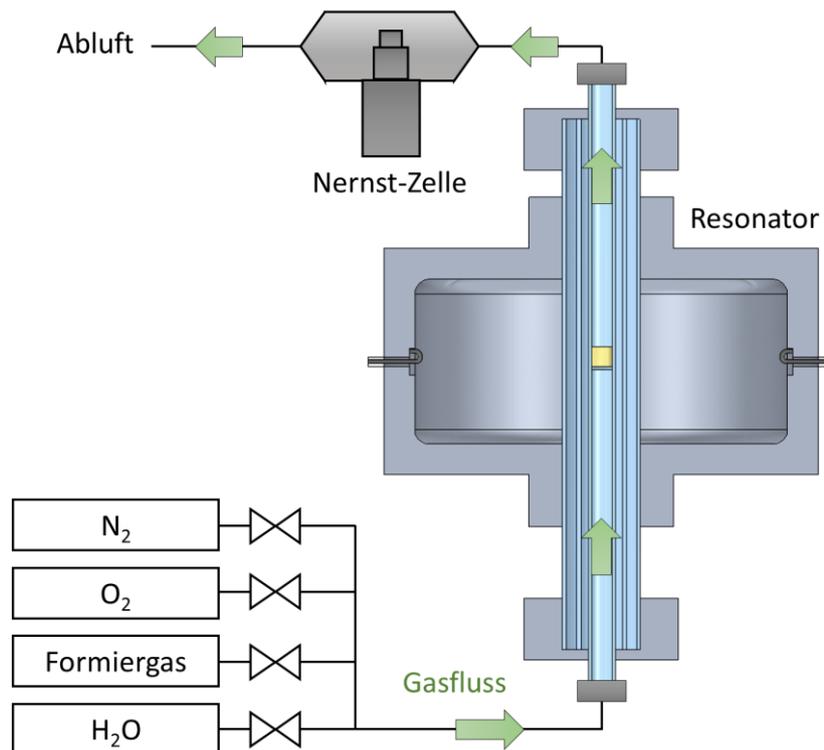


Abbildung 5-3: Messanordnung zur Erzeugung und Messung unterschiedlicher p_{O_2} am dielektrischen Resonator

Die unterschiedlichen p_{O_2} für die defektchemische Analyse werden über Massendurchflussregler erzeugt. Hohe p_{O_2} (10^{-4} bar $\leq p_{O_2} \leq 0,2$ bar) werden erneut durch O₂/N₂-Gemische eingestellt. Geringe p_{O_2} (10^{-26} bar $\leq p_{O_2} \leq 10^{-19}$) werden durch H₂/H₂O-Gleichgewichte erreicht, wobei Formiergas (5 % in N₂) und H₂O (gasförmig) einzeln dosiert werden. Die Messung des p_{O_2} erfolgt über eine Nernst-Zelle am Ausgang des Resonators (modifizierte kommerzielle BOSCH LSF 4.2 ohne Schutzkappe, Betriebstemperatur 700 °C).

Die Messanordnung ist in Abbildung 5-3 dargestellt. In Analogie zum vorigen Kapitel 5.1 kann dann mit bekannter Zellen- und Proben temperatur auf den p_{O_2} an der Probe zurück geschlossen werden. Die Methode zur Berücksichtigung des Temperaturunterschieds zwischen Probe und Pumpzellentemperatur ist in [233] beschrieben.

5.2.2 Messaufbau für die Zustandsdiagnose von Dreiwegekatalysatoren

Nachdem der Aufbau für die Charakterisierung der Pulverproben vorgestellt wurde, wird nun die Messanordnung für die Zustandsdiagnose der Dreiwegekatalysatoren¹⁹ beschrieben. Der schematische Aufbau des Messsystems ist in Abbildung 5-4 gezeigt. Der Dreiwegekatalysator ist mittig in ein zylindrisches Gehäuse eingebracht, an dessen Ende konische Übergangsstücke zur Anbindung an die Peripherie angebracht sind.

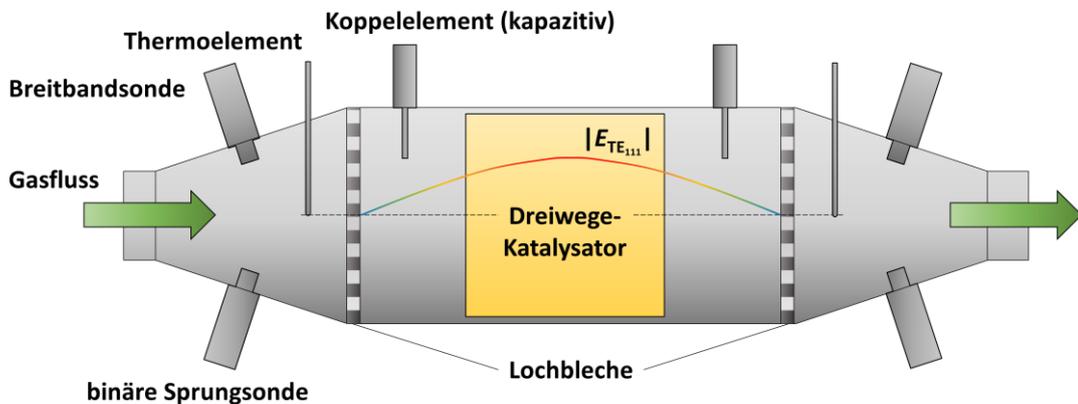


Abbildung 5-4: Schematische Darstellung des Messsystem zur Untersuchung der verwendeten Dreiwegekatalysatoren (adaptiert aus [196]).

Die Begrenzung des zylindrischen Resonatorvolumens wird durch zwei Lochbleche an den Stirnflächen des Gehäuses realisiert. Im Unterschied zum Resonatoraufbau für die Pulveranalyse (Abb. 5-2) verwendet das Diagnoseverfahren TE-Moden, speziell die TE_{111} , deren Feldverteilung $|E_{TE_{111}}|$ entlang der Symmetrieachse ebenfalls in Abb. 5-4 gezeigt ist. Das elektrische Feld besitzt entsprechend ein Maximum im Zentrum, wo der Dreiwegekatalysator platziert ist, und fällt in Richtung der Stirnflächen ab. Die elektromagnetische Kopplung erfolgt über vertikal eingebrachte Stift-Koppelemente, die über Koaxialleitungen (Impedanz 50Ω) mit einem Netzwerkanalysator verbunden sind.

Für die Analyse des Vollkatalysators ($\varnothing 4,66''$) wurden im Gehäuse ($\varnothing 12,6 \text{ cm} \times 37,5 \text{ cm}$) Stiftkoppler mit einer Länge von 30 mm genutzt, die jeweils 75 mm von der Stirnfläche entfernt platziert wurden. Die Anordnung im Labor ist ergänzend in Abb. H-1 im Anhang gezeigt und entspricht dem in Abb. 5-4 vorgestellten Konzept. Die komplexen

¹⁹ Die in diesem Kapitel enthaltenen Informationen zu den Resonatoren für die Zustandsdiagnose sind in Teilen in der eigenen Publikation [196] publiziert.

Streuparameter wurden mit einer Abtastrate von 1 Hz mit einem vektoriiellen Netzwerkanalysator (VNA, Anritsu ShockLine MS46322A) aufgezeichnet. Die TE_{111} -Mode tritt bei dieser Geometrie bei etwa 1,2 GHz auf. Die Stöchiometrie der Abgaszusammensetzung wurde sowohl vor als auch nach dem Katalysator gemessen. Verwendet wurden jeweils HEGO- und UEGO-Sensoren (BOSCH LSF 4.2, BOSCH LSU 4.9). Außerdem wurde die Temperatur mit Mantelthermoelementen (Typ K) gemessen. Alle Sonden sind, wie in Abb. 5-4 (und H-1) gezeigt, in den Konen und damit außerhalb des Resonanzraums platziert. Die Katalysatortemperatur wird über arithmetische Mittelung bestimmt.

Für die Signalaufzeichnung der Sensoren wurde ein digitales Multimeter (IOtech Personal DAQ/3000-Modul) mit einer Abtastrate von 5 Hz verwendet. Der Katalysator wurde mit synthetischem Abgas (Gesamtgasfluss $\dot{V}_{\text{Gas}} = 20 \text{ l/min}$) betrieben, dessen Zusammensetzung durch Massendurchflussregler (BROOKS Instrument) bereitgestellt wurde. Für die Geometrie ergeben sich Raumgeschwindigkeiten $GHSV$ (gas hourly space velocity) von ca. 1.300 h^{-1} . Die Außenwände des zylindrischen Cannings und der Konen wurden aktiv beheizt und thermisch isoliert, um trotz geringer Gasströme typische Katalysatortemperaturen und ein homogenes Temperaturprofil (radial und entlang der TWC-Achse) gewährleisten. Der Temperaturunterschied zwischen beiden Messstellen entlang der Katalysatorachse war stets unter $<15 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Temperaturunterschied entlang der Katalysatorlänge selbst dürfte nur ein Bruchteil dieses Werts betragen.

Für die Untersuchungen zum Light-off-Verhalten an Bohrkernen bestand der Resonatoraufbau aus einem symmetrischen Canning ($\varnothing 1,75'' \times 18 \text{ cm}$) und Antennen mit einer Länge von 20 mm, die in einem Abstand von 14,3 cm angeordnet waren. Die Akquisition der Hochfrequenzspektren erfolgte ebenfalls durch einen VNA (Agilent 1260C) mit einer TE_{111} -Mode bei etwa 3,1 GHz. Mit einem Gesamtgasfluss von $\dot{V}_{\text{Gas}} = 60 \text{ l/min}$ wurde eine $GHSV$ von etwa 32.000 h^{-1} erreicht. Der Resonatoraufbau ist thermisch isoliert, aber an den Außenwänden nicht aktiv beheizt. Die gesamte thermische Energie kommt aus dem vorgewärmten Gasstrom. Die Abschätzung der Katalysatortemperatur erfolgt auch hier über das arithmetische Mittel aus den Temperaturen vor und nach dem Katalysator.

5.2.3 Bestimmung der Resonanzsignale aus dem Hochfrequenzspektrum

Die korrekte Bestimmung der Resonanzsignale, also der exakten Resonanzfrequenz f_{res} und des unbelasteten Gütefaktors Q_0 ist entscheidend, um auch die dielektrischen Probeneigenschaften richtig berechnen zu können. Das verwendete Auswerteverfahren ist in den Kernschritten in Abbildung 5-5a-c dargestellt. Die Daten werden in einem ersten Schritt vorgefiltert. Ziel ist zunächst die Isolierung der betrachteten Resonanzmoden aus dem aufgenommenen Transmissionsspektrum (S_{21}) und das Eliminieren von Datenpunkten fernab der Resonanz. Ein Beispiel ist in Abb. 5-5a (grün) gezeigt.

Die Datenpunkte bilden in der komplexen Ebene einen Resonanzkreis (Abb. 5-5b, grün), dessen Durchmesser $d_{S_{21}}$ mit der Transmissionsamplitude der Resonanz $S_{21,\max}$ korreliert ($S_{21,\max} = d_{S_{21}}$). Der Resonanzkreis wird durch Messfrequenzen f_{Mess} repräsentiert, die nahe der Resonanzfrequenz f_{res} liegen ($f_{\text{Mess}} \approx f_{\text{res}}$). Weiter entfernte Messfrequenzen liegen stattdessen (im Idealfall) im Ursprung der komplexen Ebene.

In der realen Hochfrequenzmessung treten jedoch Einflüsse auf, die zu einer Deformation des Resonanzkreises oder zu einer Verschiebung weg vom Ursprung führen oder eine Rotation um (0,0) bewirken. Einen Überblick über diese Effekte und mögliche Ursachen gibt beispielsweise [234]. In der Praxis haben sich für die Auswertung vor allem Kreis-Fitting-Verfahren als robust erwiesen, da sie mehrere Frequenzpunkte in der Nähe der Resonanz berücksichtigen und Störungseinflüsse hier am weitreichendsten unterdrückt sind [110,111,234,235]. Die Methode zur Bestimmung von f_{res} und Q_0 wurde daher auch bereits in einer Vielzahl von Publikationen zur mikrowellengestützten Analyse von Katalysatoren und deren Speichermaterialien verwendet, wie in [205,208,209,213,214].

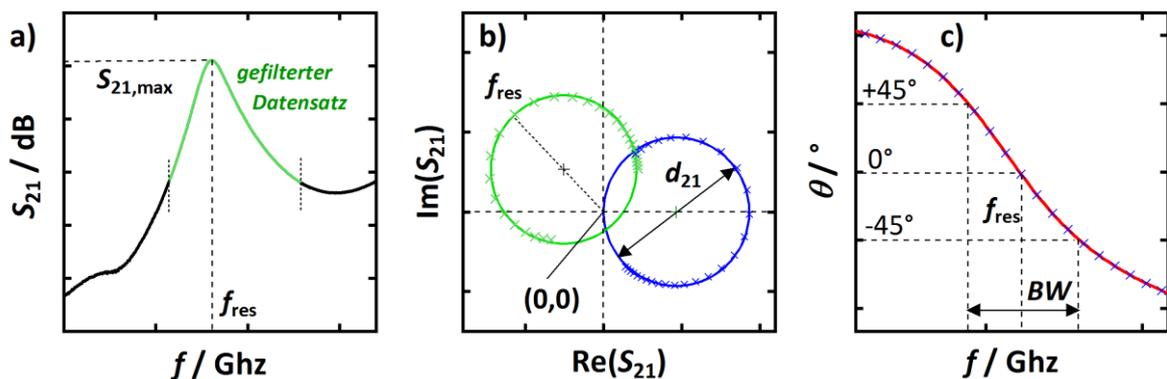


Abbildung 5-5: Auswertemethode zur Bestimmung der Resonanzsignale: (a) Vorfilterung der Daten zur Isolierung einzelner Moden, (b) Kreis-Fit-Verfahren in der komplexen Ebene, (c) Bestimmung von f_{res} und BW aus der Phasenänderung der Resonanz (adaptiert aus [236])

Auf Basis dieser Methode werden die Messfrequenzen einem Resonanzkreis zugeordnet, der mittels der Methode der kleinsten Quadrate aus den Messdaten bestimmt wird (Abb. 5-5b, grün). Anschließend werden die Datenpunkte in die „Kanonische“ Form überführt, bei der der Resonanzkreis den Ursprung berührt und der Mittelpunkt des Resonanzkreises auf der positiven realen Achse liegt (Translation und Rotation um (0,0), Abb. 5-5b, blau). Anschließend werden die Resonanzcharakteristika aus der Änderung der Phase θ bestimmt (Abb. 5-5c, rot). Bei der Resonanzfrequenz f_{res} ist $\theta = 0$. Die Halbwertsbreite BW umfasst die Frequenzspanne von $-45^\circ < \theta < +45^\circ$. Daraus kann dann die unbelastete Güte Q_0 der Resonanz mit Gl. (2-21) bestimmt werden.

5.2.4 Finite-Elemente-Modellierung des Messaufbaus

Um die dielektrischen Eigenschaften der CZO-Proben und der Pt/CeO₂-Katalysatoren korrekt bestimmen zu können, wird im Kapitel 6 eine Auswertemethode vorgestellt, die vor allem mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) entwickelt wurde. Das Modell²⁰, dessen Aufbau in Abbildung 5-6 gezeigt ist, wurde in COMSOL Multiphysics 5.5 umgesetzt. Im Folgenden werden die Grundlagen des Modells beschrieben. Die Geometrie des Simulationsmodells berücksichtigt die wesentlichen Elemente, um den Resonanzraum wirklichkeitsgetreu wiederzugeben. Gleichzeitig wurde das Modell wo immer möglich vereinfacht, um die Komplexität der Simulation zu reduzieren. Im Zentrum steht der Hohlraumresonator aus Aluminium, für den in der Simulation eine elektrische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{Alu}} = 3,77 \cdot 10^7 \text{ S/m}$, eine relative Permittivität $\epsilon'_{r,\text{Alu}} = 1$ und eine relative Permeabilität von $\mu'_{r,\text{Alu}} = 1$ angenommen wurde. Die ebenfalls metallischen Anschlussstücke aus Stahl oberhalb und unterhalb des Resonators sind berücksichtigt mit $\sigma_{\text{Stahl}} = 4,03 \cdot 10^6 \text{ S/m}$, $\epsilon'_{r,\text{Stahl}} = 1$; $\mu'_{r,\text{Stahl}} = 1$. Die auftretenden Verluste durch die elektrische Leitfähigkeit beider Materialien sind im Modell durch eine Impedanzrandbedingung berücksichtigt. Außerdem wurde der Quarzglasaufbau durch drei zylindrische Rohre ($\epsilon'_{r,\text{Quarz}} = 4,35$; $\mu'_{r,\text{Quarz}} = 1$) verlustfrei modelliert. Da geschmolzenes Quarz auch bei höheren Temperaturen hochisolierend ($\sigma_{\text{Quarz}} \ll 10^{-10} \text{ S/m}$) ist [237], kann für Simulationen bei Raumtemperatur angenommen werden, dass auftretende Verluste im leeren Resonator primär von Leitungsverlusten an den Resonatorwänden stammen. Als Füllmedium des Resonators wurde Luft definiert ($\epsilon'_{r,\text{Luft}} = \mu'_{r,\text{Luft}} = 1$).

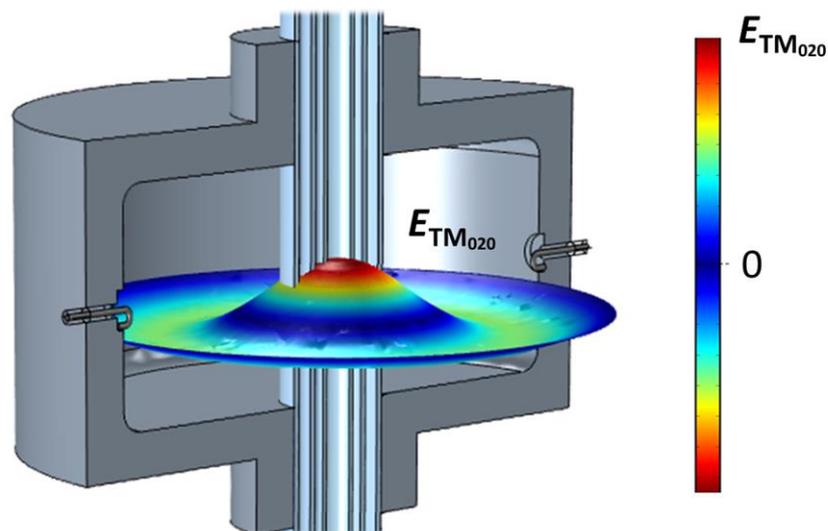


Abbildung 5-6: Resonatormodell (Schnittansicht) mit Quarzglasaufbau in COMSOL Multiphysics. Farblich dargestellt ist die elektrische Feldstärke der TM₀₂₀-Mode (qualitativ).

²⁰ Die in diesem Kapitel enthaltenen Informationen zum Modell des Pulverresonators sind in Teilen in der eigenen Publikation [232] publiziert.

Eine zu untersuchende Probe wird, ähnlich wie in den Abbildungen 5-2 und 5-3 abgebildet, im Zentrum des Resonators implementiert. Da in dieser Arbeit Pulverproben untersucht werden, entspricht der Durchmesser der Pulverschüttung dem Innendurchmesser des inneren Quarzrohrs. Die Höhe der Probe ist daher vor allem eine Funktion der untersuchten Menge an Pulver und kann daher im Modell individuell an das jeweilige Experiment angepasst werden. Die Probe selbst besitzt in der Modellierung allgemein die in Gleichung (2-18) definierten Eigenschaften ϵ'_r , ϵ''_{pol} und σ .

Zur Modellierung der elektromagnetischen Kopplung werden die beiden Schleifenantennen als Koaxialwellenleiter in den Resonator geführt. Sie sind gegenüber angeordnet. Die Berechnungen am FEM-Modell wurden mittels Modalanalyse (Eigenwertproblem) durchgeführt. Aus der Lösung können die geometrie- und materialabhängigen Eigenmoden (= elektromagnetische Resonanzfrequenzen) berechnet werden. Auch die Feldverteilungen der Resonanzmoden können bestimmt werden, wie in der Abbildung 5-6 am Beispiel der TM_{020} -Mode gezeigt ist.

6 Bestimmung dielektrischer Eigenschaften von CZO mittels Hochfrequenztechnik

Dieses Kapitel stellt eine Methode²¹ vor, mit der die dielektrischen Eigenschaften der Pulver aus den Hochfrequenzsignalen abgeleitet werden können. Auf den vereinfachten Ansatz für zylindrische TM_{0n0} -Resonatoren nach den Gleichungen (2-23) und (2-24) kann bei dem gewählten Messaufbau nicht zurückgegriffen werden, da mehrere Voraussetzungen, die ausführlich in Kapitel 2.2 vorgestellt wurden, nicht erfüllt sind. Im Zuge dieser Arbeit wurde daher eine individuelle Methode entwickelt, die alle wesentlichen Effekte berücksichtigt, um die dielektrischen Parameter korrekt zu bestimmen. Vorrangig beschäftigt sich das Kapitel mit der Feldverteilung im Resonanzraum, der Kompensation des Depolarisationseffektes und der Bestimmung der CZO-Eigenschaften aus den dielektrischen Eigenschaften der Schüttungen. Die folgenden Unterkapitel erläutern jeweils die physikalischen Zusammenhänge und diskutieren die Auswirkungen auf die Hochfrequenzmessung. Darauf aufbauend wird ein geeigneter Lösungsansatz vorgestellt. Im ersten Unterkapitel wird zunächst die Feldverteilung im Resonator analysiert.

6.1 Elektrische Verteilung im Resonanzraum

Damit die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften einer Probe durch die MCP-Methode gelingt, muss die Sensitivität der Hochfrequenzmessung richtig eingeschätzt werden, die durch das modale Volumen V_{eff} (genauer V_{eff}^{-1}) ausgedrückt wird (vergleiche Gl. (2-23) und (2-24)). Liegt die Probe exakt im Feldmaximum eines idealen zylindrischen Resonators, kann V_{eff} für die TM_{0n0} -Moden üblicherweise einfach aus den n -ten Nullstellen p_{0n} der Besselfunktion 1. Art J_1 (0. Ordnung) abgeleitet werden [107,108,110]:

$$V_{\text{eff}} = J_1^2(p_{0n}) V_{\text{Res}} \quad (6-1)$$

Unter diesen (idealen) Bedingungen ist das elektrische Feld der TM_{0n0} -Moden entlang der Resonatorachse konstant und die Probe ist hinreichend klein, so dass das Probenvolumen homogen vom E -Feldmaximum der Mode durchsetzt wird. Dass beide Voraussetzungen bei dem hier verwendeten Aufbau nicht ohne Weiteres gelten, zeigt

²¹ Die in diesem Kapitel enthaltenen Informationen zur Auswertemethode am Pulverresonator sind in Teilen in der eigenen Publikation [232] publiziert.

Abbildung 6-1. Hier sind die simulierten elektrischen Feldverteilungen der verwendeten Moden im (leeren) Resonator aufgeführt (Abb. 6-1a TM_{010} , Abb. 6-1b TM_{020} und Abb. 6-1c TM_{030}). Während die TM_{010} -Mode nur ein Maximum in der Mitte aufweist, haben die höheren Moden ringförmige sekundäre Maxima um die Symmetrieachse. Angedeutet ist außerdem die typische Positionierung einer zylindrischen Probe im Zentrum des Resonators (Probenhöhe $h_s = 5$ mm).

Betrachtet man zunächst die Feldverteilung entlang der Resonatorachse, so fällt auf, dass die elektrische Feldstärke von den Öffnungen (oben und unten) hin zum Zentrum des Resonanzraumes, in dem auch die Probe platziert ist, zunimmt. Die Ursache liegt in der Größe der Öffnungen, die notwendig sind, um gleichzeitige Gasversorgung, indirekte Beheizung und thermische Isolierung durch den Quarzglasaufbau sicherzustellen. Die Feldverteilungen weichen daher generell von der eines idealen zylindrischen Resonators ab. Die Verwendung von Gleichung (6-1) setzt außerdem voraus, dass die Öffnungen hinreichend klein genug sind, um ein Anregen des elektrischen Resonanzfeldes über den zylindrischen Resonanzraum hinaus zu vermeiden. Wie in Abb. 6-1a und b gezeigt, ist das bei den TM_{010} - und TM_{020} -Moden auch weitestgehend erfüllt. Die lokalen elektrischen Feldstärken $|E_{TM_{010}}(x,y,z)|$ und $|E_{TM_{020}}(x,y,z)|$ sind außerhalb des zylindrischen Resonanzraumes vernachlässigbar. Anders ist dies jedoch für die TM_{030} -Mode (Abb. 6-1c). Das zentrale Feldmaximum erstreckt sich hier über die Öffnungen hinaus in die Geometrie des Quarzrohraufbaus. Die Gültigkeit des vereinfachten Ansatzes ist hier besonders fraglich.

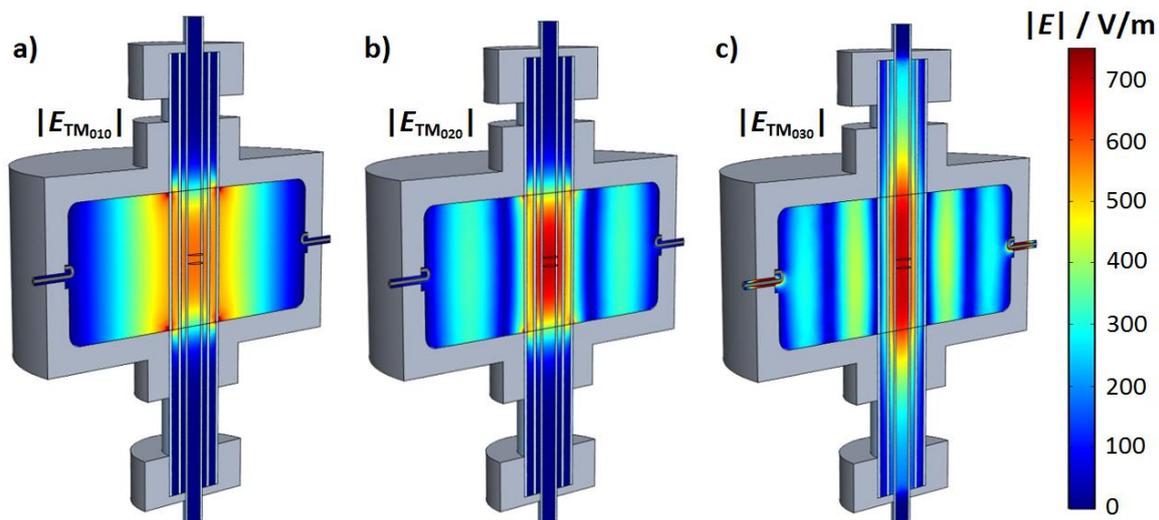


Abbildung 6-1: Elektrische Feldverteilungen im Schnittbild des TM_{0n0} -Resonators: (a) TM_{010} , (b) TM_{020} und (c) TM_{030}

Doch auch die zweite Voraussetzung muss in diesem Fall betrachtet werden, nämlich, dass die Probe homogen von der maximalen Feldstärke der Mode durchsetzt wird. Betrachtet man die Durchmesser der zentralen Feldmaxima der Moden relativ zum

Resonator (Abb. 6-1a-c), so kann beobachtet werden, dass die Maxima der höheren Moden in radialer Richtung zunehmend schmaler werden. Während daher bei der TM_{010} -Mode ein homogenes, maximales E -Feld im Probenbereich weitgehend angenommen werden kann, muss vor allem bei der TM_{030} -Mode davon ausgegangen werden, dass das zentrale Feldmaximum noch innerhalb des Probenvolumens entlang der radialen Achse deutlich abfällt. In diesem Fall wäre das mittlere E -Feld innerhalb des Probenvolumens kleiner als in Gleichung 6-1 angenommen. Die reale Sensitivität des Verfahrens ist daher geringer und V_{eff} würde als zu groß berechnet. Der vergleichsweise große Probendurchmesser muss daher genauso berücksichtigt werden.

Zusammenfassend lässt sich daher ableiten, dass für die Hochfrequenzsensitivität gerade bei den höheren Moden mit zunehmenden Abweichungen gerechnet werden muss. Hier sind signifikante Unterschiede im Vergleich zum theoretischen Wert des vereinfachten Ansatzes für ideale zylindrische Resonatoren zu erwarten. Stattdessen sollte hier ein Ansatz verwendet werden, der die tatsächliche elektrische Feldverteilung im Resonator berücksichtigt und direkt aus den Feldbetrachtungen zur MCP-Methode aus Gleichung (2-22) abgeleitet werden kann [108]:

$$V_{\text{eff}} = V_C \left(\frac{\iiint_{V_s} E_0 E_1 dV}{\iiint_{V_C} |E_0|^2 dV} \right)^{-1} \quad (6-2)$$

E_0 und E_1 repräsentieren die lokalen elektrischen Feldstärken des Resonators ohne und mit Probe. Die Empfindlichkeit der HF-Messung wird in diesem Fall durch die Volumenintegrale der Quadrate der elektrischen Feldstärke innerhalb der Probe und des Resonatorvolumens bestimmt. Für kleine Pulverproben mit hoher Porosität kann zudem $E_0 = E_1$ angenommen werden, da ihre Feldstörung vernachlässigbar ist. Das modale Volumen für die einzelnen Resonanzmoden kann damit direkt aus den simulierten Feldverteilungen des Modells bestimmt werden. Die Unsicherheiten der Berechnungen des Simulationsmodells kann mit $< 1\%$ bewertet werden. Die Ergebnisse für V_{eff} bezogen auf das Resonanzvolumen V_C sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 6-1: Modales Volumen der Resonanzmoden bezogen auf Resonatorvolumen V_C aus der FEM-Simulation nach Gl. (6-2); zum Vergleich die Werte nach dem vereinfachten Ansatz nach Gl. (6-1).

| Resonanzmode | TM_{010} | TM_{020} | TM_{030} |
|---|------------|------------|------------|
| V_{eff}/V_C (FEM-Simulation) | 26,78 % | 13,73 % | 12,84 % |
| $V_{\text{eff,th}}/V_C$ (vereinf. Ansatz) | 26,95 % | 11,58 % | 7,37 % |

Zum Vergleich sind auch die Werte ($V_{\text{eff,th}}$) für den vereinfachten Ansatz für dünne stabförmige Proben nach Gl. (6-1) angegeben. Für den Modus TM_{010} sind beide Ergebnisse weitgehend identisch. Der vereinfachte Ansatz könnte hier durchaus noch verwendet werden. Wie zu erwarten war, gilt dies offensichtlich für die höheren Moden nicht mehr. Die Empfindlichkeit des Resonators wird hier unterschiedlich bewertet. Im Fall des vereinfachten Ansatzes ergeben sich geringere Werte für V_{eff} (bezogen auf V_c). Dieses Ergebnis belegt, dass die Annahme, die Probe wäre exakt im Bereich des maximalen Feldes platziert, hier nicht mehr ausreichend erfüllt ist. Unter Berücksichtigung der tatsächlichen Feldverteilungen mittels der Simulation (Gl. (6-2)) ergeben sich größere V_{eff} , die bestätigen, dass die Empfindlichkeit des Messverfahrens gerade bei den höheren Moden deutlich geringer ist. Dies hätte entsprechend auch große Auswirkungen auf die daraus abgeleiteten dielektrischen Eigenschaften einer Probe.

Um den Effekt auf die dielektrischen Parameter zu verdeutlichen, wird die resultierende Abweichung am Beispiel der Polarisation ϵ'_r einer Probe näher betrachtet. Der relative, feldverteilungsabhängige Fehler $\Delta\epsilon_{\text{rel}}(V_{\text{eff}})$, der sich zwischen beiden Methoden ergibt, kann aus Gleichung (2-23) abgeleitet werden und ist folgendermaßen definiert (Herleitung in Anhang B):

$$\Delta\epsilon_{\text{rel}}(V_{\text{eff}}) = \frac{\epsilon'_r - \epsilon'_{r,\text{th}}}{\epsilon'_r} = \frac{(\epsilon'_r - 1)}{\epsilon'_r} \left(1 - \frac{V_{\text{eff,th}}}{V_{\text{eff}}}\right) \quad (6-3)$$

Hier ist ϵ'_r die (tatsächliche) Permittivität der Probe, die unter Berücksichtigung der Feldverteilung (V_{eff}) mit Gl. (6-2) bestimmt wurde. $\epsilon'_{r,\text{th}}$ beschreibt die abweichende Permittivität, die bestimmt werden würde, wenn alternativ über den vereinfachten Ansatz nach Gl. (6-1) gerechnet wird. Das Ergebnis des relativen Fehlers bei der Bestimmung der Polarisation ist in Abbildung 6-2 dargestellt.

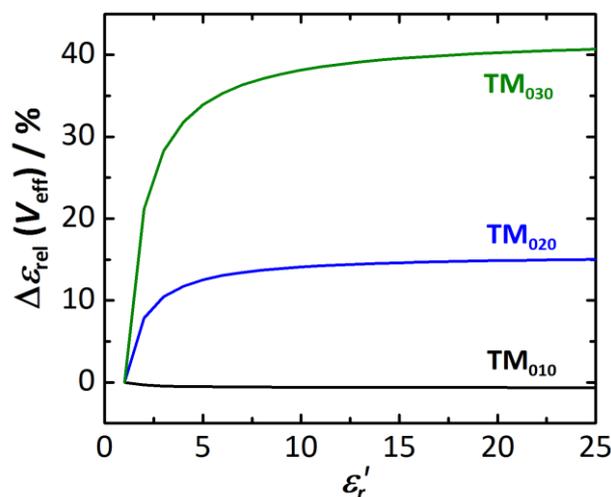


Abbildung 6-2: Relative Abweichung $\Delta\epsilon'_{r,\text{rel}}(V_{\text{eff}})$ zwischen beiden Methoden zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante der Probe ϵ'_r .

Wie erwartet, ist der Fehler für die Grundschiwingung (TM_{010}) vernachlässigbar und ist mit der Genauigkeit der Simulation ebenfalls kleiner als 1 % einzustufen. Im Gegenzug führt die vereinfachte Berechnung bei den höheren Moden zu erheblichen Fehlern. So kann ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen dem resultierenden Fehler $\epsilon'_{r,rel}$ und der relativen Permittivität ϵ'_r der Probe beobachtet werden. Die Abweichungen nehmen mit der Dielektrizitätskonstante ϵ'_r rapide zu und steigen für $\epsilon'_r > 5$ auf 10 - 15 % im Falle von TM_{020} und über 30 bis >40 % für die TM_{030} -Mode. Die reale Feldverteilung im Resonator muss daher berücksichtigt werden, um eine korrekte Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften einer Probe zu gewährleisten. Das gilt vor allem für Ceroxid-Festkörperproben (gesinterte Keramik), für die in der Literatur $\epsilon'_r \approx 23$ mehrfach bestimmt wurden [238–240]. Dennoch kann auch bei Pulvern der Fehler nicht vernachlässigt werden, obwohl hier die effektive Dielektrizitätskonstante des Schüttungsvolumens kleiner ist (abhängig von der Schüttdichte des Pulvers).

Die präsentierten Ergebnisse gelten streng genommen nur für Proben mit $h_s = 5$ mm. Da das E -Feld, wie in Abb. 6-1 gezeigt, entlang der Resonatorachse nicht konstant ist (bedingt durch die Resonatoröffnungen), ist das modale Volumen V_{eff} eigentlich auch eine Funktion der Probenhöhe h_s . Da die Feldänderungen im Zentrum des Resonators entlang der Symmetrieachse jedoch nur sehr gering sind, können die in Tab. 6-1 aufgeführten Werte in guter Näherung auch auf Proben mit ähnlicher Probenhöhe ($h_s \approx 5$ mm) angewendet werden. Wie die Ergebnisse aus Abb. 6-2 belegen, ist der Einfluss der radialen Feldverteilung hier stärker zu gewichten als in axialer Richtung. Für Proben mit $h_s \gg 5$ mm sinkt die Feldstärke zu den Enden der Probe hin ab, wodurch auch die Empfindlichkeit der HF-Messung abnimmt. Für solche Geometrien ist daher auch die Annahme einer einheitlichen Empfindlichkeit im Probenvolumen fraglich. Stattdessen ist die HF-Empfindlichkeit dann eine Funktion des Ortes. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind diese Überlegungen aber nicht von Bedeutung, da alle Proben $h_s \approx 5$ mm erfüllen. Bei der TM_{030} -Mode (Abb. 6-1c) fällt außerdem auf, dass die Ausbreitung des Hauptmaximums nicht auf den zylindrischen Resonanzraum beschränkt ist, sondern Teile des elektrischen Feldes auch außerhalb des Resonanzraums entlang der Quarzrohre angeregt werden. Besonders hier liefert der Ansatz über die elektrischen Feldquadrate (Gl. (6-2)) wesentlich genauere Werte für das modale Volumen V_{eff} , auch wenn in diesem Fall die Ansätze für zylindrische Resonatoren fraglich sind.

6.2 Depolarisation der Probe

Bei Proben, deren Höhe kleiner als die des Resonators ist ($h_s < h_c$), wird ein Depolarisationseffekt innerhalb ihres Volumens beobachtet. In diesem Fall wird das elektrische Anregungsfeld durch ein Depolarisationsfeld innerhalb des Probenmaterials

geschwächt, was zu einem Gesamt- oder Nettopfeld mit geringerer Feldstärke führt [109,110,116,241–243]. Bei zylindrischen Proben nimmt die Stärke des Depolarisationsfeldes und damit die Schwächung des Nettopfeldes mit dem Verhältnis von Durchmesser zu Höhe zu, das im Folgenden als Achsenverhältnis $a_s = d_s/h_s$ bezeichnet wird. Der Effekt ist daher bei flachen Proben stärker als bei länglichen [116,243,244]. Der Effekt dieser Probendepolarisation ist in Abbildung 6-3 dargestellt. Die gewählte Dielektrizitätskonstante ($\epsilon'_r = 2,59$) ist typisch für eine (lose, ungespresste) Ceroxid-Pulverschüttung, die in dieser Arbeit untersucht wird.

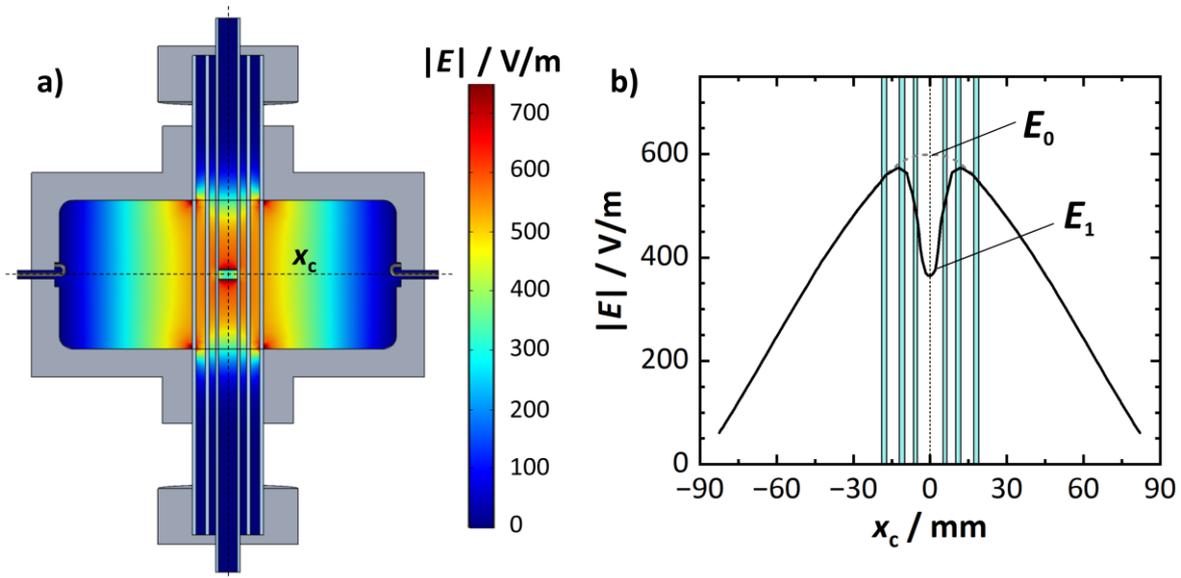


Abbildung 6-3: Depolarisationseffekt am Beispiel einer Ceroxidpulverschüttung ($\epsilon'_r = 2,59$) im Anregungsfeld E_0 des Resonators: (a) elektrische Feldverteilung (Schnittbild) im Resonator und in der Probe; (b) elektrisches Feld entlang der x_c -Achse mit Feldschwächung (E_1) innerhalb der Probe ($x_c = 0$).

Der Betrag der elektrischen Feldstärke entlang der x_c -Achse (gestrichelte Linie in Abb. 6-3a) ist in Abbildung 6-3 dargestellt. Der Vergleich des depolarisierten Nettopfeldes E_1 (schwarz) mit dem Anregungsfeld des leeren Resonators E_0 (grau gestrichelte Linie) zeigt die deutliche Abschwächung des elektrischen Feldes innerhalb des Probenvolumens ($h_s = 5$ mm). Das Ausmaß der Feldschwächung ist im Allgemeinen auch lokal unterschiedlich. Die Depolarisation ist nahe der oberen und unteren Probenstirnfläche stärker ausgeprägt und nimmt zur Mitte hin ab [243,244]. Aufgrund der eher flachen Probenform wird dieser Effekt hier nur wenig beobachtet. Neben der Geometrie spielt auch die Dielektrizitätskonstante der Probe eine entscheidende Rolle für den Grad der Depolarisation. Materialien mit hohen Dielektrizitätskonstanten bilden ein stärkeres Depolarisationsfeld aus [243–246]. Es wäre daher zu erwarten, dass gesintertes CZO ein stärkeres Depolarisationsfeld ausbildet als CZO-Pulverschüttungen mit hohem Porositätsanteil.

Für die korrekte Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften ist daher eine Beschreibung der Depolarisation und ihrer Auswirkungen auf die HF-Messung unerlässlich. Im Allgemeinen wird das resultierende (Netto-)Feld E_1 aus der Differenz des Anregungsfeldes E_0 und des Depolarisationsfeldes P beschrieben [110,246]:

$$E_1 = E_0 - NP \quad (6-4)$$

Das Depolarisationsfeld wird durch den geometrieabhängigen Depolarisationsfaktor N (auch Depolarisationsformfaktor genannt) gewichtet. Der Depolarisationsfaktor N kann Werte zwischen $0 \leq N \leq 1$ annehmen. Der exakte Wert hängt sowohl von der Probenform als auch von der Orientierung der Probe im Anregungsfeld ab. Wenn die Probe in allen drei Raumrichtungen polarisiert vorliegt, addieren sich die einzelnen Depolarisationsfaktoren der drei Raumrichtungen (x_c, y_c, z_c) zu einem Wert von 1 [245]:

$$N_{x_c} + N_{y_c} + N_{z_c} = 1 \quad (6-5)$$

Bei einer Kugel beträgt der Depolarisationsfaktor $1/3$ in allen Richtungen, während eine sehr flache Probe einen Wert nahe 1 aufweist, wenn sie entlang ihrer kurzen Achse polarisiert wird. Umgekehrt würde eine längliche Probe mit gleicher Ausrichtung fast keine Depolarisation verursachen und hätte daher einen Depolarisationsfaktor nahe 0. Das resultierende Depolarisationsfeld hängt von der Polarisierbarkeit α der Probe ab, die folglich eine Funktion der Probengeometrie, der Ausrichtung im Anregungsfeld und der Permittivität (ϵ'_r) der Probe ist. Die Berechnung von P für unterschiedliche Probengeometrien ist mitunter komplex. Für Ellipsoiden in einem unidirektionalen Anregungsfeld E_0 (hier: z-Achse) existieren aber geschlossene Lösungen [242,245]:

$$P = \frac{\alpha E_0}{\epsilon_0 V_S} = \frac{(\epsilon'_r - 1)E_0}{1 + N_z (\epsilon'_r - 1)} \quad (6-6)$$

Um die Depolarisation innerhalb der Probe richtig zu beschreiben, ist daher eine korrekte Berechnung des Depolarisationsfaktors entscheidend. Für die vorgestellte MCP-Methode kann das Pulver als eine zylindrische Probe betrachtet werden, die entlang ihrer Symmetrieachse polarisiert ist. Allerdings ist die Berechnung des Depolarisationsfaktors bei Zylindern nicht trivial. Eine häufig angewandte Methode verwendet daher Sphäroide als Näherung. Die Modellierung der Probe erfolgt dann durch ein Rotationsellipsoid (Halbachsen a, b, c mit $b = c$) mit gleichem Volumen und identischen Achsenverhältnis a_s :

$$a_s = \frac{d_s}{h_s} = \frac{c}{a} \quad (6-7)$$

Für ein abgeflachtes Modell-Sphäroid das entlang der kurzen Achse polarisiert ist, kann dann der Depolarisationsfaktor berechnet werden [244,245]:

$$N = \frac{a_s^2}{a_s^2 - 1} - \frac{a_s^2}{\sqrt{(a_s^2 - 1)^3}} \arcsin \frac{\sqrt{a_s^2 - 1}}{a_s} \quad (6-8)$$

Die Methode liefert gute Näherungswerte für N , insbesondere für sehr flache Geometrien. Qualitativ gleichwertige Lösungen existieren auch für längliche Formen. Abweichungen treten dann auf, wenn Höhe und Durchmesser der zylindrischen Probe ähnlich sind. In diesem Fall kann ein genauere Depolarisationsfaktor durch einen Korrekturterm $\Delta\alpha$ für die Polarisierbarkeit abgeleitet werden, für den in [245] weitreichende Lösungen tabelliert sind:

$$\alpha = \alpha_{\text{sph}} + \Delta\alpha \quad (6-9)$$

mit der Polarisierbarkeit α_{sph} des volumengleichen Rotationsellipsoids mit identischem Achsenverhältnis. Die beschriebene Methode berücksichtigt jedoch nicht die leitenden Oberflächen in der Nähe der Probe, die das Depolarisationsfeld beeinflussen. Parkash et al. beschreiben den Einfluss auf den Depolarisationsfaktor der Probe mit Hilfe der Spiegelladungsmethode [110]:

$$N_e = N \frac{\pi h_s}{2h_c} \cot\left(\frac{\pi h_s}{2h_c}\right) \quad (6-10)$$

Der effektive Depolarisationsfaktor N_e berücksichtigt zusätzlich auch das Höhenverhältnis h_s/h_c von Probe und Resonator, um den Einfluss der leitenden Wände einzubeziehen. Wie bereits erwähnt, beeinflusst die Depolarisation der Probe maßgeblich die HF-Empfindlichkeit. Der Ansatz nach Gl. (6-4) muss daher für den MCP-Messeffekt nach Gl. (2-22) berücksichtigt werden. Nach Parkash et. al. kann der Zusammenhang zwischen den dielektrischen Eigenschaften der Probe und den Resonanzeigenschaften der TM_{0n0} -Moden eines zylindrischen Resonators (Füllmedium: ϵ_0, μ_0) unter Berücksichtigung der Depolarisation der Probe beschrieben werden durch [110]:

$$\epsilon_r' - 1 = \frac{V_c \frac{\Delta f}{f_0} \left(\frac{V_s V_c}{2V_{\text{eff}}} - N_e V_c \frac{\Delta f}{f_0} \right) - \frac{1}{4} N_e V_c^2 \left(\Delta \frac{1}{Q} \right)^2}{\left(\frac{V_s V_c}{2V_{\text{eff}}} - N_e V_c \frac{\Delta f}{f_0} \right)^2 + \frac{1}{4} (N_e V_c)^2 \left(\Delta \frac{1}{Q} \right)^2} \quad (6-11)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{\frac{1}{2} V_c \left(\Delta \frac{1}{Q} \right) \left(\frac{V_s V_c}{2V_{\text{eff}}} - N_e V_c \frac{\Delta f}{f_0} \right) - \frac{1}{2} N_e V_c^2 \frac{\Delta f}{f_0} \left(\Delta \frac{1}{Q} \right)}{\left(\frac{V_s V_c}{2V_{\text{eff}}} - N_e V_c \frac{\Delta f}{f_0} \right)^2 + \frac{1}{4} (N_e V_c)^2 \left(\Delta \frac{1}{Q} \right)^2} \quad (6-12)$$

Dabei repräsentiert $\Delta \frac{1}{Q}$ die Änderung des inversen Gütefaktors, die in Gl. (2-22) definiert wurde. Die Dielektrizitätskonstante wird in diesem Ansatz nicht mehr allein aus

der Änderung der Resonanzfrequenz bestimmt. Die Änderung der Güte fließt ebenfalls mit in das Ergebnis ein. Gleiches gilt umgekehrt auch für den dielektrischen Verlust der Probe. Parkash et al. konnten bereits zeigen, dass die Probeneigenschaften für $h_s < h_c$ mit der erweiterten Methode genauer bestimmt werden können und der Einfluss der Depolarisation weitgehend korrigiert werden kann. Darauf aufbauend wird die Bedeutung der Depolarisation für diese Arbeit am Beispiel einer Ceroxid-Pulverschüttung ($h_s = 5$ mm, $\epsilon'_r = 2,59$) in Tabelle 6-2 gezeigt. Für die Probengeometrie wird ein effektiver Depolarisationsfaktor von 0,4354 berechnet, was den Erwartungen für einen leicht abgeflachten Zylinder entspricht. Für die modalen Volumina V_{eff} der TM_{0n0} -Moden wurden die Simulationsergebnisse aus Tabelle 6-1 verwendet. Die exakten Werte für die Resonanzparameter aus der Simulation sind außerdem in der Publikation eigenen [232] zu finden. Auf Basis der Ergebnisse der Simulation wurde mit dem Ansatz nach Gl. (6-11) die relative Permittivität ϵ'_r der Probe abgeleitet. Außerdem wird der relative, depolarisationsbezogene Fehler $\Delta\epsilon_{\text{rel}}(N_e)$ bestimmt:

$$\Delta\epsilon_{\text{rel}}(N_e) = \frac{\epsilon'_r - \epsilon'_{r,\text{sim}}}{\epsilon'_r} \quad (6-13)$$

Die Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_{r,\text{sim}}$ beschreibt den „wahren“ Wert der Ceroxidschüttung in der Simulation mit dem Wert $\epsilon'_{r,\text{sim}} = 2,59$. Zum Vergleich ist außerdem das Ergebnis gezeigt, wenn die Depolarisation der Probe ignoriert werden würde (Gl. (2-22)).

Tabelle 6-2: Berechnete Dielektrizitätskonstanten am Beispiel eines Ceroxid-Pulvers aus den Ergebnissen der Simulation mit und ohne Berücksichtigung der Depolarisation.

| Mode | $\frac{\Delta f}{f_0} \cdot 10^4$ | $\Delta \frac{1}{Q} \cdot 10^7$ | N_e | Nach Gl. (6-11) | | Nach Gl. (2-22) | |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------|-----------------|------------------------------------|-----------------|------------------------------------|
| | | | | ϵ'_r | $\Delta\epsilon_{\text{rel}}(N_e)$ | ϵ'_r | $\Delta\epsilon_{\text{rel}}(N_e)$ |
| TM₀₁₀ | 3,4747 | -0,15329 | 0,435 | 2,66 | 2,70 % | 1,97 | -23,9 % |
| TM₀₂₀ | 6,5197 | 6,8266 | 0,435 | 2,56 | -1,16 % | 1,93 | -25,48 % |
| TM₀₃₀ | 6,8608 | 11,737 | 0,435 | 2,52 | -2,70 % | 1,91 | -26,54 % |

Wie Tabelle 6-2 zeigt, ergeben sich für die Dielektrizitätskonstante des Ceroxid-Pulvers nach Gl. (6-11) Werte von $2,52 \leq \epsilon'_r \leq 2,66$, die nahe dem tatsächlichen Wert der Schüttung liegen. Der Fehler der Methode kann auf < 3 % beziffert werden. Würde die Berechnung ohne Berücksichtigung der Depolarisation durchgeführt, ergaben sich für die Permittivität mit $1,97 \leq \epsilon'_r \leq 1,91$ deutliche Abweichungen vom Referenzwert. Dieser Befund lässt sich mit dem Depolarisationsfaktor von $N_e = 0,4354$ begründen, der bereits darauf hindeutet, dass innerhalb der Probe eine erhebliche Feldschwächung auftritt. Im Mittel wird die

relative Dielektrizitätskonstante etwa 25 % niedriger ermittelt. Der Fehler wirkt sich (anders als bei der Feldverteilung in Kap. 6.1) auch ähnlich auf alle drei Resonanzmoden aus. Eine Berücksichtigung des Depolarisationseffektes ist für die Ergebnisse dieser Arbeit damit essentiell. Genau dafür liefert der vorgestellte Ansatz eine geeignete Lösung. In der Praxis besteht die größte Fehlerquelle in der geometrischen Approximation der Probe als idealer Zylinder.

6.3 Mischungsmodell für CZO

Die CZO-Proben werden als Pulverschüttungen im elektromagnetischen Resonator vermessen. Das Schüttungsvolumen besteht aber nicht nur aus dem CZO-Material, sondern auch aus dem Luftanteil zwischen den Körnern, der bei losen, unverdichteten Pulvern meist den überwiegenden volumetrischen Anteil ausmacht. Das in den vorigen Kapiteln beschriebene Probenvolumen, bestehend aus der Höhe h_s und dem Durchmesser d_s , entspricht folglich dem Schüttungsvolumen der Probe, also dem Volumen des Pulver-Luft-Gemisches. Da CZO nur einen kleinen Anteil (typischerweise 20 %) dieses Volumens ausmacht, wird ein mathematischer Ansatz benötigt, der die dielektrischen Eigenschaften der Schüttung in Abhängigkeit der CZO-Eigenschaften beschreibt.

Der gebräuchlichste Ansatz zur Beschreibung der komplexen Dielektrizitätskonstante von Gemischen und Kompositmaterialien ist ein dielektrisches Mischungsmodell. Die effektive komplexe Permittivität $\underline{\epsilon}_{\text{eff}}$ eines Gemisches wird hier aus den Teilvolumina und den komplexen Permittivitäten der einzelnen Komponenten berechnet. In der Literatur wird eine Vielzahl von mathematischen Ansätzen für unterschiedliche Mischungsmodelle beschrieben, die zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können [247–260]. Ob ein Mischungsmodell für die Untersuchung eines bestimmten Materials geeignet ist, hängt von der Plausibilität der abgeleiteten dielektrischen Eigenschaften ab. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Abschnitten kann daher in dieser Studie kein allgemeingültiger Ansatz gegeben werden, der eine zuverlässige Berechnung der Probeneigenschaften unabhängig vom Pulvermaterial ermöglicht. Stattdessen beschränkt sich diese Arbeit auf Überlegungen, ein geeignetes Mischungsmodell für CZO zu finden.

In der Literatur wird eine relative Dielektrizitätskonstante von $\epsilon'_r = 23$ für eine feste Ceroxidprobe bei Raumtemperatur unter trockenen Umgebungsbedingungen und Frequenzen im Mikrowellenbereich angegeben [238–240]. Darauf aufbauend zeigt Abbildung 6-4 die abgeleitete effektive (relative) Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_{r,\text{eff}}$ einer Ceroxid-Pulverschüttung berechnet mittels verschiedener Mischungsmodelle als Funktion des Volumenanteils v_{CeO_2} von Ceroxid in der Schüttung. Die beiden gestrichelten Linien entsprechen den Wienerschen Grenzen und beschreiben die theoretischen Maximal- und Minimalwerte für die effektive Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_{r,\text{eff}}$ der Schüttung basierend auf

einer modellierten Parallel- und Reihenschaltung von Pulvermaterial und Porositätsanteil. Wie aus Abbildung 6-4 hervorgeht, kann mit den häufig verwendeten Modellen für dielektrische Mischungen (Lichtenecker, Maxwell-Garnett, ...) eine große Bandbreite möglicher effektiver Eigenschaften abgeleitet werden.

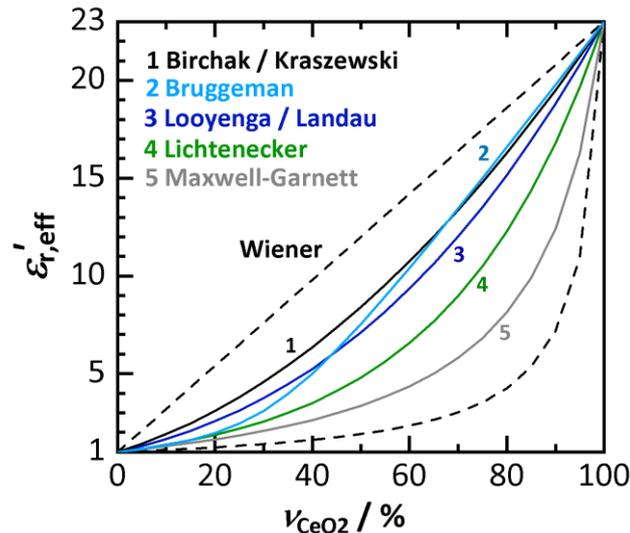


Abbildung 6-4: Effektive (relative) Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_{r,eff}$ einer Ceroxid-Pulverschüttung als Funktion des volumetrischen Ceroxidanteils v_{CeO_2} gemäß verschiedener dielektrischer Mischungsmodelle [247,249–252,257,260].

Farra et al., die als einer der wenigen Forschergruppen die MCP-Methode an CeO_2 einsetzten, verwendeten erfolgreich das dielektrische Mischungsmodell nach Looyenga zur Berechnung der dielektrischen Eigenschaften von Ceroxid aus der Pulverschüttung [215]. Das dielektrische Mischungsmodell nach Looyenga folgt dem häufig verwendeten Potenz-Ansatz [259,260]:

$$(\underline{\epsilon}_{eff})^k = \sum_{i=1}^{i_{max}} v_i (\underline{\epsilon}_i)^k \quad (6-14)$$

mit der komplexen Permittivität des Gemisches ϵ_{eff} , der komplexen Permittivität ϵ_i und dem Volumenanteil v_i des i -ten Bestandteils und der Anzahl der Bestandteile i_{max} . Für das Modell nach Looyenga beträgt der Exponent $k = 1/3$ [260]. Da der Ansatz nach Looyenga nicht die Form der Partikel berücksichtigt, kann die Formel besonders gut für homogene Gemische, wie in diesem Fall Pulver, verwendet werden [260]. Andere Studien haben auch gezeigt, dass das Modell von Looyenga im Vergleich zu anderen Mischungsmodellen deutlich bessere Ergebnisse für Volumenanteile $< 30\%$ liefert, was typisch für lose Pulverschüttung ist, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden. Das Mischungsmodell wurde auch erfolgreich auf dissipative Partikel angewandt [254–256]. Dieses Argument kann für CZO vor allem im chemisch reduzierten Zustand eine wichtige Rolle spielen, da

sich dann die Leitfähigkeit im Material stark erhöht (siehe Kapitel 2.1.2). Theoretische Überlegungen und Ergebnisse früherer Studien deuten daher darauf hin, dass der Ansatz für ein Effektivmedium nach Looyenga für Untersuchungen an CZO geeignet sein könnte.

Ob das auch für diese Arbeit zutrifft, lässt sich am besten durch einen kurzen Vergleich der Messergebnisse mit Literaturangaben bei bekannten Materialzuständen klären. Daher wird das Ceroxidpulver in einer vereinfachten Resonatorgeometrie bei Raumtemperatur untersucht. Eine schematische Darstellung der Anordnung zeigt Abbildung 6-5. Das Ceroxidpulver befindet sich in einem dünnen Quarzglasrohr (Außendurchmesser 5 mm, Innendurchmesser 3 mm) und füllt den Resonator ($d_{C2} = 45$ mm, $h_{C2} = 40$ mm) durchgehend von unten bis oben aus. Um Beeinträchtigungen durch adsorbiertes Wasser an der Pulveroberfläche zu vermeiden, wurde die Probe zuvor 48 h lang bei 120 °C getrocknet. Der volumetrische Ceroxidanteil v_{CeO_2} in der Schüttung beträgt 20,6 %. Die Resonatorgeometrie besitzt außerdem ein identisches Durchmesser-Höhe-Verhältnis wie der Aufbau zur dielektrischen Untersuchung für hohe Temperaturen nach Abbildung 5-2 ($d_C/h_C = d_{C2}/h_{C2}$). Zur Validierung des Mischungsmodells nach Looyenga wird im Folgenden die TM_{010} -Mode verwendet, da sich aus den Betrachtungen der vorigen Kapitel (6.1 und 6.2) ableiten lässt, dass diese Mode im Vergleich zu ihren Harmonischen robuster gegenüber Störeinflüssen ist. Bei dieser Resonatorgeometrie tritt sie bei etwa 2,5 GHz auf. In der vereinfachten Geometrie kann davon ausgegangen werden, dass das modale Volumen der TM_{010} -Mode dem theoretischen Wert ($V_{eff}/V_C = 26,95$ %) entspricht, da das Durchmesser-verhältnis zwischen Probe und Hohlraum deutlich kleiner ist als bei dem in Abbildung 5-2 dargestellten Resonator für die dielektrische Untersuchung. Da außerdem $h_S = h_C$ gilt, wird eine Depolarisation der Probe vermieden, und daher kann für die angegebene Konfiguration auf den vereinfachten Ansatz gemäß den Gleichungen (2-23) und (2-24) zurückgegriffen werden.

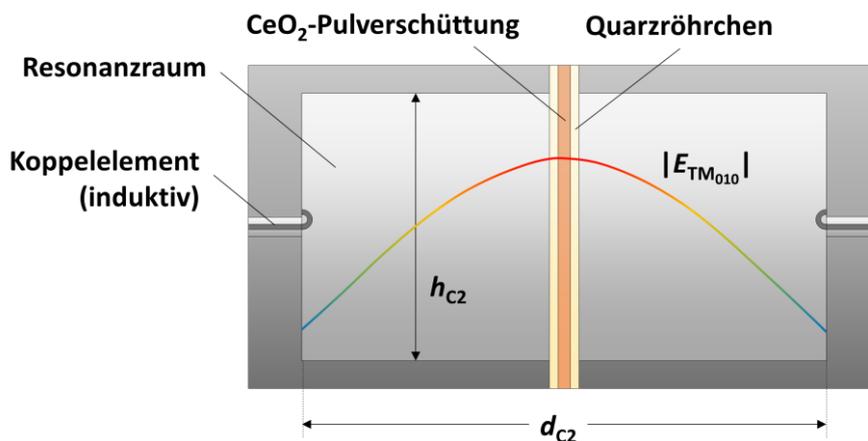


Abbildung 6-5: Schematische Darstellung des (vereinfachten) Resonators für die dielektrische Charakterisierung der Ceroxid-Pulverschüttung bei Raumtemperatur.

Die Ergebnisse für die relative Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_{r,\text{eff}}$ des Pulvers und von Ceroxid (ϵ'_r) sind in Tabelle 6-3 dargestellt. Für die Pulverschüttung ergibt sich eine relative Dielektrizitätskonstante von $\epsilon'_{r,\text{eff}} = 2,59$, ist folglich deutlich kleiner als die von Ceroxid-Festkörperproben ($\epsilon'_r = 23$). Bei Verwendung des Mischungsmodells von Looyenga wird für Ceroxid aus der Schüttung eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon'_r = 22,4$ berechnet. Die Ergebnisse des Mischungsmodells können damit als plausibel bewertet werden und bestätigen zudem frühere Studien zur Anwendbarkeit auf Ceroxid [215]. Bei anderen Mischungsmodellen weichen die berechneten Eigenschaften stark von den in der Literatur mehrfach bestätigten Werten ab. So liefern z. B. die Mischungsmodelle nach Birchak oder Lichtenecker, wie sie in Tabelle 3 aufgeführt sind, deutlich geringe bzw. zu große Werte für die Dielektrizitätskonstante. Bei anderen Mischungsregeln können die Abweichungen teils sogar noch größer sein.

Tabelle 6-3: Permittivitätswerte für ein Ceroxidpulver im vereinfachten Resonator, berechnet aus den Schüttungseigenschaften mit verschiedenen Mischungsmodellen.

| f_s / GHz | f_0 / GHz | $\epsilon'_{r,\text{eff}}$ | $\epsilon'_r(\text{Looyenga})$ | $\epsilon'_r(\text{Birchak})$ | $\epsilon'_r(\text{Lichtenecker})$ |
|-------------|-------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 2,470882 | 2,478675 | 2,59 | 22,4 | 15,7 | 101 |

Dass das Mischungsmodell nach Looyenga auch für den dielektrischen Verlust ϵ''_r plausible Ergebnisse liefert, kann angenommen werden. Ein experimenteller Nachweis bei Raumtemperatur ist allerdings schwierig, da Ceroxid bei diesen Bedingungen so geringe Leitfähigkeiten ($< 10^{-8}$ S/cm) aufweist, dass die Verluste mit dem Messsystem nicht aufgelöst werden können. Ein Argument für die Übertragbarkeit auf ϵ''_r liefert aber die Studie von Farra et. al., die ebenfalls den Ansatz für effektive Medien nach Looyenga verwendet und sich in ihrer MCP-Analyse auf den dielektrischen Verlust von Ceroxid beschränkt. Die Studie präsentiert durchweg Ergebnisse, die sich mit den Erfahrungswerten aus der Literatur decken. Ein konsistentes Mischungsmodell sollte bei der Beschreibung der komplexen Permittivität auch plausible Ergebnisse für beide Anteile (Dielektrizitätskonstante und dielektrischer Verlust) liefern. Dass das Mischungsmodell nach Looyenga im umgekehrten Fall auch korrekte Ergebnisse für die Dielektrizitätskonstante liefert, würde man dann geradezu erwarten.

In den vorigen Abschnitten (Kapitel 6.1 bis 6.3) wurden unterschiedliche Effekte vorgestellt, die die Messung erheblich beeinflussen können. Auch die Auswirkungen wurden diskutiert und es wurde gezeigt, dass jeder einzelne Effekt bei der Bewertung der Messergebnisse berücksichtigt werden muss. Zum Abschluss soll nun die Methode für CZO in ersten Untersuchungen validiert werden. Außerdem wird übergreifend die Übertragbarkeit des Ansatzes für andere Proben und Materialien bewertet.

6.4 Validierung und Übertragbarkeit der Methode

Mit der Validierung soll sichergestellt werden, dass der vorgestellte Gesamtansatz für die Bestimmung sowohl der Dielektrizitätskonstante als auch des dielektrischen Verlusts von CZO-Pulverproben geeignet ist. In dieser Studie wurde eine Ceroxid-Pulverprobe (Schüttdichte $v_{\text{CeO}_2} = 20,6\%$) bei Raumtemperatur und bei 600 °C am Resonatoraufbau, der in Kapitel 5.2.1 vorgestellt wurde, untersucht. Dies ermöglicht in ersten Stichproben die Untersuchung des oxidierten (Prozessgas: $21\% \text{ O}_2$ in N_2) und des reduzierten Zustands (Prozessgas: $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch in N_2 mit $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-20}$ bar) und liefert die Grundlage für die spätere umfangreiche dielektrische Charakterisierung verschiedener CZO-Materialien. Die Ergebnisse für die Dielektrizitätskonstante und die elektrische Leitfähigkeit aus den Signalen der Moden TM_{010} , TM_{020} und TM_{030} sind in Tabelle 6-4a-c dargestellt.

Die Berechnung der dielektrischen Eigenschaften der Probe erfolgte unter Berücksichtigung der Feldkalibrierung (Kapitel 6.1), der Depolarisation der Probe ($N_e = 0,402$) (Kapitel 6.2) und des Looyenga-Mischungsmodells (Kapitel 6.3). Die Ergebnisse für die Messung bei Raumtemperatur sind in Tabelle 6-4 dargestellt. Für die drei Moden wurde mit dem hier angewandten Ansatz eine Dielektrizitätskonstante von $22,6 - 23,8$ ermittelt. Die berechneten Eigenschaften stimmen mit den Ergebnissen aus der Literatur überein ($\epsilon'_r = 23$) [238–240]. Die Verluste im Material bei Raumtemperatur sind erneut zu gering, um mit dieser Messmethode bestimmt werden zu können. Um darüber hinaus die Auswirkungen des neuen Ansatzes auf die MCP-Messung zu verdeutlichen, sind in Tabelle 6-4a auch alternative Berechnungen ohne Berücksichtigung der genauen elektrischen Feldverteilung bzw. des Depolarisationsfeldes dargestellt.

Wird der vereinfachte Ansatz nach Gleichung (6-1) für die Feldkalibrierung verwendet, so kann die Dielektrizitätskonstante mit der TM_{010} -Mode, wie zu erwarten war, noch vergleichsweise genau bestimmt werden ($\epsilon'_r = 23,0$). Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.1. Für die höheren Moden wird dann fälschlicherweise eine höhere HF-Empfindlichkeit angenommen, was zu deutlich unterschätzten Dielektrizitätskonstanten bei der Rückrechnung führt ($\epsilon'_r = 16,0$ für die TM_{020} -Mode und $\epsilon'_r = 7,91$ für die TM_{030} -Mode). Dies zeigt, dass eine präzise Bewertung der Feldverteilung (nach Gleichung (6-2)) für die Methode essenziell ist, um auch bei CZO genaue Ergebnisse für die höheren Moden zu erhalten. Ähnliche Beobachtungen können gemacht werden, wenn die Depolarisation der Probe vernachlässigt wird ($N_e = 0$). In diesem Fall bleibt die Dämpfung des elektrischen Anregungsfeldes innerhalb der Probe unberücksichtigt, die effektiv die Signalamplituden bei der HF-Messung reduziert. Die ermittelten Dielektrizitätskonstanten sind daher systematisch zu niedrig ($\epsilon'_r = 11,2 - 11,5$). Da die Depolarisation in erster Linie von der Form und Feldorientierung der Probe abhängt, betrifft das Phänomen alle drei Moden gleichermaßen. In Summe zeigen diese Betrachtungen, dass die Feldverteilung, die

Depolarisation und die Pulverschüttung kombiniert berücksichtigt werden, um eine korrekte Bestimmung der dielektrischen Probeneigenschaften zu gewährleisten.

Tabelle 6-4: Ergebnisse für die dielektrischen Eigenschaften einer Ceroxidprobe, gemessen bei (a) 25 °C und 21 % O₂, (b) 600 °C und 21 % O₂ und (c) 600 °C und $p_{O_2} \approx 10^{-20}$ bar.

Man beachte auch die Abweichungen, wenn Vereinfachungen angewendet werden.

| a) Bedingungen: 25 °C, $p_{O_2} = 0,21$ bar | | | | | | | Literatur: $\epsilon'_r = 23$ [238–240] | |
|---|-------------|-------------|--------|--------|-------|-----------------|---|----------------------|
| Mode | f_s / GHz | f_0 / GHz | Q_s | Q_0 | N_e | V_{eff} / V_C | ϵ'_r | σ / S/cm |
| TM ₀₁₀ | 1,180624 | 1,180870 | 13890 | 13930 | 0,402 | 26,78 % | 22,6 | -- |
| TM ₀₂₀ | 2,629937 | 2,631025 | 13015 | 12756 | 0,402 | 13,73 % | 23,6 | -- |
| TM ₀₃₀ | 4,200389 | 4,202252 | 893,34 | 898,65 | 0,402 | 12,84 % | 23,8 | -- |
| Zum Vergleich: Berechnung mit vereinfachter Feldverteilung (V_{eff}): | | | | | | | | |
| TM ₀₁₀ | 1,180624 | 1,180870 | 13890 | 13930 | 0,402 | 26,95 % | 23,0 | -- |
| TM ₀₂₀ | 2,629937 | 2,631025 | 13015 | 12756 | 0,402 | 11,58 % | 16,0 | -- |
| TM ₀₃₀ | 4,200389 | 4,202252 | 893,34 | 898,65 | 0,402 | 7,37 % | 7,91 | -- |
| Zum Vergleich: Berechnung ohne Depolarisation ($N_e = 0$): | | | | | | | | |
| TM ₀₁₀ | 1,180624 | 1,180870 | 13890 | 13930 | 0 | 26,78 % | 11,2 | -- |
| TM ₀₂₀ | 2,629937 | 2,631025 | 13015 | 12756 | 0 | 13,73 % | 11,5 | -- |
| TM ₀₃₀ | 4,200389 | 4,202252 | 893,34 | 898,65 | 0 | 12,84 % | 11,5 | -- |
| b) Bedingungen: 600 °C, $p_{O_2} = 0,21$ bar | | | | | | | Literatur: $\epsilon'_r = 23$ [238–240], $\sigma = 3,9 \cdot 10^{-5}$ S/cm [79] | |
| Mode | f_s / GHz | f_0 / GHz | Q_s | Q_0 | N_e | V_{eff} / V_C | ϵ'_r | σ / S/cm |
| TM ₀₁₀ | 1,179082 | 1,179328 | 12327 | 12826 | 0,402 | 26,78 % | 22,7 | $1,79 \cdot 10^{-5}$ |
| TM ₀₂₀ | 2,625354 | 2,626425 | 9572,3 | 10341 | 0,402 | 13,73 % | 22,8 | $1,58 \cdot 10^{-5}$ |
| TM ₀₃₀ | 4,192808 | 4,194524 | 943,23 | 1210,1 | 0,402 | 12,84 % | 17,6 | -- |
| c) Bedingungen: 600 °C, $p_{O_2} = 10^{-20}$ bar | | | | | | | Literature: $\sigma = 2,0 \cdot 10^{-2}$ S/cm [79] | |
| Mode | f_s / GHz | f_0 / GHz | Q_s | Q_0 | N_e | V_{eff} / V_C | ϵ'_r | σ / S/cm |
| TM ₀₁₀ | 1,178967 | 1,179341 | 3441,6 | 12878 | 0,402 | 26,78 % | 42,8 | $4,22 \cdot 10^{-2}$ |
| TM ₀₂₀ | 2,625034 | 2,626473 | 2488,3 | 10335 | 0,402 | 13,73 % | 39,0 | $5,50 \cdot 10^{-2}$ |
| TM ₀₃₀ | 4,192956 | 4,194998 | 806,22 | 1210,8 | 0,402 | 12,84 % | 23,5 | $5,48 \cdot 10^{-2}$ |

Außerdem zeigen die Daten in Tabelle 6-4b, dass die Dielektrizitätskonstante von Ceroxid ($\epsilon'_r = 17,6 - 22,8$) beim Erhitzen auf 600 °C nahezu unverändert bleibt. Während aus den Signalen von TM₀₁₀ und TM₀₂₀ im Vergleich zur Messung bei 25 °C nahezu identische Werte

ermittelt werden können, ist für die TM_{030} -Mode eine leichte Abnahme der Dielektrizitätskonstante zu beobachten ($\epsilon_r' = 23,8$ bei 25 °C, $\epsilon_r' = 17,6$ bei 600 °C). Diese Abweichung lässt sich durch die Eigenschaften der TM_{030} -Mode erklären, die im Vergleich zu den beiden anderen Moden eine deutlich stärkere Dämpfung aufweist. Dies führt zu kleineren Qualitätsfaktoren (<1000) und schränkt die Genauigkeit der Messung ein. Die Tatsache, dass die TM_{010} - und TM_{020} -Moden zuverlässiger sind, muss daher auf die Eigenschaften des Resonators selbst und nicht auf den vorgestellten Ansatz zurückgeführt werden. Aufgrund der geringen Signalamplituden für oxidiertes Ceroxid können Leitfähigkeiten nur aus den TM_{010} - und TM_{020} -Signalen berechnet werden. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wird angenommen, dass die gemessenen Verluste rein durch Elektronenleitung verursacht werden und Polarisationsverluste vernachlässigt werden können (vgl. Gleichung (2-18) mit $\epsilon_{pol}'' = 0$). Ob dieser Ansatz legitim ist, wird im nachfolgenden Kapitel 7 genauer beleuchtet, wenn die Defektchemie der CZO-Proben einer genaueren Analyse unterzogen wird. Dieses Kapitel fokussiert sich stattdessen mehr auf eine Bewertung der Plausibilität der ersten Messergebnisse, um die Methode zu verifizieren. Für oxidiertes Ceroxid bei 600 °C lässt sich eine elektrische Leitfähigkeit von $1,58 - 1,79 \cdot 10^{-5}$ S/cm bestimmen, was tatsächlich gut mit in der Literatur gemessenen Werten übereinstimmt [79], auch wenn beachtet werden sollte, dass die Leitfähigkeit von Ceroxid (wie in Kapitel 2.1.2 ausführlich dargestellt) gerade bei hohen p_{O_2} von einer ganzen Reihe unterschiedlicher Faktoren abhängt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass bei Oxidkeramiken die Leitfähigkeiten, sofern es sich nicht um intrinsische Leitung handelt, oft um eine Dekade voneinander abweichen können, trotz ansonsten gleicher Bedingungen [28,81,85,261].

Die Messungen unter reduzierten Bedingungen (Tabelle 6-4c) belegen eine erhöhte Probenpolarisation und elektrische Leitfähigkeit im Material. Die Ergebnisse können auch hier mit der Literatur in Einklang gebracht werden [79]. Die berechneten Leitfähigkeiten sind darüber hinaus für alle drei Moden sehr ähnlich ($4,22 - 5,48 \cdot 10^{-2}$ S/cm). Die Leitfähigkeit kann bei diesen Bedingungen sogar aus der TM_{030} -Mode bestimmt werden, da die Signalamplituden deutlich höher sind. Das liegt zum einen an der Zunahme der Verluste in CZO, die den Gütefaktor der Resonanz beeinflusst, als auch der verstärkten Polarisation, die sich wiederum auf die Resonanzfrequenz auswirkt. Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die vorgestellte Methode eine erfolgreiche Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften ermöglicht. Die Polarisation und der dielektrische Verlust der Probe unter typischen Betriebsbedingungen können richtig bewertet werden. Die vorgestellte Methode berücksichtigt nun die Feldverteilung im Resonator, die Depolarisation der Probe und die Schüttungseigenschaften des Pulvers. Der Ansatz erweitert den Anwendungsbereich der MCP-Methode erheblich und liefert zuverlässige

Informationen über die dielektrischen Eigenschaften einer eingebrachten Probe. Dazu wurden jedoch einige Annahmen getroffen, die erfüllt werden müssen und deren Bedeutung für die Praxis im Folgenden diskutiert wird.

Für die Kalibrierung des elektrischen Feldes des Resonators wurde angenommen, dass sich das Anregungsfeld E_0 nicht ändert, wenn die Probe eingeführt wird. Für ausreichend kleine Proben gelten daher in guter Näherung die Werte für die Feldkalibrierung (V_{eff}) aus Kapitel 6.1. Bei Proben mit einem großen Volumen V_S und/oder einer hohen (effektiven) Dielektrizitätskonstante muss jedoch das gestörte Resonanzfeld berücksichtigt werden. Dies kann z.B. bei Proben notwendig sein, die höhere Schüttdichten oder Dielektrizitätskonstanten des festen Pulveranteils aufweisen. Für lose CZO-Schüttungen, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt werden, ist der Ansatz aber gerechtfertigt, denn die effektive (relative) Dielektrizitätskonstante $\epsilon'_{r,\text{eff}}$ für Ceroxid beträgt bei einem Volumenanteil v_{CeO_2} von 20,6 % lediglich 2,59. Gesintertes CZO wäre aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante kritischer zu bewerten.

Ein entscheidender Unsicherheitsfaktor ist in diesem Zusammenhang vermutlich eine präzise Einschätzung des Depolarisationsfaktors. Das liegt auch in der Modellierung der Probengeometrie als idealer Zylinder begründet, die speziell bei kleinen Probenhöhen h_S an Genauigkeit einbüßt. Gleichzeitig ist bei flachen Probengeometrien die Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung des Depolarisationsfaktors besonderes kritisch. Parkash et al. haben bereits darauf hingewiesen, dass der Ansatz nach Gleichung (6-11) und (6-12) bei starker Depolarisation der Probe bzw. bei sehr flachen Proben teils inkonsistente Ergebnisse liefern kann [110]. Auch wird an dieser Stelle angemerkt, dass der Einfluss der porösen Quarzfritte auf die Probendepolarisation vernachlässigt wird. Schlussendlich lässt sich daraus ableiten, dass die Höhe einer untersuchten Probe möglichst groß sein sollte, um die Präzision des Ansatzes zu gewährleisten (ohne gleichzeitig andere MCP-Bedingungen zu verletzen). Die Anwendung der Methode auf sehr flache Strukturen oder Materialien (speziell Schichten) wird daher nicht empfohlen.

Für die Bewertung der Depolarisation werden oft auch andere, alternative Methoden eingesetzt. So könnte der Depolarisationsfaktor auch durch eine Finite-Elemente-Simulation bestimmt werden. Das Grundproblem der Annäherung der Probengeometrie (idealer Zylinder) bleibt aber auch hier ungelöst. Gleichzeitig ist eine individuelle Anpassung des Simulationsmodells an Form und Eigenschaften der Probe bei jeder Messreihe erforderlich. Im Gegensatz dazu lässt sich der analytische Ansatz schneller umsetzen bei identischer Qualität der Ergebnisse. Um etwas deutlicher zu werden: Venermo et al. beziffern die Abweichung ihrer Methode zur Bestimmung des Depolarisationsfaktors für zylindrische Proben auf weniger als 1 % [245]. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Bestimmung des Depolarisationsfaktors durch Simulationen zwar ebenfalls möglich, aber

nicht vorteilhafter, da allein die zylindrische Annäherung der realen Probengeometrie größere Abweichungen verursacht. Alternativ kann die Depolarisation der Probe auch durch Einsetzen einer Probe mit bekannten dielektrischen Eigenschaften und bekannter Geometrie berücksichtigt werden. Eine solche Kalibrierprobe sollte aber eine ähnliche Form und dielektrische Eigenschaften wie die Pulverprobe haben, um die Feldschwächung korrekt abzubilden. Auch im Vergleich dazu ist ein analytischer Ansatz flexibler und kann leichter an die individuelle Geometrie einer Probe angepasst werden.

Die wohl größte Unsicherheit bei der Bewertung der dielektrischen Eigenschaften ergibt sich jedoch vermutlich bei der Rückrechnung der Materialeigenschaften aus den effektiven Eigenschaften der Schüttung. Durch die gängigen Potenzansätze der dielektrischen Mischungsmodelle pflanzen sich Abweichungen bei der Porosität oft überproportional in den Ergebnissen fort. Im Allgemeinen ist zu erwarten, dass die Methode bei Pulvern mit geringerer Porosität genauere Ergebnisse erzielt, sofern wiederum die Feldstörung durch das Einbringen der Probe nicht zu groß ist. Daher sollte die Gültigkeit eines Mischungsmodells immer vorab für jedes Material mit bekannten Materialzuständen unter definierten Bedingungen (möglichst mit einfachen Geometrien) überprüft werden.

Der obige Nachweis beschränkt sich auf Ceroxid und ist streng genommen nicht unmittelbar auch für CZO gültig. Da die Materialeigenschaften CZO jedoch primär auf der Ceroxid-Defektchemie basieren und auch keine fundamentalen Unterschiede in den Pulvereigenschaften z.B. in der Morphologie festgestellt wurden, kann vermutet werden, dass die Verwandtschaft der untersuchten Materialien hinreichend groß ist, um den Ansatz, speziell das Mischungsmodell nach Looyenga, legitim auch für CZO anzuwenden. Zudem gestaltet sich eine experimentelle Verifikation auch deshalb schwierig, weil in der Literatur bisher keine MCP-Untersuchungen an CZO in diesem Maßstab erfolgten und eine stichhaltige Einordnung der Ergebnisse damit kaum möglich ist. Nicht zuletzt sollen die ausführlichen Untersuchungen zu CZO genau hier neue Erkenntnisse liefern. Bei Verwendung anderer Materialklassen sollte aber vor allem die Plausibilität des Mischungsmodells erneut überprüft werden. In solchen Fällen können andere gängige Modelle (wie Kraszewski/Birchak [249], Bruggeman [257], ...) möglicherweise besser geeignet sein. Die Verifikation mittels individueller Untersuchung wird ausdrücklich empfohlen. Für Materialien wie Ruß, die ebenfalls für die Zustandsdiagnose von Abgasnachbehandlungskomponenten interessant sind, wurde bereits festgestellt, dass individuell angepasste Mischungsmodelle vorteilhafter sind [262].

Zusammenfassend konnte das Kapitel zeigen, dass mit einer erweiterten MCP-Methode verschiedene physikalische Effekte am Resonator berücksichtigt werden können und die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften zuverlässig möglich ist. Der Nachweis konnte in verschiedenen Zuständen am Beispiel einer Ceroxid-Schüttung erbracht werden. Die

Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen der einschlägigen Literatur und unterstreichen, dass der Ansatz zur dielektrischen Charakterisierung von CZO geeignet ist. Diese Methode zur Auswertung der Hochfrequenzsignale schafft damit das Fundament zur defektchemischen Einordnung der dielektrischen Eigenschaften von CZO, die im weiteren Verlauf der Arbeit betrachtet werden soll.

7 Analyse der Defektchemie von Cer-Zirkonium-Mischoxiden

In diesem Kapitel werden die CZO-Mischoxide defektchemisch charakterisiert. Zu Beginn werden die gesinterten Festkörperproben betrachtet, deren defektchemische Mechanismen durch eine Analyse der elektrischen Leitfähigkeit untersucht werden (Kapitel 7.1). Die gewonnenen Daten werden mit bekannten Ergebnissen aus der Literatur abgeglichen und sollen als Maßstab für die anschließende dielektrische Charakterisierung am Hochfrequenzresonator dienen, die ausführlich in den Kapiteln 7.2 und 7.3 erfolgt. Der Fokus dieser dielektrischen Analyse liegt vorrangig auf der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Defektchemie und den dielektrischen Eigenschaften von CZO. In beiden Kapiteln werden die Zusammenhänge in Ceroxid und CZO isoliert in eigenen Kapiteln betrachtet, um schlussendlich auch den Einfluss von Zirkonium auf die dielektrischen Eigenschaften ableiten zu können. Im Kapitel 7.4 wird abschließend der Einfluss von aktiver Oberfläche und Edelmetallen anhand der Pt/CeO₂-Katalysatoren näher untersucht.

7.1 Leitfähigkeitsmessungen an CZO

7.1.1 Untersuchungen an reinem CeO₂

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchungen an den gesinterten, polykristallinen Ceroxid-Keramiken²² vorgestellt. Die Untersuchung erfolgt in 4-Leitermessung bei hohen und niedrigen p_{O_2} in einem Temperaturbereich von 600 °C bis 900°C (mit Offset-Kompensation, um Thermospannungen, die aufgrund der hohen Seebeck-Koeffizienten von CeO₂ bzw. CZO entstehen könnten, auszuschließen). Details zur Präparation und zum Messaufbau sind in den vorigen Kapiteln 4.1.2 bzw. 5.1 zu finden. Die ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten σ sind in Abbildung 7-1 über dem p_{O_2} dargestellt. Offensichtlich lassen sich zwei für Ceroxid typische Trends aus den Messdaten ableiten: Zum einen steigt die Leitfähigkeit mit abnehmenden p_{O_2} an. Diese Beobachtung kann, wie im Kapitel 2.1.2 ausführlich beschrieben, auf das aktivierte Small-Polaron-Hopping infolge der Sauerstoffleerstellenbildung ($V_O^{\bullet\bullet}$) zurückgeführt werden [60,61]. Zum anderen steigt die Leitfähigkeit von Ceroxid auch mit höheren Temperaturen an. Dieser Effekt kann gemäß Gleichung (2-7) auf die gleichzeitige Aktivierung von Konzentration

²² Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zur CeO₂-Leitfähigkeit von gesinterten Festkörperproben sind in [78,86,199] publiziert.

(erhöhte Sauerstoffnichtstöchiometrie δ) und Beweglichkeit (μ_e) der Small-Polaronen in Ceroxid zurückgeführt werden.

Für Temperaturen oberhalb von 800 °C kann im gesamten p_{O_2} -Bereich eine $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit mit $m \approx -1/6$ festgestellt werden. Diese Korrelation ist charakteristisch für den defektchemischen Bereich III (aus Kapitel 2.1.2), in dem abhängig von den Umgebungsbedingungen (p_{O_2}, T) Sauerstoffleerstellen durch die Reduktion von Cer-Kationen nach Gleichung (2-3) gebildet werden. In der Abbildung 7-1 sind für 900°C außerdem vergleichbare Messreihen an polykristallinen Ceroxid-Keramiken aus der Literatur aufgeführt (Blumenthal [77], Lee [71], Xiong [62], Tuller [79], Panhans [85], offene Symbole). Da die Sauerstoffleerstellenbildung im Gitter bei hohen Temperaturen in Ceroxid intrinsischen Ursprungs ist, ist es wenig überraschend, dass sich bei diesen Bedingungen eine weitreichende Übereinstimmung zu Ergebnissen anderer Forschergruppen ergibt. Die Messungen an den präparierten Keramiken bestätigen bei 900 °C und Luftatmosphäre eine typische elektrische Leitfähigkeit σ für Ceroxid in der Größenordnung von ca. 10^{-3} S/cm. Die progressive Reduktion des Materials führt bei $p_{O_2} < 10^{-15}$ bar zu einem Anstieg der Leitfähigkeit um etwa den Faktor 1000 auf $\sigma = 1$ S/cm).

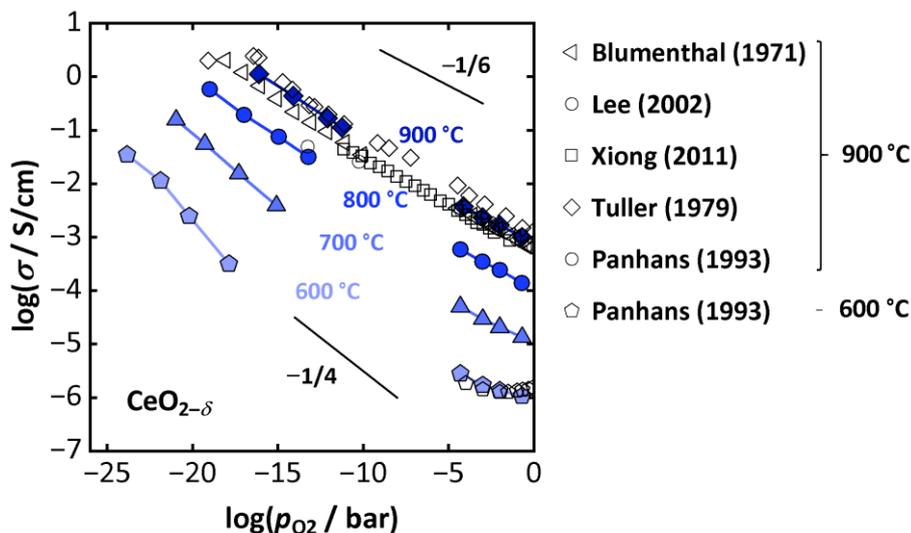


Abbildung 7-1: Elektrische Leitfähigkeit σ der gesinterten $\text{CeO}_{2-\delta}$ -Keramik als Funktion des p_{O_2} . Inkludiert sind Datensätze (für 900 °C und z.T. 600 °C) aus der Literatur [62,71,77,79,85].

Für Temperaturen unterhalb von 800 °C spielen, wie erwartet, Fremdanteile im Pulver eine größere Rolle (siehe Bereich IV aus Kapitel 2.1.2). Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken spielt vor allem die akzeptorkontrollierte n -Leitung in Ceroxid eine große Rolle. Die zunehmend steilere $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit von etwa $m = -1/4$ in Abbildung 7-1 bestätigt diesen Befund. Unter Berücksichtigung der ICP-MS-Untersuchungen (vgl. Tabelle 4-1) stammt dieser Effekt in den gesinterten Proben wohl vorrangig von den CaO- und Al_2O_3 -Verunreinigungen im Ausgangspulver.

Bei 600 °C und hohen p_{O_2} werden geringere $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten festgestellt, was auf einen zunehmenden Einfluss der ionischen Leitfähigkeit in Ceroxid (und möglicherweise auch der p -Leitung) unter diesen Bedingungen hindeutet. Wie Abbildung 7-2a im Detail zeigt, sinkt die p_{O_2} -Abhängigkeit von $m = -1/5,96$ bei 900 °C auf $m = -1/8,69$ bei 600 °C. Sowohl die ionische Leitfähigkeit, als auch mögliche Beiträge durch die p -Leitung hängen vorrangig von den aliovalenten Verunreinigungen im Material ab, wie Panhans et al. zeigen konnten [85]. Diese Forschergruppe untersuchte polykristallines Ceroxid verschiedener Reinheiten (darunter ebenfalls ein 99,99 %iges-CeO₂, das dem Ausgangsmaterial dieser Arbeit ähnlich ist), und deren Leitfähigkeiten ebenfalls in Abbildung 7-1 dargestellt sind (offene Fünfecke, 600 °C). Bereits bei der Probe mit ähnlicher Reinheit stellten Panhans et al. fest, dass die Leitfähigkeit von CeO₂ bei 600 °C überwiegend ionischen Ursprungs ist und auch die p -Leitung zur Gesamtleitfähigkeit beiträgt. Beide Beiträge waren bei Proben mit geringerer Reinheit sogar noch größer. Da die p_{O_2} -Abhängigkeit bei den Daten dieser Arbeit lediglich etwas sinkt, kann vermutet werden, dass bei der hier vorliegenden Probe nach wie vor die akzeptorkontrollierte n -Leitung überwiegt und die Verringerung der p_{O_2} -Abhängigkeit wohl durch ionische Beiträge verursacht wird. Die Unterschiede zu Panhans lassen sich mutmaßlich durch die Art und die Konzentration der enthaltenen Akzeptorverunreinigungen in den jeweiligen Proben zurückführen.

In der Gesamtbetrachtung kann festgestellt werden, dass die Ergebnisse für die Leitfähigkeiten von polykristallinem Ceroxid weitreichend mit den defektchemischen Modellen der Literatur und den Befunden anderer Forschergruppen übereinstimmen. Das gilt besonders dann, wenn bei hohen Temperaturen intrinsische Defekte überwiegen, d.h. die Konzentration von außen eingebrachter akzeptor- oder donatorartiger Verunreinigungen vernachlässigbar ist. Darauf aufbauend wird die Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit der polykristallinen Probe bestimmt. Die Analyse erfolgte bei 10^{-3} bar und ist durch die gestrichelte Linie in Abbildung 7-2a angedeutet. Die Methode wird oft angewandt, da die etwas geringeren p_{O_2} die Bildung intrinsischer Sauerstoffleerstellen (nach Gleichung (2-3)) fördern und damit der Einfluss von Verunreinigungen in den Proben minimiert wird [62,63,71]. Dies erleichtert den Abgleich mit Ergebnissen anderer Arbeiten. Wie in Abbildung 7-2b dargestellt, ergibt sich für den Leitfähigkeitsmechanismus der Leerstellenbildung nach Gleichung (2-7) in der Arrhenius-artigen Auftragung eine Gerade, deren Steigung einer Aktivierungsenergie von 2,28 eV entspricht. Der Wert deckt sich mit den Ergebnissen anderer Arbeiten, wie [62] ($E_a = 2,2$ eV), [71] (2,05 eV), [85] (2,55 eV) und [87] (2,01 eV). Werte von über 2,0 eV sind typisch für polykristalline Ceroxidproben, die durch Sintern bei hohen Temperaturen hergestellt wurden. Die Daten unterstützen damit auch die für polykristallines Ceroxid typische Beobachtung, dass die Leitfähigkeit primär durch Elektronen (e^-) erfolgt.

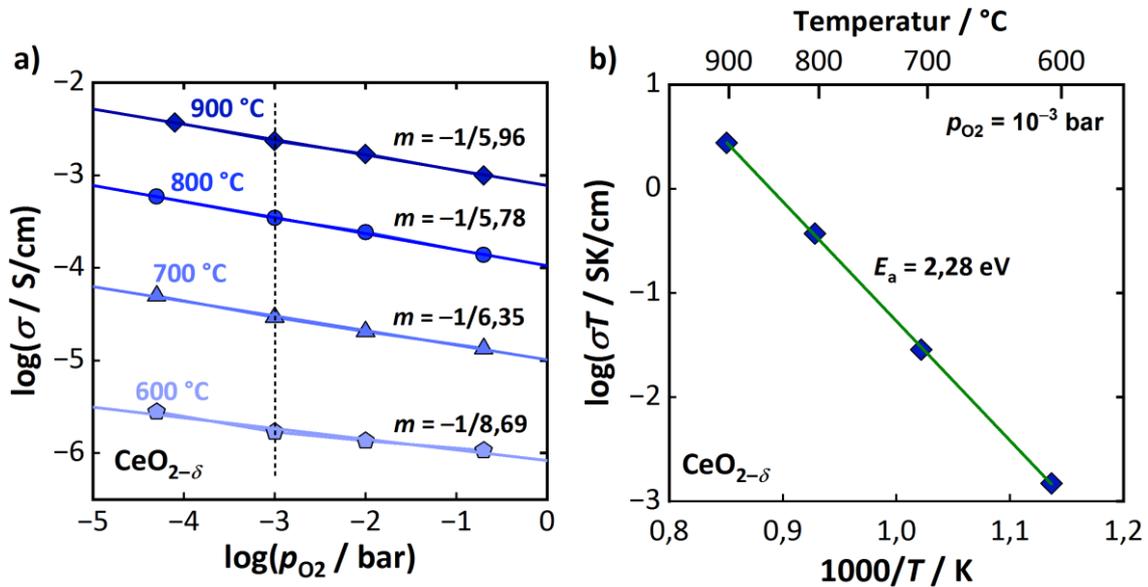


Abbildung 7-2: (a) p_{O_2} -Abhängigkeit m der elektrischen Leitfähigkeit σ von $CeO_{2-\delta}$ bei hohen p_{O_2} (Ausschnitt aus Abb. 7-1) und (b) Arrhenius-artige-Darstellung bei $p_{O_2} = 10^{-3}$ bar zur Ableitung der Aktivierungsenergie E_a .

Nachdem nun die Eigenschaften und defektchemischen Mechanismen von reinem Ceroxid untersucht, mit der Literatur verglichen und diskutiert wurden, werden im nachfolgenden Kapitel die Zusammenhänge in polykristallinem CZO betrachtet.

7.1.2 Untersuchungen an CZO

Wie im Kapitel 2.1.2 bereits dargestellt wurde, fördert Zirkonium in CZO die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Gitter. Dieser Effekt wird auch in den bestimmten Leitfähigkeiten von CZO deutlich¹⁹. Stellvertretend für die anderen untersuchten Mischungen wird an dieser Stelle die gesinterte $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$ -Probe betrachtet, deren ermittelte Leitfähigkeiten in Abbildung 7-3 dargestellt sind. Aus der Grafik wird einer der Hauptunterschiede im Vergleich zur Leitfähigkeit von Ceroxid deutlich: Die Leitfähigkeit von CZO ändert sich bei geringen p_{O_2} kaum noch und zeigt zudem nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur. Dieses Verhalten ist typisch für CZO und wurde auch von anderen Forschergruppen beobachtet [59,87]. Hintergrund ist die hohe Nichtstöchiometrie unter diesen Bedingungen. Die Leitfähigkeit wird durch die geringe Anzahl an übrigen Ce^{4+} -Kationen im Gitter zunehmend gehemmt und entspricht somit dem äußersten Bereich I aus Kapitel 2.1.2. Bei reinem Ceroxid sind dafür erheblich höhere Temperaturen und geringere p_{O_2} notwendig [77], die in technischen Prozessen in der Regel nicht erreicht werden. Gleichzeitig ist die Leitfähigkeit von CZO deutlich höher als von CeO_2 , mit besonders großen Unterschieden bei geringen Temperaturen. Da die Leitfähigkeit an die Konzentration der

²³ Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zur CZO-Leitfähigkeit von gesinterten Festkörperproben sind in [78,86,199] publiziert.

Sauerstoffleerstellen gekoppelt ist, kann daraus auch abgeleitet werden, dass gerade bei Temperaturen unterhalb von 800 °C die maximale Nichtstöchiometrie, d.h. die verfügbare Sauerstoffspeicherkapazität in CZO deutlich größer ist als in reinem Ceroxid.

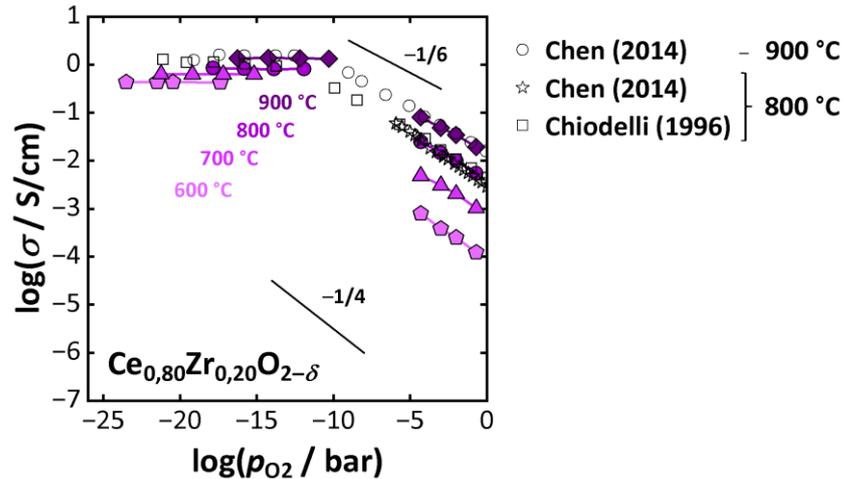


Abbildung 7-3: Elektrische Leitfähigkeit σ von polykristallinem $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ über dem p_{O_2} im Temperaturbereich 600 – 900 °C mit Referenzdatensätzen von [59,87].

Bei hohen p_{O_2} ist die Leitfähigkeit, wie bei Ceroxid, wieder vom p_{O_2} abhängig. Wie die detaillierte Darstellung für hohe p_{O_2} in Abbildung 7-4a zeigt, sinkt die p_{O_2} -Abhängigkeit der Leitfähigkeit von $m = -1/4,48$ bei 600 °C zu $m = -1/5,62$ bei 900 °C. Dieser Trend belegt, dass auch $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ mit höheren Temperaturen von einer primär akzeptor-kontrollierten Leitung (Bereich IV) in einen Bereich übergeht, der vor allem durch die Reduktion der Cer-Kationen hervorgerufen wird (Bereich III). Diese Beobachtungen bestätigen auch die Datensätze aus der Literatur [59,71,87]. Besonders bei 900 °C sind die Daten von Chen et al. geradezu identisch [59]. Ein Vergleich zu Ceroxid zeigt auch hier, dass CZO bei gleichen Bedingungen eine höhere Gesamtleitfähigkeit aufweist, was auf eine durchweg höhere Nichtstöchiometrie δ im Material, selbst unter hohen p_{O_2} , zurückzuführen ist. Neben einer höheren Leitfähigkeit besitzt CZO auch eine geringere Aktivierungsenergie von $E_a = 1,55$ eV, wie Abbildung 7-4b zeigt. Diese Verringerung belegt die energetische Begünstigung der Sauerstoffleerstellenbildung in CZO durch die hervorgerufene Entspannung des Mischkristallgitters [64–66]. Auch dieser Befund wurde in gleicher Weise in Studien zu unterschiedlichen CZO-Mischoxiden beobachtet [71,87].

Ähnliche Beobachtungen wurden auch für die anderen CZO-Mischoxide dieser Arbeit gemacht ($y_{\text{Zr}} > 20\%$), deren elektrische Leitfähigkeiten im Anhang in Abb. C-1a-c dargestellt ist. Die elektrischen Leitfähigkeiten folgen den selben Trends, wodurch abgeleitet werden kann, dass alle Proben grundsätzlich den gleichen Defektmechanismen unterliegen. Lediglich bei $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$, das Material mit dem höchsten Zr-Anteil, ist die Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen und hohen p_{O_2} (analog zu Ceroxid) zunehmend unabhängig vom

Sauerstoffpartialdruck. Lee et al. gehen davon aus, dass hier die ionische Leitfähigkeit des Mischoxids wieder eine größere Rolle spielt. Der Grund liegt in der wieder abnehmenden Gitterverzerrung bei Zirkoniumanteilen von $y_{Zr} > 0,50$. Dadurch ist die Sauerstoff-leerstellenbildung weniger begünstigt und die elektronische Leitung wird zunehmend unterdrückt [71]. In der Folge sinkt die Gesamtleitfähigkeit, die sich dann aus einem ionischen und elektronischen Anteil zusammensetzt (wie in Abb. C-1c).

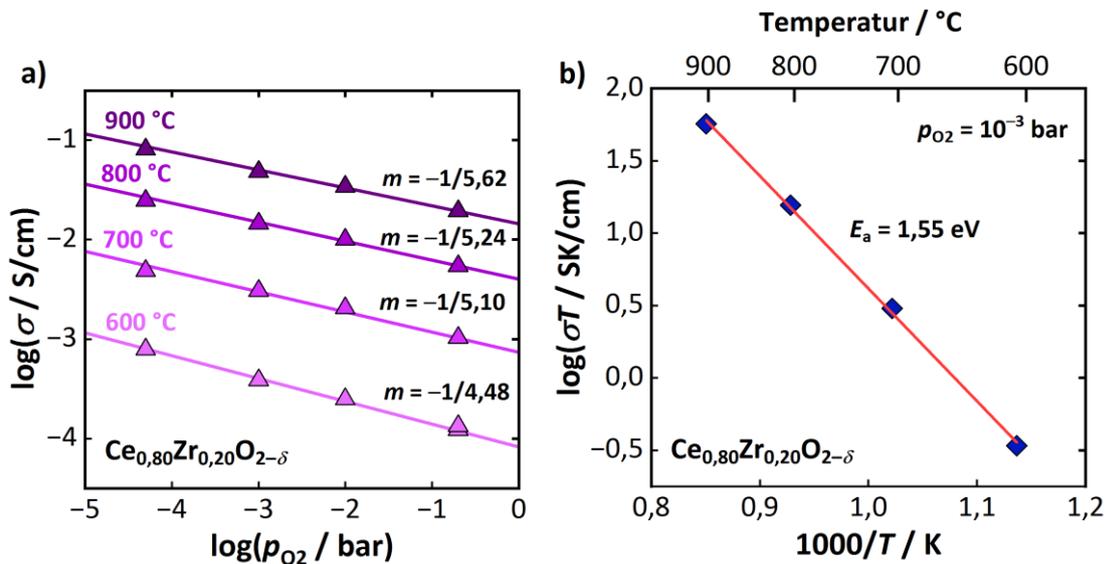


Abbildung 7-4: (a) p_{O_2} -Abhängigkeit m der Leitfähigkeit σ von $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ bei hohen p_{O_2} (Ausschnitt aus Abb. 7-3) und (b) Arrhenius-artige-Darstellung bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ bar zur Ableitung der Aktivierungsenergie E_a .

Aufbauend auf den Leitfähigkeitsuntersuchungen in Anhang C wurden ebenfalls die Aktivierungsenergien E_a für die weiteren CZO-Proben bestimmt. Sie sind in Abbildung 7-5 gezeigt. Die Auswertung erfolgte einheitlich jeweils bei 10^{-3} bar. In den Daten ergeben sich für CZO durchweg verringerte E_a im Vergleich zu reinem Ceroxid. Die Aktivierungsenergien liegen für alle CZO teils deutlich unterhalb von 2,0 eV und unterscheiden sich damit von den für Ceroxidproben typischerweise gemessenen Werten. Die geringste Aktivierungsenergie besitzt in diesem Zusammenhang $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$.

Wie in Abbildung 7-5 gezeigt, deckt sich dieser Befund mit anderen Studien, wie Chiodelli [87] et al. und Lee et. al. [71], die ebenfalls eine ganze Reihe unterschiedlicher CZO untersuchten. Diese übergreifende Beobachtung stimmt sehr gut mit dem Gesamtbild der Literatur überein, das zum einen zunehmende Gitterspannungen für $0 < y_{Zr} < 0,50$ belegt [45,67], und zum anderen die höchsten Sauerstoffspeicherkapazitäten (OSC) für Cer-reiche Mischungen bestätigt [263–266]. Das Optimum für eine hohe OSC liegt je nach Studie im Bereich $0,10 < y_{Zr} < 0,40$.

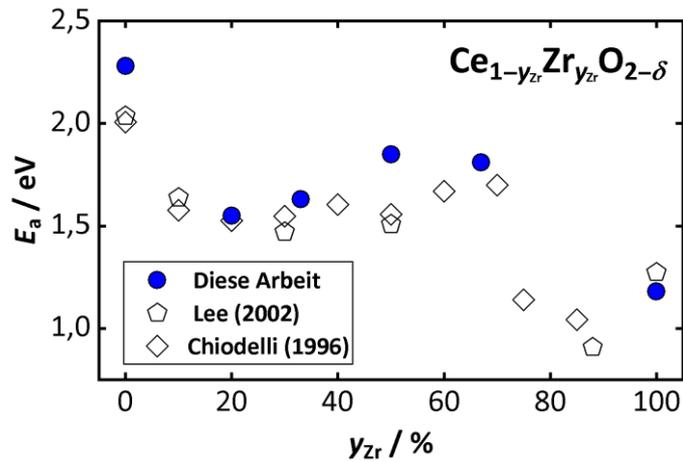


Abbildung 7-5: Einfluss des Zr-Gehaltes y_{Zr} auf die Aktivierungsenergien E_a von gesinterten CZO-Festkörperproben [71,87].

Bekräftigt wird diese Beobachtung auch durch die Leitfähigkeiten der CZO-Proben. Eine Übersicht bei hohen und niedrigen p_{O_2} ist für 600 °C in Abbildung 7-6a und für 900 °C in Abbildung 7-6b dargestellt. Es wird deutlich, dass die $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$ -Probe im gesamten Temperaturbereich die höchsten Gesamtleitfähigkeiten besitzt, was auf die weitreichendste energetische Bevorzugung der Leerstellenbildung bei $y_{Zr} = 0,20$ hindeutet. Gleichzeitig sind die Leitfähigkeiten Zr-reicher Proben, wie z.B. $Ce_{0,33}Zr_{0,67}O_2$, kaum höher als die von reinem Ceroxid, was sich durch die geringen Gitterspannungen ebenfalls gut erklären lässt. Wie bereits zuvor angemerkt, sind die Gitterspannungen in CZO mit $y_{Zr} > 0,50$ deutlich geringer, wodurch auch die Sauerstoffleerstellenbildung nur wenig begünstigt ist. Dass sich daher die Gesamtleitfähigkeit der von reinem Ceroxid annähert, kann daher erwartet werden.

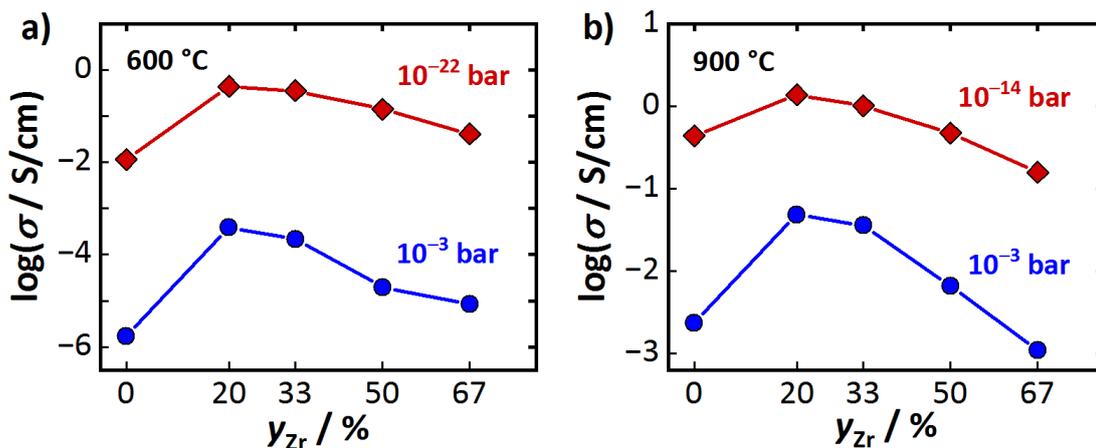


Abbildung 7-6: Einfluss des Zr-Gehaltes y_{Zr} auf CZO-Leitfähigkeiten bei hohen (blau) und niedrigen p_{O_2} (rot): (a) bei 600 °C und (b) bei 900 °C. Man beachte die unterschiedliche y -Achsenskalierung!

Außerdem lässt sich aus einem Vergleich der Leitfähigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen ebenfalls ableiten, dass der Einfluss von Zirkonium bei geringen Temperaturen (600 °C) deutlich höher ist als bei 900 °C. Reduzierte Cer-reiche Proben besitzen im reduzierten Zustand bei 600 °C eine um bis zu 2 Dekaden höhere Leitfähigkeit als reines Ceroxid. Dieser Effekt ist bei 900 °C offensichtlich geringer und unterstreicht, welche Bedeutung CZO vor allem bei niedrigen Temperaturen für die zur Verfügung stehende OSC besitzt.

Insgesamt kann daher gefolgert werden, dass die defektchemische Analyse basierend auf den gemessenen Leitfähigkeiten die Erfahrungen aus der Literatur in vielen Punkten bestätigten und eine eindeutige Zuordnung auf die zugrundeliegenden Mechanismen erlaubten. Die Ergebnisse zu CZO, aber auch zu Ceroxid, konnten ebenfalls in einer weiteren Studie anhand von PLD-Dünnschichten an denselben Ausgangsmaterialien bestätigt werden. Die gemessenen Leitfähigkeiten konnten hier weitreichend sowohl qualitativ und auch quantitativ reproduziert werden [78]. Die Analyse der Gesamtleitfähigkeiten dient damit als Grundlage für die im Folgenden vorgestellten dielektrischen Untersuchungen mittels der Hochfrequenzmethode.

7.2 Hochfrequenzbasierte Charakterisierung von CZO-Pulvern

In diesem Kapitel erfolgt die dielektrische Charakterisierung²⁴ von CZO am Hochfrequenzresonator. Der Fokus dieser dielektrischen Analyse liegt vorrangig auf der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Defektchemie und den dielektrischen Eigenschaften von CZO. Wie im vorigen Kapitel wird zunächst Ceroxid betrachtet. In einem ersten Schritt werden die temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften untersucht. Anschließend erfolgt eine Untersuchung bei unterschiedlichen Temperaturen und p_{O_2} bis 600 °C. Diese Ergebnisse werden außerdem im Kontext der zuvor durchgeführten Leitfähigkeitsuntersuchungen diskutiert. Im Anschluss wird dann CZO analysiert, um den Einfluss von Zirkonium auf die dielektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Im Kapitel 7.4 wird anschließend der Einfluss von aktiver Oberfläche und Edelmetallen anhand der Ceroxid-Modellkatalysatoren dielektrisch näher untersucht.

7.2.1 Temperaturabhängige dielektrische Eigenschaften von CeO_2

In einer ersten Untersuchung wurde die Änderung der dielektrischen Eigenschaften von Ceroxid mit der Temperatur untersucht. Außerdem soll die Frage beantwortet werden, welche Temperatur erforderlich ist, um die Probe nachweislich zu reduzieren. Bisherige MCP-Messungen aus der Literatur konnten bisher nur grobe Abschätzungen für die

²⁴ Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zu den dielektrischen Eigenschaften der CZO-Pulver sind in weiten Teilen in [86,199] publiziert. [86] enthält Ergebnisse zu den CeO_2 -, [199] zu den CZO-Proben.

dielektrischen Materialparameter liefern [200] oder berücksichtigten nur die Verluste im Material [215]. Dieser Datensatz soll nun erweitert werden. Dazu wird eine Ceroxidprobe am Hochfrequenzresonator, der in Kapitel 2.2 vorgestellt wurde, kontinuierlich von Raumtemperatur (mit ca. 1,5 K/min) bis zur Maximaltemperatur von 600 °C aufgeheizt. Die Kinetik der Defektbildung ist bei den geringen Temperaturen an dicht-gesinterten Proben zu langsam, und kann daher experimentell nicht bestimmt werden. Daher wird der Sauerstoffaustausch ausschließlich am CeO_2 -Pulver (vgl. Kap. 4.1.1) untersucht, das ein günstigeres Oberfläche-Volumen-Verhältnis aufweist. Verwendet wurde eine Pulvermenge von $m_{\text{CeO}_2} = 0,35$ g. Das Pulver wurde im Vorfeld des Versuchs bei 200 °C mindestens 24 h lang getrocknet.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 7-7 dargestellt. Die rechte Achse in Abb. 7-7a,b zeigt die im Verlauf des Experiments nahezu linear ansteigende Proben temperatur T_{Sample} (schwarz). Außerdem sind die Resonanzfrequenz in Abb. 7-7a und der inverse Gütefaktor in Abb. 7-7b aufgeführt. Die Untersuchung zur temperaturabhängigen Reduzierbarkeit der Pulverproben erfolgte in zwei Einzelerperimenten am Resonator. Die erste Messung wurde unter oxidierender Atmosphäre mit 20 % O_2 (in N_2) durchgeführt (blau). Für den zweiten Teil wurden reduzierende Bedingungen mit 3,5 % H_2 (in N_2) verwendet (rot). Zur Ableitung der dielektrischen Eigenschaften ist außerdem eine Messung am Resonator ohne Probe erforderlich, die für die Resonanzfrequenz in Abb. 7-7a schwarz-gestrichelt dargestellt ist.

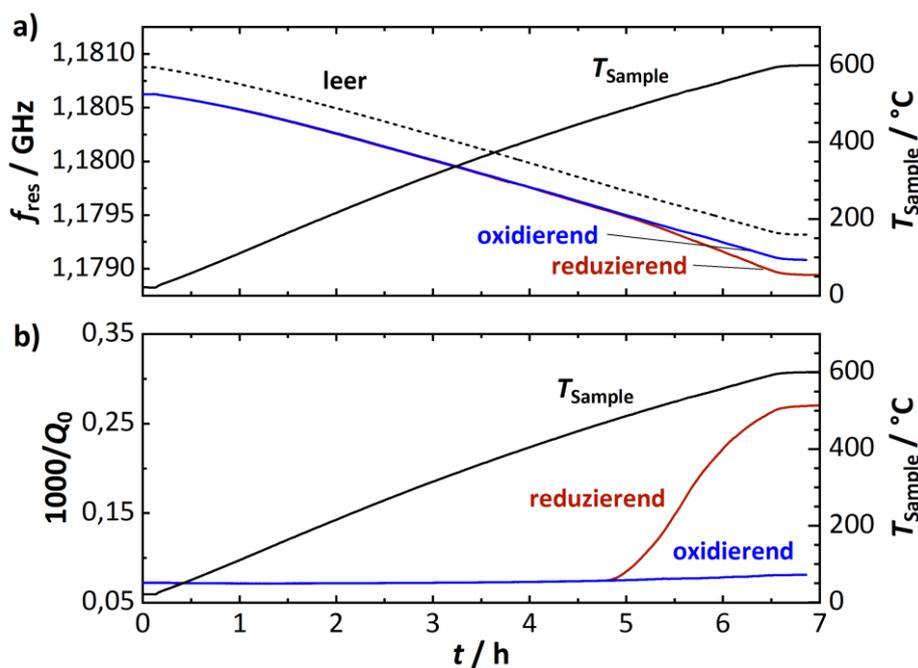


Abbildung 7-7: Experiment zur Analyse der temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften von CZO. Hier exemplarisch die Signale für das CeO_2 -Pulver bei oxidierenden (20 % O_2 , blau) und reduzierenden (3,5 % H_2 , rot) Bedingungen, sowie der Messung am Resonator ohne Probe (schwarz-gestrichelt): (a) Resonanzfrequenz und (b) inverser Qualitätsfaktor der TM_{010} -Mode.

Die Daten der Leermessung fallen für den Gütefaktor (Abb. 7-7b) augenscheinlich mit den Ergebnissen unter oxidierenden Bedingungen (blau) zusammen, da sich die dielektrischen Verluste zwischen beiden Messungen im Resonator kaum unterscheiden. Wie sich aus den Daten entnehmen lässt, sinkt die Resonanzfrequenz des leeren Resonators nahezu linear mit der Temperatur ab (gestrichelte Linie). Dieses Verhalten lässt sich durch die Änderungen der dielektrischen Eigenschaften des Quarzaufbaus im Resonator (Rohre und Fritte) erklären. Eine Temperaturkalibrierung für den Resonator zur stichhaltigen Interpretation der Ergebnisse ist daher zwingend erforderlich. Lediglich die Differenz der Resonanzsignale zwischen der Messung ohne und mit Probe kann der Pulverprobe zugeordnet werden und ist für die Auswertung der dielektrischen Eigenschaften entscheidend.

Verfolgt man den Verlauf der Resonanzfrequenz in Abb. 7-7a, kann festgestellt werden, dass die Messwerte des Pulvers über weite Strecken des Experiments parallel zu denen ohne Probe verlaufen. Das Ceroxidpulver interagiert bei diesen Temperaturen kaum mit dem Sauerstoff in der umgebenden Atmosphäre. Erst bei höheren Temperaturen (ab ca. $t = 5$ h) divergieren die beiden Messgrößen f_{res} und $1/Q_0$ unter oxidierender und reduzierender Atmosphäre. Besonders der (reziproke) Gütefaktor bei reduzierenden Bedingungen (Abb. 7-7b, rot) steigt dann im Vergleich zu $1/Q_0$ bei oxidierenden Bedingungen (blau) stark an, was bereits auf erhöhte Verluste in wasserstoffhaltigen Atmosphären hindeutet.

Die Auswertung der Daten erfolgte über die in Kapitel 6 vorgestellte Auswertemethode und berücksichtigt die tatsächliche Verteilung des Anregungsfeldes im Resonator, die Depolarisation innerhalb der Probe und den Einfluss der Pulverschüttung. Die einzelnen Parameter für die Berechnung können im Anhang D nachgeschlagen werden. Tabelle D-1 listet die modalen Volumina V_{eff} der einzelnen Resonanzmoden zur Berücksichtigung der Feldverteilung auf. Außerdem sind die effektiven Depolarisationsfaktoren N_e und die Schüttdichten v_{CZO} aller verwendeten Pulverproben in Tabelle D-2 aufgeführt. Für das Ceroxidpulver ergibt sich eine Schüttdichte von 20,6 % und ein (effektiver) Depolarisationsfaktor von 0,333. Werden alle Parameter einbezogen, lassen sich die Eigenschaften der Ceroxid-Pulverprobe während des Aufheizens ableiten. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Abbildung 7-8 dargestellt. Abb. 7-8a zeigt die relative Permittivität ϵ'_r und Abb. 7-8b den dielektrischen Verlust ϵ''_r berechnet aus den Daten der TM_{010} -Mode. Die entsprechenden Ergebnisse für die TM_{020} -Mode sind in Abb. 7-8c,d aufgeführt.

Wie aufgrund der Resonanzsignale (Abb. 7-7) zu erwarten, sind die Graphen für die oxidierende (blau) und reduzierende (rot) Atmosphäre bei geringen Temperaturen zunächst identisch. Eine Reaktion des CeO_2 -Pulvers auf den p_{O_2} , die zu einer Änderung der Sauerstoffstöchiometrie führt, kann unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden.

Für diesen Fall beträgt die mittlere relative Dielektrizitätskonstante für Ceroxid etwa $\epsilon_r' = 22-24$. Dieser Wert wurde auch in anderen Mikrowellenstudien für Ceroxid ermittelt [238]. Eine Quantifizierung des dielektrischen Verlustes ϵ_r'' ist bei diesen tiefen Temperaturen noch nicht möglich, da die Signalamplitude unterhalb der Auflösungsgrenze des Messsystems liegt ($\Delta\epsilon_r''_{\min} = 10^{-4}$ für den effektiven dielektrischen Verlust der Probe im Resonator [86]). Ab etwa 480 °C divergieren die beiden Signale (oxidierend/reduzierend) und eine Interaktion des Ceroxidpulvers mit der umgebenden Gasatmosphäre kann festgestellt werden. Unter oxidierenden Bedingungen bleibt die relative Permittivität ϵ_r' etwa auf dem Ausgangswert. Gleichzeitig verharren auch die dielektrischen Verluste ϵ_r'' auf einem niedrigen Niveau. Erst bei hohen Temperaturen (ab ca. 500 °C) ist auch der gemessene Verlust für Ceroxid unter oxidierenden Atmosphären eindeutig messbar. Bei der Maximaltemperatur von 600 °C kann dann ein dielektrischer Verlust von $\epsilon_r'' = 0,181$ für das Pulver bestimmt werden.

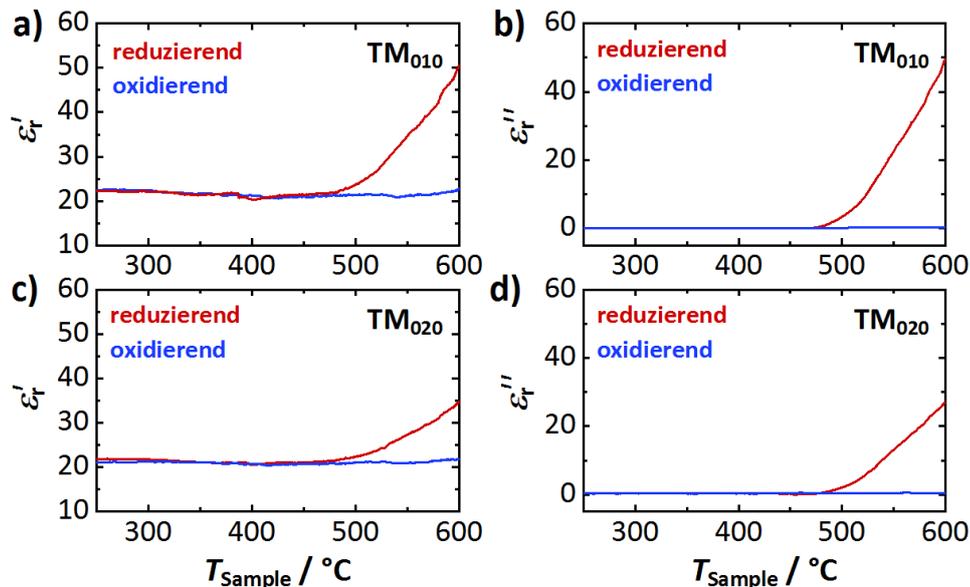


Abbildung 7-8: Dielektrische Eigenschaften von $\text{CeO}_{2-\delta}$ (Pulver) während des Aufheizens unter oxidierenden (20 % O_2) und reduzierenden (3,5 % H_2) Bedingungen: (a) relative Permittivität ϵ_r' und (b) relativer dielektrischer Verlust ϵ_r'' gemäß TM_{010} -Signal, analog (c,d) gemäß TM_{020} -Signal.

Unter reduzierenden Bedingungen wird ein signifikanter Anstieg sowohl der relativen Dielektrizitätskonstante als auch des dielektrischen Verlustes beobachtet. Letzteres stimmt, wie bereits erwähnt, gut mit den defektchemischen Modellen von Ceroxid überein, und kann durch die fortschreitende Reduktion der Probe begründet werden, die zu zusätzlichen Leitungselektronen führt. Insofern müsste der Temperaturanstieg hier sowohl die Beweglichkeit als auch die Konzentration der Small-Polaronen positiv beeinflussen, wodurch sich die Verluste im Material erwartbar erhöhen [58,63,70]. Aus Abb. 7-8a wird außerdem deutlich, dass die relative Permittivität gleichzeitig etwa um den Faktor 2 durch

die Reduktion des Materials ansteigt. Die Messergebnisse deuten daher darauf hin, dass diese Steigerung der Polarisierung und die Zunahme der dielektrischen Verluste zusammenhängen. Es ist daher naheliegend, dass auch die erhöhte relative Permittivität durch die chemische Reduktion des Materials verursacht wird. Aber wie lässt sich dieser Effekt physikalisch erklären? Ein möglicher Ansatz kann aus der Gleichung zur Sauerstoff-leerstellenbildung (Gl. (2-3)) abgeleitet werden: Die verbleibenden Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ sind (doppelt) positiv geladen (relativ zum regulären Sauerstoffanion O_O^x im Gitter). Die reduzierten Ceroxidplätze Ce_{Ce}^I haben hingegen zusätzlich ein negativ geladenes Elektron e^- in ihrem Valenzband. Die Reduktion von Ceroxid führt daher zu einer verstärkten lokal auftretenden Akkumulation unterschiedlicher Ladungen im Gitter, wodurch eine insgesamt stärkere Ausrichtung von Ladungsschwerpunkten entlang eines Anregungsfeldes zu erwarten wäre. Die Folge wäre, wie im Experiment beobachtet, eine Erhöhung der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r' . Diese zunehmende Anreicherung unterschiedlicher Ladungen im Gitter ist auch die Grundlage für die zunehmenden Wechselwirkungen zwischen den gebildeten Defekten (Assoziationsbildung) bei höheren Nichtstöchiometrien und kann, wie Kapitel 2.1.2 beschrieben, sogar die p_{O_2} -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in CeO_2 beeinflussen [60,74,76,267,268]. Gemessen daran erscheinen die beobachteten Ergebnisse plausibel und sind im Einklang mit bisherigen Befunden zur Defektchemie.

Ähnliche Korrelationen für Permittivität und dielektrische Verluste werden auch bei höheren Frequenzen (TM_{020} in Abb. 7-8c,d) beobachtet. Das gilt auch für die TM_{030} -Mode, deren Daten ergänzend im Anhang E in Abb. E-1 zu finden sind. Übergreifend decken sich die Ergebnisse hier auch mit früheren Studien, in der allerdings die Materialparameter nur abgeschätzt werden konnten [200]. Die Signalgüte von TM_{010} und TM_{020} sind vergleichbar hoch. Beide Moden weisen im leeren Resonator unbelastete Gütefaktoren von deutlich über 10.000 auf, und können daher als (besonders) zuverlässig eingestuft werden. Diese Annahme gilt für die TM_{030} -Mode nur bedingt. Wie Abb. E-1 zeigt, ist das Signal deutlich anfälliger für Störungen und wird stärker von Abweichungen bei der Kalibrierung beeinflusst. Durch die generell stärkere Dämpfung der Mode spielt auch die Interferenz mit angrenzenden Resonanzmoden eine größere Rolle. Die Daten dieser Mode sollen daher vorrangig qualitativ interpretiert werden, z.B. durch Analyse des Unterschieds zwischen oxidiertem und reduziertem Ceroxid. Dennoch bestätigen die Daten aller drei Moden für oxidiertes Ceroxid nahezu identische relative Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon_r' = 22-24$) und belegen, dass die Polarisierungseigenschaften von oxidiertem Ceroxid kaum von der Temperatur beeinflusst werden.

Bei einem modenübergreifenden Vergleich fällt außerdem auf, dass die Amplitude zwischen den dielektrischen Verlusten ϵ_r'' von oxidiertem (blau) und reduziertem (rot) Ceroxid von der Basisresonanz TM_{010} zu ihren höheren Harmonischen TM_{020} und TM_{030}

stetig abnimmt. Das legt nahe, dass die Messfrequenz einen Einfluss auf die gemessenen dielektrischen Verluste der Probe hat. Unter der Annahme, dass die Verluste in Ceroxid primär von der elektronischen Leitfähigkeit σ verursacht werden, kann nach Gleichung (2-18) eine indirekte Proportionalität zwischen dem dielektrischen Verlust und der Messfrequenz erwartet werden. Dieser Erklärungsansatz würde die Abnahme der gemessenen dielektrischen Verluste mit höheren Frequenzen tatsächlich plausibel erklären. Umgekehrt ist dieser Befund auch ein starker Hinweis darauf, dass die ohmschen Verluste in Ceroxid auch in der Hochfrequenzmessung der dominierende Verlustmechanismus sind. Da die Defektbildung in CZO noch stärker aktiviert ist, wird auch dieser Effekt im späteren Kapitel 7.2.6 noch genauer untersucht.

In diesem Kapitel soll die thermische Aktivierung der Defektbildung in CeO_2 genauer analysiert werden. Aus den Hochfrequenzdaten kann die Aktivierungsenergie E_a der dielektrischen Verluste bestimmt werden. Die Auswertung erfolgt aus den Daten der Temperaturrampe unter reduzierenden Bedingungen, da hier plausibel davon ausgegangen werden kann, dass das leerstelleninduzierte Small-Polaron-Hopping die dielektrischen Eigenschaften von Ceroxid bestimmt. Außerdem ist die Analyse mit der TM_{010} -Mode, der Resonanzmode mit der höchsten Signalgüte, am sinnvollsten. Die Abbildung 7-9 zeigt eine Arrhenius-artige Darstellung der dielektrischen Verluste ϵ_r'' .

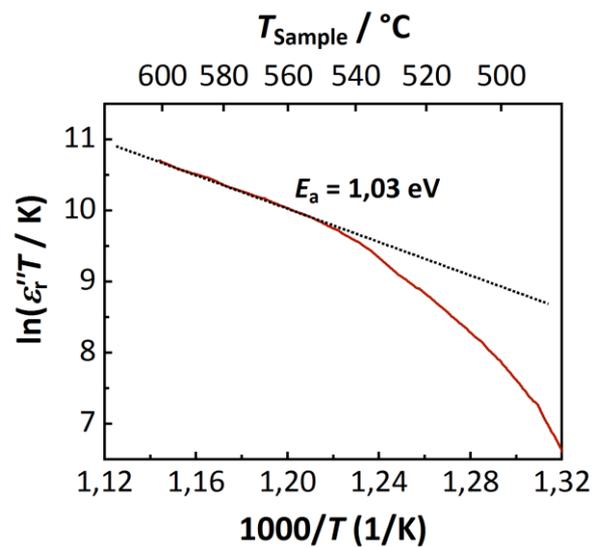


Abbildung 7-9: Arrhenius-artige-Darstellung der dielektrischen Verluste ϵ_r'' von $\text{CeO}_{2-\delta}$ (Pulver) berechnet nach den Daten der TM_{010} -Mode mit abgeleiteter Aktivierungsenergie E_a .

Die Steigung flacht mit höheren Temperaturen allmählich ab. Oberhalb von 550 °C geht die Kurve in eine Gerade über. Die abnehmende Steigung während des Aufheizens der Probe kann auf die thermisch aktivierte Sauerstoffkinetik zurückgeführt werden. Bei den tieferen Temperaturen ist die Kinetik des Sauerstoffaustauschs zu langsam, um bei gegebener Messtemperatur einen Gleichgewichtszustand auch in den tieferen Schichten

der Probe herzustellen. Erst bei höheren Temperaturen ist die Austauschkinetik des Sauerstoffs hinreichend schnell, um das maximal zugängliche Sauerstoffdefizit einzustellen. An diesem Punkt (ca. 540 °C) geht das Diagramm in Abb. 7-9 erwartungsgemäß in eine Gerade über. Dass das defektchemische Gleichgewicht bei hohen Temperaturen tatsächlich erreicht wurde, geht auch aus den Messdaten in Abb. 7-7 hervor: Bei Erreichen der maximalen Messtemperatur von 600 °C (Ende der Temperaturrampe) ändern sich zeitgleich auch die Resonanzeigenschaften im Resonator und damit die dielektrischen Probeneigenschaften von CeO₂ nicht mehr. Die Defektkonzentrationen innerhalb der Probe sind daher bereits vollständig nach dem Gleichgewichtszustand eingestellt.

Für Temperaturen >540 °C kann aus der Steigung eine thermische Aktivierungsenergie für die dielektrischen Verluste von $E_a \approx 1,03$ eV bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie des CeO_{2-δ}-Pulvers ist damit deutlich geringer als die von gesinterten Ceroxidproben ($E_a > 2$ eV), die vorher in Kapitel 7.1.1 ausführlich untersucht und diskutiert wurden [30,62,79,87]. Dieser Effekt ist sehr wahrscheinlich auf die Mikrostruktur des Pulvers zurückzuführen. In der Literatur wurde bei nanokristallinen Proben eine bevorzugte Bildung von Sauerstoffleerstellen an den Korngrenzen und Oberflächen beobachtet, die die Gesamtaktivierungsenergie der Defektbildung in Ceroxid verringert [69,70,88,89,91–93]. Infolge der überproportionalen Reduktion der obersten Schichten kommt es zur lokalen Ausbildung von sogenannten Raumladungszonen. Der Effekt nimmt mit kleineren Kristalliten und daher höherer Oberfläche des Materials zu [69,90,95,98]. Das Ergebnis für die Aktivierungsenergie für die Bildung von Sauerstoffleerstellen des Pulvers deckt sich tatsächlich mit den Werten von anderen Gruppen [89,91], die ebenfalls eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergien E_a an nanokristallinen Ceroxid-Dünnschichten mittels DC-Messungen beobachten konnten. Zur genaueren Verifikation des mikrostrukturellen Effektes wäre ein quantitativer Vergleich der Leitfähigkeiten von Festkörperprobe (Kap. 7.1.1) und Pulverschüttung hilfreich. Dafür sollen im Folgenden Kapitel mit dem hochfrequenzgestützten Messverfahren auch Messungen bei unterschiedlichen p_{O_2} durchgeführt werden, die Rückschlüsse auf die p_{O_2} -Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften erlauben.

Insgesamt können die experimentellen Ergebnisse weitreichend mit der Literatur in Einklang gebracht werden und das defektchemische Modell in vielen Punkten bestätigen. Aus der ersten hochfrequenzgestützten Untersuchung ist besonders hervorzuheben, dass die dielektrischen Verluste in CeO_{2-δ} frequenzabhängig sind, was als ein weiteres Indiz für das Überwiegen von Leitfähigkeitsverlusten (durch Hüpfen kleiner Polaronen) gegenüber von Polarisationsverlusten gelten kann. Außerdem deutet die verringerte Aktivierungsenergie im Vergleich zum dichten, gesinterten Material auf den Einfluss von mikrostrukturellen Effekten hin.

7.2.2 Hochfrequenzgestützte Analyse der Defektchemie von CeO₂

In diesem Kapitel wird die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von Ceroxid vom p_{O_2} bei 600 °C untersucht. Während die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom p_{O_2} für gesinterte Ceroxid-Festkörperproben in der Literatur mehrfach untersucht wurde [62,71,77,79], gibt es bisher keine Studie, die sich auf die mittels Mikrowellen bestimmten dielektrischen Eigenschaften fokussiert. Neben den Verlusten im Material liefert die Hochfrequenzmethode auch Informationen über die auftretende Polarisierung, die bestehende Datensätze ergänzen können. Außerdem soll auch der Einfluss der Mikrostruktur auf die Defektchemie mit der MCP-Methode näher untersucht werden. Die Messungen wurden daher sowohl am Pulver als auch an einer gesinterten Festkörperprobe durchgeführt, deren Ergebnisse ebenfalls einen direkten Vergleich zur ermittelten elektrischen Leitfähigkeit in Kap. 7.1.1 erlauben.

Das durchgeführte Experiment ist in Abbildung 7-10 dargestellt. Die Graphen in Abb. 7-10a zeigen die gemessene Nernstspannung U_{Nernst} am Ausgang des Resonators (vgl. Abb. 5-3) und den daraus berechneten p_{O_2} an der Probe (Methode nach Kap. 5.1). Vor dem Experiment wurde das Ceroxidpulver bereits beim niedrigsten Sauerstoffpartialdruck in das defektchemische Gleichgewicht gebracht. Der p_{O_2} wird nun schrittweise erhöht, wie aus der sukzessiv abnehmenden Nernst-Spannung hervorgeht. Der Abb. 7-10 kann entnommen werden, dass der Übergang von reduzierenden zu oxidierenden Bedingungen bei etwa $t = 6$ h erfolgt (Sondensprung). Die logarithmischen Änderungen der Resonanzsignale der TM₀₁₀-Mode in Abb. 7-10b zeigen, dass sowohl die Resonanzfrequenz als auch der inverse Gütefaktor auf Änderungen des p_{O_2} reagieren. Offensichtlich kann die Änderung der dielektrischen Materialeigenschaften infolge der fortschreitenden Oxidation in Ceroxid mit der Mikrowellenanordnung gut beobachtet werden. Eine schrittweise Änderung der Resonanzsignale kann am Pulver sowohl bei hohem als auch bei niedrigem p_{O_2} klar beobachtet werden. Die aus den Resonanzsignalen berechneten dielektrischen Eigenschaften (Abb. 7-10c) bestätigen zudem den Befund aus dem vorherigen Experiment, dass sowohl die Polarisierung als auch die Verluste im Ceroxid unter reduzierenden Bedingungen erhöht sind. Basierend auf den (logarithmischen) Signalamplituden sind die Verluste im reduzierten Pulver etwa um den Faktor 100 größer als unter oxidierenden Bedingungen.

Neben der TM₀₁₀-Mode wurden auch die TM₀₂₀- und TM₀₃₀-Mode aufgezeichnet, deren Ergebnisse ergänzend im Anhang in Abb. E-2 zu finden sind. Übergreifend bestätigen auch die höheren Moden die grundsätzlichen Beobachtungen aus der Hochfrequenzmessung, wie etwa die Abnahme der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ'_r und des dielektrischen Verlusts ϵ''_r mit fortschreitender Oxidation. Außerdem kann ein enger Bereich von $20,6 < \epsilon'_r < 23,6$ für die relative Permittivität des Ceroxidpulvers bei geringen

Sauerstoffdefiziten ($p_{O_2} = 0,2$ bar) bestimmt werden. Auch diese Ergebnisse stimmen erneut mit den Werten aus dem Temperaturrampenexperiment und auch mit Mikrowellenuntersuchungen anderer Gruppen überein [238]. Bei hohen Sauerstoffdefiziten ($p_{O_2} = 10^{-26}$ bar) kann aus der TM_{010} -Mode eine erhöhte relative Dielektrizitätskonstante von $\epsilon'_r = 45,9$ abgeleitet werden ($\epsilon'_r = 32,4$ nach TM_{020} -Mode und $\epsilon'_r = 29,2$ nach TM_{030} -Mode). Ähnliches gilt auch für die dielektrischen Verluste ϵ''_r , die im Experiment zu $\epsilon''_r = 51,7$ gemäß TM_{010} , $\epsilon''_r = 29,9$ gemäß TM_{020} und $\epsilon''_r = 26,5$ gemäß TM_{030} bestimmt werden. Damit wird für beide dielektrische Parameter ebenfalls eine Abnahme mit höheren Messfrequenzen festgestellt.

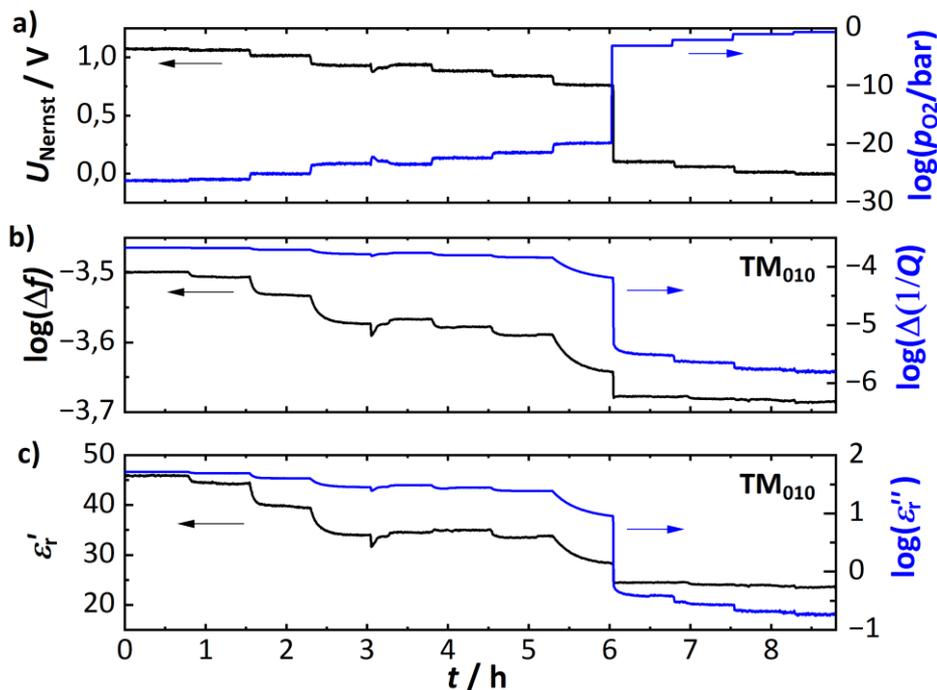


Abbildung 7-10: Experiment zur Untersuchung der Defektchemie von $CeO_{2-\delta}$ (Pulver) bei 600 °C: (a) Nernst-Spannung Resonatorausgang und abgeleiteter p_{O_2} an der Probe, (b) logarithmische Änderungen der Resonanzfrequenz f_{res} und des inversen Gütefaktors $1/Q_0$ der TM_{010} -Mode; (c) relative Permittivität ϵ'_r und dielektrischer Verlust ϵ''_r von $CeO_{2-\delta}$.

Unter oxidierenden Bedingungen sind die gemessenen Verluste im Pulver erwartungsgemäß etwa 2 Dekaden niedriger und können mittels der TM_{010} - und der TM_{020} -Mode jeweils zu $\epsilon''_r = 0,182$ bzw. $\epsilon''_r = 0,166$ quantifiziert werden. Wie Abb. E-2 entnommen werden kann, liefert der TM_{030} -Mode unter diesen Bedingungen keine zuverlässigen Ergebnisse mehr. Dieser Umstand ist der deutlich höheren Dämpfung der Mode geschuldet, die sich negativ auf das Signal-Rausch-Verhältnis SNR auswirkt.

Da die Daten aus dem Experiment nahelegen, dass die dielektrischen Parameter in Ceroxid eine Funktion des p_{O_2} sind, soll der Zusammenhang im Folgenden näher untersucht werden. Dafür werden die Änderungen der dielektrischen Eigenschaften mit dem

Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} in Abbildung 7-11 dargestellt. Gezeigt sind die Ergebnisse zur TM_{010} -Mode (Abb. 7-11a) und TM_{020} -Mode (Abb. 7-11b). Die Daten der TM_{030} -Mode können erneut dem Anhang in Abb. E-3 entnommen werden. Die jeweils linke Achse beschreibt die Änderung der relativen Dielektrizitätskonstante $\Delta\epsilon'_r$:

$$\Delta\epsilon'_r = \epsilon'_r - \epsilon'_{r,Lattice} \quad (7-1)$$

$\Delta\epsilon'_r$ beschreibt die zusätzliche Polarisierung im Material durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen, da nur dieser Teil der Dielektrizitätskonstante vom p_{O_2} (und damit von der Sauerstoffleerstellenkonzentration) abhängig ist. Daher wird der Beitrag des Gitters zur Permittivität $\epsilon'_{r,Lattice}$ zuvor subtrahiert [86,199]. Diese Überlegung ist für ϵ''_r obsolet, da Verluste durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen in Ceroxid (oder in CZO), ohnehin dominieren, wie in der Literatur vielfach bestätigt wurde [57,62,71,79,269]. Es kann daher erwartet werden, dass die dielektrischen Verluste ϵ''_r , die auf der rechten Achse dargestellt sind, bereits in dieser Form aussagekräftig in Bezug auf ihre Abhängigkeit vom p_{O_2} interpretiert werden können.

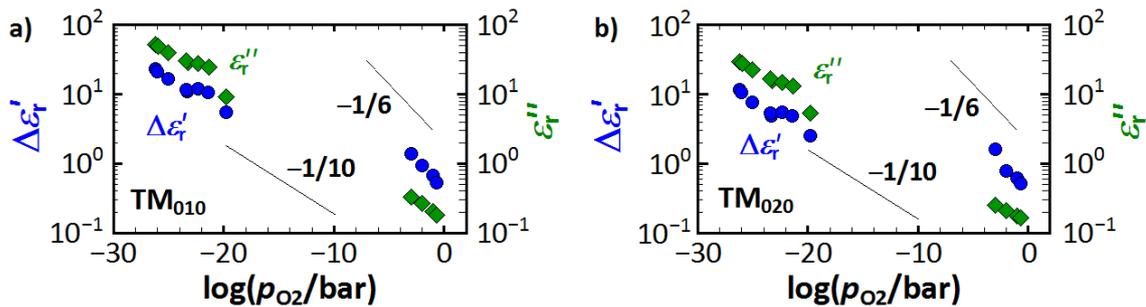


Abbildung 7-11: Änderungen der relativen Dielektrizitätskonstante ($\Delta\epsilon'_r$) und des dielektrischen Verlusts (ϵ''_r) im Ceroxidpulver bei 600 °C in Abhängigkeit vom p_{O_2} : Dielektrische Eigenschaften gemäß (a) TM_{010} -, (b) TM_{020} -Mode.

Aus den Daten in Abb. 7-11 lässt sich erneut ableiten, dass sowohl die relative Permittivität als auch die dielektrischen Verluste in CeO_2 in Folge der chemischen Reduktion zunehmen. Es können jedoch feine Unterschiede bei den $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten beobachtet werden. Der dielektrische Verlust besitzt unter hohen und niedrigen p_{O_2} eine geringe $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit von etwa $m = -1/10$ unabhängig von der betrachteten Mode. Diese geringe Abhängigkeit lässt sich in Ceroxid nicht über die klassische intrinsische Leerstellenbildung erklären (Bereich III, Kap. 2.1.2), da hier eine steilere $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit ($m = -1/6$) zu erwarten wäre. Zudem wäre bei Temperaturen um 600 °C eine akzeptor-kontrollierte Leerstellenbildung sogar (Bereich IV, Kap. 2.1.2) wahrscheinlicher, für die aber eine noch steilere $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit ($m = -1/4$) vorliegen sollte.

Stattdessen liegt die Vermutung nahe, dass die geringe $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit der Verluste auch hier auf mikrostrukturelle Effekte zurückzuführen ist. Wie auch andere Forschergruppen,

berichteten etwa Suzuki et al. von kleineren $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten (ebenfalls ungefähr $m = -1/10$) für die elektrische Leitfähigkeit reduzierter nanokristalliner Ceroxid-Dünnschichten [89]. In der Studie wurde dieses Verhalten auf das große Korngrenzvolumen und die hohe Oberfläche der nanokristallinen Ceroxidprobe zurückgeführt. In diesen Fällen könnte die Defektkonzentration durch die Sauerstoffaustauschkoeffizienten an der Oberfläche kontrolliert werden, die weniger vom p_{O_2} beeinflusst werden [89,270]. Dieser Erklärungsansatz wird auch vor dem Hintergrund der geringen Kristallitgröße (ca. 79 nm) und der verringerten Aktivierungsenergie $E_a \approx 1,03$ eV des Pulvers plausibel.

Wie Abb. 7-11 ebenfalls zeigt, wurde für die Änderungen der Permittivität $\Delta\epsilon_r'$ des Pulvers bei geringen p_{O_2} die gleiche $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit wie bei den dielektrischen Verlusten von $m = -1/10$ beobachtet, was diesen Ansatz weiter unterstützt. Im Gegensatz dazu ergibt sich bei hohem p_{O_2} eine höhere Empfindlichkeit von $m = -1/6$ für die Änderung der Dielektrizitätskonstante. Zur besseren Einordnung dieses Ergebnisses und tieferen Analyse bietet sich daher in einem nächsten Schritt eine umfassende Analyse im Kontext der Literatur an.

7.2.3 Defektchemische Einordnung der Leitfähigkeiten von CeO₂

Defektchemische Modelle für Ceroxid basieren im Allgemeinen auf umfangreichen Datensätzen zur elektrischen Leitfähigkeit [62,71,77,79]. Wie aus der Gleichung (2-18) hervorgeht, setzen sich die dielektrischen Verluste bei der Mikrowellenmessung zusätzlich zu den ohmschen Verlusten (durch die Leitfähigkeit σ) auch aus den Polarisationsverlusten ϵ_{Pol}'' zusammen, die folglich beim Vergleich der Mikrowellendaten mit den elektrischen Leitfähigkeiten aus der Literatur berücksichtigt werden müssen. In den HF-Messungen zum Pulver ergaben sich jedoch Hinweise darauf, dass die durch das Hüpfen kleiner Polaronen und damit durch die Leitfähigkeit σ verursachten Verluste dominieren. Erstens nimmt der dielektrische Verlust ϵ_r'' des Pulvers mit den höheren Moden ab (Abb. 7-10), was für die Leitfähigkeitsverluste aufgrund ihrer $1/f$ -Abhängigkeit zu erwarten wäre. Zweitens ergibt sich bei hohen Temperaturen in der Arrhenius-artigen Auftragung (Abb. 7-9, $\log(\sigma T)$ über $1/T$) eine Gerade, was darauf hindeutet, dass der allgemeine Ansatz für die thermische Aktivierung des Small-Polaron-Mechanismus (Gl. (2-7)) hier erfüllt und gültig ist. Und drittens passt die gleichzeitig geringere Abhängigkeit vom p_{O_2} und die reduzierte Aktivierungsenergie E_a des Pulvers ebenfalls zur Idee eines primär oberflächenkontrollierten Small-Polaron-Mechanismus im Material und steht im Einklang mit Befunden aus der Literatur [70,89,91]. In einem ersten Schritt kann daher angenommen werden, dass die im Mikrowellenexperiment gemessenen Verluste hauptsächlich durch die Leitung über die lokalisierten Elektronen, die aus der Bildung von Sauerstoffleerstellen resultieren, oder anders ausgedrückt:

$$\frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0} \gg \epsilon_{r,Pol}'' \quad (7-2)$$

In diesem Fall können nach Gl. (2-18) die Polarisationsverluste im Material vernachlässigt werden und die resultierende elektrische Leitfähigkeit σ von Ceroxid direkt aus dem gemessenen dielektrischen Verlust ϵ_r'' (unter Berücksichtigung der Messfrequenz) bestimmt werden. Das Ergebnis für die berechnete Leitfähigkeit des Ceroxidpulvers ist in Abbildung 7-12a dargestellt. Um den Beitrag mikrostruktureller Effekte genauer zu untersuchen, sind neben einigen Literaturstellen auch Daten aus Mikrowellenuntersuchungen und den 4-Leitermessungen an gesinterten CeO_2 -Proben in Abbildung 7-12b gezeigt. Bei der quaderförmigen Ceroxid-Keramik für die Mikrowellenuntersuchung (Dimensionen: 5,9 mm x 5,9 mm x 3,7 mm) handelt es sich um ein abgelängtes Teilstück der hergestellten Festkörperproben. Die Syntheseroute und die materialwissenschaftlichen Eigenschaften der Probe können damit direkt den Angaben zu den gesinterten Ceroxid-Keramiken im Kap. 4.1.2 entnommen werden.

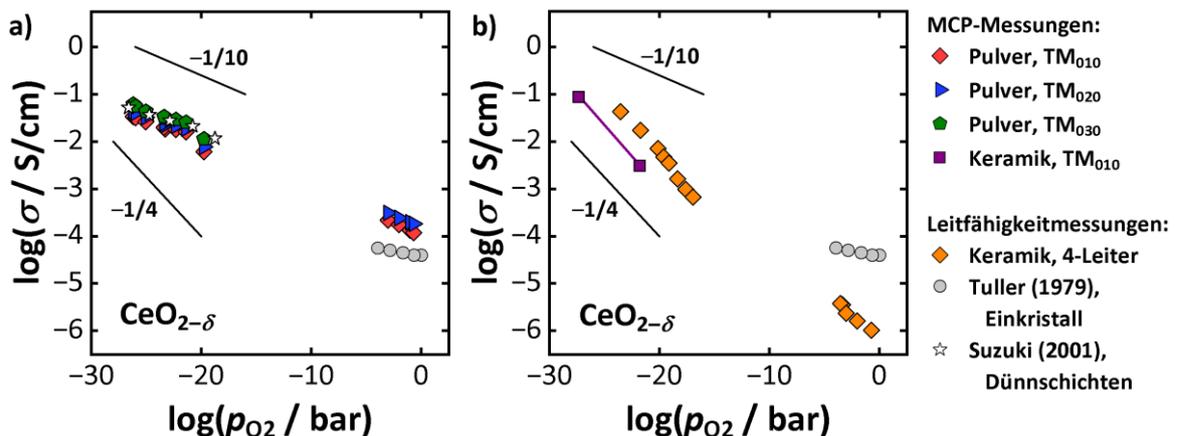


Abbildung 7-12: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten bei 600 °C mit Literaturangaben [79,89]: (a) Mikrowellenmessung am CeO_2 -Pulver, (b) Mikrowellen- und Gleichstrommessung an gesintertem (grobkörniger) CeO_2 -Keramik [79,89].

Im Unterschied zum Pulver ergeben sich bei der Untersuchung der gesinterten Probe am Resonator zusätzliche messtechnische Einschränkungen. Diese limitieren den verwendbaren Datensatz und werden aber hier nicht im Detail diskutiert. Das genaue Messprotokoll sowie zusätzliche Erläuterungen zu Messparametern, Restriktionen und naturwissenschaftlichen Hintergründen können ergänzend im Anhang E (Abb. E-4 mit Erläuterungen) nachgeschlagen werden.

Zunächst sollen die Eigenschaften des Pulvers in reduzierenden Atmosphären analysiert werden. Betrachtet man zunächst die Ergebnisse für das Pulver (Abb. 7-12a), ergeben sich erwartungsgemäß die identischen $p_{\text{O}_2}^m$ -Abhängigkeiten der dielektrischen Verluste (mit $m \approx -1/10$, Abb. 7-11). In der Analyse zeigt sich, dass die Leitfähigkeiten des Pulvers bei

niedrigen p_{O_2} sowohl quantitativ als auch bezogen auf ihre $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit eine weitreichende Übereinstimmung zu den Daten von Suzuki et al. aufweisen [89] (Leitfähigkeitsmessung an reduzierten nanokristallinen CeO_2 -Dünnschichten). Suzuki et al. führen die erhöhte Leitfähigkeit auf bevorzugte Reduktion an Oberflächen zurück, die die intrinsische Leitfähigkeit in Ceroxid erhöhen. Gleichzeitig wurde vermutet, dass die geringen $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten unter reduzierenden Atmosphären bei nanokristallinen Materialien durch Korngrößen-, Oberflächen und Korngrenzeffekte kontrolliert wird, für die vor allem die Sauerstoffaustauschkoeffizienten eine große Rolle spielen. Diese Überlegungen stützen auch die vorigen Ergebnisse zur Aktivierungsenergie des Pulvers und deuten darauf hin, dass auch die gemessenen Leitfähigkeiten des Pulvers durch Mikrostruktureffekte beeinflusst werden, die die Bildung zusätzlicher Defekte in CeO_2 begünstigen. Dieser Befund legitimiert im Umkehrschluss wiederum auch die Annahme aus Gl. (7-2), dass tatsächlich Small-Polaron-Hopping der Hauptmechanismus für die dielektrischen Verluste im Material ist.

Bei hohen p_{O_2} kann ein Vergleich mit Daten zu CeO_2 -Einkristallen von Tuller et al. [79] weitere Erkenntnisse liefern. Im direkten Vergleich besitzt einkristallines CeO_2 eine geringe Leitfähigkeit. Die Studie konnte zeigen, dass einkristallines Ceroxid aufgrund der fehlenden Korngrenzen eigentlich eine höhere Gesamtleitfähigkeit als gesinterte polykristalline Ceroxid-Keramiken besitzt, die auf eine höhere ionische Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Das Pulver in Abb. 7-12a ist trotz Korngrenzen aber offensichtlich besser leitfähig als der Einkristall. Auch diese Überlegung unterstützt die These, dass in der Pulverprobe Mechanismen auftreten müssen, die zusätzliche Verluste im Material hervorrufen. Dass die $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit höher ist als im Einkristall, spricht auch erneut für eine aktivierte defektchemische Interaktion mit dem Sauerstoff der Umgebung und ein ausgeprägteres n -Leiter-Verhalten. Auch dieser Befund weist eindeutig in Richtung der Bildung zusätzlicher Sauerstoffleerstellen durch mikrostrukturelle Effekte.

Nun sollen auch die Ergebnisse zur Permittivität noch einbezogen werden (Abb. 7-11): Unter reduzierenden Atmosphären weisen beide, Permittivität und dielektrischer Verlust identische $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten auf ($m \approx -1/10$). Hier liegt die simple Vermutung nahe, dass die Polarisierung gleichermaßen an die durch mikrostrukturelle Effekte beeinflusste Sauerstoffleerstellenbildung geknüpft ist.

Unter hohen p_{O_2} lässt sich eine andere Beobachtung machen: Wie bereits erwähnt weisen die dielektrischen Verluste unter hohen p_{O_2} eine $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit von $m \approx -1/10$ auf. Im Unterschied dazu wurde für die Polarisationsänderung eine Abhängigkeit von $m = -1/6$ festgestellt. Die unterschiedlichen Steigungen ließen sich durch einen ionischen Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit des Pulvers erklären. In diesen Fall würde die Polarisierung erneut allein von der Sauerstoffleerstellenkonzentration $[V_O^{\bullet\bullet}]$ d.h. von der Änderung der

Nichtstöchiometrie beeinflusst werden. Mit $m = -1/6$ entspricht der Mechanismus der klassischen Sauerstoffleerstellenbildung nach Gl. (2-3). Für die Leitfähigkeit σ (und auch für die dielektrischen Verluste) führt die gemischte Leitung zu geringeren $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten, da σ_{ion} unabhängig vom p_{O_2} ist und $m = -1/6$ für den elektronischen Anteil σ_e direkt aus der Polarisationsänderung abgeleitet werden kann. Eine Steigung von $m = -1/10$ wäre für den Fall einer gemischten Gesamtleitfähigkeit σ plausibel. Ähnliche Beobachtungen zu einer gesteigerten Leerstellenbildung und zum ionischen Einfluss in nanokristallinem Ceroxid wurden auch in vielen anderen Studien bei 600 °C gemacht und sind in Einklang mit den Daten von Suzuki et al. [70,88,89,91–93,271].

In das Gesamtbild passen auch die Ergebnisse zu gesinterten, grobkörnigen Ceroxidproben (Abb. 7-12b). Hier ergeben sich in der Mikrowellen- und in der 4-Leitermessung übereinstimmend steilere $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten von $m = -1/4$. Auch diese Beobachtung ist typisch für gesinterte CeO₂-Keramiken bei 600 °C, bei denen die Defektchemie vorrangig durch extrinsische Sauerstoffdefekte aufgrund von zwei- und dreiwertigen Fremdionen dominiert [62,63,71,77,79,88,91]. Gerade die 4-Leitermessung belegt hier, dass die elektrische Leitfähigkeit in der gesinterten Probe bei hohen p_{O_2} etwa um den Faktor 100 geringer ist als im Pulver. Neben einem geringeren elektronischen Beitrag kann auch die ionische Leitfähigkeit in gesinterten CeO₂-Keramiken unterdrückt sein, und das trotz größerer Kristallite und damit geringerem Korngrenzanteil. Studien zufolge führen besonders Siliziumanteile im Ausgangsmaterial bei Syntheserouten mit hohen Sintertemperaturen zu Silikatanreicherungen entlang der Korngrenzen durch Segregation [99,100,272–274]. Auch wenn dieser Umstand hier nicht explizit verifiziert werden kann (und auch nicht im Mittelpunkt dieser Untersuchung stehen soll), wird an dieser Stelle dennoch darauf verwiesen. Schließlich konnte Silizium (siehe Tab. 4-1) als eine der Hauptverunreinigungen im CeO₂-Ausgangsmaterial nachgewiesen werden.

Zusammenfassend ergeben die vorgestellten Daten ein konsistentes Gesamtbild, bestätigen viele aus der Literatur bekannte Effekte und können auf die Defektchemie von Ceroxid zurückgeführt werden. Die Ergebnisse erlauben die Quantifizierung der dielektrischen Materialparameter für verschiedene Oxidationszustände und belegen den elementaren Einfluss der Mikrostruktur auf die defektchemischen und dielektrischen Eigenschaften von Ceroxid. Die Kernergebnisse aus den Messungen am Pulver sind:

- deutlich reduzierte Aktivierungsenergien E_a für die Sauerstoffbildung im Vergleich zu grobkörnigen Proben.
- höhere Gesamtleitfähigkeiten σ bei 600 °C durch Förderung des Small-Polaron-Hopping-Mechanismus durch bevorzugte Reduktion an Oberflächen.
- gemischte Leitung bei hohen p_{O_2} mit ionischem und elektronischem Beitrag. Letzterer resultiert aus der Aktivierung intrinsischer Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$.

- geringere p_{O_2} -Abhängigkeiten der dielektrischen Verluste und der Polarisation bei niedrigen p_{O_2} , die vermutlich mit den Sauerstoffaustauschkoeffizienten an der Oberfläche zusammenhängen.

All diese Ergebnisse zu den dielektrischen Eigenschaften stehen im Einklang mit dem bisherigen Verständnis der Defektchemie von Ceroxid und eröffnen sogar neue Perspektiven, da Pulverproben in der Literatur kaum untersucht wurden. Darüber hinaus sind die Ergebnisse für die mikrowellenbasierte Zustandsdiagnose von Dreiwegekatalysatoren interessant und helfen die Messeffekte am Washcoat besser verstehen und einordnen zu können. Nachdem sich die Mikrowellenmethode als hilfreiches Werkzeug zur Analyse der Defektchemie bei CeO_2 bewährt hat, werden in den folgenden Kapiteln die Ergebnisse zu CZO vorgestellt.

7.2.4 Temperaturabhängige dielektrische Eigenschaften von CZO

Auch an den CZO-Pulvern wurde das Aufheizexperiment durchgeführt. Zu den Einzelheiten des Experiments wird daher an dieser Stelle auf das vorherige Kapitel 7.2.1 verwiesen. Die Resonanzsignale verhalten sich während der Temperaturrampe ähnlich zum CeO_2 -Pulver. Eine kurze Übersicht im Anhang F in Abb. F-1 zeigt die Signale der Resonanzen des $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$ -Pulvers (stellvertretend für die anderen CZO-Pulver). Im Vordergrund der folgenden Kapitel soll nun eine gesamtheitliche Analyse zu den dielektrischen Eigenschaften von CZO stehen. In einem ersten Schritt wird analysiert, welche Änderungen der dielektrischen Eigenschaften, insbesondere während des Aufheizens, festgestellt werden können. Ein wichtiges Maß ist die (temperaturabhängige) Zunahme der Permittivität $\Delta\epsilon'_{r,Redox}$ und des dielektrischen Verlusts $\Delta\epsilon''_{r,Redox}$ infolge der chemischen Reduktion:

$$\Delta\epsilon'_{r,Redox}(T) = \epsilon'_{r,red}(T) - \epsilon'_{r,oxi}(T) \quad (7-3)$$

$$\Delta\epsilon''_{r,Redox}(T) = \epsilon''_{r,red}(T) - \epsilon''_{r,oxi}(T) \quad (7-4)$$

Die Permittivitätszunahme $\Delta\epsilon''_{r,Redox}$ beschreibt die temperaturabhängige Differenz aus der relativen Permittivität $\epsilon'_{r,red}$ bei reduzierenden (3,5 % H_2) und $\epsilon'_{r,oxi}$ oxidierenden Bedingungen (20 % O_2). Entsprechendes gilt analog auch für die Änderung des dielektrischen Verlusts $\Delta\epsilon''_{r,Redox}$. Das Ergebnis für den untersuchten Temperaturbereich ist in Abbildung 7-13 dargestellt. In der Grafik sind auch die Ergebnisse der vorherigen Untersuchungen am CeO_2 -Pulver enthalten.

Wie die Daten zeigen, kann eine chemische Reduktion bei CZO erst bei höheren Temperaturen beobachtet werden. Während die fortschreitende Reduktion in CeO_2 bereits bei 480 °C auftritt, sind für CZO Temperaturen oberhalb von 550 °C notwendig. Wie auch bei Ceroxid ist auch in CZO die Zunahme des dielektrischen Verlusts begleitet von einem gleichzeitigen Anstieg der relativen Dielektrizitätskonstante. Da in beiden Materialien die

dielektrischen Eigenschaften primär von der Sauerstoffleerstellenkonzentration abhängen, ist diese Beobachtung plausibel. Ferner fällt auf, dass die zur Reduktion notwendige Temperatur mit dem Zirkonium-Gehalt y_{Zr} immer weiter steigt. So kann das Redoxverhalten in $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ ab einer Temperatur von 530 °C nachgewiesen werden, während vergleichbare Änderungen in $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_{2-\delta}$ erst bei 570 °C beobachtet werden. Auch scheinen die Änderungen der dielektrischen Parameter ebenfalls mit y_{Zr} abzunehmen.

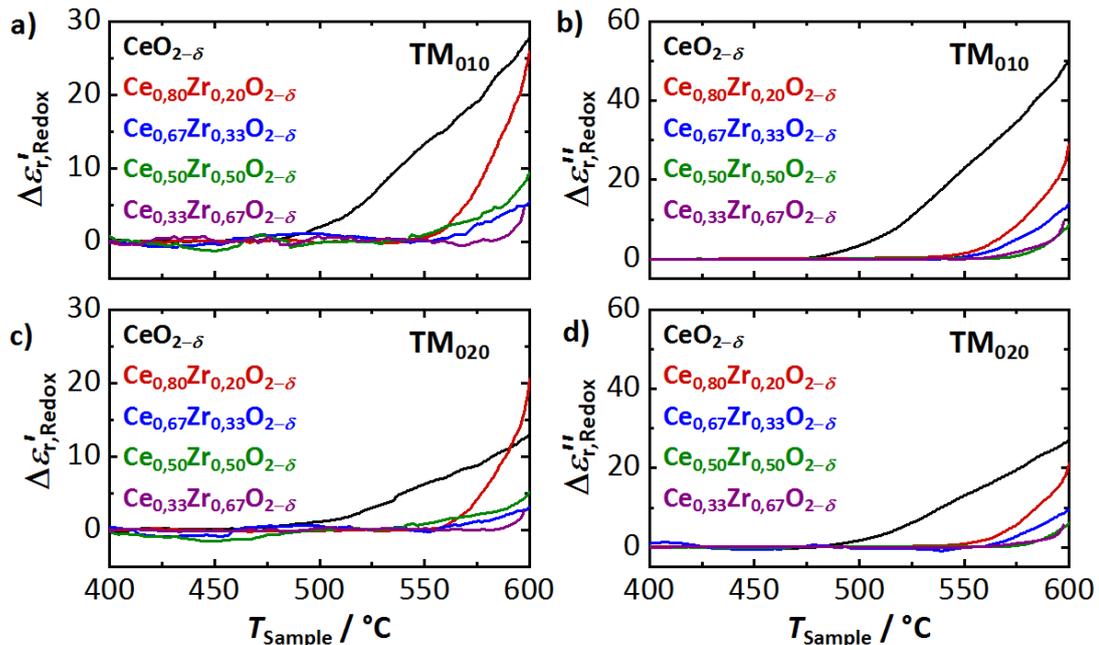


Abbildung 7-13: Änderung der dielektrischen Eigenschaften von CZO infolge chemischer Reduktion während des Aufheizens: (a) Zunahme der relativen Permittivität $\Delta\epsilon'_{r,\text{Redox}}$ und (b) des dielektrischen Verlusts $\Delta\epsilon''_{r,\text{Redox}}$ gemäß TM_{010} -Mode; (c,d) entsprechend gemäß TM_{020} -Mode.

Wie ist dieses Ergebnis zu erklären, wenn doch Zirkonium eigentlich die Bildung von Leerstellen fördert (und damit eigentlich größere Signalamplituden zu erwarten wären)? Wie sich bei den Messdaten gezeigt hat, wird vor allem die Kinetik der Reduktion mit höheren y_{Zr} deutlich langsamer. Während die Ceroxidprobe im selben Experiment bei Erreichen der Maximaltemperatur (600 °C) bereits im defektchemischen Gleichgewicht vorlag (konstante Resonanzparameter (Abb. 7-7)), ändern sich die Resonanzsignale von CZO auch über die Temperaturrampe hinaus. Die chemische Reduktion, d.h. die Bildung von Sauerstoffleerstellen war entsprechend am Ende des Experiments noch nicht abgeschlossen. Die Abb. 7-13 belegt daher vorrangig, dass die Kinetik des Sauerstofftransports mit zunehmendem Zr-Anteil langsamer wird, und nicht etwa generell geringere Nichtstöchiometrien in CZO. Tatsächlich belegen die Experimente zu Gleichgewichtszuständen (im nächsten Kapitel), dass die Signalamplituden, d.h. auch die Reduktionsgrade in CZO nach der Äquilibration erwartungsgemäß größer waren als in CeO_2 .

Bei einem direkten Vergleich zwischen CZO und Ceroxid kann zudem nicht ausgeschlossen werden, dass Teile der veränderten Kinetik möglicherweise auch auf die Mikrostruktur zurückzuführen sind, da CeO_2 etwas kleinere Kristallite und Korngrößen aufweist (Tabelle 4-2, Kap. 4.1.1). Ein unterschiedlicher mikrostruktureller Beitrag bei den einzelnen CZO-Pulvern ($y_{\text{Zr}} > 0$) ist aber unwahrscheinlich, da diese ähnliche morphologische Eigenschaften besitzen.

Nachdem nun die Kinetik des Sauerstofftransports betrachtet wurde, widmet sich das anschließende Kapitel daher einer Untersuchung in einem größeren p_{O_2} -Bereich bei 600 °C, um den Einfluss von Zirkonium auf die Defektchemie, die erreichbare Sauerstoffnichtstöchiometrie und die dielektrischen Eigenschaften von CZO genauer zu verstehen.

7.2.5 Hochfrequenzgestützte Analyse der Defektchemie von CZO

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der dielektrischen Eigenschaften von CZO bei 600 °C und unterschiedlichen p_{O_2} vorgestellt. Die experimentelle Vorgehensweise gleicht der Untersuchung an CeO_2 . Für die Details zur Messung wird daher auf das Kapitel 7.2.2 verwiesen. Exemplarisch für die anderen CZO-Pulver sind auch die aufgezeichneten Resonanzsignale am Beispiel des $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ -Pulvers im Anhang F in Abb. F-2 zu finden. Die grundsätzlichen Beobachtungen zu den Hochfrequenzsignalen sind die gleichen wie bei den vorigen Experimenten. Viel interessanter ist daher die Analyse der $p_{\text{O}_2}^m$ -Abhängigkeiten der dielektrischen Eigenschaften von CZO bei 600 °C, die in Abbildung 7-14 dargestellt sind. Dabei zeigt Abb. 7-14a die dielektrischen Eigenschaften des kubischen $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ gemessen mit der TM_{010} -Mode und Abb. 7-14b mit der TM_{020} -Mode. Die dielektrischen Eigenschaften des (metastabil) tetragonalen $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ -Pulvers sind analog in Abb. 7-14c,d aufgeführt. Die jeweils auf der linken Ordinatenachse dargestellte Änderung der Dielektrizitätskonstante $\Delta\epsilon_r'$ beschreibt hier auch wieder den Anteil an Polarisation, der durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen berücksichtigt wird (s. Kap. 7.2.2 Gl. (7-1)). Die rechte Ordinatenachse zeigt den dielektrischen Verlust. Die Daten zu $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ und $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$ im Anhang in Abb. F-3 komplettieren den CZO-Datensatz.

Grundsätzlich verhalten sich die CZO-Pulver ähnlich, auch unabhängig von der Mode. Das Materialverhalten ist besonders bei hohen p_{O_2} ähnlich zu Ceroxid. Auch bei CZO wird hier in der doppeltlogarithmischen Auftragung eine lineare Zunahme der Permittivität $\Delta\epsilon_r'$ und des dielektrischen Verlusts ϵ_r'' mit abnehmendem p_{O_2} festgestellt, was mit dem verstärkten Small-Polaron-Hopping erklärt werden kann [57,71,269]. Unter geringen p_{O_2} sind die Verluste und die Polarisation durch die hohe Konzentration an Sauerstoffleerstellen erwartungsgemäß deutlich höher.

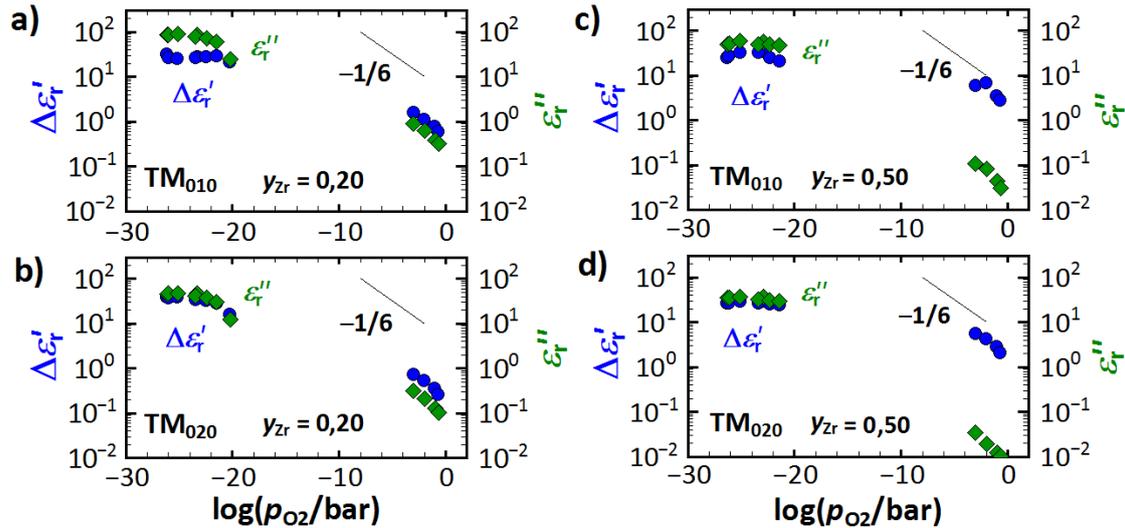


Abbildung 7-14: Dielektrische Parameter ($\Delta\varepsilon'_r$ und ε''_r) von CZO als Funktion des p_{O_2} : Ergebnisse für $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$ der (a) TM_{010} -Mode ($\approx 1,18$ GHz) und (b) TM_{020} -Mode ($\approx 2,62$ GHz); analog (c,d) für $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$.

Im Unterschied zu Ceroxid sind bei geringen p_{O_2} die dielektrischen Eigenschaften aller CZO-Pulver aber nahezu konstant und sind damit kaum noch vom p_{O_2} abhängig. Diese Beobachtung deckt sich mit den vorigen Leitfähigkeitsuntersuchungen (Kap. 7.1.2) und hängt mit der Hemmung des Hopping-Mechanismus durch die hohen Sauerstoffdefizite δ zusammen [4,59,78,269]. Es ist daher anzunehmen, dass unter diesen Bedingungen auch in den Pulvern eine ähnliche Konzentration an Ce^{3+} - und Ce^{4+} -Ionen vorliegt. Eine Untersuchung der Nichtstöchiometrien von CZO-PLD-Schichten (hergestellt aus dem gleichen Ausgangsmaterial) mittels resonanter Nanowaage unterstützt diese Hypothese [78,80]. Die Messungen zeigten hier, dass in CZO im Vergleich zu CeO_2 unter diesen Bedingungen wesentlich größere Sauerstoffdefizite δ auftreten.

Nun soll auch die Frage geklärt werden, ob sich in den $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten, insbesondere bei hohen p_{O_2} , Unterschiede zwischen den CZO-Pulvern und im Vergleich zu Ceroxid feststellen lassen. Dafür wurde erneut im Bereich $10^{-3} \text{ bar} \leq p_{O_2} \leq 0,20 \text{ bar}$ die $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit m bestimmt. Die Ergebnisse für CZO sind in Tabelle 7-1 dargestellt.

Für die CZO-Pulver mit $20\% \leq y_{Zr} \leq 50\%$ werden ähnliche $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten im Bereich $-1/6 < m < -1/4$ festgestellt. Korrelationen in dieser Größenordnung sind typisch für CZO-Materialien, deren Eigenschaften sowohl von intrinsischen Sauerstoffleerstellen aufgrund chemischer Reduktion (Bereich III, $m = -1/6$) als auch von Sauerstoffleerstellen extrinsischen Ursprungs durch aliovalente Akzeptor-Verunreinigungen (Bereich IV, $m = -1/4$) beeinflusst werden. Diese Beobachtungen wurden zuvor auch in den Leitfähigkeitsuntersuchungen zu CZO festgestellt (Kap. 7.1.2), die zum Vergleich ebenfalls in Tabelle 7-1 aufgeführt sind. Beide Messmethoden legen zudem nahe, dass die Fremdanteile mit höheren Zr-Anteilen y_{Zr} eine zunehmend größere Rolle für die

elektrischen und dielektrischen Eigenschaften spielen, da die $p_{\text{O}_2}^m$ -Abhängigkeit m mit y_{Zr} zunimmt. Dieser Effekt ist möglicherweise auf die höheren Fremddanteile an Akzeptoren im ZrO_2 -Ausgangspulver (Kap. 4.1.1) zurückzuführen.

Tabelle 7-1: Vergleich der $p_{\text{O}_2}^m$ -Abhängigkeiten der Verluste der CZO-Pulver aus der Hochfrequenzmessung (TM₀₁₀-Mode) und der Leitfähigkeit von gesinterten CZO-Keramiken (4-Leitermessung, Kap. 7.1.2), hergestellt aus dem gleichen Ausgangsmaterial.

| Material | $p_{\text{O}_2}^m$ -Abhängigkeit m | |
|--|--------------------------------------|-----------------------|
| | CZO-Pulver | gesinterte CZO-Proben |
| $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ | -1/5,27 | -1/4,48 |
| $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ | -1/5,55 | -1/4,67 |
| $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ | -1/4,31 | -1/5,04 |
| $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$ | -1/7,48 | nahezu unabhängig |

Das $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$ -Pulver weicht von diesem Verhalten ab. Im Einklang mit den Leitfähigkeitsuntersuchungen wurde bei dem Pulver mit dem höchsten Zr-Gehalt in den Mikrowellenmessungen nur eine geringe $p_{\text{O}_2}^m$ -Abhängigkeit kleiner als $-1/7$ festgestellt. Untersuchungen an CZO zeigten, dass die Gitterdehnung für hohe $y_{\text{Zr}} > 50\%$ wieder abnimmt, wodurch die Bildung von Sauerstoffleerstellen weniger begünstigt wird [58,269,275]. Gleichzeitig kann die Ionenleitfähigkeit in CZO eine zunehmende Rolle spielen. Ihr Beitrag ist insbesondere bei Temperaturen von 600-800 °C ebenfalls vorrangig an die Konzentration von Akzeptorverunreinigungen geknüpft. Bei einer gemischten Leitfähigkeit (ionischer und Polaronen-Beitrag) werden kleinere $p_{\text{O}_2}^m$ -Abhängigkeiten erwartet [71,80]. Insgesamt kann das Werkstoffverhalten unter diesen Bedingungen als typisch für CZO bewertet werden. Gleichzeitig fällt bereits hier auf, dass die Defektchemie der CZO-Pulver, analog zu ihren gesinterten Proben, in beiden Fällen überwiegend von extrinsischen Einflüssen (Akzeptoren) beeinflusst wird. Bei Ceroxid hingegen haben sich große Unterschiede im Materialverhalten zwischen gesintertem Probe und Pulver ergeben, die durch verschiedene Hinweise in den Daten naheliegender mit dem Einfluss der Mikrostruktur erklärt werden können. Diese Beobachtung kann für CZO so nicht bestätigt werden. Die Daten deuten bisher darauf hin, dass mikrostrukturelle Effekte in CZO nur eine untergeordnete Rolle spielen. Um diese Analyse zu ergänzen und zu unterstützen, ist auch hier ein direkter Vergleich der dielektrischen Verluste mit den gemessenen Leitfähigkeiten in CZO sinnvoll, der im nächsten Kapitel erfolgt.

7.2.6 Defektchemische Einordnung der Leitfähigkeiten von CZO

Um die elektrischen Leitfähigkeiten der gesinterten CZO-Festkörperproben mit denen der Pulver aus der Hochfrequenzmessung zu vergleichen, muss die Leitfähigkeit aus den dielektrischen Verlusten abgeleitet werden. Bereits bei Ceroxid ergaben sich verschiedene Hinweise, dass ohmsche Verluste im Material überwiegen. Gleichzeitig wurden keine Indikatoren gefunden, die annehmen lassen, dass Polarisationsverluste $\epsilon''_{r,pol}$ in signifikantem Maß zum dielektrischen Verlust beitragen, und zwar weder unter hohen noch niedrigen p_{O_2} . Daraus kann geschlossen werden, dass auch durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen keine ausschlaggebenden Polarisationsverluste im Material hervorgerufen werden. Daher kann vermutet werden, dass die Annahme in Gl. (7-2) auch auf CZO, in dem Sauerstoffleerstellenbildung begünstigt ist, übertragen werden kann. Ob diese Hypothese für CZO tatsächlich gültig ist, wird zudem auch im Verlauf der folgenden Analyse noch einmal diskutiert werden.

Die aus Mikrowellendaten der Pulver berechneten Leitfähigkeiten sind in Abbildung 7-15 dargestellt (unter der Annahme, dass die Verluste ausschließlich ohmscher Natur sind). Die Grafiken Abb. 7-15a,b zeigen die Daten für $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$ und $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$. Die Ergebnisse zu $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ und $Ce_{0,33}Zr_{0,67}O_2$ können im Anhang F in Abb. F-4 nachgeschlagen werden. Gezeigt sind in den Grafiken die Ergebnisse aller drei Moden (TM_{010} rot, TM_{020} blau und TM_{030} grün) und zusätzlich die Leitfähigkeiten der gesinterten Festkörperproben. Aufgrund der eingeschränkten Signalqualität der TM_{030} -Mode ($\approx 4,16$ GHz) sind deren Daten nur bei großen Signalamplituden aussagekräftig und werden daher nur für geringe p_{O_2} gezeigt. Für Details zu den Auflösungsgrenzen der einzelnen Moden wird auf die vorigen Kapitel 6 und 7.2.1 und ergänzend auf die Studien [86,199,232] verwiesen. Wie der direkte Vergleich zeigt, ergeben sich aus der Mikrowellenmessung ähnliche Leitfähigkeitsverläufe für die CZO-Pulver und die gesinterten CZO-Keramiken.

Bei hohen p_{O_2} sind die Werte nahezu identisch. Zusammen mit den übereinstimmenden $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten stützt auch der quantitative Vergleich die Vermutung aus dem vorigen Kapitel 7.2.5, dass sich die Defektchemie von Pulver und gesintertem Material nicht signifikant unterscheidet und, anders als bei Ceroxid, mikrostrukturelle Aspekte im Vergleich unbedeutend sind. Dieser Befund wird auch von diversen Studien in der Literatur bestätigt [70,71,88,269]. Abweichungen davon ergeben sich erst ab einem Zr-Gehalt von $y_{Zr} = 0,67$ (Anhang F, Abb. F-4b). Im Pulver treten dann höhere Verluste und höhere $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten m als im gesinterten Material auf. Gleichzeitig sind die Gesamtleitfähigkeiten und $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeiten im Vergleich zu den anderen CZO-Mischungen geringer. Der Befund legt nahe, dass für $y_{Zr} > 50$ % eine gemischt ionische-elektronische Leitfähigkeit auftritt. Gleichzeitig spielen elektronische Leitfähigkeitsanteile im $Ce_{0,33}Zr_{0,67}O_2$ -Pulver mutmaßlich

eine etwas größere Rolle als in der gesinterten Festkörperprobe. Der Effekt könnte auf den Einfluss der Mikrostruktur zurückgehen.

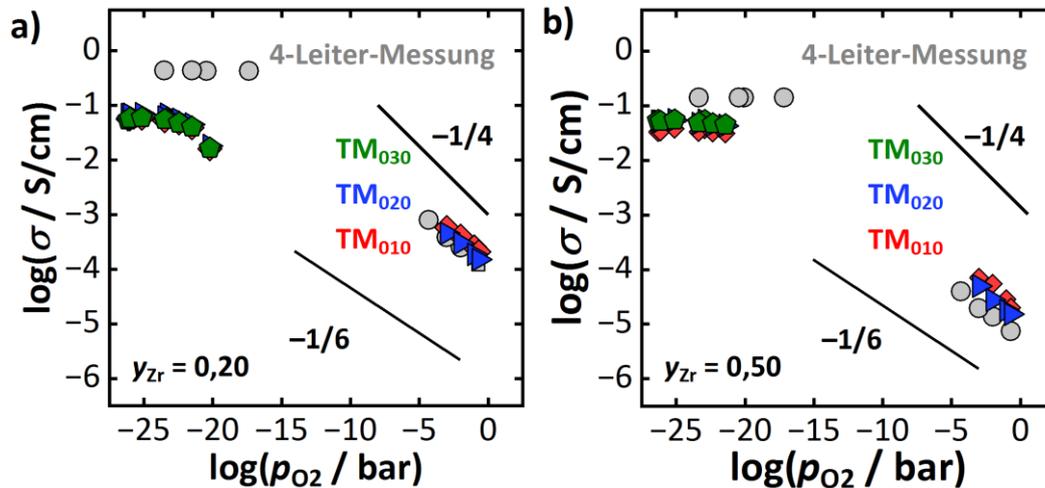


Abbildung 7-15: Vergleich der Leitfähigkeiten σ aus der Mikrowellenmessung am Pulver und der 4-Leiter-(DC)-Messung an gesinterten Keramiken in Abhängigkeit vom p_{O_2} bei 600 °C: (a) $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$; (b) $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$. TM₀₁₀: rot, TM₀₂₀: blau, TM₀₃₀: grün, 4L-Messung: grau.

Bei niedrigem p_{O_2} sind beide CZO-Proben (Pulver und gesinterte Keramik) stets unabhängig vom p_{O_2} , was durch eine Hemmung des Small-Polaron-Hoppings infolge großer Nichtstöchiometrien δ verursacht wird [58,59]. Im Allgemeinen werden jedoch geringere Leitfähigkeiten in den CZO-Pulvern als für die gesinterten Keramiken beobachtet. Basierend auf dem Modell der Defektchemie für CZO gibt es keine plausible Erklärung, warum die CZO-Pulver geringere Fehlstellenkonzentrationen aufweisen sollten. Stattdessen kann vermutet werden, dass dieser Effekt auf Restriktionen der Mikrowellenmethode selbst zurückzuführen ist. Mit den hohen Leitfähigkeiten in CZO (bei geringen p_{O_2}) nimmt die Eindringtiefe der Mikrowellen δ_{EMW} (elektromagnetische Welle) ab und es tritt eine zusätzliche Schwächung des elektrischen Anregungsfeldes innerhalb der Probe auf.

Eine Abschätzung dazu befindet sich im Anhang F-5. Dort bestätigt eine Simulation der elektrischen Feldverteilung am FEM-Modell eine deutliche Schwächung des Anregungsfeldes für stark reduzierte CZO-Proben. Das Modell nutzt direkt die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse für die dielektrischen bzw. elektrischen Eigenschaften für eine $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ -Pulverschüttung. Die detaillierten Feldverteilungen sind in Abb. F-6 im Anhang dargestellt. Dabei kann die zusätzlich auftretende Feldschwächung eindeutig den erhöhten Verlusten in reduziertem CZO zugeordnet werden. Die Extinktion des Anregungsfeldes (um bis zu 86 % im FEM-Modell) lassen außerdem den Schluss zu, dass die berechneten Leitfähigkeiten (abhängig von den genauen Bedingungen) um mehr als eine Größenordnung unterschätzt werden könnten. Vergleicht man die Ergebnisse der HF-Messung am Pulver mit der 4-Leitermessung an der gesinterten Keramik (s. Abbildung 7-15), passt dieser

Befund auch quantitativ zu den Beobachtungen im Experiment. Ein weiteres Indiz dafür ist, dass mit der Mikrowellenmethode unabhängig von der Materialzusammensetzung nie Leitfähigkeiten größer 10^{-1} S/cm ermittelt werden. Es werden nur Werte bis ca. 10^{-1} S/cm, erreicht und das obgleich für die Materialien mit der DC-Methode Leitfähigkeiten zwischen 10^{-1} S/cm und 10^0 S/cm ermittelt werden.

Diese Einschätzung wird ebenfalls durch analytische Betrachtungen zur Eindringtiefe untermauert. So sinken die Eindringtiefen δ_{EMW} in reduziertem CZO auf wenige Millimeter ab. Details zur Abschätzung sind ebenfalls im Anhang F-5 zu finden. Der tatsächliche Wert liegt gemäß dieser Einordnung zwischen $\delta_{EMW,CZO} = 1,5$ mm (Festkörperprobe) und $\delta_{EMW,CZO-Pulver} = 8$ mm (grobe Schätzung für die Schüttung). Da der Probendurchmesser in der HF-Messung immerhin 10 mm beträgt (!), lässt sich auch aus dieser Betrachtung ableiten, dass die hohen Leitfähigkeiten in reduziertem CZO zu einer zusätzlichen Feldschwächung führen müssen, die die Empfindlichkeit der HF-Methode beeinträchtigen.

Und noch ein weiterer Hinweis, der diesen Effekt plausibel stützt, kann darüber hinaus in den Messdaten gefunden werden: Die (Maximal-)Leitfähigkeiten von CZO unter geringen p_{O_2} nehmen mit steigendem Zirkoniumgehalt y_{Zr} tendenziell ab (vgl. Abb. 7-15a,b und F-4a,b), sowohl in der 4-Leiter- als auch in der Mikrowellenmessung. Gleichzeitig nimmt auch der Unterschied der Ergebnisse beider Messmethoden mit geringeren Leitfähigkeiten der Proben ab. Genau dieses Ergebnis wäre im Experiment zu erwarten, weil der Feldschwächungseffekt mit den höheren Leitfähigkeiten der Probe korreliert.

Zum Abschluss der defektchemischen Betrachtung wird übergeordnet noch einmal auf die Frage eingegangen, ob die Polarisationsverluste $\epsilon''_{r,Pol}$ in CZO tatsächlich vernachlässigt werden können, d.h. ob die Annahme in Gl. (7-2) berechtigt ist. Ähnlich wie bei reinem Ceroxid (Kapitel 7.2.2 und 7.2.3) finden sich auch in den CZO-Daten mehrere Hinweise, die diese Hypothese legitimieren:

1. Die elektrischen Leitfähigkeiten und deren p_{O_2} -Abhängigkeiten zeigen eine weitreichende Übereinstimmung zwischen den CZO-Pulvern und ihren gesinterten Proben und bestätigen darüber hinaus auch quantitativ die Ergebnisse anderer Forschergruppen [58,59,71,91]. Es ergeben sich daher in der Mikrowellenmessung keine Hinweise, dass Polarisationsverluste $\epsilon''_{r,Pol}$ zusätzlich signifikant zu den dielektrischen Verlusten in CZO beitragen.
2. In multimodalen Betrachtungen nehmen die gemessenen dielektrischen Verluste (in CeO_2 und CZO) mit den höheren Moden (TM_{020} , TM_{030}) ab. Dargestellt ist der Zusammenhang am Beispiel des $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$ -Pulvers in Abbildung 7-16. In der Auftragung wurden die Daten bei geringen p_{O_2} verwendet, da hier das Small-Polaron-Hopping durch intrinsische Sauerstoffleerstellen dominiert.

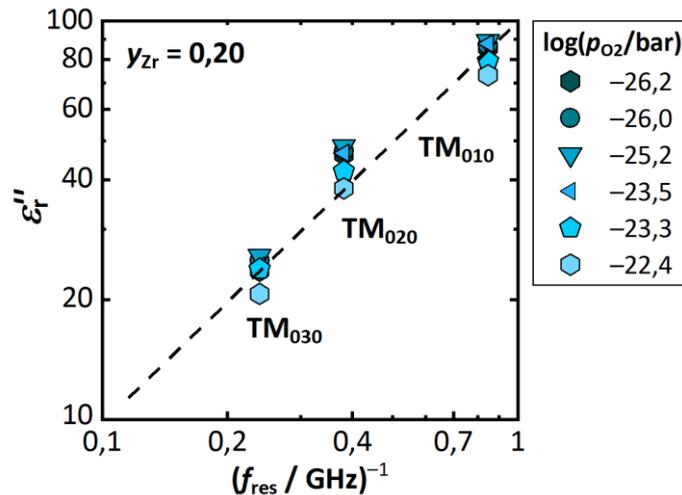


Abbildung 7-16: Doppeltlogarithmische Darstellung der dielektrischen Verluste ϵ_r'' und der (inversen) Mikrowellenfrequenz bei geringen p_{O_2} am Beispiel von $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$. Die gestrichelte Linie steht für eine Abhängigkeit gemäß $\epsilon_r'' \sim 1/\omega$.

Aus den dargestellten Daten aller drei TM-Moden ergibt sich eine direkte Proportionalität zwischen den gemessenen dielektrischen Verlusten und der inversen Mikrowellenfrequenz. Laut Gl. (2-17) ist diese Korrelation ein klarer Indikator, dass die dielektrischen Verluste in CZO hauptsächlich von der Leitfähigkeit σ stammen. Umgekehrt bestätigt dieser Befund wiederum den Small-Polaron-Hopping-Mechanismus in CZO und auch, dass Polarisationsverluste $\epsilon_{r,\text{pol}}''$ kaum eine Rolle spielen (eine f^{-1} -Abhängigkeit wäre allenfalls zufällig). Obwohl das Small-Polaron-Hopping für CZO allgemein akzeptiert ist, ist dessen defektchemische Bestätigung über Mikrowellenexperimente (GHz-Bereich) bisher so in der Literatur nicht veröffentlicht worden. Die Hochfrequenzergebnisse bestätigen daher insgesamt die typischen Eigenschaften von CZO und passen in das Verständnis der CZO-Defektchemie.

Nachdem nun die grundsätzlichen Defektmechanismen von CZO diskutiert wurden, die für deren dielektrischen Eigenschaften von Bedeutung sind, erfolgt im nächsten Kapitel eine genauere Aufschlüsselung des Einflusses von Zirkonium.

7.3 Zirkonium-Einfluss auf dielektrische und defektchemische Eigenschaften

In einem ersten Schritt wird nun analysiert, welche Auswirkungen der Austausch von Ce^{4+} durch Zr^{4+} -Ionen auf die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r' bei Raumtemperatur besitzt²⁵. Die dielektrischen Verluste ϵ_r'' sind unter diesen Bedingungen, wie bereits angemerkt, zu gering für eine Quantifizierung. Die Ergebnisse für Ceroxid und CZO sind in Tabelle 7-2 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Einbau von Zirkoniumionen zu einer leichten

²⁵ Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zum Einfluss von Zirkonium sind in weiten Teilen in [198] publiziert.

Erhöhung der relativen Dielektrizitätskonstante führt. Dieses Ergebnis wird auch durch andere Studien gestützt, in denen die dielektrische Konstante von CZO mittels Impedanzspektroskopie und DFT-Modellierung (density functional theory) untersucht wurde [276,277]. Letztere Studie konnte nachweisen, dass die erhöhte dielektrische Antwort in CZO durch das Auftreten zusätzlicher Schwingungszustände im Gitter (optische Phononen) hervorgerufen wird. Diese optischen Phononen(-moden) können durch die Elongation unterschiedlich geladener Ionen gegeneinander als zusätzliche elektrische Dipol-Schwingung verstanden werden.

Darüber hinaus wurde mit zunehmendem Zr-Gehalt auch eine zunehmende Schwächung (engl. „Softening“) dieser Phononenmoden registriert, die darauf hinweist, dass sich benachbarte Ionen leichter gegeneinander bewegen können. Beide Effekte, das Auftreten zusätzlicher Moden sowie deren Softening führen zu einer Erhöhung der relativen Permittivität ϵ'_r in CZO. Auch wenn die Studie [276] sich eher auf die Festkörperphysik fokussiert und die Brücke zur Kristallstruktur nicht explizit schlägt, so ist doch davon auszugehen, dass die Gitterverzerrung bei der Mischkristallbildung die kristallographische Ursache für diese Beobachtungen ist. Die CZO-Eigenschaften aus den Mikrowellenexperimenten passen daher zu den Ergebnissen aus quantenmechanischen Modellierungen der Kristallstruktur.

Tabelle 7-2: Relative Dielektrizitätskonstanten ϵ'_r von CZO bei Raumtemperatur

| Pulver | ϵ'_r |
|--|---------------|
| CeO ₂ | 22,2 |
| Ce _{0,80} Zr _{0,20} O ₂ | 24,5 |
| Ce _{0,67} Zr _{0,33} O ₂ | 26,6 |
| Ce _{0,50} Zr _{0,50} O ₂ | 27,4 |
| Ce _{0,33} Zr _{0,67} O ₂ | 29,0 |

Darauf aufbauend stellt sich nun die Frage, welche Wirkung Zirkonium auf die Dielektrizitätskonstante ϵ'_r bei der Bildung von Sauerstoffleerstellen (also der chemischen Reduktion) entfaltet. In Abbildung 7-17 ist die Änderung der relativen Dielektrizitätskonstante $\Delta\epsilon'_{r,Redox}$ dargestellt. Die Berechnung folgt Gl. (7-3). Die Variablen $\epsilon'_{r,red}$ und $\epsilon'_{r,oxi}$ beschreiben die Dielektrizitätskonstanten der CZO-Pulver bei $p_{O_2} = 10^{-23}$ bar bzw. $p_{O_2} = 0,21$ bar und wurden einheitlich bei 600 °C aus den Daten des p_{O_2} -Experiments (vgl. Abb. 7-7) bestimmt.

Wie in den vorherigen Diskussionen bereits erläutert, wird begleitend mit einer Erhöhung der Nichtstöchiometrie in CZO ein Anstieg der Dielektrizitätskonstante ϵ'_r beobachtet. Wie Abb. 7-17 zeigt, ist der Anstieg der Polarisation durch die Reduktion in

Ceroxid im Vergleich zu CZO geringer. Ein Maximum wird bei $y_{Zr} \leq 0,20$ beobachtet, mit leicht abnehmender Tendenz zu höheren Zr-Anteilen. Diese Beobachtung korreliert mit den Ergebnissen zur Leitfähigkeit von CZO (Abb. 7-6). Gleichzeitig deutet der Datensatz erneut darauf hin, dass die zunehmende Polarisation direkt mit der Sauerstoffleerstellenkonzentration verknüpft ist. Erklärungsansätze liefern auch hier DFT-Studien. So konnte festgestellt werden, dass in reduziertem Ceroxid und CZO wiederum ein „Softening“ zusätzlicher Phononenmoden auftritt, das darauf hindeutet, dass verschiedene Schwingungszustände im CZO-Gitter durch hohe Sauerstoffnichtstöchiometrien δ unterstützt werden [240,276].

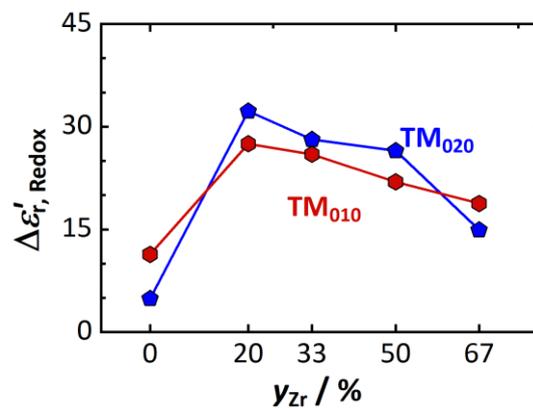


Abbildung 7-17: Einfluss des Zr-Gehalts y_{Zr} auf die Änderung der relativen Dielektrizitätskonstante $\Delta \epsilon'_{r, \text{Redox}}$ der CZO-Pulver (zwischen $p_{O_2} = 10^{-23}$ bar und $p_{O_2} = 0,21$ bar) bei 600 °C.

Das passt auch mit kristallografischen Beobachtungen zusammen, die eine Relaxation der Gitterzelle durch die Abgabe von Sauerstoffionen belegen [66,278,279]. Dieser Beobachtung folgend erscheint es plausibel, dass die verbleibenden Ionen höhere Freiheitsgrade bei Elongation und Orientierung von Schwingungszuständen besitzen. Wenn dann noch berücksichtigt wird, dass jede Abgabe eines O^{2-} -Ions zusammen mit der gleichzeitigen Lokalisierung zweier Elektronen an den Ce^{3+} -Ionen auch die Ladungsverteilung innerhalb des Gitters ändert, kann sowohl von einer zusätzlichen Induktion als auch Verstärkung von dipolartigen Schwingungen durch assoziierte Ladungen ausgegangen werden. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen erhöht dadurch die Fähigkeit, vorhandene Ladungen im Gitter entlang eines angelegten elektrischen Feldes auszurichten und steigert die dielektrische Antwort des Material [280,281]. Aus den Mikrowellenexperimenten wird infolge der Reduktion von CZO etwa eine Verdoppelung der relativen Permittivität beobachtet. Diese Effekte sind quantitativ mit der Studie von Dutta et al. vergleichbar [276].

Die größte Polarisation wurde für $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$ -Pulver ($y_{Zr} = 20 \%$) gemessen. Diese Beobachtung gilt auch für die elektrischen Leitfähigkeiten der gesinterten CZO-Pulver (Kapitel 7.1.2). Daher bietet es sich an, vor der Interpretation dieses Ergebnisses zunächst

auch die Leitfähigkeiten aus den Hochfrequenzmessungen untereinander zu vergleichen. Eine Übersicht bei hohen p_{O_2} (10^{-3} bar) und niedrigen p_{O_2} (10^{-23} bar) ist in Abbildung 7-18 dargestellt. Es wurde wiederum angenommen, dass ohmsche Verluste die Polarisationsverluste überwiegen.

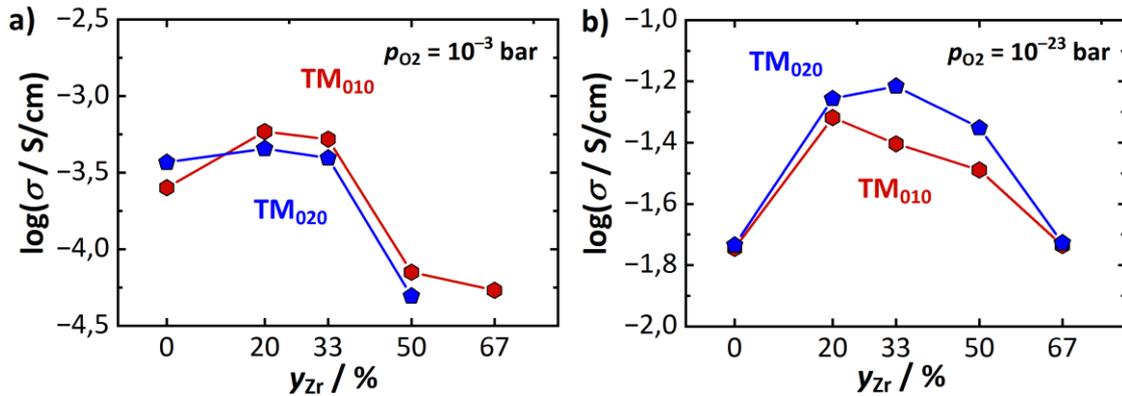


Abbildung 7-18: Einfluss des Zr-Gehalts y_{Zr} in CZO auf die elektrische Leitfähigkeit σ bei 600 °C aus den Daten der TM₀₁₀- (rot) und der TM₀₂₀-Mode (blau) bei (a) hohen p_{O_2} (10^{-3} bar) und (b) geringen p_{O_2} (10^{-23} bar).

Wie Abb. 7-18a und b zeigen, ergibt sich auch hier ein ähnliches Bild. Die Leitfähigkeit von CZO steigt im Bereich $y_{Zr} < 0,33$ zunächst an und nimmt dann wieder ab. Die Messungen bestätigen, dass der Einbau von Zr^{4+} in das Gitter zu einer höheren Konzentration von Sauerstoffleerstellen führt, solange der Zr-Gehalt nicht zu hoch ist. Somit wird die erreichbare Sauerstoff-Nichtstöchiometrie δ erhöht, die außerdem von einer Steigerung der dielektrischen Eigenschaften (Permittivität und Verluste) begleitet wird. Diese grundlegenden Ergebnisse decken sich auch mit den Beobachtungen an PLD-Schichten des gleichen Ausgangsmaterials [78]. Diese Einordnung stimmt auch mit dem Befund aus anderen Studien überein, die die Nichtstöchiometrie in CZO für unterschiedliche Zusammensetzungen analysierten [58]. In allen Fällen ergeben sich die günstigsten Eigenschaften für CZO bei etwa $y_{Zr} = 0,20$. Übergreifend werden hier die geringsten Aktivierungsenergien E_a und Reduktionsenthalpien H_r , sowie höchsten Leitfähigkeiten σ und Nichtstöchiometrien δ beobachtet, die allesamt Folge der Gitterrelaxation bei der Leerstellenbildung sind. Strukturell ist die höchste Gitterverzerrung für $y_{Zr} = 0,50$ belegt [45,67,278]. Warum Cer-reiche Mischungen oft bessere Sauerstoffspeichereigenschaften aufweisen ist bis heute Gegenstand der Forschung. Allgemein anerkannt ist aber, dass die Syntheseroute die kristalline Struktur von CZO stark beeinflusst und sich auch der Zirkonium-Anteil auf die Synthese auswirkt. Im Allgemeinen sind für hohe OSC und Sauerstoffaktivitäten einphasige, symmetrische Kristallsysteme mit hoher (innerer) Ordnung besonders günstig. Gerade Letzteres trägt zu den herausragenden Sauerstoffspeichereigenschaften von $(\kappa)\text{-Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ bei [58,66,282–284]. Dabei besitzt $\kappa\text{-Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ ein kubisches Kristallsystem, welches aufwendig durch die Kalzination mit

anschließendem Abschrecken bei hohen Temperaturen und reduzierenden Atmosphären synthetisiert wird. CZO wird daher meistens (wie in dieser Arbeit auch) in Luftatmosphäre kalziniert und langsamer abgekühlt. Mit höheren y_{Zr} wird es jedoch schwieriger, die kubische Phase im Mischkristall zu erhalten, mit der sich höhere Nichtstöchiometrien erreichen lassen [58,66,282–284]. Stattdessen erfolgt ein Übergang zu tetragonalen (t/t')-Phasen, die ebenfalls in dieser Arbeit nachgewiesen wurden. Dieser Erklärung folgend ist das Leitfähigkeitsmaximum von $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,80}\text{O}_2$ mutmaßlich darauf zurückzuführen, dass z.B. CZO-Proben mit höherem y_{Zr} (wie $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$) zwar durchaus höhere Gitterspannungen zur Förderung der Sauerstoffleerstellenbildung enthalten können, aber die kristalline Ordnung in t' -CZO deutlich hinter der von kubischem c - $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,80}\text{O}_2$ zurückbleibt. Folglich werden auch die Sauerstoffspeichereigenschaften von Mischoxiden mit höherem y_{Zr} zunehmend beeinträchtigt.

Darüber hinaus ist auffällig, dass der quantitative Leitfähigkeitsunterschied zwischen Ceroxid und CZO bei hohen p_{O_2} (Abb. 7-18a) geringer ist als bei niedrigen p_{O_2} (Abb. 7-18b). Die Hauptursache für diesen Effekt liegt wahrscheinlich in den mikrostrukturellen Effekten der nanokristallinen CeO_2 -Probe. Die Eigenschaften von Ceroxid bei hohem p_{O_2} werden durch die energetisch begünstigte Reduktion an Oberflächen beeinflusst und führen zu insgesamt höheren Leitfähigkeiten. Diese Hypothese wird gestützt durch die verminderte Aktivierungsenergie E_a in der Mikrowellenmessung. Stattdessen spielt die Morphologie bei niedrigen p_{O_2} nur eine untergeordnete Rolle, da in diesem Fall die Sauerstoffleerstellenkonzentration auch in den tieferen Schichten des Materials hoch ist. Besonders hier werden in CZO höhere Leitfähigkeiten erreicht, was die Bedeutung von Zr für die erreichbaren (maximalen) Nichtstöchiometrien δ (bzw. OSC) in technischen Anwendungen unterstreicht. Aufgrund der vermuteten Feldschwächung bei der Hochfrequenzmessung (Kap. 7.2.6) ist es möglich, dass dieser Effekt in der Messung tendenziell eher unterschätzt wird. Die Daten aus den Mikrowellen belegen daher im Einklang mit defektchemischen Modellen, welchen wichtigen Einfluss Zr für die Interaktion von CZO mit Sauerstoff hat. Darauf aufbauend soll nun im letzten Abschnitt des Hochfrequenzkapitels auch die Bedeutung von aktiver Oberfläche und Edelmetallkontakten für den Sauerstoffaustausch beleuchtet werden.

7.4 Einfluss von aktiver Oberfläche und Edelmetall-(Platin)-Kontakten

In technischen Prozessen kommen Ceroxid-basierte Materialien meist mit hoher aktiver Oberfläche und Edelmetallen zum Einsatz, um die Aktivität des Sauerstoffaustauschs zu fördern. Dieser Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften soll im folgenden anhand der Pt/ CeO_2 -Modellkatalysatoren, deren Eigenschaften in Kapitel 4.2 beschrieben wurden,

genauer analysiert werden²⁶. Zur dielektrischen Charakterisierung am Mikrowellenprüfstand wurde die Temperatur der Pulverproben schrittweise von 250 °C auf 550 °C erhöht (Schritte: 50 °C). Bei konstanter Temperatur erfolgte dann mehrfach ein Wechsel von reduzierender (5 % H₂ in N₂) und oxidierender Gasphase (20 % O₂ in N₂) mit einem Gesamtfluss von 200 ml/min. Der Verlauf der dielektrischen Parameter während des Versuch ist ergänzend am Beispiel des Pt/CeO₂(SFRD)-Katalysators im Anhang in Abbildung G-1 aufgeführt. In der Abbildung kann die alternierende Reduktion und Reoxidation sowie die mit der Temperatur zunehmende Reduzierbarkeit der Probe nachvollzogen werden. Da ein Vergleich der dielektrischen Eigenschaften der einzelnen Modellkatalysatoren im Vordergrund dieses Kapitels stehen soll, zeigt Abbildung 7-19 eine Übersicht der gemessenen dielektrischen Eigenschaften aller drei Proben. Dabei zeigt Abb. 7-19a,b die relative Dielektrizitätskonstante ϵ'_r und die dielektrischen Verluste ϵ''_r in der oxidierten (blau) und reduzierten (rot) Ceroxid-Pulverprobe. Die dielektrischen Eigenschaften der Modellkatalysatoren Pt/CeO₂(SFRD) und Pt/CeO₂(FSP) sind analog in Abb. 7-19c,d und e,f dargestellt. Übereinstimmend mit den vorherigen Ergebnissen zu CZO weisen auch die Katalysator-Pulver im reduzierten Zustand eine verstärkte Polarisierung und erhöhte Verluste auf.

Zudem bestätigen die Daten auch, dass die Dielektrizitätskonstante ϵ'_r der Pulver im oxidierten Zustand weitgehend unabhängig von der Temperatur ist und bei etwa 22-24 liegt. Der 1%-ige Pt-Anteil in den Modellkatalysatoren beeinflusst die Polarisationsmechanismen der Materialien offensichtlich nicht wesentlich. Auch dass die Verluste in oxidiertem Zustand, wenn überhaupt, nur bei hohen Temperaturen messbar sind, deckt sich mit den Beobachtungen aus den Kapiteln 7.2.1 und 7.2.4. Für die Ceroxid-Probe (Abb. 7-19a,b) wird eine chemische Reduktion des Materials oberhalb von etwa 450 °C beobachtet. Diese Temperatur ist zwar etwas geringer als im Temperaturrampenexperiment (7.2.1), kann aber auch in Verbindung mit der höheren H₂-Konzentration in diesem Experiment stehen. Zudem sollte berücksichtigt werden, dass die Messungen zu den Modellkatalysatoren einige Zeit vor den defektchemischen Untersuchungen an CZO erfolgten. Sowohl der Mikrowellenmessplatz als auch der Messablauf wurden in der Zwischenzeit stetig weiterentwickelt, um die Präzision der Messmethode zu verbessern. Ein direkter Vergleich zu den CZO-Untersuchungen ist daher nur eingeschränkt möglich. Neben den Modifikationen am Messplatz spielen beispielsweise auch die Qualität der

²⁶ Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind in Grundzügen in [200] publiziert. Jedoch wurden bei der referenzierten Originalquelle einfachere Auswertungsmethoden für die Hochfrequenzanalyse angewandt, da die umfangreicheren Betrachtungen (vgl. Kapitel 6) erst aus späteren Arbeiten hervorgingen und auch die Messplätze stetig weiterentwickelt wurden. Für die vorliegende Arbeit wurden die Ergebnisse aus [200] daher nachträglich mit der in dieser Arbeit vorgestellten (Kap. 6) und in [232] publizierten Methode aufbereitet, um einen besseren Vergleich der Daten zu ermöglichen.

Kalibrationskurven eine wichtige Rolle. Dennoch können übergreifend ähnliche Materialkennwerte und Trends für die dielektrischen Eigenschaften entnommen werden.

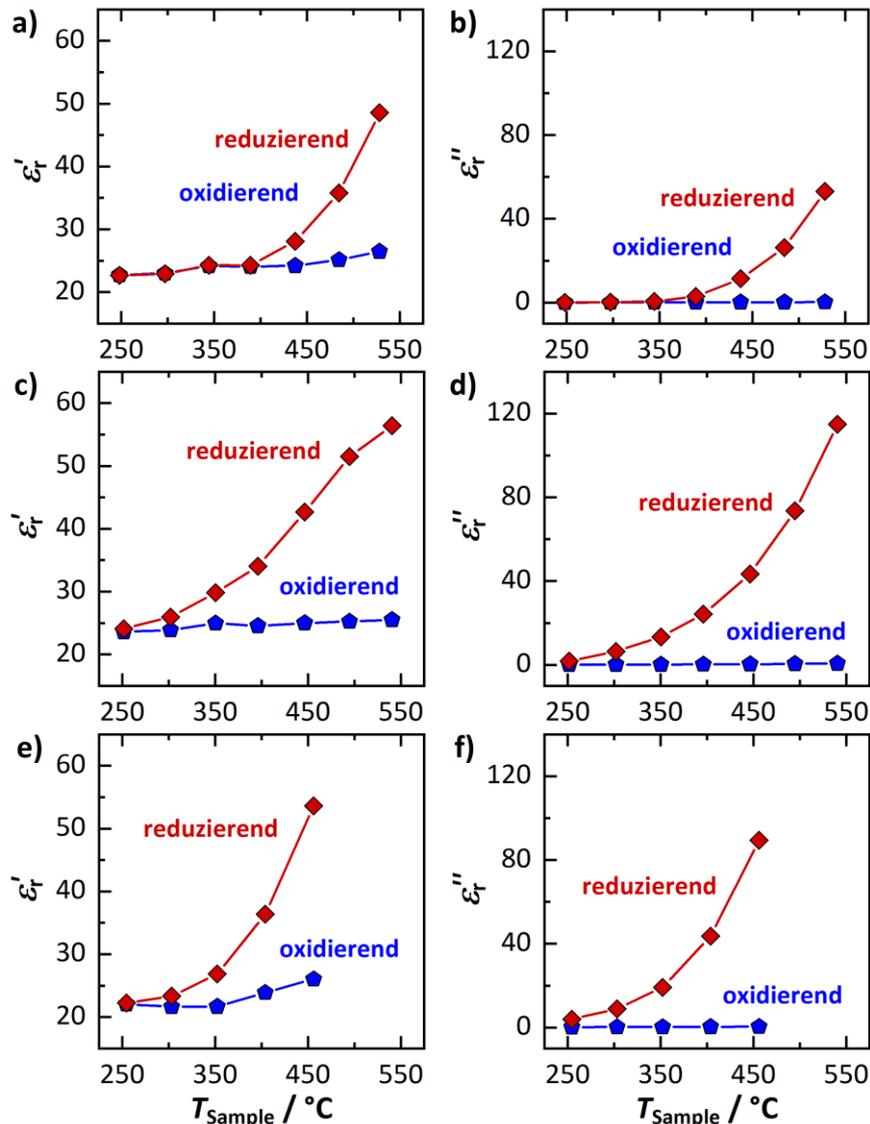


Abbildung 7-19: Temperaturabhängige dielektrische Eigenschaften der reduzierten (rot) und oxidierten (blau) Modellkatalysatoren im Temperaturbereich 250-550 °C: (a) relative Dielektrizitätskonstante ϵ'_r und (b) dielektrischer Verlust ϵ''_r von CeO₂, (b,c) von Pt/CeO₂(SFRD) und (e,f) von Pt/CeO₂(FSP).

Ein Vergleich der Materialeigenschaften der Katalysator-Pulver zeigt, dass Pt/CeO₂(FSP) (Abb. 7-19e,f) den höchsten Effekt bei der Polarisierung (ϵ'_r) und bei den dielektrischen Verlusten (ϵ''_r) bei identischen Proben temperaturen besitzt (vgl. 450 °C), was auf eine höhere Nichtstöchiometrie δ hindeutet. Generell fällt auf, dass in den Pt-haltigen Modellkatalysatoren vor allem eine erhöhte Reduzierbarkeit bei geringen Temperaturen beobachtet werden kann. Bereits bei 300 °C kann sowohl bei dem FSP- als auch bei dem SFRD-Katalysator eine signifikante Reduktion nachgewiesen werden. Kleinere Änderungen mit langsamer Kinetik sind sogar bereits bei 250 °C messbar (siehe Abb. G-1 im Anhang).

Die Aktivität der Pt-haltigen Katalysatoren unterscheidet sich in diesem Temperaturbereich fundamental von CeO_2 , das unter diesen Bedingungen praktisch nicht mit dem p_{O_2} in der Umgebung interagiert. Dieser Befund stimmt mit der einschlägigen Literatur überein, in der die Bedeutung der Interaktion von (Edel-)Metall und Trägermaterial in Ceroxid-Katalysatoren gerade bei tiefen Temperaturen vielfach untersucht und nachgewiesen wurde [101–104].

Darüber hinaus kann Abbildung 7-20 entnommen werden, dass das $\text{Pt/CeO}_2(\text{FSP})$ -Pulver die schnellste Signaländerung in den dielektrischen Verlusten ϵ_r'' beim Wechsel der Gasatmosphäre aufweist. Gezeigt ist in der Grafik die Signaländerung aller Proben auf einen Wechsel von oxidierender zu reduzierender Atmosphäre bei 450 °C. Auch der $\text{Pt/CeO}_2(\text{SFRD})$ -Katalysator reagiert deutlich schneller auf den Wechsel als das reine CeO_2 -Pulver. Auffällig ist auch, dass beide Pt-Katalysator-Proben zunächst mit einer etwa linearen Änderung reagieren und in einer zweiten Phase dann noch langsame Zunahme der Verluste festgestellt werden. Im Vergleich dazu ist der Zeitraum einer linearen Änderung in CeO_2 sehr gering. Fast von Beginn an wird hier ein allmähliches Kriechen für ϵ_r'' beobachtet.

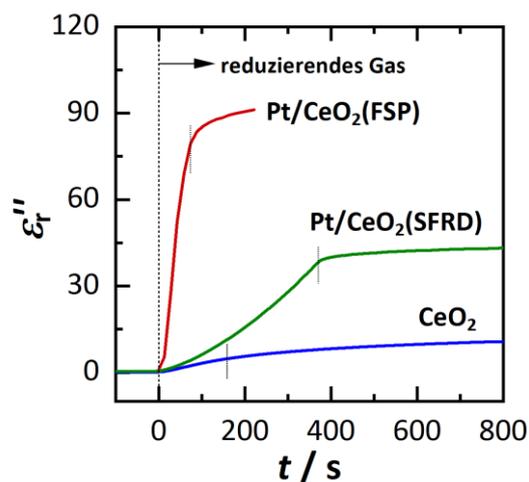


Abbildung 7-20: Reaktion der dielektrischen Verluste ϵ_r'' der Katalysatorpulver beim Umschalten von oxidierender zu reduzierender Gasatmosphäre bei 450 °C.

Dieses unterschiedliche Zeitverhalten kann auf die unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften der Proben zurückgeführt werden (vgl. Kap. 4.2). Die erhöhte Reduzierbarkeit und schnelle Reduktionskinetik des $\text{Pt/CeO}_2(\text{FSP})$ -Katalysators erklärt sich durch deren Kombination aus hoher spezifischer Oberfläche ($\approx 120 \text{ m}^2/\text{g}$) in Verbindung mit chemisch aktiven Platin-Ceroxid-Grenzflächen. Diese erlaubt eine hohe Ausnutzung des oberflächennahen Ceroxid-Volumens. Bei 450 °C dürfte der Sauerstoffaustausch in tieferen Schichten bei CeO_2 ein Prozess mit langsamer Kinetik sein. Das erklärt auch die träge Reaktion des reinen Ceroxid-Pulvers, in dem im Vergleich zu den Katalysatorpulvern nur wenig Oberfläche für den Sauerstoffaustausch zur Verfügung steht und ebenfalls die

Aktivierung durch Edelmetalle fehlt. Dieser Erklärungsansatz wird auch durch die Abbildung 7-21 gestützt. Der maximale dielektrische Verlust $(\epsilon_r'')_{\text{Max}}$ im reduzierten Zustand bei 450 °C als Funktion der aktiven (BET-)Oberfläche Θ_{BET} der Katalysatorpulver ist in Abb. 7-21a gezeigt. Die Grafik legt nahe, dass die Reduzierbarkeit der Modellkatalysatoren vor allem an deren aktive Oberfläche gekoppelt ist. Da die Oberfläche direkt die Menge an zugänglichen oberen Schichten beeinflusst, die am Sauerstoffaustausch teilnehmen können, ist der festgestellte Zusammenhang plausibel. Gleichzeitig ist dieses Ergebnis ein Indikator dafür, dass die Bildung von Sauerstoffleerstellen bei 450 °C primär an aktivierten Oberflächen erfolgt und Nichtstöchiometrien in oberflächenfernen Teilen des Materials nur eine untergeordnete Rolle spielen dürften.

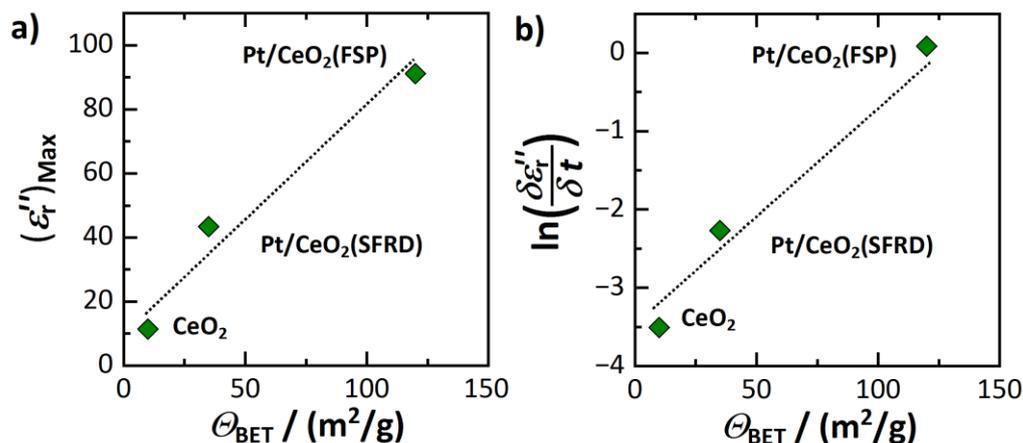


Abbildung 7-21: Signalantworten des dielektrischen Verlusts auf die Reduktion bei 450 °C in Abhängigkeit der aktiven (BET-)Oberfläche Θ_{BET} der Pulverkatalysatoren: (a) Maximale Signalamplitude $(\epsilon_r'')_{\text{Max}}$ und (b) Änderung des dielektrischen Verlusts (Steigung) beim Gasphasenwechsel.

In Abb. 7-21b ist zusätzlich die Änderungsrate (Steigung) der dielektrischen Verluste ϵ_r'' unmittelbar nach dem Gasphasenwechsel als Funktion der aktiven Oberfläche Θ_{BET} dargestellt. Die Auswertung wurde für die einzelnen Modellkatalysatoren individuell entlang des Zeitraums durchgeführt, in dem die Änderung ihrer dielektrischen Verluste annähernd linear erfolgte und primär auf den Sauerstoffaustausch an obflächennahen Schichten zurückgeführt werden kann. Die verwendeten Intervalle sind durch gestrichelte Linien in Abb. 7-20 angedeutet. Wie die Abb. 7-21b zeigt, nimmt die Änderungsrate oder Sauerstoffaustauschrate der Pulver mit der Oberfläche Θ_{BET} der Pulver zu. Der Zusammenhang kann als plausibel gewertet werden, da die zur Verfügung stehende Oberfläche direkt die maximale Austauschrate beeinflussen sollte. Dieses Ergebnis ist damit ein weiterer Indikator, dass die Reduktion vorrangig von der Oberfläche der Probe kontrolliert wird. Jedoch ist der Zusammenhang in Abb. 7-21b nicht linear. Stattdessen wird hier eher eine logarithmische Korrelation beobachtet (Ordinatenachse mit natürlichem Logarithmus). Das Ergebnis legt nahe, dass für die Sauerstoffaustauschrate der

Modellkatalysatoren neben dem reinen Angebot an Oberfläche Θ_{BET} zusätzlich auch deren Aktivierung durch Pt einen größeren Einfluss haben könnte. Da Platin als Edelmetall durch seine katalytische Wirkung vorrangig die Kinetik (und nicht das defektchemische Gleichgewicht) beeinflusst, kann gefolgert werden, dass die Dispersion der Platinpartikel einen entscheidenden Einfluss auf die chemische Aktivierung der Oberflächen besitzen kann. Die HAADF-STEM-Aufnahmen der Pt/CeO₂-Modell-katalysatoren (Abb. 4-7) hatten bereits ergeben, dass das Pt/CeO₂(FSP)-Pulver eine feinere Verteilung der Pt-Partikel besitzt, die wiederum die höheren Austauschraten erklären können. Auch aus der Literatur ist die elementare Bedeutung der Platin-Dispersion in Pt/CeO₂ für die Metall-Träger-Interaktion (MSI) bekannt (auch in Kombination mit der Morphologie des Trägermaterials) und ist bis heute Gegenstand der Forschung [103,104,285–288].

Insgesamt zeigen die Ergebnisse zu den dielektrischen Eigenschaften, dass der Sauerstoffaustausch in Ceroxid gerade im Temperaturbereich unterhalb von 500 °C stark von der Oberfläche beeinflusst wird. Dass technisch nutzbare Sauerstoffspeicherkapazitäten bei geringen Temperaturen überhaupt erreicht werden können, hängt vor allem mit der Aktivierung der Oberflächen durch Pt-Edelmetallkontakte zusammen, die die Bildung von Nichtstöchiometrien entlang der oberen Schichten fördern. Diese Beobachtung wurde in der Literatur vielfach bestätigt [103,104,288]. Gleichzeitig konnte in den Mikrowellenexperimenten nachgewiesen werden, dass diese primär oberflächenkontrollierten Prozesse die dielektrischen Eigenschaften der Pulverproben entscheidend beeinflussen und auch solche Prozesse mit der Methode analysiert werden können. Gleichzeitig sind die Ergebnisse wichtig, um die Bedeutung von Oberfläche und Edelmetallen im Washcoat eines Dreiwegekatalysators für deren dielektrische Antwort bei der Zustandsdiagnose besser zu verstehen und deuten zu können. Um die Analyse darauf aufbauend abzurunden, werden nun in einem abschließenden Ergebniskapitel die Experimente an Dreiwegekatalysatoren besprochen.

8 Bewertung des Hochfrequenzverfahrens für die Zustandsdiagnose von Dreiwegekatalysatoren

Nachdem im vorigen Kapitel die dielektrischen Eigenschaften und deren defektchemischer Zusammenhang diskutiert wurden, werden in diesem Abschnitt Untersuchungen an einem der wichtigsten Anwendungsgebiete von CZO vorgestellt, dem Dreiwegekatalysator²⁷. Der Fokus dieses Kapitels liegt auf einer Analyse des Hochfrequenzsignals im Hinblick auf praxisrelevante Einflussfaktoren. Außerdem sollen die Erkenntnisse und Beobachtungen zu CZO aus dem vorherigen Kapitel 7 einbezogen werden, um die Mechanismen zu beschreiben, die für die Zustandsdiagnose von Bedeutung sind.

8.1 Überwachung des Sauerstoffspeicherzustands

Bisherige Untersuchungen an Dreiwegekatalysatoren in der Literatur verwendeten lediglich die Resonanzfrequenz als einzige Messgröße, die aus dem Reflexionssignal S_{11} gewonnen wurde [194,197,201,289]. In dieser Arbeit wird zusätzlich der Gütefaktor zur Bestimmung der Sauerstoffspeicherung berücksichtigt und Vorteile und Nachteile beider Methoden diskutiert. Analog zu den vorherigen Ergebnissen werden die hier vorgestellten Daten außerdem aus dem Transmissionssignal S_{21} abgeleitet, da diesem im Allgemeinen ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) und eine höhere Zuverlässigkeit bescheinigt wird [108,234,235].

In einer ersten Untersuchung sollen nun die Signalantworten der beiden Resonanzsignale (f_{res} und $1000/Q_0$) auf den Sauerstoffspeicherzustand des Dreiwegekatalysators analysiert werden. Der verwendete $\varnothing 4,66''$ -Katalysator (Typ A) und die Messanordnungen wurden in den Kapiteln 4.3 und 5.2.2 vorgestellt. Eine Darstellung des Laboraufbaus ist außerdem in Abb. H-1 im Anhang zu finden. Die Hochfrequenzuntersuchung nutzt, wie in Abb. 5-4 dargestellt, die TE_{111} -Mode, deren Feldmaximum mit der Position des TWC im Zentrum des Hochraumresonators zusammenfällt. Für die Analyse wurde der TWC bei konstanter Temperatur alternierend mit mageren ($\lambda = 1,02$) und fetten ($\lambda = 0,98$) Gasatmosphären beaufschlagt ($GHSV = 1300 \text{ h}^{-1}$). Die jeweiligen Abgaszusammensetzungen sind denen von Ottomotoren nachempfunden und im Anhang in Tabelle H-2 gelistet. Untersucht wurde der Temperaturbereich von $T_{TWC} = 280 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$. Ein Beispiel eines

²⁷ Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse zur Zustandsdiagnose sind in weiten Teilen in [196] publiziert.

Experimente für 400 °C ist in Abb. H-3 im Anhang dargestellt. Bereits hier kann festgestellt werden, dass beide Resonanzsignale (ab dem Zeitpunkt des Gaswechsels) auf Veränderungen des Sauerstoffspeicherlevels reagieren, und sich diese Beobachtung aus früheren Studien für die Resonanzfrequenz bestätigt [201,289,290]. Aufbauend auf diesen Experimenten wurden die (volumenbezogenen) Sauerstoffspeicher- und die Sauerstofffreisetzungskapazität *OSC* bzw. *RSC* des Dreiwegekatalysators (in g/L) bestimmt. Die Rechenvorschrift zur Bilanzierung der Sauerstoffbeladung und der daraus abgeleiteten *OSC* bzw. *RSC* ist im Anhang in Gl. H-4 dargestellt. Der Ansatz nutzt eine für synthetische Gasmischungen angepasste Methode nach Odendall [185,291], die auf den verallgemeinerten Gleichungen (2-29) und (2-30) im Kap. 2.3.2 basiert und die Signale beider Breitbandsonden und der binären Sprungsonde nach dem Katalysator verwendet. Die genauen Randbedingungen für Anfang und Ende der Bilanzierung können in den Tabellen H-5 und H-6 im Anhang nachgeschlagen werden.

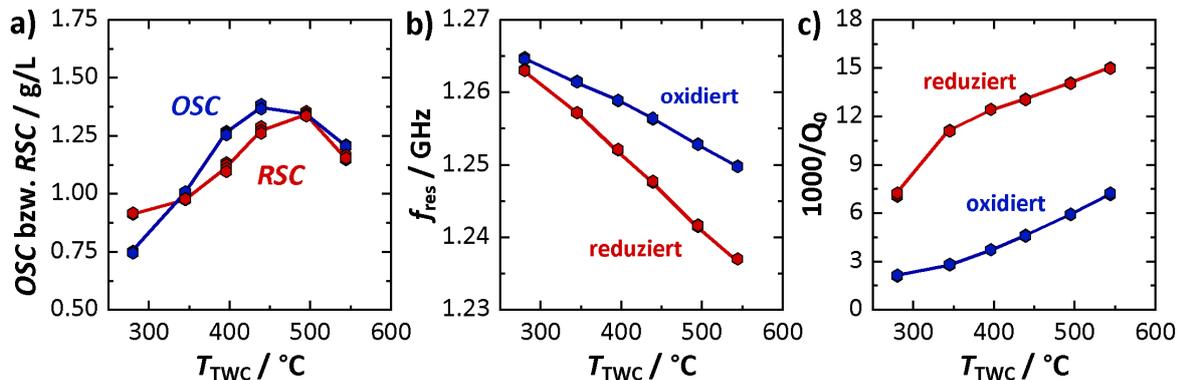


Abbildung 8-1: Einfluss der Katalysortemperatur (a) auf die Sauerstoffspeicher- (*OSC*) bzw. die Sauerstofffreisetzungskapazität (*RSC*) und die Hochfrequenzsignale der TE_{111} -Mode mit (b) der Resonanzfrequenz f_{res} und (c) der unbelasteten Güte $1/Q_0$.

Eine Übersicht über das temperaturabhängige Sauerstoffspeicherverhalten des Katalysators und entsprechenden Hochfrequenzparametern ist in Abbildung 8-1 dargestellt. Abb. 8-1a zeigt die Temperaturabhängigkeit von *OSC* und *RSC* des Dreiwegekatalysators. Es ist zu erkennen, dass der TWC bereits bei 280 °C eine Speicherkapazität von etwa ca. 0,8 g/L besitzt. Die Menge des freigesetzten und wieder eingelagerten Sauerstoffs steigt mit zunehmender Temperatur an und stagniert schließlich ab ca. 500 °C bei 1,3 g/L. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse zu CZO (Kapitel 7) lässt sich das ausgeprägte Redoxverhalten bei geringen Temperaturen durch die Edelmetallkontakte am Washcoat erklären. Zudem ist der Sauerstoffaustausch limitiert und auf oberflächennahe Regionen beschränkt (vgl. Kap. 7.4). Wie für CZO ebenfalls festgestellt wurde, ist eine durchgehende Reduktion der tieferen Schichten erst bei Temperaturen oberhalb von 500 °C möglich (vgl. Kap. 7.2.4). Bis dahin steigt die Sauerstoffspeicherkapazität meist kontinuierlich an, da immer mehr des tiefer liegenden Volumenanteils genutzt wird. Obwohl die maximal

erreichbare Nichtstöchiometrie δ mit höheren Temperaturen weiter zunimmt, hängt die beobachtete Verringerung der *OSC* bzw. *RSC* vermutlich mit der thermisch aktivierten Wassergaskonvertierung (engl. Watergas-Shift, WGS) zusammen. Diese führt unter reduzierten Bedingungen zu einer vermehrten Bildung von Wasserstoff am Katalysator und kann die Bilanzierung beeinträchtigen [292–295]. Da dies jedoch nicht der Fokus dieser Arbeit ist, wird dieser Aspekt hier nicht näher beleuchtet.

Die entsprechenden Resonanzfrequenzen f_{res} und unbelasteten Gütefaktoren Q_0^{-1} für den oxidierten und den (vollständig) reduzierten TWC sind in Abb. 8-1b,c dargestellt. Für die Resonanzfrequenz (Abb. 8-1b) wurde die typische nahezu lineare Temperaturabhängigkeit mit negativer Steigung beobachtet, die auf die thermische Expansion des Katalysatorcannings (Hohlraumresonator) und die gleichzeitig verstärkte Polarisierung der Katalysatormaterialien zurückzuführen ist. Zudem deuten die verringerten Resonanzfrequenzen f_{res} auf eine erhöhte Polarisierung im reduzierten Katalysator hin, was mit den dielektrischen Untersuchungen am CZO-Pulver-Resonator übereinstimmt. Außerdem steigt die Signalamplitude von f_{res} (Unterschied zwischen oxidiertem und reduziertem Zustand) kontinuierlich mit der Temperatur. All diese Beobachtungen stimmen weitgehend mit der Literatur überein (z.B. mit [201]). Anders als f_{res} nimmt der inverse Gütefaktor Q_0^{-1} hingegen mit der Temperatur zu (Abb. 8-1c). Dieser Effekt wird auch erwartet, da höhere Temperaturen die dielektrischen Gesamtverluste in den Katalysatormaterialien erhöhen und damit folglich die Resonatorgüte absinkt. Außerdem fällt der deutliche Anstieg der Verluste (= höheres Q_0^{-1}) für den reduzierten Katalysatorzustand auf. Gemäß den defektchemischen Untersuchungen aus dem vorigen Kapitel 7 kann dieser Effekt erwartungsgemäß auf die aktivierten Leitfähigkeitsverluste in nichtstöchiometrischen CZO zurückgeführt werden.

Im Experiment können auch bereits fundamentale Unterschiede im Signal der beiden Resonanzsignale (f_{res} , Q_0^{-1}) beobachtet werden: Bei niedrigen Katalysatortemperaturen (<300 °C) besitzt die Resonanzfrequenz nur eine geringe (absolute) Amplitude Δf_{res} (≈ 2 MHz), während die (absolute) Änderung des inversen Gütefaktors $\Delta(1000/Q_0)$ bei gleichen Bedingungen bereits nahezu maximal ist und sich im wesentlichen insensitiv gegenüber der Temperatur verhält ($\approx 8,2$). Der Gütefaktor könnte daher besser geeignet sein, um die Sauerstoffbeladung bei niedrigen Temperaturen zu bestimmen. Um diese Hypothese genauer zu untersuchen, zeigt Abbildung 8-2 die Korrelation der Sauerstoffbeladung Θ_{TWC} und den Hochfrequenzsignalen für die einzelnen Temperaturen. Die relativen Änderungen der Resonanzfrequenz $(\Delta f_{\text{res}})_{\text{rel}}$ und des (unbelasteten) Gütefaktors $(\Delta Q_0^{-1})_{\text{rel}}$ sind referenziert auf den vollständig oxidierten Dreiwegekatalysator, da dieser Katalysatorzustand im Experiment zuverlässig und reproduzierbar eingestellt werden kann:

$$(\Delta f_{\text{res}})_{\text{rel}} = \frac{\Delta f_{\text{res}}}{f_{0,\text{oxi}}} = \frac{f_{\text{res}} - f_{0,\text{oxi}}}{f_{0,\text{oxi}}} \quad (8-1)$$

$$(\Delta Q_0^{-1})_{\text{rel}} = \frac{\Delta Q_0^{-1}}{Q_{0,\text{oxi}}^{-1}} = \frac{Q_0^{-1} - Q_{0,\text{oxi}}^{-1}}{Q_{0,\text{oxi}}^{-1}} \quad (8-2)$$

In diesem Kontext beschreiben $f_{0,\text{oxi}}$ und $Q_{0,\text{oxi}}^{-1}$ die Resonanzfrequenz und den (inversen) unbelasteten Gütefaktor des vollständig oxidierten Katalysators (bei gleicher Temperatur). Das Ergebnis für die relative Frequenzänderung $(\Delta f_{\text{res}})_{\text{rel}}$ in Abhängigkeit von der Sauerstoffbeladung ist in Abb. 8-2a,b dargestellt. Entsprechende Änderungen der inversen Güte sind in Abb. 8-2c,d gezeigt. Die Abbildungen a,c zeigen die Hochfrequenzantworten während der Sauerstofffreisetzung bei Mager-Fett-Wechseln (*RSC*-Bilanz). Analog beschreiben b,d die Resonanzsignale während der Sauerstoffeinspeicherung bei Fett-Mager-Wechseln (*OSC*-Bilanz).

Die Signaländerung der Resonanzfrequenz beginnt in Abb. 8-2a bei 0 %, was einem vollständig oxidierten Katalysator entspricht, und nimmt anschließend mit der Reduktion ab. Die maximale Amplitude wird erreicht, wenn die *RSC* des Katalysators vollständig genutzt ist. Durch die Re-Oxidation wird bei der Ausnutzung der kompletten *OSC* wieder der Ursprungswert erreicht (Abb. 8-2b). Wie sich im Experiment zeigt, nehmen die maximale Amplitude $(\Delta f_{\text{res}})_{\text{rel,max}}$ und deren Empfindlichkeit mit höheren Temperaturen kontinuierlich zu. Für $(\Delta f_{\text{res}})_{\text{rel,max}}$ wird bei einer Katalysatortemperatur von 544 °C etwa ≈ 1 % erreicht. Außerdem ergibt sich zumindest für den schwach reduzierten Katalysator ein weitgehend linearer Zusammenhang zwischen Resonanzfrequenzänderung und Sauerstoffbeladung. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich sogar ein leicht s-förmiger Verlauf der Resonanzfrequenz während der Reduktion und Re-Oxidation des Sauerstoffspeichers (vgl. Messungen bei 345 °C und 396 °C), wobei die höchste Empfindlichkeit bei 50 % der Gesamtkapazität zu beobachten ist. Dieser Effekt lässt sich durch die elektrische Feldverteilung der TE_{111} -Mode erklären, die ihr Maximum in der Mitte der Geometrie hat (vgl. Abb. 5-4). Die maximale Empfindlichkeit ist daher zu erwarten, wenn sich die Be- oder Entladungfront des Sauerstoffaustauschs gerade durch das Zentrum des TWC bewegen, wie im Experiment bestätigt wird. Bei höheren Temperaturen (>400 °C) nimmt die Empfindlichkeit für den nahezu vollständig reduzierten Sauerstoffspeicher ab. Grund hierfür könnten zum einen die generell hohen Verluste im Resonator sein. Die Gütefaktoren sind bei der Zustandsdiagnose von Vollkatalysatoren aufgrund der vergleichsweise hohen Gesamtverluste ohnehin geringer als beispielsweise am Pulver-Resonator, der speziell für die Materialcharakterisierung entwickelt wurde. Darüber hinaus gaben sich auch bei Letzterem bereits Hinweise, dass bei CZO mit hoher Nichtstöchiometrie

möglicherweise auch die Eindringtiefe der Mikrowellen zunehmend die Empfindlichkeit der Hochfrequenzmessung limitieren könnte.

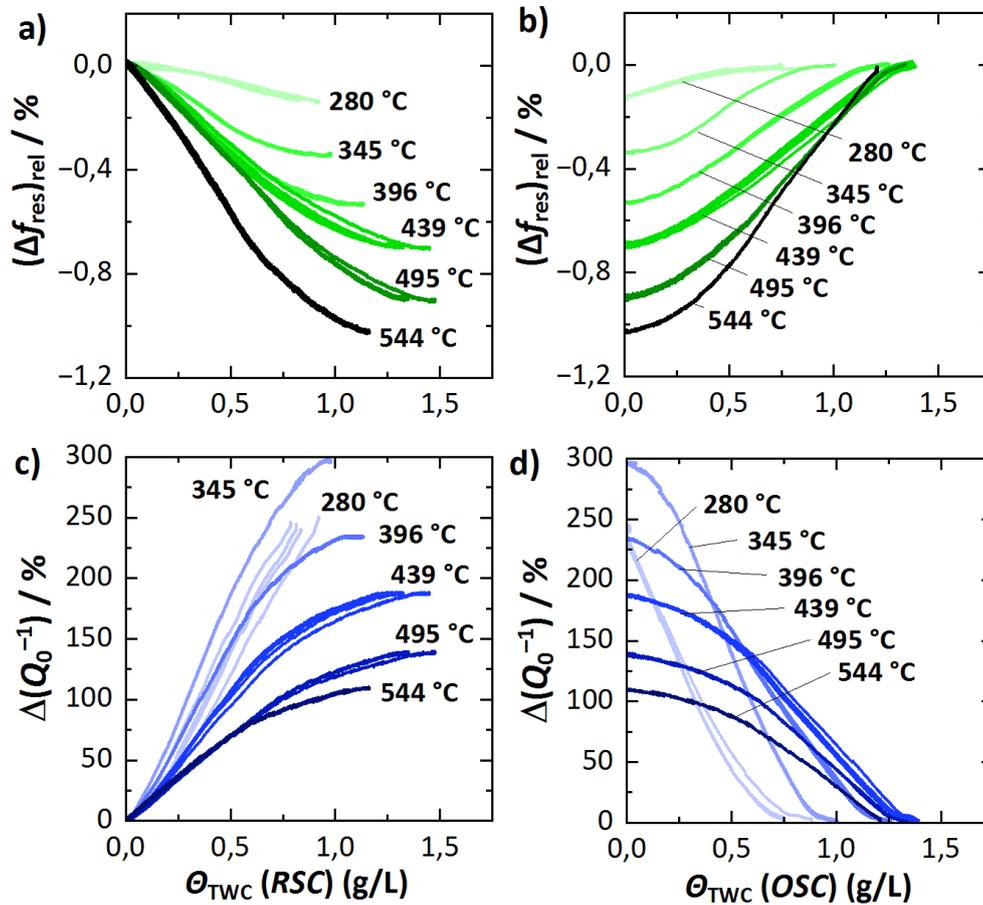


Abbildung 8-2: Zusammenhang zwischen der (relativen) Signalamplitude der Resonanzfrequenz $(\Delta f_{\text{res}})_{\text{rel}}$ und der Sauerstoffbeladung Θ_{TWC} während (a) der mager-fett-Wechsel (RSC-Bilanz) und (b) der fett-mager-Wechsel (OSC-Bilanz). Entsprechende Korrelation für die relative Amplitude des unbelasteten Gütefaktors $(\Delta Q_0^{-1})_{\text{rel}}$ in (c) und (d).

Die Verläufe der inversen Gütefaktoren in Abb. 8-2c,d weisen qualitativ Ähnlichkeiten zur Resonanzfrequenz auf. Die s-förmigen Änderungen bei geringeren Temperaturen können genauso festgestellt werden, wie der nichtlineare Empfindlichkeitsverlust bei höheren Temperaturen für weitgehend reduzierte Sauerstoffspeicher. Der Gütefaktor liefert daher mindestens die gleichen Informationen über den Oxidationszustand des Katalysators. Mehr noch: Der Gütefaktor besitzt mit Signalamplituden $(\Delta Q_0^{-1})_{\text{rel,max}}$ von bis zu 300 % deutlich höhere Empfindlichkeiten als die Resonanzfrequenz und bietet zudem die bessere Auflösung über den Sauerstoffspeicherzustand. Darüber hinaus sind die Signalamplituden des Gütefaktors besonders bei geringen Temperaturen am größten (280-400 °C). Das verdeutlicht noch einmal, dass gerade bei Temperaturen knapp oberhalb des Katalysator-Light-offs die Gesamtverluste im Resonator überwiegend von der Redox-Chemie des Sauerstoffspeichers dominiert werden, während mit zunehmender

Temperatur auch die Verluste durch z.B. Substrat und Trägermaterial vermehrt eine Rolle spielen.

Um Vor- und Nachteile der beiden Resonanzsignale noch besser unterscheiden zu können, sollten neben den maximalen Signalamplituden auch die Signal-Rausch-Verhältnisse SNR betrachtet werden. Dieses gewichtet die Maximalamplituden mit dem Rauschanteil des Signals und kann damit auch Aussagen über die Auflösung der Resonanzsignale liefern. Der Rauschanteil wird typischer durch die Standardabweichung σ_s ausgedrückt. Sie wird maßgeblich von der Güte der Resonanz beeinflusst, welche vor allem von den Gesamtverlusten im Hohlraumresonator abhängt. Daraus kann abgeleitet werden, dass das SNR sowohl von der Temperatur des Katalysators als auch von dessen Sauerstoffspeicherzustand abhängt. Die genaue Methode zur Berechnung des SNR (und der Standardabweichung σ_s) aus den Messdaten ist im Anhang H-7 beschrieben. Die abgeleiteten Werte dieser Analyse sind in den Tabellen H-8 für f_{res} und H-9 für $1/Q_0$ tabelliert. Die Ergebnisse für das SNR sind in Abb. 8-3 dargestellt. Die Verläufe sind in a) aus den Daten der Mager-Fett-Wechsel (RSC) und in b) aus den Fett-Mager-Wechseln (OSC) abgeleitet.

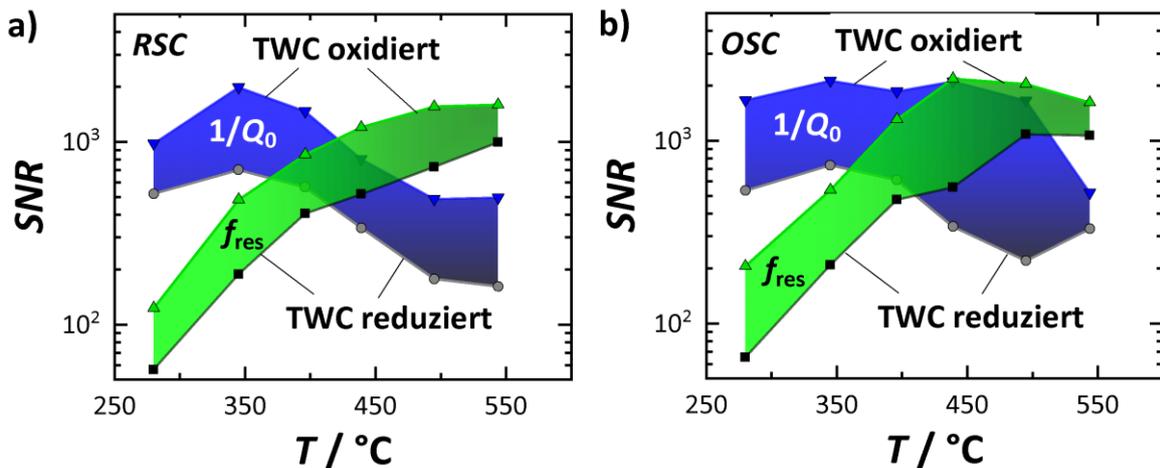


Abbildung 8-3: Temperatur- und zustandsabhängige Signal-Rausch-Verhältnisse SNR der Resonanzsignale f_{res} und $1/Q_0$ im Bereich 280-544 °C, berechnet aus den a) Daten der Mager-Fett-Wechsel (RSC -Bilanz) und b) Fett-Mager-Wechsel (OSC -Bilanz). Man beachte die logarithmische Auftragung!

Aus den obigen Überlegungen lassen sich Signal-Rausch-Verhältnisse für den oxidierten Katalysatorzustand ableiten, die aufgrund der geringeren Verluste einen höheren Wert aufweisen, und Signal-Rausch-Verhältnisse für den reduzierten Katalysator als untere Grenze mit maximierten Verlusten im Resonator. Im Betrieb verläuft das reale SNR der Resonanzsignale abhängig vom Sauerstoffspeicherzustand zwischen diesen Grenzen. Dieses „Betriebsfenster“ ist in Abb. 8-3 durch farbige Flächen verdeutlicht (grün für das SNR von f_{res} , blau von $1/Q_0$).

Grundsätzlich lässt sich festhalten, dass das *SNR* der Resonanzfrequenz mit der Temperatur deutlich zunimmt. Bei geringen Temperaturen (< 400 °C) fällt es aber weit hinter das *SNR* des Gütefaktors zurück (man beachte die logarithmische Ordinatenachse!). Für den Gütefaktor wiederum bleibt das *SNR* bis zu einer Temperatur von ca. 400 °C weitgehend konstant, sinkt aber darüber hinaus ab. Insgesamt ist das *SNR* des Gütefaktors auch weit weniger von der Temperatur abhängig als das von f_{res} . Mit beiden Resonanzparametern lassen sich betriebspunktabhängig Signal-Rausch-Verhältnisse von etwa 1.000 erreichen, was im Umkehrschluss bedeutet, dass relative Änderungen im Sauerstoffspeicher in der Größenordnung 1 ‰ aufgelöst werden können. Dafür eignet sich $1/Q_0$ vor allem bei niedrigen Temperaturen bis 400 °C. Darüber sollte f_{res} verwendet werden. Das Monitoring des „Light-offs“ eines Dreivegekatalysators ist besonders wichtig, um die Kaltstart-Emissionen durch die entsprechenden Regelstrategien schnell reduzieren zu können. Die Daten zeigen hier, dass der Gütefaktor dafür das geeignetere Signal ist. Zum Vergleich: Bei 300 °C liegt das *SNR* von f_{res} mit Werten von (im Mittel) etwa 50 mehr als eine Größenordnung unter der des Gütefaktors. Dieser Effekt liegt vorrangig an der geringen Signalamplitude von f_{res} bei diesen Bedingungen. Interessant ist die Bewertung durch das *SNR* aber auch, weil es belegt, dass sich die *SNR*-Verläufe der beiden Resonanzsignale mit höheren Temperaturen kreuzen und damit jedem Temperaturbereich ein geeigneter Resonanzparameter zugewiesen werden kann. Dieser Kreuzungspunkt liegt am Dreivegekatalysator etwa bei 400 °C.

Als nächstes soll auch der Einfluss der Abgasstöchiometrie auf das Hochfrequenzsignal untersucht werden. Zum einen, weil die Stöchiometrie direkt den p_{O_2} im Abgas beeinflusst und gerade dieser Aspekt wiederum direkt an die Defektchemie von CZO und dessen dielektrischen Eigenschaften gekoppelt ist (vgl. Kapitel 7), und zum anderen, weil sich die Stöchiometrie im Abgas sehr dynamisch im Motorbetrieb ändert und daher ein robustes Mikrowellensignal von besonderem Interesse ist. Dafür wurden mit dem Katalysator weitere Redox-Zyklen durchgeführt, die eine Reihe unterschiedlicher Abgasstöchiometrien im Bereich $0,96 \leq \lambda \leq 1,05$ verwendeten. Die genauen Zusammensetzungen der synthetischen Abgasmischungen sind im Anhang in Tabelle H-10 gelistet. Es sei erwähnt, dass die Einstellung der Stöchiometrie im Wesentlichen durch eine Anpassung der O_2 -, H_2 - und CO -Konzentrationen erfolgte. Die Anteile von CO_2 und H_2O blieben unverändert. Einen Überblick über das Gesamtexperiment bei einer Katalysatortemperatur von $T_{\text{TWC}} = 500 \text{ °C}$ gibt Abbildung 8-4, wobei die Signale der Breitband- und Sprungsonden in Abb. 8-4a und die beiden Hochfrequenzsignale in Abb. 8-4b aufgeführt sind.

Im ersten Teil des Experiments ($0 \text{ h} \leq t \leq 1 \text{ h}$) wurde die Abgasstöchiometrie lediglich innerhalb magerer Zusammensetzungen $1,01 \leq \lambda \leq 1,05$ variiert. Wie hier aus vorherigen Erfahrungen bereits vermutet wurde, ist das Hochfrequenzsignal unter diesen

Bedingungen weitgehend konstant und ändert sich nicht mit der Abgasstöchiometrie. Dass sich der p_{O_2} tatsächlich ändert, zeigt die Sprungsonde nach dem Katalysator (blau). Das ist auch der Hauptgrund, warum sich der oxidierte Katalysatorzustand (z.B. in Abb. 8-2) in Experimenten zum Sauerstoffspeicherverhalten gut als Referenzzustand eignet. Vom defektchemischen Standpunkt wäre eine Änderung der dielektrischen Eigenschaften in CZO bei hohen p_{O_2} durchaus zu erwarten (vgl. Kap.7.2.5). Die vorhergehenden Messungen haben aber auch gezeigt, dass die Änderungen der dielektrischen Antwort bei hohen p_{O_2} quantitativ gering sind. Da beispielsweise für die Leitfähigkeit der Zusammenhang $\lg(\sigma) \sim \lg(p_{O_2})^{-m}$ gilt, sind die Unterschiede in den Absolutwerten von σ bei hohen p_{O_2} sehr gering. Berücksichtigt man zusätzlich die geringen Güten des Resonators und, dass zur dielektrischen Gesamt-Performance des Vollkatalysators auch die übrigen Kat-Werkstoffe (Substrat, Trägermaterial, ...) beitragen (und möglicherweise sogar dominieren), lässt sich ableiten, dass diese (absoluten) Änderungen der Nichtstöchiometrie offensichtlich zu gering sind, um das Hochfrequenzsignal bei der Zustandsdiagnose signifikant zu beeinflussen.

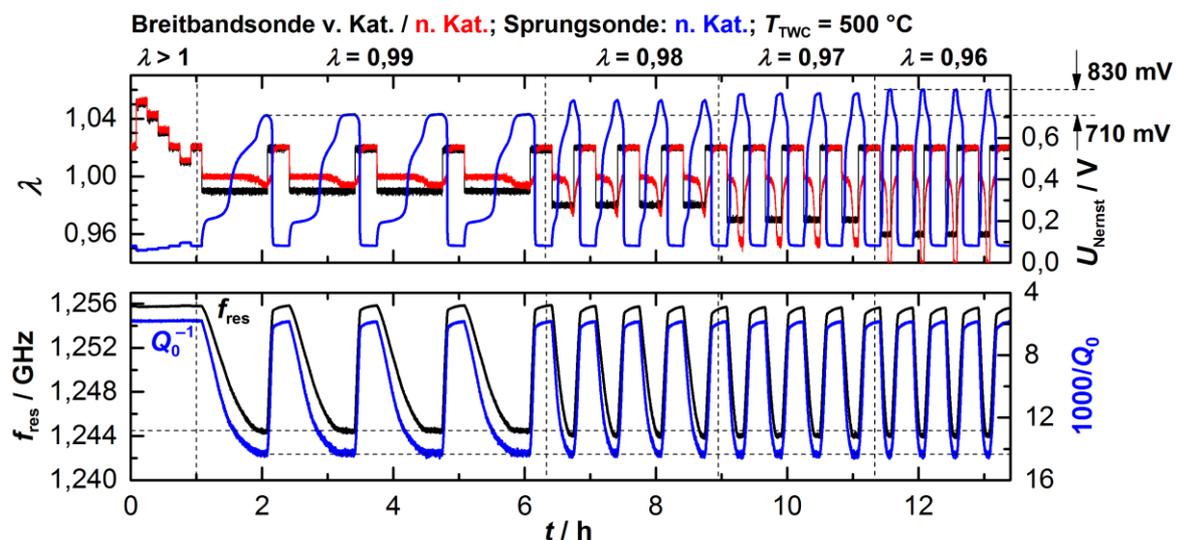


Abbildung 8-4: Experiment zur Bestimmung des Einflusses der Abgasstöchiometrie bei 500 °C mit (a) den λ -Signalen der beiden Breitbandsonden vor (schwarz) und nach (rot) Katalysator und der Nernstspannung U_{Nernst} der Sprungsonde nach Katalysator (blau) und (b) den Hochfrequenzsignalen f_{res} und $1/Q_0^{-1}$ der TE_{111} -Mode.

Im zweiten Teil des Experiments ($t > 1$ h) wurde der Katalysator mit verschiedenen understöchiometrischen Abgaszusammensetzungen $0,96 \leq \lambda \leq 0,99$ reduziert. Die Re-Oxidation erfolgte jeweils bei $\lambda = 1,02$. Für jede Einstellung wurden je 4 Zyklen gefahren. Die einzelnen Abschnitte des Experiments sind durch gestrichelte vertikale Linien angedeutet. Wie die zunehmende Nernstspannung der Sprungsonde nach dem Katalysator (blau) andeutet, sinkt der p_{O_2} mit den geringeren Lambda-Werten. Die Änderung des p_{O_2} kann anhand der Erhöhung der Nernstspannung von 710 auf 830 mV (bei einer typischen

Empfindlichkeit von etwa 50 mV pro p_{O_2} -Dekade für geringe p_{O_2}) auf über 2 Größenordnungen beziffert werden. Im Vergleich dazu erreicht der Gütefaktor (blau) stets denselben Endwert für den Fall eines vollständig reduzierten Sauerstoffspeichers (Abb. 8-4b). Lediglich bei der Resonanzfrequenz kann festgestellt werden, dass eine geringfügige Verschiebung zu kleineren Werten auftritt. Bezogen auf den Messbereich $0,96 \leq \lambda \leq 0,99$ beträgt die Gesamtänderung $< 0,4$ MHz. Im Vergleich dazu ist die Signalamplitude von f_{res} auf den Sauerstoffspeicherzustand des Katalysators (bei 500°C) mit über 11 MHz etwa um den Faktor 30 größer. Dies entspricht einer relativen Abweichung ca. 3 %. Es kann daher gefolgert werden, dass auch bei der Resonanzfrequenz die Sauerstoffbeladung der Haupteinflussfaktor auf das Signal bleibt. Dennoch sollte an dieser Stelle festgehalten werden, dass der Gütefaktor im direkten Vergleich resilienter gegenüber Änderungen der Abgasstöchiometrie ist. Dass die Spektren unter fetten Abgasbedingungen in der Tat nahezu identisch sind, verdeutlicht auch Abbildung H-11 im Anhang. Unter Berücksichtigung der CZO-Defektchemie ist dieses Ergebnis ebenfalls plausibel. Die vorherigen Messungen hatten bereits gezeigt, dass CZO bei geringen p_{O_2} mit zunehmender Nichtstöchiometrie kaum höhere Verluste ausbildet, da das Small-Polaron-Hopping aufgrund der hohen Ce^{3+} -Konzentration zunehmend gehemmt wird (vgl. Kap. 7.2.5). Eine Änderung des Gütefaktors mit fetten Abgaszusammensetzungen würde demnach nicht erwartet werden.

Zusammenfassend konnten die Daten zeigen, dass sich mit dem Gütefaktor gleich mehrere Vorteile für die Interpretation der aktuellen Sauerstoffbeladung ergeben und er in einigen Aspekten der Resonanzfrequenz überlegen ist. Nachdem der Einfluss von Temperatur und Abgasstöchiometrie adressiert wurde, werden im folgenden Kapitel abschließend Auswirkungen des H_2O - und CO_2 -Gehaltes und der Katalysatoralterung auf die Hochfrequenzsignale beleuchtet.

8.2 Querempfindlichkeiten und Bewertung der Katalysatoralterung

Zunächst soll der Einfluss der Hauptverbrennungsprodukte H_2O und CO_2 betrachtet werden. Beide Gase können bei Ottomotoren bis zu etwa 15 % des Abgases ausmachen. Die genauen Konzentrationen können aber je nach Betriebsweise (v.a. λ) deutliche Schwankungen aufweisen. In einem Experiment wurden daher unterschiedliche Konzentrationen von H_2O und CO_2 in einem Konzentrationsbereich von 2 bis 10 % untersucht. Betrachtet wurden Temperaturen von 350-550 °C. Eine beispielhafte Messung bei 350 °C ist im Anhang in Abbildung H-12 dargestellt. Wie die Abbildung im Anhang zeigt, konnte in Bezug auf CO_2 kein signifikanter Einfluss (auch bei höheren Temperaturen) festgestellt werden. Beide Signale, sowohl f_{res} als auch $1/Q_0$, sind unabhängig von der CO_2 -Konzentration. Die folgende Analyse beschränkt sich daher auf eine Bewertung der Auswirkungen der H_2O -Konzentration c_{H_2O} .

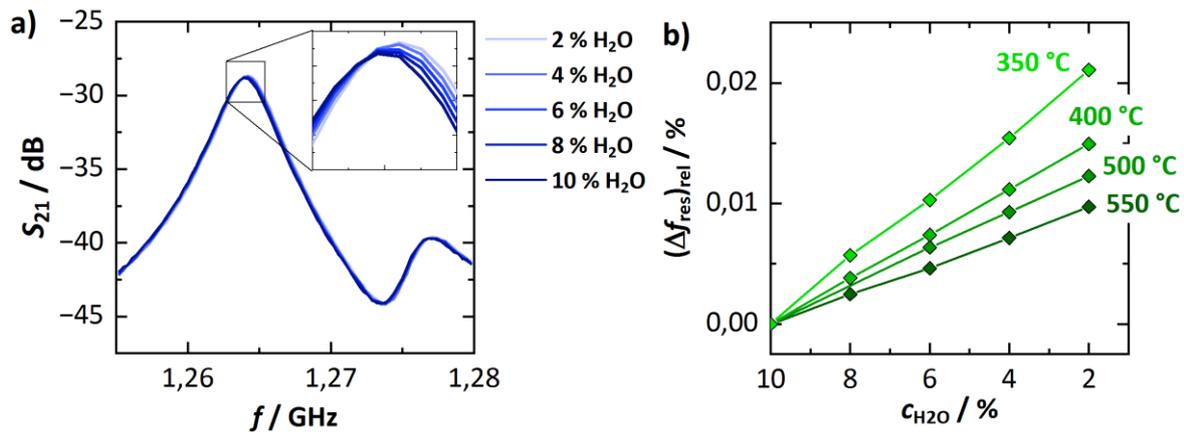


Abbildung 8-5: Einfluss der H_2O -Konzentration auf das Hochfrequenzsignal: (a) Auswirkungen auf das Transmissionsspektrum (S_{21}) in der Nähe der TE_{111} -Mode bei 350 °C und (b) temperaturabhängiger Einfluss auf die relative Resonanzfrequenzänderung $(\Delta f_{res})_{rel}$ der TE_{111} -Mode.

Einen Überblick über die Ergebnisse gibt Abbildung 8-5. Dabei zeigt die Abb. 8-5a den Einfluss unterschiedlicher H_2O -Konzentrationen auf die transmittierte Leistung (S_{21}) nahe der TE_{111} -Mode bei 350 °C. Wie dem Spektrum entnommen werden kann, führt eine Erhöhung des Wasserdampfgehalts zu geringeren Resonanzfrequenzen (Verschiebung des TE_{111} -Resonanzpeaks) und zu einer etwas höheren Dämpfung des Leistungsmaximums (Verringerung von S_{21}). Wie bereits in Abb. H-12 kann aber auch hier bestätigt werden, dass die Auswirkungen auf die Resonanzfrequenz qualitativ größer sind als auf den Gütefaktor. Eine temperaturübergreifende Betrachtung der (relativen) Resonanzfrequenzänderung $(\Delta f_{res})_{rel}$, die in Abb. 8-5b gezeigt ist, belegt außerdem, dass der Effekt mit höheren Temperaturen abnimmt und annähernd linear beschrieben werden kann. Der Messeffekt für eine Änderung der H_2O -Konzentration von 10 % auf 2 % kann bei 350 °C auf etwa $(\Delta f_{res})_{rel,max} \approx 0,021$ % beziffert werden. Berücksichtigt man die maximale Signalantwort der Resonanzfrequenz auf den Sauerstoffspeicherzustand des Dreiwegekatalysators bei gleicher Temperatur (gemäß Abb. 8-2) mit $\approx 0,32$ %, wird deutlich, dass bereits bei diesen Messtemperaturen die Signalamplitude etwa um den Faktor 15 stärker auf Änderungen der Sauerstoffbeladung reagiert. Bei 550 °C ist dieses Verhältnis bereits bei einem Wert von nahezu 100. Es kann daher festgehalten werden, dass die Wasserkonzentration im Abgas die Bewertung des Sauerstoffspeichergrads durch die Resonanzfrequenz vor allem bei geringen Temperaturen (<350 °C) beeinträchtigen kann und in diesem Fall berücksichtigt werden sollte. Für höhere Temperaturen spielt der Wassergehalt aber nur noch eine untergeordnete Rolle. Auch für den Gütefaktor können kleine Änderungen festgestellt werden, die aber für hohe Temperaturen kaum noch aufgelöst werden können. Eine Betrachtung bei 350 °C lässt den Schluss zu, dass die Abweichungen, die im Experiment durch eine Veränderung der H_2O -Konzentration hervorgerufen wurden, weniger als 1 % der entsprechenden Signalamplitude auf den Sauerstoffspeicher betragen. Daher kann der

Gütefaktor in guter Näherung über dem gesamten Messbereich als unabhängig von C_{H_2O} betrachtet werden, was auch hier noch einmal den Vorteil des Gütefaktors gegenüber der Resonanzfrequenz bei geringen Temperaturen unterstreicht.

Am Ende wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls der Einfluss der Katalysatoralterung auf die Hochfrequenzsignale anhand von Katalysatorbohrkernen ($\varnothing 1,66''$) untersucht (s. Kap. 4.3). Dafür wurde der frische und der hydrothermal gealterte Katalysator (s. Kap. 4.3) während des Aufheizens mit ca. 3 K/min auf 600 °C ebenfalls abwechselnd mit fetten und mageren Atmosphären durchspült ($GHSV = 32.000 \text{ h}^{-1}$). Dazu wurde analog während des Aufheizens ebenfalls die sich ergebende OSC des Katalysators bestimmt und die maximalen, relativen Änderungen der Resonanzsignale $(\Delta f_{\text{res}})_{\text{rel,max}}$ und $(\Delta Q_0^{-1})_{\text{rel,max}}$ auf die Sauerstoffbeladung bestimmt. Referenzzustand für die Berechnung ist auch hier der vollständig oxidierte Katalysator (Gl. (8-1) und (8-2)). Das Ergebnis ist in Abbildung 8-6 dargestellt.

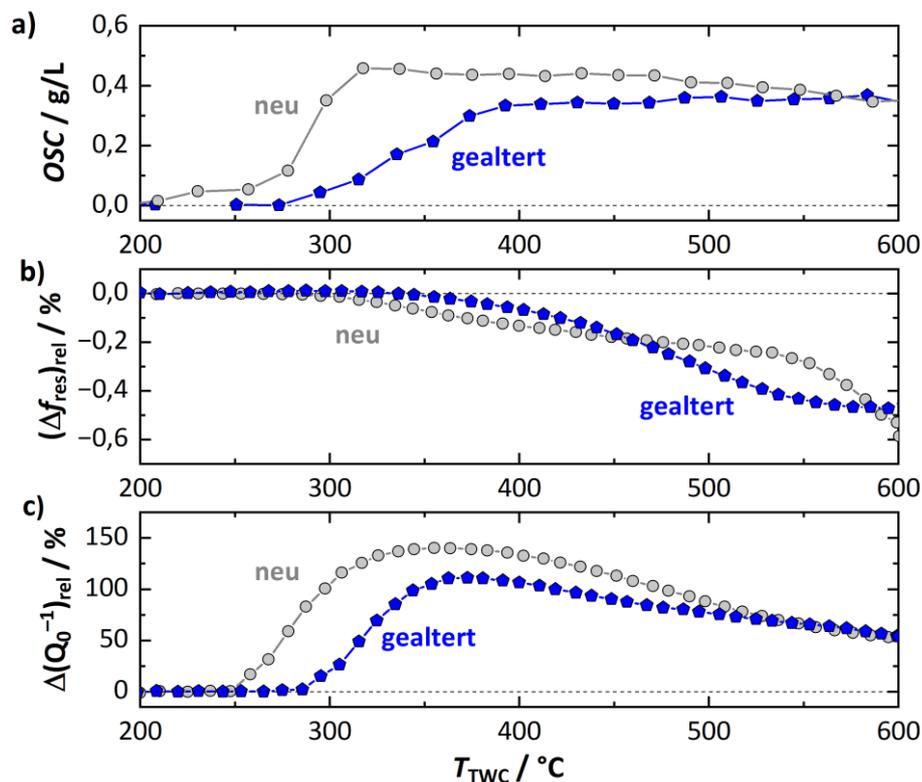


Abbildung 8-6: Temperaturrampe zur Bewertung der Katalysatoralterung: (a) OSC des frischen und gealterten Katalysator-Bohrkerns, (b) entsprechende maximale (relative) Signalamplitude der Resonanzfrequenz $(\Delta f_{\text{res}})_{\text{rel,max}}$ und (c) des (inversen) Gütefaktors $(\Delta Q_0^{-1})_{\text{rel,max}}$.

Wie die Daten zeigen, ist der Sauerstoffspeicher des frischen Katalysators bis etwa 250 °C inaktiv (Abb. 8-6a) Mit höheren Temperaturen nimmt die OSC dann schnell zu und bleibt ab 350 °C näherungsweise konstant. Im Vergleich dazu benötigt der gealterte TWC mehr als 300 °C für eine messbare Aktivierung des Sauerstoffspeichers und erreicht sein

Maximum auch erst bei etwa 400 °C. Diese Beobachtungen sind typisch für gealterte Katalysatoren, deren aktive Oberfläche und katalytische Aktivität durch die hydrothermale Hochtemperaturbehandlung verringert wurde. Lediglich bei hohen Temperaturen treten kaum noch Unterschiede auf, was sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass zunehmend auch die tieferen Schichten am Sauerstoffaustausch partizipieren und dann eher die Menge an Sauerstoffspeichermaterial als dessen Oberflächen und die katalytische Aktivierung die *OSC* limitieren. Vergleicht man die temperaturabhängige Zunahme der *OSC* mit den Änderungen des Gütefaktors (Abb. 8-6c), ergibt sich eine gute Korrelation beider Signale. Die Amplitude des Gütefaktors nimmt ab dem Zeitpunkt der Sauerstoffspeicheraktivierung kontinuierlich zu und erreicht oberhalb von 350 °C ein Maximum. Der Unterschied in der nötigen Temperatur zwischen frischem und gealtertem Katalysator ist deutlich detektierbar (≈ 50 °C). Für höhere Temperaturen nähern sich auch hier beide Signale kontinuierlich an. Das Absinken der Signalamplitude ist allerdings nicht auf Änderungen der *OSC* zurückzuführen, sondern liegt auch hier an den generell stark ansteigenden Verlusten im Gesamtsystem (s. voriges Kapitel). Der Gütefaktor eignet sich daher sowohl zur Bewertung der Alterung (Temperaturverschiebung beim Einsetzen der Sauerstoffspeichereigenschaften) als auch zur Diagnose der verbleibenden Sauerstoffspeicherkapazität (Amplitude).

Ein Vergleich verdeutlicht hier den klaren Nachteil der Resonanzfrequenz als Merkmal zur Alterungserkennung (Abb. 8-6b): Die Amplitude ist gerade bei den geringen Temperaturen kaum messbar. Das macht eine klare Analyse des Zeitpunktes der Aktivierung des Sauerstoffspeichers im Betrieb kaum möglich. Ebenso konnte auch kein klarer Trend in Bezug auf die Maximalamplitude und die *OSC* beobachtet werden. Dass die Signalqualität der Resonanzfrequenz diesbezüglich nicht ausreicht, belegen in Ansätzen auch die Daten in [201], auch wenn dieser Punkt dort nicht direkt adressiert wurde. Wie die Studie [201] zeigt, kann eine Einschätzung der Alterung mittels f_{res} eher aus der Menge an absorbiertem Wasser bei Temperaturen < 150 °C erfolgen. Diese Methode ist für die Anwendung aber durchaus kritisch zu bewerten, da die Menge an adsorbiertem Wasser bei den geringen Temperaturen stark vom aktuellem Motorbetrieb, der Betriebshistorie und den Umgebungsbedingungen (Feuchtegehalt der Luft) abhängt. Unabhängig davon funktioniert diese Variante sicher mindestens genauso mit $1/Q_0$. Schlussendlich aber dürfte die Möglichkeit, die Aktivierung des Sauerstoffspeichers und damit den „Light-off“ des Dreiwegekatalysators über den Gütefaktor direkt zu messen, aufgrund der weitaus höheren und resilienteren Signalamplituden für den Gütefaktor merkbare Vorteile bei Kaltstartphasen bieten und zudem eine zuverlässigere Alterungsdiagnose erlauben.

Zusammenfassend lässt sich im Kapitel durchweg belegen, dass die Sauerstoffbeladung mit dem Gütefaktor gerade bei geringen Betriebstemperaturen präziser bewertet werden

kann. Die Signalamplituden können hier mitunter >300 % betragen, während die Resonanzfrequenz sich nur um < 1 % ändert. Besonders für Temperaturen unter 400 °C wird für den Gütefaktor damit ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis beobachtet. Außerdem ist der Gütefaktor deutlich weniger sensitiv für Störeinflüsse, dynamische Stöchiometrieänderungen und den Wassergehalt. Diese Effekte können auch defektchemisch begründet werden. In dieser Arbeit (Kap. 7), wie auch in vielen anderen, konnte nachgewiesen werden, dass in nichtstöchiometrischem CZO Leitfähigkeitsänderungen um den Faktor 10^3 und mehr keine Seltenheit sind. Die Polarisierung des Materials ändert sich hingegen bei der Reduktion lediglich um den Faktor 2. Geht man auch im Fall der Hohlraumresonatoren für die Zustandsdiagnose davon aus, dass f_{res} primär von dem Polarisationsvermögen, und $1/Q_0$ eher von dem dielektrischen Verlust beeinflusst wird, kann entsprechend erwartet werden, dass die relativen Amplituden des Gütefaktors deutlich größer sein sollten. Da die Sauerstoffspeicherkomponente im Washcoat ohnehin nur einen geringen Anteil des gesamten Dreiwegekatalysators ausmacht, sind die Signalamplituden von über 300 % für den Gütefaktor beachtlich. Dies erklärt aber auch, warum viele andere Störgrößen sich in deutlich geringerem Umfang auf den Gütefaktor auswirken. Die geringe Änderung in der Polarisierung führt entsprechend dazu, dass mit f_{res} bei geringen Temperaturen keine zuverlässige Interpretation der Sauerstoffbeladung möglich ist, ohne auch die anderen Quereinflüsse zu berücksichtigen. Bei höheren Temperaturen gilt diese Korrelation nicht mehr, da zum einen die Gesamtverluste im Katalysator steigen (Substrat, Trägermaterial, ...). Gleichzeitig nimmt die Amplitude von f_{res} kontinuierlich mit der Temperatur zu. Speziell für hohe Temperaturen kann f_{res} daher immer besser als Signal genutzt werden und ist dem Gütefaktor ab etwa 450 °C in Bezug auf das Signal-Rausch-Verhältnis sogar überlegen. Um den kompletten Betriebsbereich des Dreiwegekatalysators abzudecken, sollten daher die Informationen beider Hochfrequenzsignale betriebspunktabhängig kombiniert werden.

Damit konnte dieses Kapitel einen Einblick in eine der bedeutendsten Anwendungen von CZO geben und auch den Mehrwert einer hochfrequenzgestützten Analyse aufzeigen. Abschließend werden die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und Erkenntnisse zur Defektchemie, Hochfrequenzmethode und Rückschlüsse für Anwendungen vor einem übergreifenden Kontext dargestellt.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Defektchemie von CZO ($\text{Ce}_{1-y_{\text{Zr}}}\text{Zr}_{y_{\text{Zr}}}\text{O}_{2-\delta}$) mittels Hohlraumresonatoren im Mikrowellenbereich analysiert. Um einen möglichst breiten Überblick über das Material CZO geben zu können, wurden unterschiedliche Zusammensetzungen ($y_{\text{Zr}} = 0; 0,20; 0,33; 0,50; 0,67$) untersucht. In diesem Kontext wurden die zugrundeliegenden Defektmechanismen, der Einfluss von Zirkonium auf die Redoxchemie und Beiträge durch die aktive Oberfläche und von Edelmetall-Kontakten beleuchtet. Am Ende wurde die Bedeutung für die Sauerstoffspeicherkomponente in Dreiwegkatalysatoren diskutiert, einer der Schlüsselanwendungen von CZO-Materialien.

Ausgangspunkt der Arbeit bildeten Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit an Ceroxid und CZO, wozu auch umfangreiche Studien von anderen Forschergruppen vorliegen. In CZO und Ceroxid dominiert bei hohen Temperaturen ($>800\text{ °C}$) offensichtlich das sogenannte Hüpfen kleiner Polaronen (Small-Polaron Hopping) durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen über die Interaktion mit dem p_{O_2} der Umgebung. Bei geringen Temperaturen spielen zunehmend Akzeptorverunreinigungen eine Rolle. Für Ceroxid und sehr hohe Zr-Gehalte y_{Zr} wurde außerdem eine gemischte Leitfähigkeit mit elektronischem und ionischem Anteil festgestellt. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass die Aktivierungsenergie E_a durch den Einbau von Zirkonium auf Ce-Gitterplätzen sinkt. Ein Minimum wurde in Übereinstimmung mit anderen Studien für Cer-reiche Mischungsverhältnisse bei $y_{\text{Zr}} = 0,20$ festgestellt ($E_a = 1,55\text{ eV}$). Diese Zusammensetzung weist außerdem bei gleichen Bedingungen die höchste Leitfähigkeit und damit die höchste Defektkonzentration auf. In den untersuchten Zusammensetzungen wurde darüber hinaus festgestellt, dass die Nichtstöchiometrien δ bei geringen p_{O_2} hinreichend groß sind, so dass durch die hohe Ce^{3+} -Konzentration der Hopping-Mechanismus zunehmend gehemmt wird. Im Gegensatz zu reinem Ceroxid ist die elektrische Leitfähigkeit von CZO dadurch weitgehend unabhängig von der Temperatur.

Darauf aufbauend wurden Hochfrequenzuntersuchungen an einem Hochtemperatur-Hohlraumresonator für TM_{0n0} -Moden durchgeführt, der speziell für Untersuchungen an gasdurchspülten Pulverschüttungen entwickelt wurde. Da bisherige Messungen lediglich eine grobe Quantifizierung der dielektrischen Pulvereigenschaften erlaubten, wurden in

einem ersten Schritt die physikalischen Effekte an der Probe im Resonator begleitend mit Simulationen und Experimenten untersucht. In dieser Arbeit ist es dadurch gelungen, erstens die elektrische Feldverteilung im Resonator exakt abzubilden und zu berücksichtigen, zweitens die Depolarisation innerhalb der Probe zu beschreiben und zu kompensieren und drittens zudem die dielektrische Interaktion von Pulverpartikeln und Luftanteil geeignet zu modellieren. Vor diesem Kontext konnte auch für die höheren Moden zuverlässig eine geeignete Feldkalibration abgeleitet werden, die eine multimodale Analyse dielektrischer Eigenschaften erst ermöglichte. Anhand von Messungen an Ceroxid, dessen Eigenschaften gut in der Literatur belegt sind, konnte die Methode verifiziert werden. Darüber hinaus ist durch die übergeordnete Betrachtung des Messeffekts eine hohe Übertragbarkeit der Methode auch für andere Materialsysteme sichergestellt. Auch gezielte Aussagen in Bezug auf die Grenzen des Verfahrens konnten dadurch abgeleitet werden.

Mit Hilfe der Methode konnten die dielektrischen Eigenschaften von nichtstöchiometrischen Ceroxid und CZO aus den Hochfrequenzexperimenten abgeleitet werden. Durch die Mikrowellenmessungen konnten grundlegende Unterschiede zwischen reinem Ceroxid und CZO analysiert werden. Die im Vergleich zur Festkörperprobe (>2 eV) deutlich verringerten Aktivierungsenergien des Ceroxid-Pulvers ($E_a = 1,03$ eV) konnten unterstreichen, dass die Konzentration an Sauerstoffleerstellen bei nanokristallinen Proben auch signifikant von den morphologischen Eigenschaften abhängt. Im Einklang mit den Ergebnissen anderer Studien ergeben sich auch bei den Hochfrequenzuntersuchungen deutliche Hinweise, dass die Bildung von Sauerstoffdefekten an Oberflächen (begleitend mit der Bildung von Raumladungsschichten) begünstigt ist. Darauf deuten sowohl die höheren Leitfähigkeiten (abgeleitet aus den dielektrischen Verlusten) als auch die geringen p_{O_2} -Abhängigkeiten hin. Im Vergleich dazu stimmen die Leitfähigkeiten von CZO weitgehend mit den Eigenschaften ihrer Festkörperproben überein. Die Daten bei 600°C deuten hier darauf hin, dass die Defektkonzentration und der Ladungstransport primär von der Zusammensetzung des CZO und den enthaltenen Akzeptor-Verunreinigungen, aber kaum von dessen Mikrostruktur bestimmt wird.

Gleichzeitig konnte für alle Materialien bestätigt werden, dass auch die Polarisierung (Dielektrizitätskonstante) bei Cer-reichen CZO-Mischungen zunimmt. Außerdem tritt eine weitere signifikante Erhöhung bei der Reduktion begleitend mit höheren Sauerstoffleerstellenkonzentrationen auf. Beide Effekte wurden in der Literatur bisher nur wenig experimentell, und kaum systematisch für CZO untersucht. Die Hochfrequenzmessungen konnten jedoch zeigen, dass in den Proben mit den höchsten Leitfähigkeiten ($y_{Zr} = 0,20$) auch die größte Zunahme der relativen Dielektrizitätskonstante festgestellt werden konnte. Bei hohen Nichtstöchiometrien kann sich dadurch das Polarisationsvermögen einer

CZO-Probe etwa verdoppeln ($\epsilon'_r \approx 50$). In eigenen Veröffentlichungen, die zeitgleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit erschienen sind, wurde bereits vermutet, dass diese generelle Zunahme mit dem Eintrag von zusätzlichen Dipolen (durch Ce^{3+} -Kationen und Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ anstelle von O^{2-} -Ionen) im Gitter stammen [86,199]. Diese Idee ist im Einklang mit DFT-Studien, die eine zunehmend einfachere Anregung von Gitterschwingungen (Phononen, optische Moden) beobachteten, die begleitend mit der Relaxion des Gitters durch die Sauerstoffleerstellenbildung auftritt. Die verstärkte dielektrische Antwort in nichtstöchiometrischen CZO lässt sich daher mit einer energetisch begünstigten (elastischen) Elongation der einzelnen (und zusätzlichen) Ladungsträger innerhalb ihrer Basis im Gitter begründen, die in ihrer Wirkung schlussendlich elektrischen Dipolschwingungen entsprechen. Daraus lässt sich auch ableiten, dass die Verspannung bei der Mischkristallbildung, die durch Relaxion geförderte Bildung von Sauerstoffleerstellen und die verstärkte Polarisation infolge begünstigter Schwingungszustände in CZO physikalisch miteinander verkoppelt sind. Dieser Aspekt wurde bisher in keiner Arbeit (auch experimentell) so umfangreich für CZO bestätigt. Darüber hinaus belegte auch die multimodale Betrachtung, dass für die Verluste (in den Pulvern) ausschließlich elektronische Anteile eine Rolle spielen. Die Frequenzabhängigkeit (f^{-1}) lässt den Schluss zu, dass Verluste durch die Polarisation (in Ceroxid und CZO) im Vergleich zum Hopping der Small-Polaronen nicht wesentlich zu den Gesamtverlusten im Material beitragen. Letzteres mag auch durch die hohe Konzentration an Sauerstoffleerstellen (und damit gebundenen Elektronen) in CZO selbstverständlich erscheinen, ist aber ebenfalls bisher nicht mit Mikrowellen untersucht worden.

Im letzten Abschnitt der hochfrequenzgestützten Materialcharakterisierung wurden Pt/CeO₂-Modellkatalysatoren am (Pulver-)Resonator untersucht. Die Proben wiesen aufgrund ihrer Syntheserouten (FSP und SFRD) deutlich höhere Oberflächen und unterschiedliche Pt-Dispersionen auf. In diesen Zusammenhang konnte mithilfe der Hochfrequenzmethode die Bedeutung der Edelmetallkontaktierung für die Aktivierung der Cer-Redox-Eigenschaften bei geringen Temperaturen (< 400 °C) belegen. Eine weitreichende Reduktion wird bei Ceroxid ohne Edelmetall erst bei deutlich höheren Temperaturen erreicht. Übergreifend aus verschiedenen Experimenten konnte für (reines) Ceroxid nachgewiesen werden, dass die tieferen Schichten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 500 °C am Sauerstoffaustausch partizipieren. Die Daten belegen, dass unterhalb dieser Grenze die Interaktion mit Sauerstoff in der Umgebung fast ausschließlich auf oberflächennahe Bereiche beschränkt ist. Die zugängliche OSC ist unter diesen Bedingungen vor allem eine Funktion der aktiven Oberfläche und unterstreicht die Bedeutung eines möglichst nanokristallinen Sauerstoffspeichermaterials für die technische Anwendung.

Letztere wurde im Rahmen einer Hochfrequenzanalyse mit dem Fokus auf die Zustandsdiagnose untersucht. Diesbezüglich wurden insbesondere die beiden Resonanzsignale f_{res} und Q_0^{-1} mitsamt ihren Störeinflüssen untersucht. Als eines der Kernergebnisse dieser Versuchsreihen sollte festgehalten werden, dass der Gütefaktor signifikante Vorteile bei der Bewertung der Sauerstoffbeladung, vor allem bei Temperaturen knapp oberhalb des Katalysator-„Light-offs“ (< 450 °C) besitzt. Signalamplituden von mehr als 300 % wurden beobachtet, während typische Änderungen der Resonanzfrequenz um 1 % liegen. Die großen Amplituden von Q_0^{-1} sind defektchemisch auf die Leitfähigkeitsänderung bei der Reduktion zurückzuführen, die laut Hochfrequenz- und Gleichstrom-Messungen mehr als 3 Dekaden betragen kann. Besonders bei den geringen Temperaturen dominiert dementsprechend die CZO-Redoxchemie die Gesamtverluste des Vollkatalysators. Gleichzeitig war der Gütefaktor deutlich robuster gegenüber anwendungstypischen Störeinflüssen wie der Abgasstöchiometrie oder dem Wassergehalt, und ermöglicht eine präzisere Messung des Alterungszustands durch Analyse der Aktivierung der Sauerstoffspeicherkomponente. Auch eine Korrelation von OSC und Signalamplitude wurde im Experiment beobachtet. Es lässt sich damit ableiten, dass ein Signal, das primär von den dielektrischen Verlusten des Sauerstoffspeichers (CZO) beeinflusst wird, sich (bis ca. 450 °C) besser für die Zustandsdiagnose eignet als (wie in vorhergehenden Studien oft verwendet) eines, das vorwiegend auf die Polarisationsänderungen zurückgeht.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass die MCP-Methode grundsätzlich geeignet ist, um die Defektchemie von CZO bei erhöhten Temperaturen zu untersuchen. Die Arbeit bietet außerdem viele Anknüpfungspunkte für künftige Untersuchungen. In Bezug auf die Auswertung haben sich bei Experimenten an nichtstöchiometrischem CZO Hinweise verdichtet, dass eine zusätzliche Feldschwächung durch geringe EM-Eindringtiefen die HF-Empfindlichkeit beeinträchtigen kann. Dieser Effekt konnte in einer ersten Abschätzung auch am FEM-Modell nachgewiesen werden. Für eventuell folgende Messungen an CZO bei noch höheren Temperaturen sollten die physikalischen Auswirkungen noch genauer untersucht werden. Messungen bei höheren Temperaturen (> 600 °C) hätten zudem den Vorteil, dass bei CZO die Verunreinigungen weniger zur Gesamtleitfähigkeit beitragen und die intrinsischen Defektmechanismen besser analysiert werden könnten. Außerdem würde die Integration der Probenleitfähigkeit in die Bestimmung des Netto-Anregungsfeldes auch die Übertragbarkeit der Methode auf andere, verlustreichere Materialssysteme ermöglichen. Darüber hinaus erscheint eine defektchemische Erforschung von dotierten CZO durch Operando-Studien am Resonator vielversprechend, da CZO diesbezüglich immer mehr Aufmerksamkeit im Hinblick auf umweltfreundliche Technologien erfährt, wie reversible Brennstoffzellen [137,146] oder thermochemische Kreisläufe (CO₂ oder H₂O-Spaltung) [296–298].

Anhang

A Materialwissenschaftliche Charakterisierung der CZO-Mischoxide

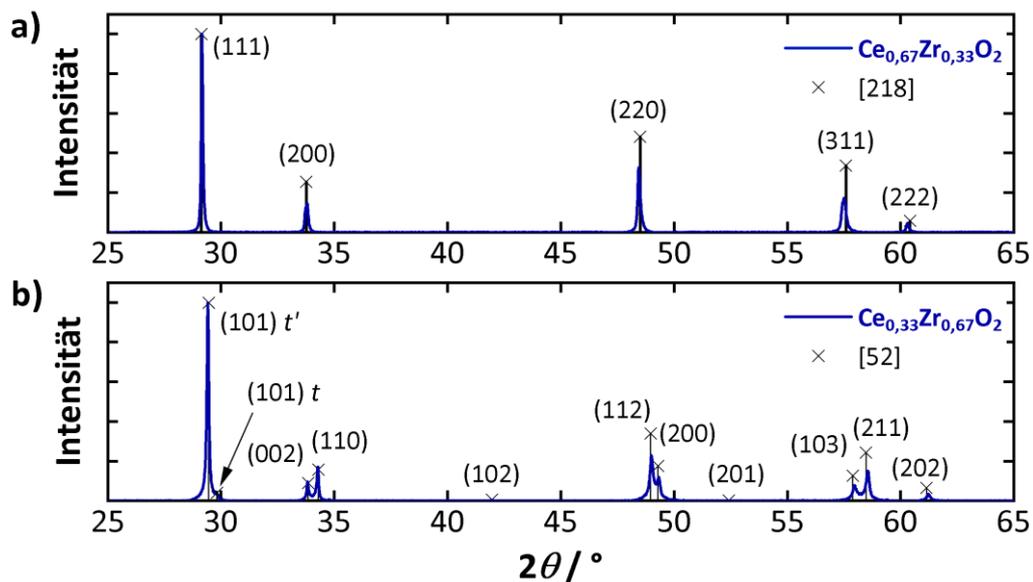
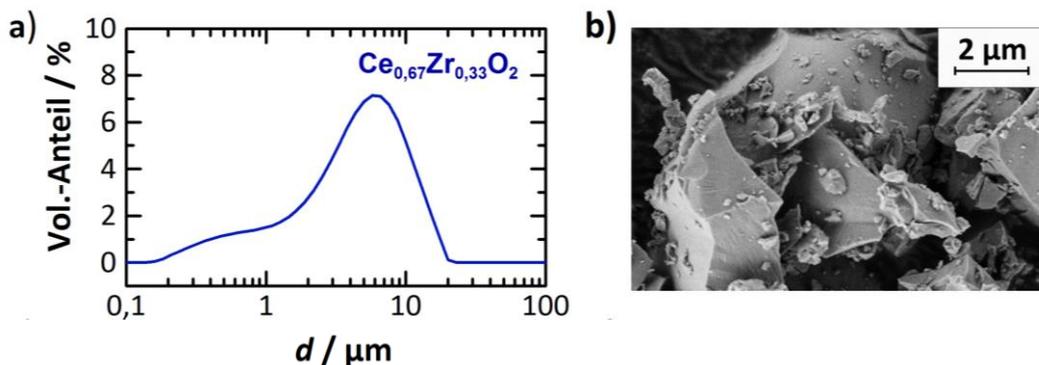


Abbildung A-1: Röntgenbeugungsmuster der Pulver: (a) $c\text{-Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ [218], (c) $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$ mit überwiegend t' -Kristallsystem (t -Anteil ca. 4 %) [52].

Hinweis zu Abb. A-1b: Die Referenzbeugungsmuster zu $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$ wurden aus kristallographischen Daten von [52] zu $\text{Ce}_{0,30}\text{Zr}_{0,70}\text{O}_2$ (selbe Raumgruppe) mit angepassten Besetzungswahrscheinlichkeiten der Kationen (Ce^{4+} , Zr^{4+}) berechnet. Im Pulver lassen sich am Hauptreflex (101-Ebene) Spuren der stabilen t -Phase nachweisen, die durch Rietveld-Analyse anteilig auf etwa 4 % beziffert wurden.



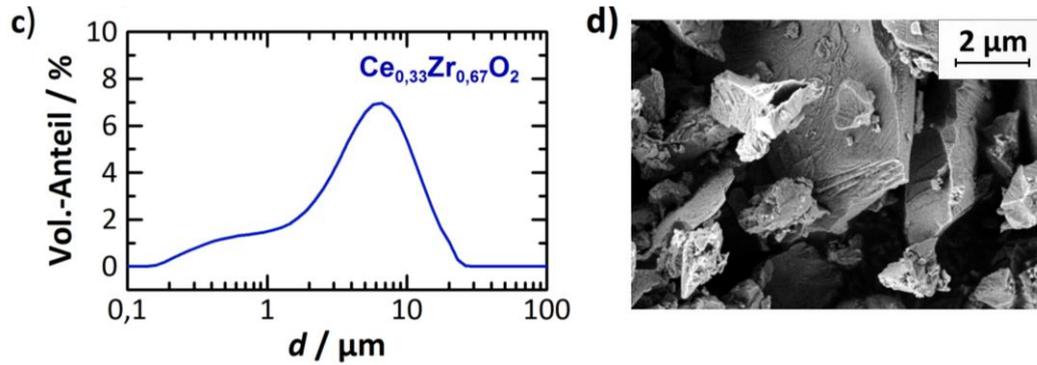


Abbildung A-2: Partikelgrößenverteilung und Morphologie der Pulver: (a,b) $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ und (c,d) $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$.

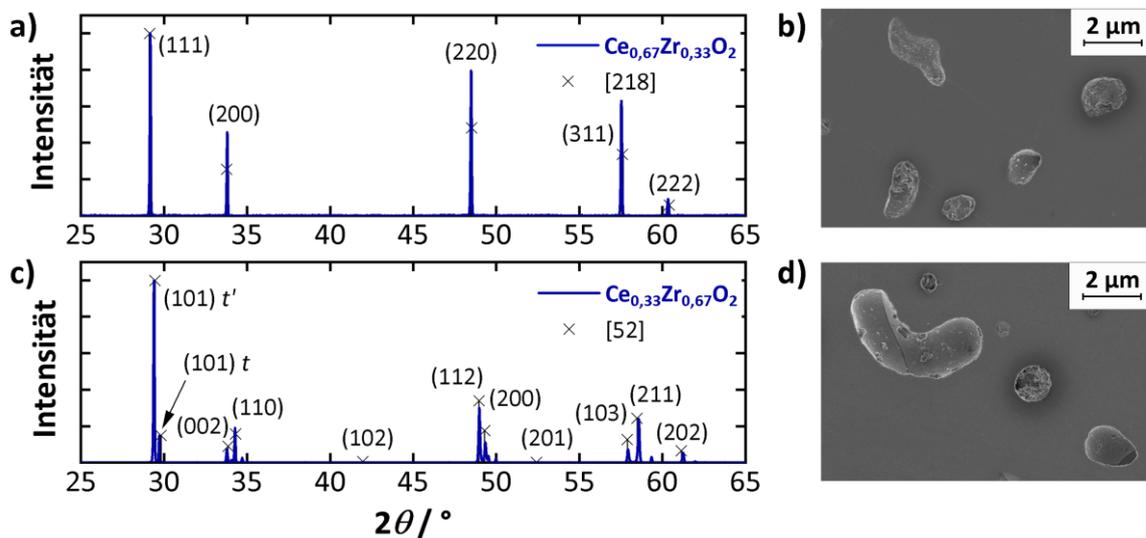


Abbildung A-3: Röntgenbeugungsmuster und Schliffaufnahmen der gesinterten Proben: (a,b) $c\text{-Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ [218] und (c,d) $t'\text{-Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$ [52].

Hinweis zu Abb. A-3c: Die Referenzbeugungsmuster zu $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$ wurden aus kristallographischen Daten von [52] zu $\text{Ce}_{0,30}\text{Zr}_{0,70}\text{O}_2$ (selbe Raumgruppe) mit angepassten Besetzungswahrscheinlichkeiten der Kationen (Ce^{4+} , Zr^{4+}) berechnet. In der Festkörperprobe ist der Hauptreflex (101-Ebene) der stabilen t -Phase eindeutig nachgewiesen. Anders als im Pulver, treten auch Nebenreflexe anderer Ebenen auf. Eine Quantifizierung der Phasenanteile mittels Rietveld-Analyse ist hier nur begrenzt zuverlässig, da im Experiment für die Intensitätsverteilung des Beugungsmusters eine starke Abhängigkeit von der Messstelle festgestellt wurde. Übergreifend lässt sich allenfalls ableiten, dass auch in der gesinterten Probe die metastabile t' -Phase im Mittel überwiegt.

B Herleitung des feldverteilungsabhängigen relativen Fehlers

Dieser Abschnitt beinhaltet die Herleitung des relativen Fehlers $\Delta\varepsilon_{\text{rel}}(V_{\text{eff}})$ zwischen der Bestimmung des modalen Volumens V_{eff} aus den Quadraten der elektrischen Feldstärke (Gl. (6-2), Berechnung über FEM-Modell) und der vereinfachten Bestimmung des modalen Volumens $V_{\text{eff,th}}$ aus den Nullstellen der Besselfunktionen für TM_{0n0} -Resonatoren (Gl. (6-1)).

Für den relativen Fehler $\Delta\varepsilon_{\text{rel}}(V_{\text{eff}})$ gilt:

$$\Delta\varepsilon_{\text{rel}}(V_{\text{eff}}) = \frac{\varepsilon'_r - \varepsilon'_{r,\text{th}}}{\varepsilon'_r} \quad (\text{B-1})$$

Dabei ist ε'_r die tatsächliche relative Permittivität der Probe bei Berechnung über die E -Feldquadrate (Gl. (6-2)) und $\varepsilon'_{r,\text{th}}$ die abweichende relative Permittivität aus der vereinfachten Betrachtung nach (6-1).

Nun sei angenommen, eine Simulation (oder Messung) liefert eine relative Resonanzfrequenzverschiebung durch das Einbringen einer Probe:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{(f_0 - f_s)}{f_0} \quad (\text{B-2})$$

mit den Resonanzfrequenzen f_0 und f_s des Resonators ohne und mit Probe. Dann gilt nach Gl. (2-23) für den Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenzverschiebung und der realen Permittivität ε'_r mit dem erweiterten Ansatz (V_{eff} aus E -Feldquadraten):

$$\frac{\Delta f}{f_0} = (\varepsilon'_r - 1) \frac{V_s}{2V_{\text{eff}}} \quad (\text{B-3})$$

Analog gilt im Fall der vereinfachten Methode mit der fehlerbehafteten Permittivität $\varepsilon'_{r,\text{th}}$ ($V_{\text{eff,th}}$ aus Besselfunktionen):

$$\frac{\Delta f}{f_0} = (\varepsilon'_{r,\text{th}} - 1) \frac{V_s}{2V_{\text{eff,th}}} \quad (\text{B-4})$$

Aus den Gleichungen (B-3) und (B-4) lässt sich durch Gleichsetzen für $\varepsilon'_{r,\text{th}}$ ableiten:

$$\varepsilon'_{r,\text{th}} = (\varepsilon'_r - 1) \frac{V_{\text{eff,th}}}{V_{\text{eff}}} + 1 \quad (\text{B-5})$$

Eingesetzt in Gl. (B-1) gilt dann für den feldverteilungsabhängigen Fehler $\Delta\varepsilon_{\text{rel}}(V_{\text{eff}})$:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{\text{rel}}(V_{\text{eff}}) &= \frac{\varepsilon'_r - \varepsilon'_{r,\text{th}}}{\varepsilon'_r} = \frac{\varepsilon'_r - (\varepsilon'_r - 1) \frac{V_{\text{eff,th}}}{V_{\text{eff}}} - 1}{\varepsilon'_r} = \\ &= \frac{\varepsilon'_r - 1 - (\varepsilon'_r - 1) \frac{V_{\text{eff,th}}}{V_{\text{eff}}}}{\varepsilon'_r} = \frac{(\varepsilon'_r - 1)}{\varepsilon'_r} \left(1 - \frac{V_{\text{eff,th}}}{V_{\text{eff}}}\right) \quad \text{q.e.d} \end{aligned} \quad (\text{B-6})$$

C Leitfähigkeiten von gesintertem, polykristallinem CZO

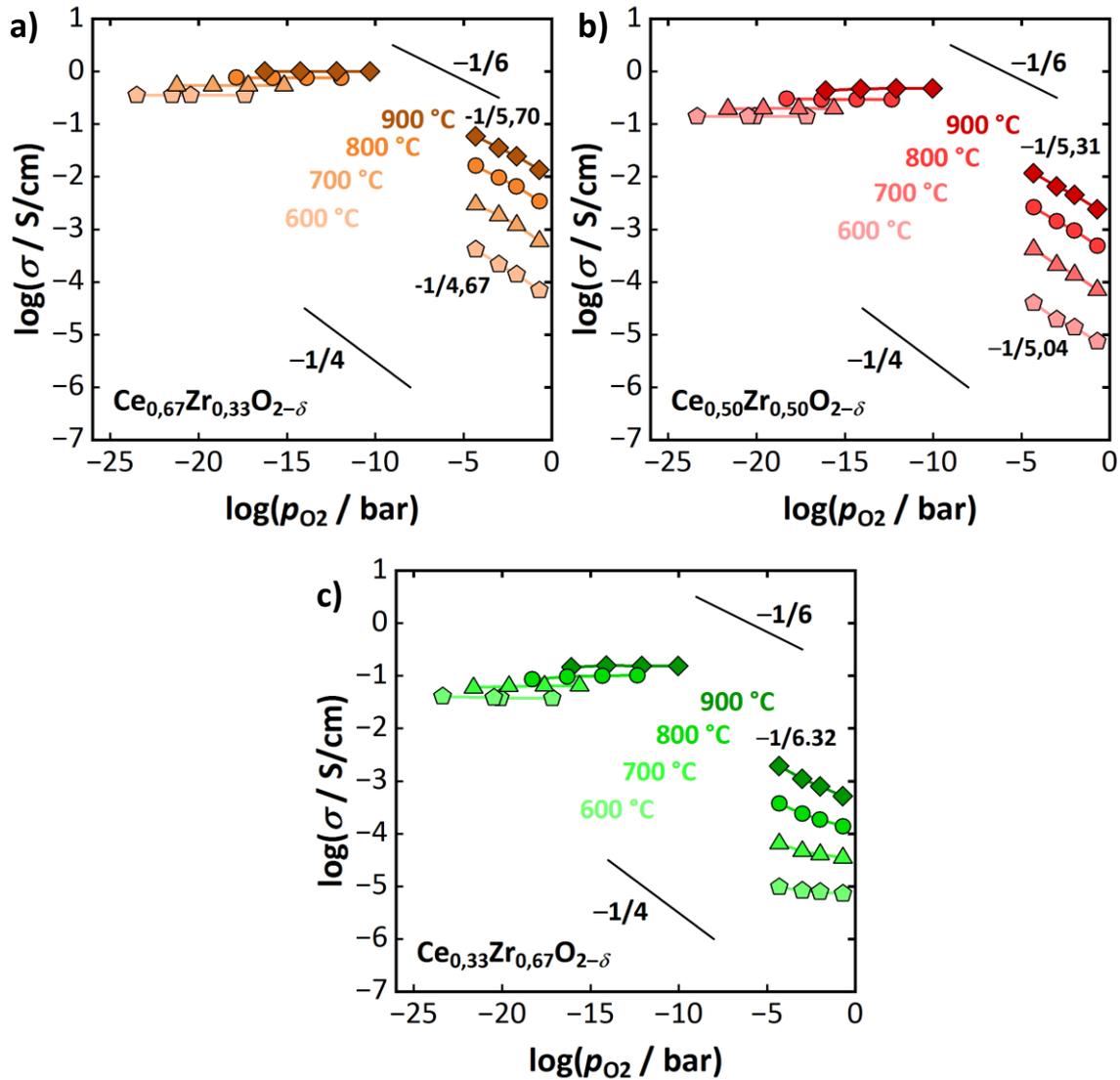


Abbildung C-1: Elektrische Leitfähigkeit σ der polykristallinen CZO-Keramiken über dem p_{O_2} im Temperaturbereich 600 – 900 °C: (a) $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_{2-\delta}$, (b) $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_{2-\delta}$, (c) $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_{2-\delta}$.

D Verwendete Parameter zur Auswertung der HF-Messungen

Tabelle D-1: Auf das Resonatorvolumen bezogene modale Volumina V_{eff}/V_c der Resonanzmoden TM_{010} , TM_{020} und TM_{030} zur Berücksichtigung der Feldverteilung.

| Resonanzmode | TM_{010} | TM_{020} | TM_{030} |
|----------------------|------------|------------|------------|
| V_{eff}/V_c | 26,78 % | 13,73 % | 12,84 % |

Tabelle D-2: Relative Schüttdichten v_{CZO} und abgeleitete effektive Depolarisationsfaktoren N_e der im Resonator untersuchten CZO-Pulver. Untersuchte Probenmasse jeweils $m_{\text{CZO}} = 0,35$ g.

| Pulver | N_e | $v_{\text{CZO}} / \%$ |
|--|-------|-----------------------|
| CeO_2 | 0,333 | 20,6 |
| $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ | 0,389 | 32,4 |
| $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ | 0,348 | 28,2 |
| $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ | 0,395 | 31,4 |
| $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}\text{O}_2$ | 0,397 | 33,1 |

Tabelle D-3: Relative Schüttdichten $v_{\text{Pt/CeO}_2}$ und abgeleitete effektive Depolarisationsfaktoren N_e der im Resonator untersuchten Pt/CeO₂-Modellkatalysatoren (Pulver). Untersuchte Probenmasse jeweils $m_{\text{Pt/CeO}_2} = 0,50$ g.

| Pulver | N_e | $v_{\text{CZO}} / \%$ |
|----------------------------|-------|-----------------------|
| CeO_2 | 0,237 | 20,6 |
| Pt/CeO ₂ (FSP) | 0,067 | 4,01 |
| Pt/CeO ₂ (SFRD) | 0,121 | 11,0 |

E Ergänzungen zu den Hochfrequenzuntersuchungen an Ceroxid

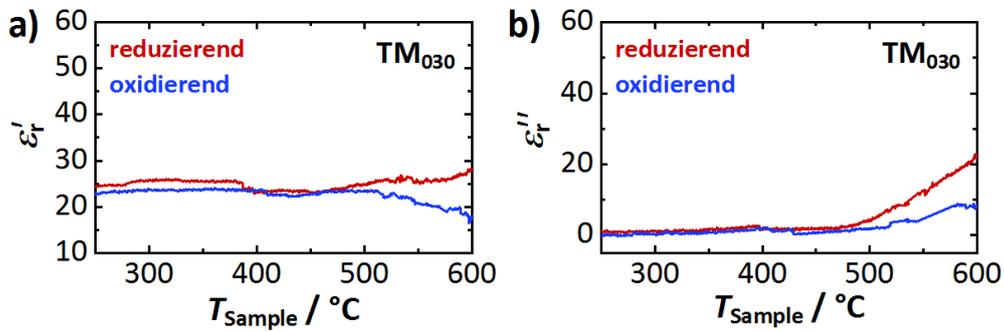


Abbildung E-1: Dielektrische Eigenschaften von CeO_{2-δ} (Pulver) während des Aufheizens unter oxidierenden (20 % O₂) und reduzierenden (3,5 % H₂) Bedingungen berechnet aus den Daten der TM₀₃₀-Mode: (a) relative Permittivität ε'_r und (b) relativer dielektrischer Verlust ε''_r.

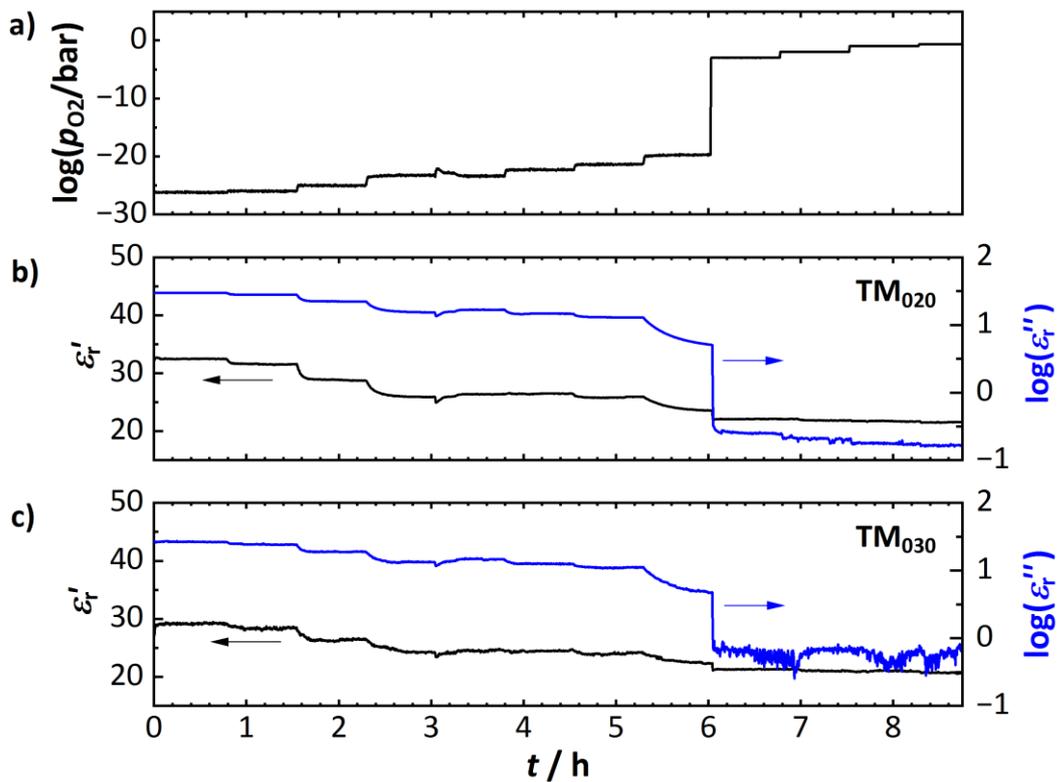


Abbildung E-2: Dielektrische Eigenschaften der CeO_{2-δ}-Pulverprobe während der schrittweisen Oxidation bei 600 °C: (a) p_{O2} an der Probe; relative Permittivität ε'_r und dielektrischer Verlust ε''_r CeO_{2-δ} bestimmt mittels (b) TM₀₂₀-Mode und (c) TM₀₃₀-Mode.

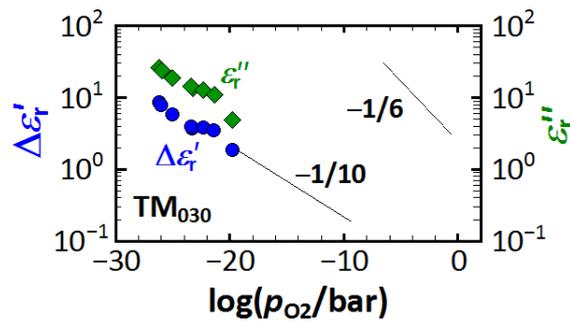


Abbildung E-3: p_{O_2} -abhängige Änderungen der relativen Dielektrizitätskonstante ($\Delta\epsilon_r'$) und des dielektrischen Verlusts (ϵ_r'') von $CeO_{2-\delta}$ bei 600 °C gemäß TM_{030} -Mode.

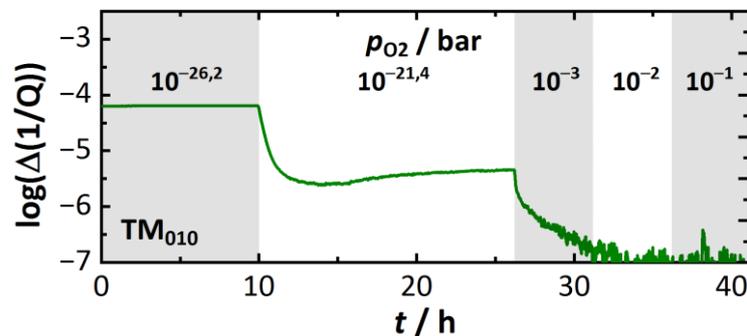


Abbildung E-4: Logarithmische Änderungen des inversen Qualitätsfaktors an einer gesinterten Ceroxid-Probe während der Re-Oxidation am Resonator bei 600 °C (TM_{010} -Mode).

Erläuterungen zu Abbildung E-4: Aufgrund der langsamen Sauerstoffkinetik der gesinterten Probe wurde die Anzahl der untersuchten p_{O_2} im Vergleich zur Pulvermessung reduziert. Außerdem wurden die Verweilzeiten für jeden p_{O_2} individuell angepasst, um die Einstellung eines stationären Sauerstoffdefizits (defektchemisches Gleichgewicht) an der Probe sicherzustellen, bevor der p_{O_2} -Wert erneut geändert wurde. Grundsätzlich ergibt sich während der Re-Oxidation unter reduzierten Bedingungen ein ähnlicher Verlauf wie am Pulver. Hin zu oxidierenden Bedingungen ändert sich die Amplitude um fast drei Größenordnungen. Unter oxidierenden Bedingungen sind die dielektrischen Verluste in der Festkörperprobe (anders als beim Pulver) zu gering für eine Quantifizierung mit der MCP-Methode (Auflösungsgrenze $(\Delta 1/Q)_{\min} \approx 10^{-6,5}$). Generell ist die Änderung des inversen Gütefaktors am Pulver durchwegs eine Größenordnung höher als bei der Festkörperprobe. Dies kann zum Teil darauf zurückgeführt werden, dass die effektive Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{r,\text{eff}}''$ der Pulverschüttung (Ceroxid-Luft-Gemisch) kleiner ist als die Dielektrizitätskonstante der gesinterten Ceroxidprobe, was bei letzterer eine stärkere Feldschwächung durch Depolarisation verursacht, und die Sensitivität des Messverfahrens verringert. Bei der Auswertung kann der Effekt aber berücksichtigt werden.

F Ergänzungen zu den Hochfrequenzuntersuchungen an CZO

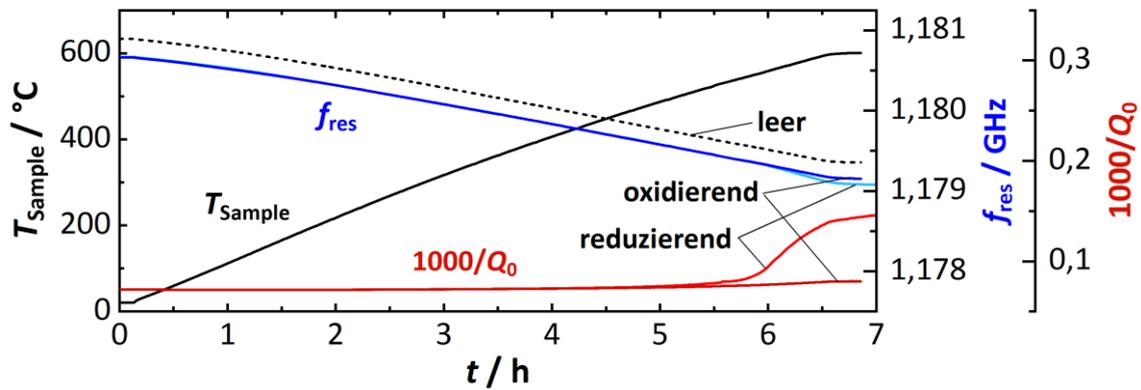


Abbildung F-1: Resonanzsignale während des Hochfrequenzexperiments zur Analyse der temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften von CZO (exemplarisch $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$) unter oxidierenden (20 % O_2 , dunkel rot/blau) und reduzierenden (3,5 % H_2 , hell rot/blau) Bedingungen sowie der Messung am Resonator ohne Probe (schwarz-gestrichelt) mit der Resonanzfrequenz (blau) und dem inversen Gütefaktor (rot) der TM_{010} -Mode.

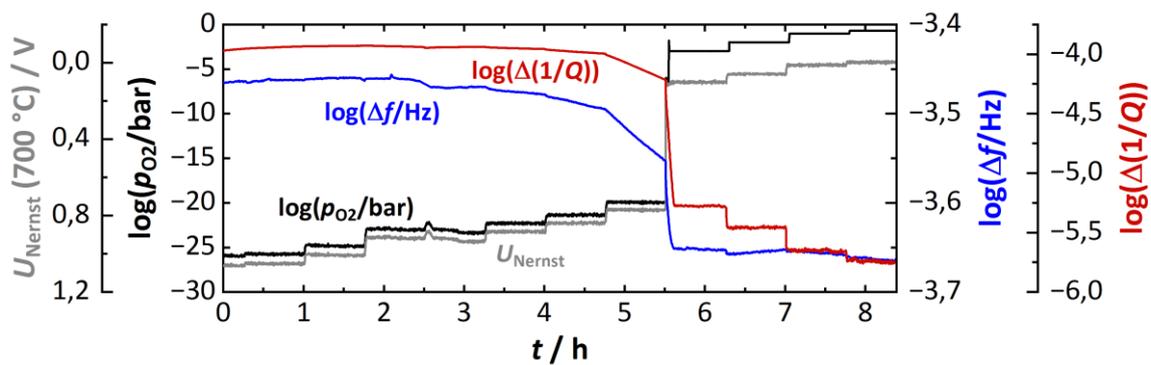


Abbildung F-2: Resonanzsignale während der Analyse zur CZO-Defektchemie bei 600 °C (exemplarisch $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$) mit der Nernstspannung der YSZ-Sonde (grau), dem p_{O_2} an der Probe (schwarz), der Änderung der Resonanzfrequenz (blau) und des inversen Gütefaktors (rot) der TM_{010} -Mode. Man beachte die logarithmischen Achsen für f_{res} und $1/Q$.

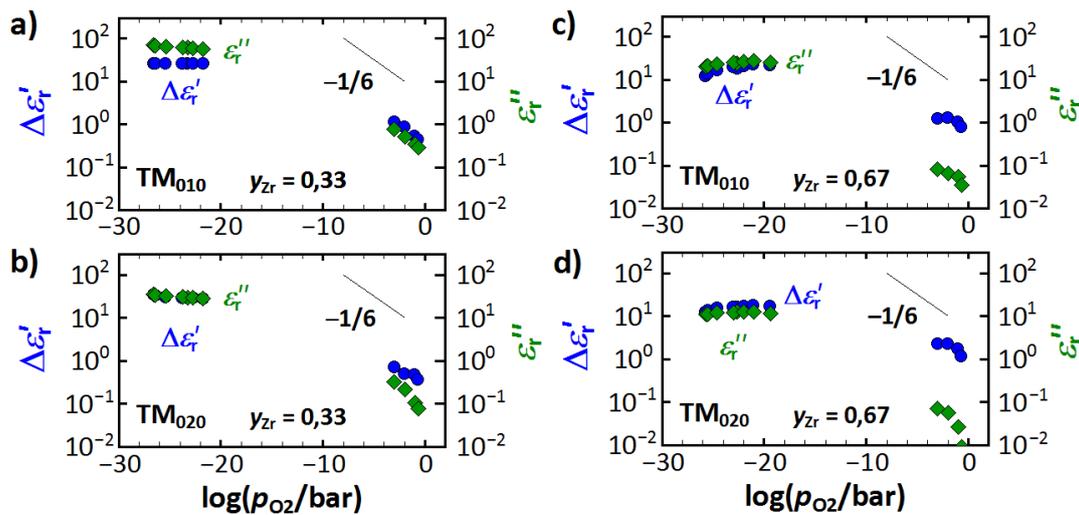


Abbildung F-3: Dielektrische Parameter ($\Delta\epsilon'_r$ und ϵ''_r) von CZO als Funktion des p_{O_2} : Ergebnisse für $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ aus der (a) TM_{010} -Mode und (b) der TM_{020} -Mode; analog (c,d) für $Ce_{0,33}Zr_{0,67}O_2$.

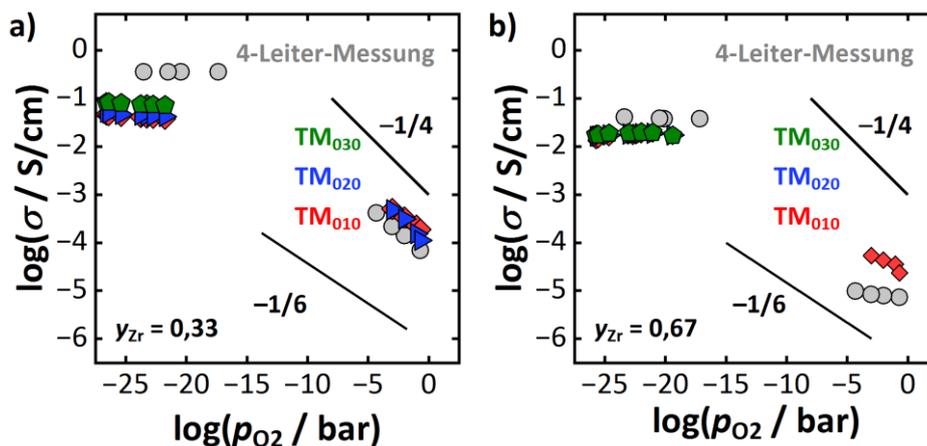


Abbildung F-4: Vergleich der Leitfähigkeiten σ aus der Mikrowellenmessung am Pulver und der 4-Leiter-(DC)-Messung an gesinterten Keramiken in Abhängigkeit vom p_{O_2} bei 600 °C: (a) $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$; (b) $Ce_{0,33}Zr_{0,67}O_2$. TM_{010} : rot, TM_{020} : blau, TM_{030} : grün, 4L-Messung: grau.

Anhang F-5: Abschätzung zur Eindringtiefe und deren Auswirkung auf die Hochfrequenzmessungen an CZO:

In Abbildung 6-3a,b wurde die Auswirkungen der Depolarisation auf eine oxidierte Ceroxid-Pulverprobe bereits mit dem FEM-Modell analysiert. Mit diesem Modell wird im Folgenden auch die elektrische Feldverteilung für reduziertes CZO untersucht. Auf Basis der bisher erhaltenen Hochfrequenzergebnisse können die Eigenschaften von CZO für das Modell abgeschätzt werden mit:

$$\epsilon'_{r,CZO} = 55 \quad \text{und} \quad \sigma_{CZO} = 1 \text{ S/cm}$$

(reduzierte CZO-Keramik)

Der Wert für die relative Permittivität kann abgeleitet werden aus der Summe der Dielektrizitätskonstante für (oxidiertes) $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ mit $\epsilon'_r \approx 25$ (Tab. 7-2) und der Zunahme der Polarisierung durch die chemische Reduktion mit $\Delta\epsilon'_r \approx 30$ (Abb. 7-17). Die Leitfähigkeit kann (ebenfalls für $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$) z.B. der Abb. 7-15 aus der 4-Leitermessung der Festkörperproben entnommen werden. Da $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ die insgesamt größten Änderungen bei der Reduktion aufweist, können diese angenommenen Werte gleichzeitig als „worst-case“ Szenario für die Abschätzung verstanden werden.

Aus den Materialwerten für reduziertes CZO können mit dem Mischungsmodell nach Looyenga (Gl. (6-14)) die Eigenschaften der CZO-Pulverschüttung für das Simulationsmodell ermittelt werden (angenommene Schüttdichte $v_{\text{CZO}} = 20\%$, Berechnung für TM_{010} -Resonanz mit $f_{\text{res}} = 1,18\text{ GHz}$). Es sei erneut unterstellt, dass Polarisationsverluste vernachlässigt werden können):

$$\epsilon'_{r,\text{CZO-Pulver}} = 3,8 \text{ und } \sigma_{\text{CZO-Pulver}} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm} \quad (\text{reduzierte CZO-Schüttung})$$

Die Ergebnisse zu den Feldverteilungen im Resonator sind in der nachfolgenden Abbildung F-6 dargestellt. Die Grafik beinhaltet als Referenz auch die Daten aus Abb. 6-3b mit den Kurven für den Resonator ohne Probe (grau gestrichelt) und für die (teildepolarisierte) oxidierte CZO-Schüttung.

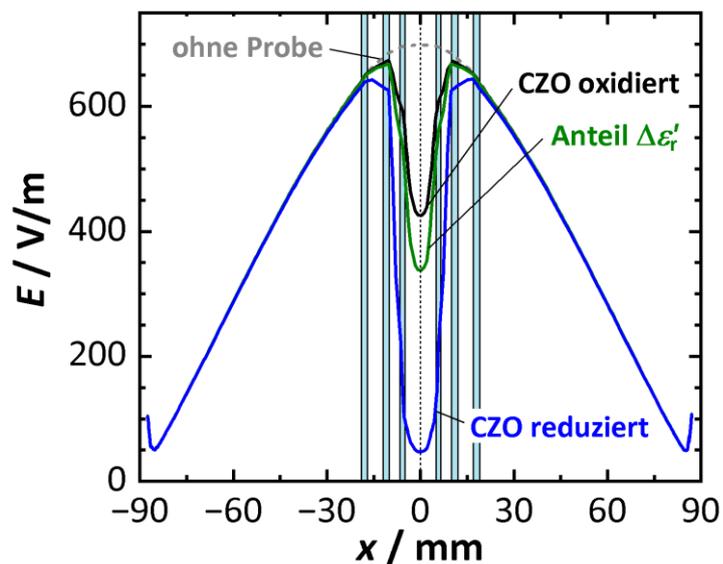


Abbildung F-6: Elektrische Feldverteilung des Hohlraumresonators mit oxidierte (schwarz) und reduzierte CZO-Pulverschüttung (blau), der Linie für die isoliert betrachtete Polarisationsänderung bei der Reduktion (grün) und der Referenzverteilung des leeren Resonators (grau gestrichelt).

Wie aus der Abbildung hervorgeht, nimmt die Feldschwächung innerhalb des Probenvolumens bei reduziertem CZO-Pulver (blau) noch einmal deutlich zu und beträgt nur noch einen Bruchteil des Anregungsfeldes. Die Auslöschung im Vergleich zur oxidierten Probe geht aber auf zwei überlagerte Effekte zurück:

Zum einen steigt die relative Permittivität der Schüttung. Durch das höhere Polarisationsvermögen $\Delta\epsilon'_r$ der Probe wird dem Anregungsfeld innerhalb des Probenvolumens ein stärkeres Depolarisationsfeld entgegengesetzt, welches die Netto-Feldstärke reduziert. Dieser Anteil der Feldschwächung wird durch die grüne Linie in Abb. F-6 beschrieben und wird durch die in Kap. 6.2 vorgestellte Methode berücksichtigt. Das FEM-Modell wurde dafür mit einer Probe mit $\epsilon'_{r,\text{CZO-Pulver}} = 3,8$ verlustfrei berechnet.

Zum anderen ist die Leitfähigkeit in reduziertem CZO gleich um mehrere Dekaden höher, was zu einem signifikanten Abfallen der elektrischen Feldstärke in der Probe führt. Genauer gesagt berechnet die Simulation eine Abschwächung des Anregungsfeldes von 86 % (im Vergleich zum depolarisierten Feld). Da das Quadrat der elektrischen Feldstärke mit der Empfindlichkeit des Hochfrequenzverfahrens korreliert, kann im Umkehrschluss davon ausgegangen werden, dass die rückgerechneten Leitfähigkeiten für reduziertes CZO deutlich zu gering bestimmt wurden. Bei einer restlichen Feldstärke von nur etwa 1/7 des Anregungsfeldes könnten die Leitfähigkeiten bis zu 1,5 Größenordnungen höher liegen („worst-case“-Szenario).

Um zu verdeutlichen, dass der Effekt tatsächlich auf die Eindringtiefe δ_{EMW} der elektromagnetischen (Resonanz-)Wellen zurückzuführen ist, soll diese abschließend bestimmt werden. Für δ_{EMW} gilt allgemein [299]:

$$\delta_{\text{EMW}} = \sqrt{\frac{2}{\sigma\omega\mu}} \sqrt{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega\epsilon}{\sigma}\right)^2} - \frac{\omega\epsilon}{\sigma}}$$

mit der Kreisfrequenz ω , der Leitfähigkeit σ , und der absoluten Permittivität $\epsilon = \epsilon'_r\epsilon_0$ und der Permeabilität $\mu = \mu'_r\mu_0$. Für letztere repräsentiert μ_0 die magnetische Feldkonstante ($\mu_0 = 1,256 \cdot 10^{-6} \text{ N/A}^2$ und es wird angenommen $\mu'_r = 1$).

Da $\omega \ll \sigma/\epsilon$, gilt vereinfacht [299]:

$$\delta_{\text{EMW}} = \sqrt{\frac{2}{\sigma\omega\mu}}$$

Aus den oben genannten Eigenschaften lässt sich für eine reduzierte CZO-Festkörperprobe berechnen:

$$\delta_{\text{EMW,CZO}} \approx 1,5 \text{ mm} \quad (\text{reduzierte CZO-Keramik})$$

Analog wird für die Schüttung berechnet:

$$\delta_{\text{EMW,CZO-Pulver}} \approx 8,0 \text{ mm} \quad (\text{reduzierte CZO-Schüttung})$$

In beiden Fällen liegt die Eindringtiefe im mm-Bereich. Bei einem Probendurchmesser von ca. 5 mm muss daher mit einem deutlichen Abfall der elektrischen Feldstärke innerhalb der Probe gerechnet werden. Auch sei erwähnt, dass die hier für die Schüttung berechnete Eindringtiefe zumindest mit Vorsicht betrachtet werden sollte, da nicht klar ist, ob die Gleichung für die Eindringtiefe (bzgl. verlustbehafteter Medien) 1:1 auf Mischungen (Pulverschüttungen) übertragen werden kann, insbesondere, weil in diesem Fall nur ein Teil der Partikel die Leistung dissipiert. Dennoch erlaubt der Ansatz eine erste Abschätzung der Physik an der Probe und deren Auswirkungen auf die HF-Methode.

G Experimente zur Hochfrequenzuntersuchung der Pt/CeO₂-Katalysatoren

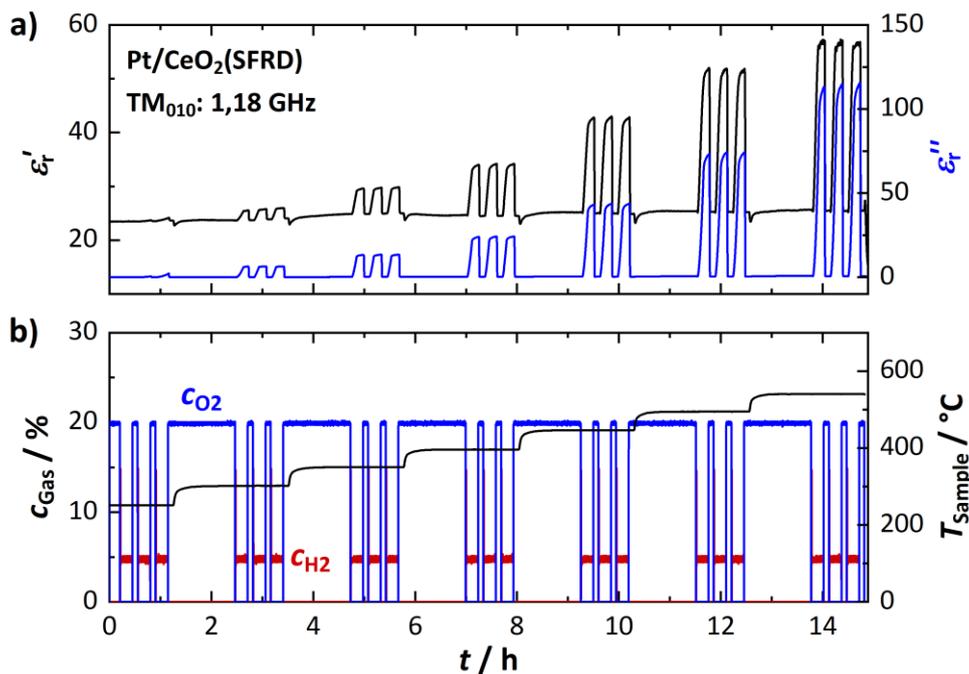


Abbildung G-1: Dielektrische Eigenschaften des Pt/CeO₂(SFRD)-Modellkatalysators während der alternierenden Reduktion (5 % H₂ in N₂) und Re-Oxidation (20 % O₂ in N₂) im Temperaturbereich 250-550 °C: (a) Dielektrische Materialparameter gemäß der TM₀₁₀-Mode und (b) Gas-Konzentrationen und Temperaturverlauf.

H Anmerkungen zur Zustandsdiagnose an Dreiwegekatalysatoren

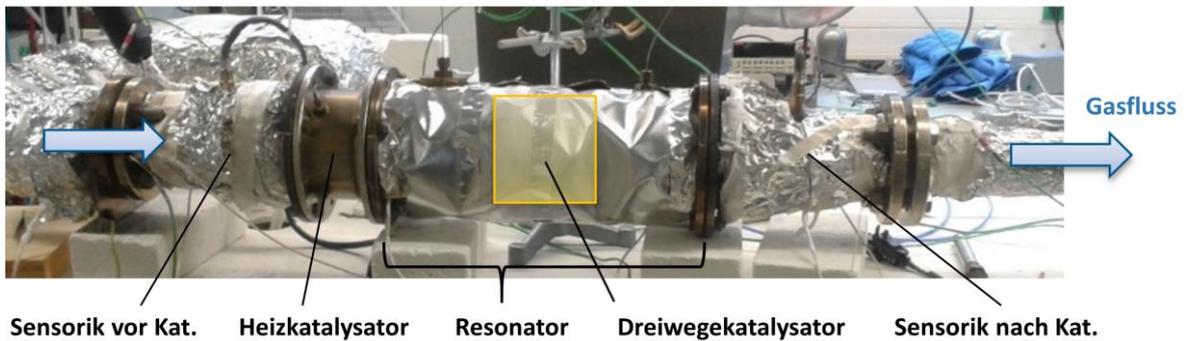


Abbildung H-1: Laboraufbau für die Zustandsdiagnose des $\varnothing 4,66''$ -TWC mit thermischer Isolierung, Sensorik und angedeuteter Katalysatorposition im Hohlraumresonator (gelb).

Tabelle H-2: Abgaszusammensetzung zur Bestimmung der Sauerstoffspeicherkapazität.

| Luftzahl λ | Gas | c_{Gas} | Grundgas |
|--------------------|-------------------------------|------------------|-----------------------|
| 1,02 | O ₂ | 0,50 % | |
| | CO | 2000 ppm | |
| | NO | 1000 ppm | |
| | C ₃ H ₈ | 250 ppm | 10 % H ₂ O |
| 0,98 | O ₂ | 0,20 % | 10 % CO ₂ |
| | CO | 6600 ppm | in N ₂ * |
| | H ₂ | 2200 ppm | |
| | NO | 1000 ppm | |
| | C ₃ H ₈ | 250 ppm | |

*Gesamtgasfluss $\dot{V}_{\text{Gas}} = 20 \text{ l/min}$, $GHSV = 1.300 \text{ h}^{-1}$

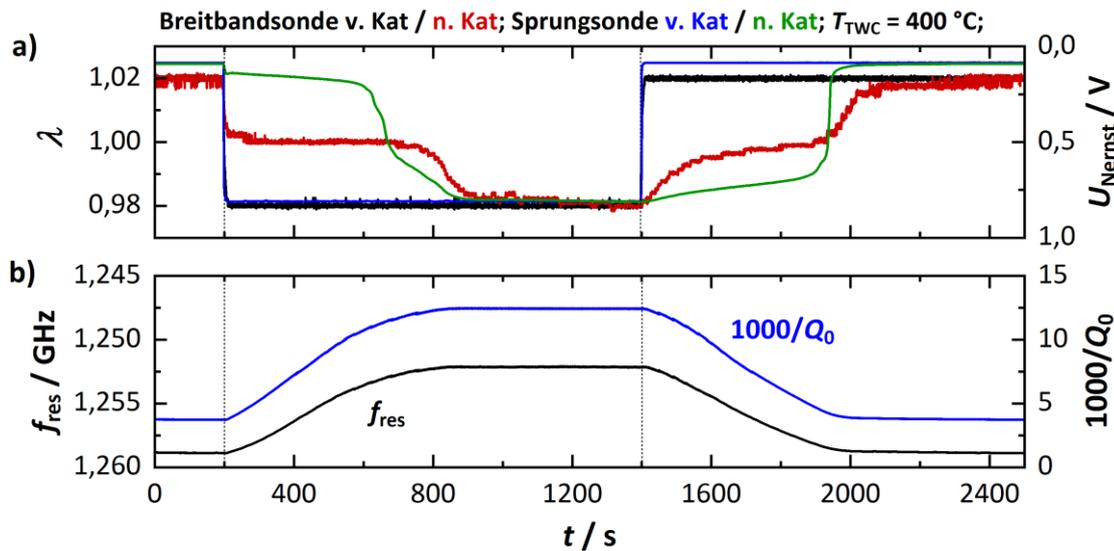


Abbildung H-3: Experiment zur mikrowellengestützten Analyse des Sauerstoffspeicher- verhaltens eines Dreiwegekatalysators ($\varnothing 4,66''$, hier: TE_{111} -Mode bei 400 °C): (a) Abgas- sauerstoffsensoren vor bzw. nach Katalysator, (b) Hochfrequenzsignale (Resonanzfrequenz f_{res} und inverser Gütefaktor $1/Q_0$).

Hinweis zum Experiment: Die Reduktion und Re-Oxidation des Katalysators wurde bei jeder untersuchten Temperatur fünfmal wiederholt. Weil die ersten Zyklen bei diesen Versuchen typischerweise nicht vollständig reproduzierbar sind (Vorkonditionierung des Katalysators), werden in dieser Arbeit ausschließlich die Daten der jeweils drei letzten Zyklen verwendet.

Gleichung H-4 zur Bilanzierung der aktuellen Sauerstoffbeladung Θ_{TWC} eines Dreiwege- katalysators mit synthetischem Abgas [185,291]:

$$\Theta_{TWC} = \frac{p_0 M_{O_2}}{RT_0} \frac{1 + \frac{x_{H/C}}{4}}{1 + \frac{x_{H/C}}{2} + \frac{1 + \frac{x_{H/C}}{4}}{y_{O_2}} (1 - y_{O_2})} GHSV \int_{t_1}^{t_2} |\lambda_{vor} - \lambda_{nach}| dt$$

mit dem Druck $p_0 = 1,013 \text{ bar}$ und der Temperatur $T_0 = 273,15 \text{ K}$ bei Normbedingungen, der molaren Masse eines Sauerstoffmoleküls $M_{O_2} = 32 \text{ u} = 32 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, der universellen Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$, das Signal der Breitbandsonden vor (λ_{vor}) und nach (λ_{nach}) dem Katalysator, sowie dem molaren H/C-Verhältnis des Brennstoffs $x_{H/C}$ und dem Sauerstoffanteil y_{O_2} der für die Verbrennung verwendeten Luft. Aus der Bilanzierung der aktuellen Sauerstoffbeladung Θ_{TWC} über einen kompletten Fett-Mager- bzw. Mager-Fett- Wechsel (bis zum Emissionsdurchbruch) kann die Sauerstoffspeicher- (OSC) bzw. Sauerstofffreisetzungskapazität (RSC) des Dreiwegekatalysators bestimmt werden.

Tabelle H-5: Randbedingungen für die Bestimmung der OSC.

| Zeitpunkt | Randbedingungen des Fett-Mager-Wechsels | |
|-----------|--|--------------------------------------|
| t_1 | Mager-Flanke an vorgeschaltete Breitbandsonde | $\lambda_{\text{vor}} > 1$ |
| t_2 | Mager-Durchbruch an Sprungsonde nach Katalysator | $U_{\text{Nernst}} < 200 \text{ mV}$ |

Tabelle H-6: Randbedingungen für die Bestimmung der RSC.

| Zeitpunkt | Randbedingungen des Mager-Fett-Wechsels | |
|-----------|---|--------------------------------------|
| t_1 | Fett-Flanke an vorgeschaltete Breitbandsonde | $\lambda_{\text{vor}} < 1$ |
| t_2 | Fett-Durchbruch an Sprungsonde nach Katalysator | $U_{\text{Nernst}} > 750 \text{ mV}$ |

Anhang H-7: Berechnung des Signal-Rausch-Verhältnisses

Das Signal-Rausch-Verhältnis SNR ist allgemein definiert durch:

$$SNR = \frac{|S_{\text{max}}|}{\sigma_S}$$

mit der maximalen Signalamplitude S_{max} und der Standardabweichung σ_S . Bei den Katalysatoruntersuchungen repräsentiert S_{max} die maximalen Änderungen der (relativen) Resonanzsignale $(\Delta f_{\text{res}})_{\text{rel}}$ und $(\Delta Q_0^{-1})_{\text{rel}}$, die durch die Reduktion und Re-Oxidation des Dreivegekatalysators auftreten. Ihre temperaturabhängigen Amplituden können aus den Abbildungen 8-2a-d abgeleitet werden. Die Standardabweichung σ_S ist ein Maß für die Streubreite (mittlere Abweichung) der Werte einer Messgröße von deren Durchschnittswert. Sie ist definiert durch:

$$\sigma_S = \frac{1}{N_D} \sum_{i=1}^{N_D} (x_i - \bar{x})^2$$

Dabei sind N_D die Anzahl der Datenpunkte, x_i der i -te Messwert und \bar{x} der Mittelwert der Messgröße. Die (ebenfalls temperaturabhängige) Standardabweichung wurde jeweils für f_{res} und $1000/Q_0$ bei oxidiertem und reduzierten Dreivegekatalysator ermittelt. Die nachfolgende Tabellen listen die Ergebnisse für die ermittelten maximalen Signalamplituden, Standardabweichungen und Signal-Rausch-Verhältnisse (Tab. H-8 für f_{res} und Tab. H-9 für $1000/Q_0$).

Tabelle H-8: Signalamplituden, Standardabweichungen und Signal-Rausch-Verhältnisse der Resonanzfrequenz f_{res} bei Fett-Mager-Wechsel (OSC-Bilanz) und Mager-Fett-Wechsel (RSC-Bilanz). Die berechneten **SNR** sind fett und blau dargestellt.

| T_{TWC} $S_{max} / \%$ | | OSC-Bilanz | | | | RSC-Bilanz | | | |
|--------------------------|---------|-----------------------|--------------|-----------------------|--------------|-----------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| | | TWC oxidiert | | TWC reduziert | | TWC oxidiert | | TWC reduziert | |
| | | $\sigma_s / \%$ | SNR |
| 280 °C | -0,1435 | $6,985 \cdot 10^{-4}$ | 205,5 | $2,201 \cdot 10^{-3}$ | 65,20 | $1,166 \cdot 10^{-3}$ | 123,1 | $2,530 \cdot 10^{-3}$ | 56,73 |
| 345 °C | -0,3466 | $6,444 \cdot 10^{-4}$ | 537,8 | $1,661 \cdot 10^{-3}$ | 208,6 | $7,170 \cdot 10^{-4}$ | 483,3 | $1,840 \cdot 10^{-3}$ | 188,3 |
| 396 °C | -0,5341 | $4,084 \cdot 10^{-4}$ | 1308 | $1,125 \cdot 10^{-3}$ | 474,8 | $6,265 \cdot 10^{-4}$ | 852,5 | $1,319 \cdot 10^{-3}$ | 404,9 |
| 439 °C | -0,7041 | $3,221 \cdot 10^{-4}$ | 2185 | $1,266 \cdot 10^{-3}$ | 556,4 | $5,856 \cdot 10^{-4}$ | 1202 | $1,361 \cdot 10^{-3}$ | 517,3 |
| 495 °C | -0,9065 | $4,430 \cdot 10^{-4}$ | 2046 | $8,364 \cdot 10^{-4}$ | 1083 | $5,821 \cdot 10^{-4}$ | 1557 | $1,243 \cdot 10^{-3}$ | 729,3 |
| 544 °C | -1,031 | $6,370 \cdot 10^{-4}$ | 1619 | $9,662 \cdot 10^{-4}$ | 1067 | $6,468 \cdot 10^{-4}$ | 1594 | $1,038 \cdot 10^{-3}$ | 993,8 |

Tabelle H-9: Signalamplituden, Standardabweichungen und Signal-Rausch-Verhältnisse des Gütefaktors $1/Q_0$ bei Fett-Mager-Wechsel (OSC-Bilanz) und Mager-Fett-Wechsel (RSC-Bilanz). Die berechneten **SNR** sind fett und blau dargestellt.

| T_{TWC} $S_{max} / \%$ | | OSC-Bilanz | | | | RSC-Bilanz | | | |
|--------------------------|-------|-----------------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|
| | | TWC oxidiert | | TWC reduziert | | TWC oxidiert | | TWC reduziert | |
| | | $\sigma_s / \%$ | SNR | $\sigma_s / \%$ | SNR | $\sigma_s / \%$ | SNR | $\sigma_s / \%$ | SNR |
| 280 °C | 243,4 | 0,1458 | 1669 | 0,4567 | 533,0 | 0,2486 | 979,4 | 0,4685 | 519,7 |
| 345 °C | 296,5 | 0,1390 | 2134 | 0,4037 | 734,5 | 0,1487 | 1994 | 0,4227 | 701,5 |
| 396 °C | 233,5 | 0,1254 | 1863 | 0,3831 | 609,6 | 0,1586 | 1472 | 0,4137 | 564,5 |
| 439 °C | 187,4 | $8,859 \cdot 10^{-2}$ | 2115 | 0,5533 | 338,6 | 0,2328 | 804,8 | 0,5538 | 338,3 |
| 495 °C | 138,9 | $8,365 \cdot 10^{-2}$ | 1660 | 0,6303 | 220,3 | 0,2855 | 486,5 | 0,7812 | 177,8 |
| 544 °C | 109,7 | 0,2108 | 520,3 | 0,3329 | 329,5 | 0,2213 | 495,6 | 0,6786 | 161,6 |

Tabelle H-10: Abgaszusammensetzungen zur Bestimmung des Einflusses der Abgasstöchiometrie. Grundgas: 10 % H₂O und 10 % CO₂ in N₂*.

| Luftzahl λ | Gas | c_{Gas} | Luftzahl λ | Gas | c_{Gas} |
|--------------------|----------------|------------------|--------------------|----------------|------------------|
| 1,05 | O ₂ | 1,42 % | 0,95 | O ₂ | 0,25 % |
| | CO | 2000 ppm | | CO | 17900 ppm |
| | NO | 1000 ppm | | NO | 1000 ppm |
| | H ₂ | 650 ppm | | H ₂ | 6000 ppm |
| 1,04 | O ₂ | 1,20 % | 0,96 | O ₂ | 0,25 % |
| | CO | 2000 ppm | | CO | 14600 ppm |
| | NO | 1000 ppm | | NO | 1000 ppm |
| | H ₂ | 650 ppm | | H ₂ | 4850 ppm |
| 1,03 | O ₂ | 0,95 % | 0,97 | O ₂ | 0,25 % |
| | CO | 2000 ppm | | CO | 11200 ppm |
| | NO | 1000 ppm | | NO | 1000 ppm |
| | H ₂ | 650 ppm | | H ₂ | 3750 ppm |
| 1,02 | O ₂ | 0,67 % | 0,98 | O ₂ | 0,25 % |
| | CO | 2000 ppm | | CO | 8300 ppm |
| | NO | 1000 ppm | | NO | 1000 ppm |
| | H ₂ | 650 ppm | | H ₂ | 2600 ppm |
| 1,01 | O ₂ | 0,42 % | 0,99 | O ₂ | 0,25 % |
| | CO | 2000 ppm | | CO | 5250 ppm |
| | NO | 1000 ppm | | NO | 1000 ppm |
| | H ₂ | 650 ppm | | H ₂ | 1750 ppm |

*Gesamtgasfluss $\dot{V}_{\text{Gas}} = 20 \text{ l/min}$, $GHSV = 1.300 \text{ h}^{-1}$

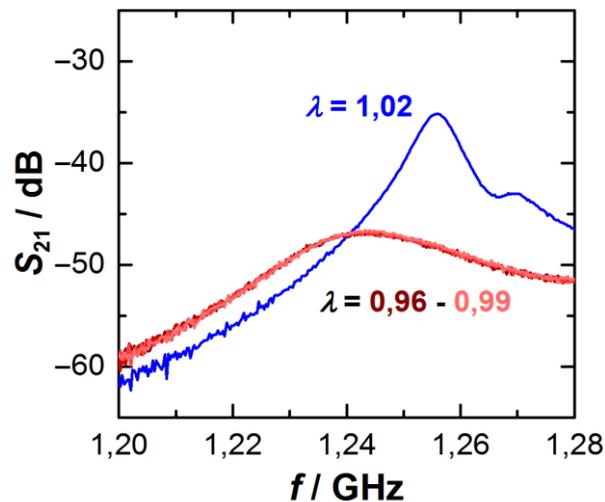


Abbildung H-11: Transmissionsspektren in der Nähe der TE_{111} -Mode bei unterschiedlichen Abgasstöchiometrien bei einer Katalysatortemperatur von 500 °C.

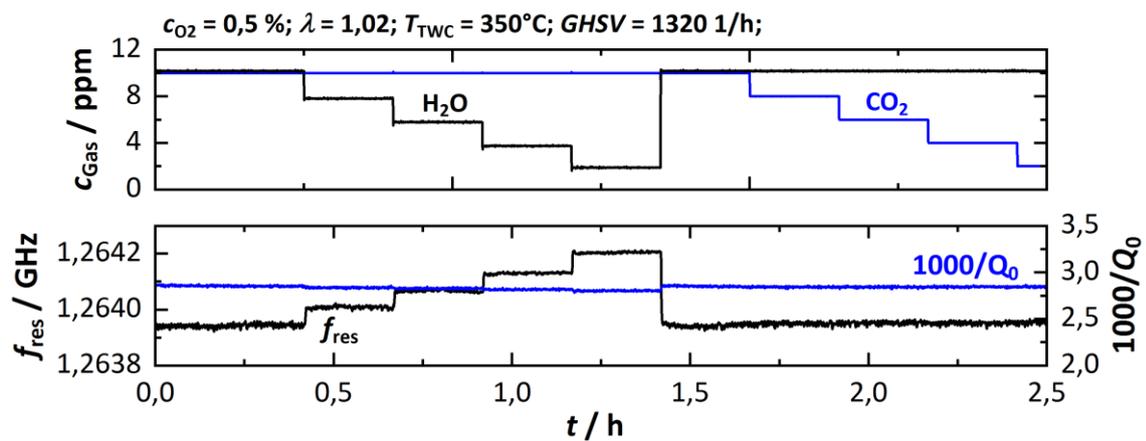


Abbildung H-12: Bestimmung des Einflusses der H_2O - und CO_2 -Konzentrationen auf das Hochfrequenzsignal bei 350 °C: (a) H_2O - und CO_2 -Konzentration und (b) f_{res} - und $1/Q_0$ -Signal.

Abkürzungen, Symbole und chemische Formeln

| Abkürzung | Bedeutung (engl.) |
|------------------|--|
| BET | Brunauer-Emmet-Teller(-Methode) |
| BIP | Bayerisches Polymerinstitut |
| CGO | Gadolinium-dotiertes Ceroxid |
| CSO | Samarium-dotiertes Ceroxid |
| CMP | chemo-mechanisches Polieren |
| CNRS | Centre National de la Recherche Scientifique |
| CZO | Cer-Zirkonium-Mischoxide |
| DC | Gleichstrom |
| DFG | Deutsche Forschungsgemeinschaft |
| DPF | Dieselpartikelfilter (Diesel Particle Filter) |
| FEM | Finite-Elemente-Methode |
| FSP | Flammensprühpyrolyse (Flame Spray Pyrolysis) |
| GPF | Benzinpartikelfilter (Gasoline Particle Filter) |
| HAADF | ringförmige Hochwinkel-Dunkelfeldbildgebung (High-Angle Annular Dark-Field Imaging) |
| HEGO | Sprung(-Sonde) (Heaviside Exhaust Gas Oxygen Sensor) |
| ICP | induktiv gekoppeltes Plasma (inductively Coupled Plasma) |
| IEA | Internationale Energieagentur (International Energy Agency) |
| IPCC | Weltklimarat (Intergovernmental Panel on Climate Change) |
| IR | infrarot |
| LA | Laserablation (Laser Ablation) |
| LD | Laserdiffraktometrie |
| LNT | NO _x -Speicherkatalysator (Lean NO _x Trap) |
| MCP | Resonanzstörung (Microwave Cavity Perturbation) |
| MS | Massenspektrometrie |
| MSI | Metall-Träger-Interaktion (Metal-Support Interaction) |

| Abkürzung | Bedeutung (engl.) |
|-------------------|---|
| OES | optische Emissionsspektrometrie (Optical Emission Spectrometry) |
| OSC | Sauerstoffspeicherkapazität (Oxygen Storage Capacity) |
| PROMES | PROcédés, Matériaux et Energie Solaire |
| PV | Photovoltaik |
| RIC | Research and Innovation Center |
| RSC | Sauerstofffreisetzungskapazität (Oxygen Release Storage Capacity) |
| SCR | selektive katalytische Reduktion (Selective Catalytic Reduction) |
| SFRD | Überkritische Reaktivabscheidung (Supercrit. Fluid Reactive Deposition) |
| SOFC | Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell) |
| SP | Kleines Polaron (Small Polaron) |
| SEM | Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy) |
| STEM | Rastertransmissionselektronenmikroskopie (Scanning Transmission Electron Microscopy) |
| TEM | transversal-elektromagnetisch |
| TE | transversal-elektrisch |
| TE _{11x} | transversal-elektrische Resonanzmode <i>x</i> -ter Ordnung |
| TM | transversal-magnetisch |
| TM _{0n0} | transversal-magnetische (0 <i>n</i> 0)-Resonanzmode <i>n</i> -ter Ordnung |
| TWC | Dreiwegekatalysator (Three-Way Catalyst) |
| UEGO | Breitbandlambda(-Sonde) (Universal Exhaust Gas Oxygen Sensor) |
| UV | ultraviolett |
| VNA | vektorieller Netzwerkanalysator (Vector Network Analyzer) |
| WGS | Wassergaskonvertierung (Water-Gas Shift) |
| XRD | Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction) |
| YSZ | Yttrium-stabilisiertes Zirkon(di-)oxid |

| Symbol | Bedeutung | (Wert) Einheit |
|----------------------|---|-----------------------|
| <i>a, b, c</i> | Gitterkonstanten | Å |
| \underline{a}_1 | komplexe eingeprägte Wellenamplitude an Tor 1 | – |
| \underline{a}_2 | komplexe eingeprägte Wellenamplitude an Tor 2 | – |
| <i>a_s</i> | Achsenverhältnis der Pulverprobe im Resonator | – |

| Symbol | Bedeutung | (Wert) Einheit |
|--------------------------|--|---------------------------|
| BW | Band- oder Halbwertsbreite | MHz |
| \underline{b}_1 | komplexe auslaufende Wellenamplitude an Tor 1 | – |
| \underline{b}_2 | komplexe auslaufende Wellenamplitude an Tor 2 | – |
| c | Konzentration eines Ladungsträgers oder Gases | mol/cm ⁻³ |
| c_{Gas} | volumetrische Gaskonzentration | % |
| c_{H_2} | volumetrische Wasserstoff-Konzentration | % |
| $c_{\text{H}_2\text{O}}$ | volumetrische Wasser(dampf)-Konzentration | % |
| c_{O_2} | volumetrische Sauerstoff-Konzentration | % |
| d_{10} | Durchmesser, den 90 % der Partikel übertreffen | µm / nm |
| d_{50} | Mediandurchmesser der Partikel | µm / nm |
| d_{90} | Durchmesser, den 90 % der Partikel unterschreiten | µm / nm |
| d_s | Durchmesser der Pulverprobe im Resonator | mm |
| $d_{s_{21}}$ | Resonanzkreisdurchmesser in der komplexen Ebene | – |
| e | Elementarladung | $1,6022 \cdot 10^{-19}$ C |
| E | elektrische Feldstärke | V/m |
| E_a | thermische Aktivierungsenergie | eV |
| E_{res} | im Hohlraumresonator gespeicherte Energie | mJ |
| \vec{E}_0 | elektrisches Vektorfeld des Resonators ohne Probe | V/m |
| \vec{E}_1 | elektrisches Vektorfeld des Resonators mit Probe | V/m |
| $E_{\text{TE}_{111}}$ | elektrische Feldstärke der TE ₁₁₁ -Resonanzmode | V/m |
| $E_{\text{TM}_{010}}$ | elektrische Feldstärke der TM ₀₁₀ -Resonanzmode | V/m |
| f | (Mess-)frequenz | GHz |
| f_0 | Resonanzfrequenz des Resonators ohne Probe | GHz |
| $f_{0,\text{oxi}}$ | Resonanzfrequenz des vollständig oxidierten TWC | GHz |
| f_{res} | Resonanzfrequenz | GHz |
| f_s | Resonanzfrequenz des Resonators mit Probe | GHz |
| $f_{\text{TM}_{010}}$ | Resonanzfrequenz der TM ₀₁₀ -Resonanzmode | ≈ 1,18 GHz |
| $f_{\text{TM}_{020}}$ | Resonanzfrequenz der TM ₀₂₀ -Resonanzmode | ≈ 2,62 GHz |
| $f_{\text{TM}_{030}}$ | Resonanzfrequenz der TM ₀₃₀ -Resonanzmode | ≈ 4,19 GHz |
| F | Faraday-Konstante | $9,6485 \cdot 10^5$ C/mol |

| Symbol | Bedeutung | (Wert) Einheit |
|-----------------------------|---|------------------------------------|
| $GHSV$ | Raumgeschwindigkeit (Gas Hourly Space Velocity) | h^{-1} |
| h_c | Höhe des (Pulver-)Resonators | (90) mm |
| h_s | Probenhöhe | mm |
| H_r | Reduktionsenthalpie | eV |
| $H_{m,e}$ | Migrationsenthalpie | eV |
| \vec{H}_0 | magn. Vektorfeld des Resonators ohne Probe | A/m |
| \vec{H}_1 | magn. Vektorfeld des Resonators mit Probe | A/m |
| J_1 | Besselfunktion 1. Art 0. Ordnung | – |
| k | Boltzmann-Konstante | $1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K |
| K_{H_2O} | Gleichgewichtskonstante der Knallgasreaktion | bar ^{0,5} |
| K_r | Gleichgewichtskonstante der CZO-Redoxreaktion | bar ^{0,5} |
| m | Exponent der $p_{O_2}^m$ -Abhängigkeit | – |
| \dot{m} | Abgasmassenfluss | kg/s |
| M_{O_2} | molare Masse des Sauerstoffs (O ₂) | $32 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27}$ kg |
| n | Mikrowelle: Ordnung der TM _{0n0} -Mode | – |
| n | Leitung: Ladungsträgerkonzentration der e^- | cm ⁻³ |
| N | Depolarisations(form-)faktor | – |
| N_e | effektiver Depolarisations(form-)faktor | – |
| $N_{x_c}, N_{y_c}, N_{z_c}$ | raumrichtungsbezogene Depolarisationsfaktoren | – |
| OSC | Sauerstoffspeicherkapazität | g/l |
| p | Ladungsträgerkonzentration der Löcher | cm ⁻³ |
| p_{O_2} | Sauerstoffpartialdruck | bar |
| $p_{O_2,ref}$ | Referenz- oder Luftsauerstoffpartialdruck | 0,21 bar |
| p_{0n} | n -te Nullstelle der Besselfunktion 1. Art 0. Ordnung | – |
| P | Feldstärke des Depolarisationsfelds | V/m |
| P_{diss} | dissipierte Resonanzleistung im Resonator | mW |
| Q | belastete Resonanzgüte | – |
| Q_0 | unbelastete Resonanzgüte | – |
| $Q_{0,0}$ | unbelastete Güte des Resonators ohne Probe | – |
| $Q_{0,s}$ | unbelastete Güte des Resonators ohne Probe | – |

| Symbol | Bedeutung | (Wert) Einheit |
|----------------------------|--|--------------------|
| $Q_{0,oxi}$ | Resonanzgüte des vollständig oxidierten TWC | – |
| $r_{Zr,m}$ | eff. Ionenradius von Zr^{4+} , monoklin | 0,78 Å |
| $r_{Zr,t}$ | eff. Ionenradius von Zr^{4+} , tetragonal | 0,84 Å |
| R | universelle Gaskonstante | 8,314 J/(mol K) |
| RSC | Sauerstofffreisetzungskapazität | g/l |
| S | Streu(-Parameter) | dB |
| S_{-11} | Eingangsreflexionsfaktor | dB |
| S_{-12} | Rückwärts-Transmissionsfaktor | dB |
| S_{-21} | Vorwärts-Transmissionsfaktor | dB |
| $S_{21,max}$ | Maximum der Transmissionsleistung | dB |
| S_{-22} | Ausgangsreflexionsfaktor | dB |
| t | Zeit | s oder h |
| T | Temperatur | °C oder K |
| T_{Sample} | Probentemperatur | °C |
| T_{TWC} | Temperatur des Dreiwegekatalysators | °C |
| U_{Nernst} | Nernstspannung | V |
| \dot{V}_{Gas} | Volumenstrom | ml/min |
| V_C | Volumen des Resonators | cm ³ |
| V_{eff} | modales (eff.) Volumen einer Resonanzmode | cm ³ |
| $V_{eff,th}$ | modales Volumen (aus Besselfunktionen) | cm ³ |
| V_{Res} | Volumen des Resonators | cm ³ |
| V_{TWC} | Volumen des Dreiwegekatalysators | cm ³ |
| $x_{H/C}$ | Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis des Kraftstoffs | – |
| y_{O2} | Sauerstoffanteil in der Verbrennungsluft | % |
| y_{Zr} | Zirkonoxid-Gehalt | % |
| z | Anzahl der Elementarladungen des Ladungsträgers | – |
| α | Polarisierbarkeit | Cm ² /V |
| α_{sph} | Polarisierbarkeit eines Sphäroids | Cm ² /V |
| δ | Sauerstoffnichtstöchiometrie | – |
| $\Delta f, \Delta f_{res}$ | Änderung der Resonanzfrequenz | MHz |
| $(\Delta f_{res})_{rel}$ | relative Änderung der Resonanzfrequenz | % |

| Symbol | Bedeutung | (Wert) Einheit |
|--|---|--------------------------------|
| $(\Delta f_{\text{res}})_{\text{rel,max}}$ | Maximalamplitude von $(\Delta f_{\text{res}})_{\text{rel}}$ | % |
| $\Delta Q^{-1}, \Delta \frac{1}{Q}$ | Änderung der (unbelasteten) Resonanzgüte | – |
| $(\Delta Q_0^{-1})_{\text{rel}}$ | rel. Änderung der (unbelasteten) Resonanzgüte | % |
| $(\Delta Q_0^{-1})_{\text{rel,max}}$ | Maximalamplitude von $(\Delta Q_0^{-1})_{\text{rel}}$ | % |
| $\Delta \alpha$ | Polarisierbarkeitsunterschied (Zylinder - Sphäroid) | Cm ² /V |
| $\Delta \epsilon_{\text{rel}}$ | relative Abweichung der Dielektrizitätskonstante | – |
| $\Delta \lambda_{\text{OSC}}$ | Luftzahländerung bei einem Fett-Mager-Wechsel | – |
| $\Delta \lambda_{\text{RSC}}$ | Luftzahländerung bei einem Fett-Mager-Wechsel | – |
| $\underline{\epsilon}$ | komplexe dielektrische Permittivität | – |
| $\underline{\epsilon}_{\text{eff}}$ | eff. komplexe diel. Permittivität einer Mischung | – |
| ϵ' | Realteil der komplexen diel. Permittivität | – |
| ϵ'_r | relative Dielektrizitätskonstante | – |
| $\epsilon'_{r,\text{sim}}$ | rel. Dielektrizitätskonstante aus Simulation | – |
| $\epsilon'_{r,\text{th}}$ | rel. Dielektrizitätskonstante aus Besselfunktionen | – |
| $\epsilon'_{r,\text{Alu}}$ | relative Dielektrizitätskonstante von Aluminium | 1 |
| $\epsilon'_{r,\text{Luft}}$ | relative Dielektrizitätskonstante von Luft | 1 |
| $\epsilon'_{r,\text{Stahl}}$ | relative Dielektrizitätskonstante von Stahl | 1 |
| $\epsilon'_{r,\text{Quarz}}$ | relative Dielektrizitätskonstante von Quarzglas | 4,35 |
| ϵ'' | Imaginärteil der komplexen diel. Permittivität | – |
| ϵ''_{Pol} | Polarisationsverluste | – |
| ϵ''_r | relativer dielektrischer Verlust | – |
| $(\epsilon''_r)_{\text{Max}}$ | maximale Signalamplitude des diel. Verlusts ϵ''_r | – |
| ϵ_0 | Elektrische Feldkonstante | $8,854 \cdot 10^{-12}$ As/(Vm) |
| θ | Winkel | ° |
| θ_{BET} | spezifische Oberfläche | m ² /g |
| θ_{TWC} | Sauerstoffbeladung des Dreiwegekatalysators | g/l |
| λ | Verbrennungsluftverhältnis, Luftzahl, | – |
| λ_{vor} | Luftzahl, gemessen vor dem Dreiwegekatalysator | – |
| λ_{nach} | Luftzahl, gemessen nach dem Dreiwegekatalysator | – |
| $\underline{\mu}$ | komplexe Permeabilität | – |

| Symbol | Bedeutung | (Wert) Einheit |
|--------------------------|--|--------------------------|
| $\mu'_{r,Alu}$ | relative Permeabilität von Aluminium | 1 |
| $\mu'_{r,Luft}$ | relative Permeabilität von Luft | 1 |
| $\mu'_{r,Quarz}$ | relative Permeabilität von Quarzglas | 1 |
| $\mu'_{r,Stahl}$ | relative Permeabilität von Stahl | 1 |
| μ | Beweglichkeit eines Ladungsträgers | cm ² /(Vs) |
| μ_e | Elektronenbeweglichkeit | cm ² /(Vs) |
| v_{CeO_2} | volumetrischer Ceroxidanteil | 20,6 % |
| v_{CZO} | volumetrischer CZO-Anteil | % |
| σ | elektrische Leitfähigkeit | S/cm |
| σ_e | elektronische Leitfähigkeit (e ⁻) | S/cm |
| σ_h | Lochleitung | S/cm |
| σ_{ion} | Ionische Leitfähigkeit | S/cm |
| σ_{Alu} | elektrische Leitfähigkeit von Aluminium | 3,77·10 ⁷ S/m |
| σ_{Dimer} | Leitfähigkeit von Dimeren | S/cm |
| σ_{Quarz} | elektrische Leitfähigkeit von Quarz | << 10 ⁻¹⁰ S/m |
| σ_{Stahl} | elektrische Leitfähigkeit von Stahl | 4,03·10 ⁶ S/m |
| σ_{Trimer} | Leitfähigkeit von Trimeren | S/cm |
| ω | Kreisfrequenz | Hz |
| $[A'_{Ce}]$ | Akzeptorkonzentration | cm ⁻³ |
| $[Ce^x_{Ce}]$ | Konzentration an Ce ⁴⁺ -Kationen | cm ⁻³ |
| $[Ce^l_{Ce}]$ | Konzentration an Ce ³⁺ -Kationen | cm ⁻³ |
| $[Ce_{tot}]$ | Konzentration an verfügbaren Cer-Gitterplätzen | cm ⁻³ |
| $[O^x_O]$ | Konzentration an O ²⁻ -Anionen | cm ⁻³ |
| $[V^{\bullet\bullet}_O]$ | Sauerstoffleerstellenkonzentration | cm ⁻³ |
| x_C, y_C, z_C | Raumrichtungen (am Hohlraumresonator) | mm ⁻³ |

| Chem. Formel | Bedeutung |
|--------------------------------|---|
| A ₂ O ₃ | Oxid eines Akzeptors mit Oxidationsstufe +3 |
| Al ₂ O ₃ | Aluminium(III)oxid |
| A' _{Ce} | Akzeptor (Oxidationsstufe +3) auf Cer-Gitterplatz |

| Chem. Bezeichnung | Bedeutung |
|--|--|
| C_3H_8 | Propan |
| Ca^{2+} | Calcium-Kation, Oxidationsstufe +2 |
| CaO | Calcium(II)oxid |
| CH_4 | Methan |
| C_mH_n | beliebiger Kohlenwasserstoff aus m C- und n H-Atomen |
| CO | Kohlenstoffmonoxid |
| CO_2 | Kohlenstoffdioxid |
| Ce^{3+} | Cer-Kation, Oxidationsstufe +3 |
| Ce^{4+} | Cer-Kation, Oxidationsstufe +4 |
| $Ce_{1-y_{Zr}}Zr_{y_{Zr}}O_{2-\delta}$ | (nichtstöchiometrisches) Cer-Zirkonium-Mischoxid |
| $CeAlO_3$ | Cer-Aluminium-Oxid(e) |
| CeO_2 | Cer(di-)oxid |
| $CeO_{2-\delta}$ | (nichtstöchiometrisches) Ceroxid |
| Ce_{Ce}^x | Cer-Kation (auf Cer-Gitterplatz), Oxidationsstufe +4 |
| Ce'_{Ce} | Cer-Kation (auf Cer-Gitterplatz), Oxidationsstufe +3 |
| Ce^x_{Zr} | Cer-Kation auf Zr-Gitterplatz |
| $(Ce'_{Ce} - V_{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ | Dimer (einfach positiv geladen) |
| $(Ce'_{Ce} - V_{O}^{\bullet\bullet} - Ce'_{Ce})^x$ | Trimer (elektrisch neutral) |
| $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$ | CZO mit einem Zirkoniumanteil von 20 % |
| $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ | CZO mit einem Zirkoniumanteil von 33 % |
| $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ | CZO mit einem Zirkoniumanteil von 50 % |
| $Ce_{0,33}Zr_{0,67}O_2$ | CZO mit einem Zirkoniumanteil von 67 % |
| Fe_2O_3 | Eisen(III)oxid |
| h^{\bullet} | Defektelektron, Elektronenloch |
| H_2 | Wasserstoff |
| H_2O | Wasser |
| HC | (unverbrannte) Kohlenwasserstoffe |
| La_2O_3 | Lanthan(III)oxid |
| N_2 | Stickstoff |
| NH_3 | Ammoniak |
| NO | Stickstoffmonoxid |

| Chem. Bezeichnung | Bedeutung |
|--------------------------------------|---|
| NO_x | Stickoxide (NO, NO ₂ , N ₂ O) |
| O^{2-} | Sauerstoff-Anion |
| O_O^x | Sauerstoff-Anion (auf Sauerstoff-Gitterplatz) |
| O_i'' | Sauerstoff auf Zwischengitterplatz (Anti-Frenkel-Defekt) |
| Pt/CeO ₂ | Ceroxid-Modellkatalysator mit Pt-Partikeln |
| PtO _x | Platin-Oxide |
| SiO ₂ | Silizium(IV)oxid |
| TiO ₂ | Titan(di-)oxid |
| $\text{V}_\text{O}^\bullet$ | 1-fach positiv geladene Sauerstoffleerstelle, engl. vacancy |
| $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ | 2-fach positiv geladene Sauerstoffleerstelle, engl. vacancy |
| Y^{3+} | Yttrium, Oxidationsstufe +3 |
| Y ₂ O ₃ | Yttrium(III)oxid |
| ZnO | Zink(mono-)oxid |
| ZrO ₂ | Zirkonium(di-)oxid |
| Zr^{4+} | Zirkonium-Kation, Oxidationsstufe +4 |
| Zr_{Zr}^x | Zr-Kation (auf Zr-Gitterplatz), Oxidationsstufe +4 |

| Kristall. Phase | Zuordnung |
|---------------------|--|
| <i>c</i> (-Phase) | stabile kubische Phase von CZO (und ZrO ₂ für $T > 2500$ °C) |
| <i>c''</i> (-Phase) | metastabile CZO-Phase mit hohem Sauerstoffdefizit |
| <i>m</i> (-Phase) | stabile monokline Phase von CZO (und ZrO ₂ für $T < 1150$ °C) |
| <i>t</i> (-Phase) | stabile tetragonale Phase von CZO (und ZrO ₂ für $T > 1150$ °C) |
| <i>t'</i> (-Phase) | metastabile tetragonale Phase von CZO |
| <i>t''</i> (-Phase) | pseudo-tetragonale Phase von CZO |
| α (-Phase) | Primärphase von nichtstöchiometrischem Ceroxid ($\delta < 0,286$) |
| σ (-Phase) | Primärphase von nichtstöchiometrischem Ceroxid ($\delta > 0,286$) |

Literaturverzeichnis

- [1] IPCC: Global Warming of 1.5°C. An IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty, 3-26, 2018 (aufgerufen am 7. März 2024), online verfügbar unter: www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/06/SR15_Full_Report_High_Res.pdf
- [2] IPCC: Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability, 3-36, 2022 (aufgerufen am 15. August 2023), online verfügbar unter: www.ipcc.ch/report/ar6/wg2/downloads/report/IPCC_AR6_WGII_SummaryVolume.pdf
- [3] S. Fawzy, A.I. Osman, J. Doran, D.W. Rooney: Strategies for mitigation of climate change: a review, *Environ Chem Lett*, **18**, 2069–2094 (2020), doi: 10.1007/s10311-020-01059-w
- [4] Y. Hao, C.-K. Yang, S.M. Haile: Ceria–Zirconia Solid Solutions ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$, $x \leq 0.2$) for Solar Thermochemical Water Splitting: A Thermodynamic Study, *Chem. Mater.*, **26**, 6073–6082 (2014), doi: 10.1021/cm503131p
- [5] A. Le Gal, S. Abanades, G. Flamant: CO₂ and H₂O Splitting for Thermochemical Production of Solar Fuels Using Nonstoichiometric Ceria and Ceria/Zirconia Solid Solutions, *Energy Fuels*, **25**, 4836–4845 (2011), doi: 10.1021/ef200972r
- [6] B. Bulfin, M. Lange, L. de Oliveira, M. Roeb, C. Sattler: Solar thermochemical hydrogen production using ceria zirconia solid solutions: Efficiency analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 19320–19328 (2016), doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.211
- [7] IEA: The Global Hydrogen Review 2022, 69-104, 2022 (aufgerufen am 16. August 2023), online verfügbar unter: www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022
- [8] Frost & Sullivan: Swagath Navin Manohar: Global Green Hydrogen Production Set to Reach 5.7 Million Tons by 2030, Powered by Decarbonization, erschienen am 19. Dezember 2021 (aufgerufen am 7. März 2024), online verfügbar unter: www.frost.com/news/global-green-hydrogen-production-set-to-reach-5-7-million-tons-by-2030-powered-by-decarbonization/
- [9] F. Call, M. Roeb, M. Schmücker, H. Bru, D. Curulla-Ferre, C. Sattler, R. Pitz-Paal: Thermogravimetric Analysis of Zirconia-Doped Ceria for Thermochemical Production of Solar Fuel, *Am. J. Anal. Chem.*, **4**, 37–45 (2013), doi: 10.4236/ajac.2013.410A1005
- [10] C. Alvarez-Galvan, M. Melian, L. Ruiz-Matas, J.L. Eslava, R.M. Navarro, M. Ahmadi, B. Roldan Cuenya, J.L.G. Fierro: Partial Oxidation of Methane to Syngas Over Nickel-Based Catalysts: Influence of Support Type, Addition of Rhodium, and Preparation Method, *Front. Chem.*, **7**, 104 (2019), doi: 10.3389/fchem.2019.00104
- [11] R. Schäppi, D. Rutz, F. Dähler, A. Muroyama, P. Haueter, J. Lilliestam, A. Patt, P. Furler, A. Steinfeld: Drop-in fuels from sunlight and air, *Nature*, **601**, 63–68 (2022), doi: 10.1038/s41586-021-04174-y

- [12] W. Haije, H. Geerlings: Efficient production of solar fuel using existing large scale production technologies, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 8609–8610 (2011), doi: 10.1021/es203160k
- [13] F. Trombe, A.P. Le Vinh: Thousand kW solar furnace, built by the National Center of Scientific Research, in Odeillo (France), *Solar Energy*, **15**, 57–61 (1973), doi: 10.1016/0038-092X(73)90006-6
- [14] J.T. Hinkley, R.K. McNaughton, A. Neumann: Development of a High Flux Solar Furnace Facility at CSIRO for Australian Research and Industry, Published in: *Solar2010, the 48th AuSES Annual Conference, 1.-3. Dezember 2010*, Canberra, ACT, Australien
- [15] R.R. David: World's First Industrial Solar Furnace to Melt Steel Without Fuel or Electricity, *Energy Industry Reviews*, erschienen am 07. Dezember 2022 (aufgerufen am 16. August 2023), online verfügbar unter: energyindustryreview.com/metals-mining/worlds-first-industrial-solar-furnace-to-melt-steel-without-fuel-or-electricity/
- [16] T. Buhler: Panatere bâtit patiemment une fonderie bas-carbone, *Arcinfo*, erschienen am 01. April 2023 (aufgerufen am 7. März 2024), online verfügbar unter: www.arcinfo.ch/neuchatel-canton/montagnes/la-chaux-de-fonds/panatere-batit-patiemment-une-fonderie-bas-carbone-a-la-chaux-de-fonds-1262347
- [17] IEA: Global EV Outlook 2023, Catching up with climate ambitions, 8-12, 2023 (aufgerufen am 16. August 2023), online verfügbar unter: www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2023
- [18] IEA: Net Zero by 2050, A Roadmap for the Global Energy Sector, 13-28, 2021 (aufgerufen am 16. August 2023), online verfügbar unter: www.iea.org/reports/net-zero-by-2050
- [19] B. Plumer, N. Popovich, B. Migliozi: Electric Cars Are Coming. How Long Until They Rule the Road?, *The New York Times*, erschienen am 10. März (aufgerufen am 7. März 2024), online verfügbar unter: www.nytimes.com/interactive/2021/03/10/climate/electric-vehicle-fleet-turnover.html
- [20] ICCT: A. Tankou, T. Khan, Z. Yang, T. Dallmann: Charging infrastructure deployment in emerging markets and developing economies, 1-13, erschienen am 23. Januar 2023 (aufgerufen am 16. August 2023), online verfügbar unter: theicct.org/publication/global-lvs-zev-charging-deploy-emde-jan23/
- [21] Wood Mackenzie: 700 million electric vehicles will be on the roads by 2050, 2021 (aufgerufen am 16. August 2023), online verfügbar unter: www.woodmac.com/press-releases/700-million-electric-vehicles-will-be-on-the-roads-by-2050/
- [22] G. Beulertz, R. Moos, M. Votsmeier, F. Herbst: Replacing the lambda probe by radio frequency-based in-operando three-way catalyst oxygen loading detection, *14th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2012)*, 1426–1428 (2012), doi: 10.5162/IMCS2012/P2.2.7
- [23] A. Varez, E. Garcia-Gonzalez, J. Sanz: Cation Miscibility in CeO₂–ZrO₂ Oxides with Fluorite Structure. A Combined TEM, SAED and XRD Rietveld Analysis, *J. Mater. Chem.*, **16**, 4249–4256 (2006), doi: 10.1039/B607778A
- [24] S. Tsunekawa, R. Sivamohan, S. Ito, A. Kasuya, T. Fukuda: Structural study on monosize CeO_{2x} nano-particles, *Nanostruct. Mater.*, **11**, 141–147 (1999), doi: 10.1016/S0965-9773(99)00027-6
- [25] A. Trovarelli: Structural Properties and Nonstoichiometric Behavior of CeO₂, Published in: A. Trovarelli (Hrsg.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press (2002); Volume 2, 15–50, doi: 10.1142/9781860949654_0002

- [26] M. Yashima, Hirose, Katano, Y. Suzuki, Kakihana, M. Yoshimura: Structural Changes of ZrO₂-CeO₂ Solid Solutions Around the Monoclinic-Tetragonal Phase Boundary, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **51**, 8018–8025 (1995), doi: 10.1103/physrevb.51.8018
- [27] J. Kašpar, P. Fornasiero: Structural Properties and Thermal Stability of Ceria-Zirconia and Related Materials, Published in: A. Trovarelli (Hrsg.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press (2002); Volume 2, 217–241, doi: 10.1142/9781860949654_0006
- [28] R.N. Blumenthal, F.S. Brugner, J.E. Garnier: The Electrical Conductivity of CaO-Doped Nonstoichiometric Cerium Dioxide from 700° to 1500°C, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1230 (1973), doi: 10.1149/1.2403668
- [29] E.K. Chang, R.N. Blumenthal: The nonstoichiometric defect structure and transport properties of CeO_{2-x} in the near-stoichiometric composition range, *J. Solid State Chem.*, **72**, 330–337 (1988), doi: 10.1016/0022-4596(88)90037-0
- [30] R.J. Panlener, R.N. Blumenthal, J.E. Garnier: A Thermodynamic Study of Nonstoichiometric Cerium Dioxide, *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 1213–1222 (1975), doi: 10.1016/0022-3697(75)90192-4
- [31] D. Bevan, J. Kordis: Mixed oxides of the type MO₂ (fluorite)–M₂O₃—I oxygen dissociation pressures and phase relationships in the system CeO₂–Ce₂O₃ at high temperatures, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1509–1523 (1964), doi: 10.1016/0022-1902(64)80038-5
- [32] G. Brauer, K.A. Gingerich: Über die Oxyde des Cers—V: Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen an Ceroxyden, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 87–99 (1960), doi: 10.1016/0022-1902(60)80091-7
- [33] H.-W. Chiang, R.N. Blumenthal, R. Fournelle: A high temperature lattice parameter and dilatometer study of the defect structure of nonstoichiometric cerium dioxide, *Sol. St. Ion.*, **66**, 85–95 (1993), doi: 10.1016/0167-2738(93)90031-W
- [34] D. Marrocchelli, S.R. Bishop, H.L. Tuller, B. Yildiz: Understanding Chemical Expansion in Non-Stoichiometric Oxides: Ceria and Zirconia Case Studies, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 1958–1965 (2012), doi: 10.1002/adfm.201102648
- [35] S.R. Bishop, D. Marrocchelli, W. Fang, K. Ameszawa, K. Yashiro, G.W. Watson: Reducing the chemical expansion coefficient in ceria by addition of zirconia, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1142 (2013), doi: 10.1039/C3EE23917A
- [36] R.D. Shannon: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst A*, **32**, 751–767 (1976), doi: 10.1107/S0567739476001551
- [37] J. Campserveux, P. Gerdanian: Etude thermodynamique de l'oxyde CeO_{2-x} pour 1.5 < O/Ce < 2, *J. Solid State Chem.*, **23**, 73–92 (1978), doi: 10.1016/0022-4596(78)90054-3
- [38] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura: Metastable-Stable Phase Diagrams in the Zirconia-Containing Systems Utilized in Solid-Oxide Fuel Cell Application, *Sol. St. Ion.*, **86-88**, 1131–1149 (1996), doi: 10.1016/0167-2738(96)00386-4
- [39] Q. Wang, B. Zhao, G. Li, R. Zhou: Application of Rare Earth Modified Zr-Based Ceria-Zirconia Solid Solution in Three-Way Catalyst for Automotive Emission Control, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 3870–3875 (2010), doi: 10.1021/es903957e
- [40] M. Yashima, T. Hirose, M. Kakihana, Y. Suzuki, M. Yoshimura: Size and Charge Effects of Dopant M on the Unit-Cell Parameters of Monoclinic Zirconia Solid Solutions Zr_{0.98}M_{0.02}O_{2-δ}

- (M = Ce, La, Nd, Sm, Y, Er, Yb, Sc, Mg, Ca), *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 171–175 (1997), doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02806.x
- [41] Y. Du, Z. Jin, P. Huang: Thermodynamic Assessment of the $ZrO_2YO_{1.5}$ System, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1569–1577 (1991), doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07142.x
- [42] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura: Zirconia-Ceria Solid Solution Synthesis and the Temperature-Time-Transformation Diagram for the 1:1 Composition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1745–1750 (1993), doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb06643.x
- [43] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura: Diffusionless Tetragonal-Cubic Transformation Temperature in Zirconia-Ceria Solid Solutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2865–2868 (1993), doi: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb04028.x
- [44] M. Yashima, K. Ohtake, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura: Determination of Cubic-Tetragonal Phase Boundary in $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ Solid Solutions by Raman Spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, **74**, 7603–7605 (1993), doi: 10.1063/1.354989
- [45] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura: Raman Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase Transition in $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ Solid Solution, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1067–1071 (1994), doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb07270.x
- [46] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya: Revised Phase Diagram of the System ZrO_2-CeO_2 Below 1400°C, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 506–510 (1983), doi: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb10591.x
- [47] P. Duran, M. Gonzalez, C. Moure, J.R. Jurado, C. Pascual: A New Tentative Phase Equilibrium Diagram for the ZrO_2-CeO_2 System in Air, *J. Mat. Sci.*, **25**, 5001–5006 (1990), doi: 10.1007/BF00580121
- [48] M. Yashima, T. Sekikawa, D. Sato, H. Nakano, K. Omoto: Crystal Structure and Oxide-Ion Diffusion of Nanocrystalline, Compositionally Homogeneous Ceria–Zirconia $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ up to 1176 K, *Cryst. Growth Des.*, **13**, 829–837 (2013), doi: 10.1021/cg301530t
- [49] S. Meriani: A New Single-Phase Tetragonal CeO_2-ZrO_2 Solid Solution, *Mater. Sci. Eng.*, **71**, 369–370 (1985), doi: 10.1016/0025-5416(85)90250-2
- [50] S. Meriani: Features of the Caeria-Zirconia Systems, *Mater. Sci. Eng. A*, **109**, 121–130 (1989), doi: 10.1016/0921-5093(89)90575-3
- [51] S. Meriani, G. Spinolo: Powder Data for Metastable $Zr_xCe_{1-x}O_2$ ($x = 0.84$ to 0.40) Solid Solutions with Tetragonal Symmetry, *Powder Diffr.*, **2**, 255–256 (1987), doi: 10.1017/S0885715600012914
- [52] R. Jimenez, W. Bucheli, A. Varez, J. Sanz: Humidity Related Low Temperature Conductivity Hysteresis of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) Ceramics. Structural Disorder Relationship, *Fuel Cells*, **11**, 642–653 (2011), doi: 10.1002/fuce.201000185
- [53] M. Yashima, S. Sasaki, Y. Yamaguchi, M. Kakihana, M. Yoshimura, T. Mori: Internal Distortion in ZrO_2-CeO_2 Solid Solutions: Neutron and High-Resolution Synchrotron X-Ray Diffraction Study, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 182–184 (1998), doi: 10.1063/1.120678
- [54] T. Wakita, M. Yashima: In situ Observation of the Tetragonal-Cubic Phase Transition in the $CeZrO_4$ Solid Solution - A High-Temperature Neutron Diffraction Study, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **63**, 384–389 (2007), doi: 10.1107/S0108768107007720
- [55] P. Li, I.-W. Chen, J.E. Penner-Hahn: Effect of Dopants on Zirconia Stabilization - An X-Ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 118–128 (1994), doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb06964.x
- [56] H.-T. Chen, J.-G. Chang: Oxygen Vacancy Formation and Migration in $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ Catalyst: A DFT+ U Calculation, *J. Phys. Chem.*, **132**, 214702 (2010), doi: 10.1063/1.3429314

- [57] T. Kim, J.M. Vohs, R.J. Gorte: Thermodynamic Investigation of the Redox Properties of Ceria–Zirconia Solid Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 5561–5565 (2006), doi: 10.1021/ie0511478
- [58] M. Kuhn, S.R. Bishop, J.L.M. Rupp, H.L. Tuller: Structural Characterization and Oxygen Nonstoichiometry of Ceria-Zirconia ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$) Solid Solutions, *Acta Mater.*, **61**, 4277–4288 (2013), doi: 10.1016/j.actamat.2013.04.001
- [59] D. Chen, Y. Cao, D. Weng, H.L. Tuller: Defect and Transport Model of Ceria–Zirconia Solid Solutions: $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ —An Electrical Conductivity Study, *Chem. Mater.*, **26**, 5143–5150 (2014), doi: 10.1021/cm502565b
- [60] R. Schmitt, A. Nennung, O. Kraynis, R. Korobko, A.I. Frenkel, I. Lubomirsky, S.M. Haile, J.L.M. Rupp: A Review of Defect Structure and Chemistry in Ceria and its Solid Solutions, *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 554–592 (2020), doi: 10.1039/C9CS00588A
- [61] J. Hayles, H. Bao: The reduction and oxidation of ceria: A natural abundance triple oxygen isotope perspective, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **159**, 220–230 (2015), doi: 10.1016/j.gca.2015.03.030
- [62] Y.-P. Xiong, H. Kishimoto, K. Yamaji, M. Yoshinaga, T. Horita, M.E. Brito, H. Yokokawa: Electronic Conductivity of Pure Ceria, *Sol. St. Ion.*, **192**, 476–479 (2011), doi: 10.1016/j.ssi.2010.07.017
- [63] H.L. Tuller, A.S. Nowick: Small Polaron Electron Transport in Reduced CeO_2 Single Crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, **38**, 859–867 (1977), doi: 10.1016/0022-3697(77)90124-X
- [64] Z. Yang, T.K. Woo, K. Hermansson: Effects of Zr Doping on Stoichiometric and Reduced Ceria: A First-Principles Study, *J. Chem. Phys.*, **124**, 224704 (2006), doi: 10.1063/1.2200354
- [65] G. Dutta, U.V. Waghmare, T. Baidya, M.S. Hegde, K.R. Priolkar, P.R. Sarode: Reducibility of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$: Origin of Enhanced Oxygen Storage Capacity, *Catal. Lett.*, **108**, 165–172 (2006), doi: 10.1007/s10562-006-0040-z
- [66] H.-F. Wang, Y.-L. Guo, G.-Z. Lu, P. Hu: Maximizing the Localized Relaxation: The Origin of the Outstanding Oxygen Storage Capacity of $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$, *Angewandte Chemie, International Edition in English*, **48**, 8289–8292 (2009), doi: 10.1002/anie.200903907
- [67] M. Yashima, T. Wakita: Atomic displacement parameters and structural disorder of oxygen ions in the $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions ($0.12 \leq x \leq 1.0$): Possible factors of high catalytic activity of ceria-zirconia catalysts, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 171902 (2009), doi: 10.1063/1.3124244
- [68] J.J. Plata, A.M. Márquez, J.F. Sanz: Electron Mobility via Polaron Hopping in Bulk Ceria: A First-Principles Study, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 14502–14509 (2013), doi: 10.1021/jp402594x
- [69] S. Kim, J. Fleig, J. Maier: Space Charge Conduction: Simple Analytical Solutions for Ionic and Mixed Conductors and Application to Nanocrystalline Ceria, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 2268–2273 (2003), doi: 10.1039/B300170A
- [70] Y.-M. Chiang, E.B. Lavik, I. Kosacki, H.L. Tuller, J.Y. Ying: Defect and Transport Properties of Nanocrystalline CeO_{2-x} , *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 185–187 (1996), doi: 10.1063/1.117366
- [71] J.-H. Lee, S.M. Yoon, B.-K. Kim, H.-W. Lee, H.S. Song: Electrical Conductivity and Defect Structure of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Mixed Oxide, *J. Mat. Sci.*, **37**, 1165–1171 (2002), doi: 10.1023/A:1014363304942
- [72] N. Sakai, Y.P. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, T. Horita, M.E. Brito, H. Yokokawa: Transport properties of ceria–zirconia–yttria solid solutions $\{(\text{CeO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_{1-x}\}_{1-y}(\text{YO}_{1.5})_y$ ($x=0\text{--}1$, $y=0.2, 0.35$), *J. Alloy. Compd.*, **408-412**, 503–506 (2006), doi: 10.1016/j.jallcom.2004.12.088

- [73] R. Reidy, G. Simkovich: Electrical conductivity and point defect behavior in ceria-stabilized zirconia, *Sol. St. Ion.*, **62**, 85–97 (1993), doi: 10.1016/0167-2738(93)90255-2
- [74] S.R. Bishop, K.L. Duncan, E.D. Wachsman: Defect equilibria and chemical expansion in non-stoichiometric undoped and gadolinium-doped cerium oxide, *Electrochim. Acta*, **54**, 1436–1443 (2009), doi: 10.1016/j.electacta.2008.09.026
- [75] S. Kazlauskas, A. Kežionis, T. Šalkus, A.F. Orliukas: Effect of sintering temperature on electrical properties of gadolinium-doped ceria ceramics, *J. Mat. Sci.*, **50**, 3246–3251 (2015), doi: 10.1007/s10853-015-8892-5
- [76] K.L. Duncan, Y. Wang, S.R. Bishop, F. Ebrahimi, E.D. Wachsman: The Role of Point Defects in the Physical Properties of Nonstoichiometric Ceria, *J. Appl. Phys.*, **101**, 44906 (2007), doi: 10.1063/1.2559601
- [77] R.N. Blumenthal, P.W. Lee, R.J. Panlener: Studies of the Defect Structure of Nonstoichiometric Cerium Dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 123 (1971), doi: 10.1149/1.2407923
- [78] I. Kogut, C. Steiner, H. Wulfmeier, A. Wollbrink, G. Hagen, R. Moos, H. Fritze: Comparison of the Electrical Conductivity of Bulk and Film $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-6}$ in Oxygen-Depleted Atmospheres at High Temperatures, *J. Mat. Sci.*, **56**, 17191–17204 (2021), doi: 10.1007/s10853-021-06348-5
- [79] H.L. Tuller, A.S. Nowick: Defect Structure and Electrical Properties of Nonstoichiometric CeO_2 Single Crystals, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 209–217 (1979), doi: 10.1149/1.2129007
- [80] I. Kogut, A. Wollbrink, C. Steiner, H. Wulfmeier, F.-E. El Azzouzi, R. Moos, H. Fritze: Linking the Electrical Conductivity and Non-Stoichiometry of Thin Film $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-6}$ by a Resonant Nanobalance Approach, *Materials*, **14**, 748 (2021), doi: 10.3390/ma14040748
- [81] R.N. Blumenthal, R.K. Sharma: Electronic conductivity in nonstoichiometric cerium dioxide, *J. Solid State Chem.*, **13**, 360–364 (1975), doi: 10.1016/0022-4596(75)90152-8
- [82] I.K. Naik, T.Y. Tien: Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide, *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 311–315 (1978), doi: 10.1016/0022-3697(78)90059-8
- [83] I. Riess, H. Janczikowski, J. Nölting: O_2 chemical potential of nonstoichiometric ceria, CeO_{2-x} , determined by a solid electrochemical method, *J. Electrochem. Soc.*, **61**, 4931–4933 (1987), doi: 10.1063/1.338363
- [84] L. Minervini: Defect cluster formation in M_2O_3 -doped CeO_2 , *Sol. St. Ion.*, **116**, 339–349 (1999), doi: 10.1016/S0167-2738(98)00359-2
- [85] M. Panhans, R.N. Blumenthal: A thermodynamic and electrical conductivity study of nonstoichiometric cerium dioxide, *Sol. St. Ion.*, **60**, 279–298 (1993), doi: 10.1016/0167-2738(93)90006-0
- [86] C. Steiner, G. Hagen, I. Kogut, H. Fritze, R. Moos: Analysis of Defect Chemistry and Microstructural Effects of Non-Stoichiometric Ceria by the High-Temperature Microwave Cavity Perturbation Method, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **42**, 499–511 (2022), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.053
- [87] G. Chiodelli: Electrical properties of the ZrO_2 - CeO_2 system, *Sol. St. Ion.*, **91**, 109–121 (1996), doi: 10.1016/S0167-2738(96)00382-7
- [88] Y.-M. Chiang, E.B. Lavik, I. Kosacki, H.L. Tuller, J.Y. Ying: Nonstoichiometry and Electrical Conductivity of Nanocrystalline CeO_{2-x} , *J. Electroceram.*, **1**, 7–14 (1997), doi: 10.1023/A:1009934829870

- [89] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, P. Colomban: Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2007–2014 (2001), doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00950.x
- [90] A. Tschöpe: Grain Size-Dependent Electrical Conductivity of Polycrystalline Cerium Oxide II: Space Charge Model, *Sol. St. Ion.*, **139**, 267–280 (2001), doi: 10.1016/S0167-2738(01)00677-4
- [91] J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler: Microstructures and Electrical Conductivity of Nanocrystalline Ceria-Based Thin Films, *Sol. St. Ion.*, **177**, 2513–2518 (2006), doi: 10.1016/j.ssi.2006.07.033
- [92] I. Kosacki, S. Toshio, V. Petrovsky, Anderson, Anderson, Harlan U.: Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films, *Sol. St. Ion.*, **136-137**, 1225–1233 (2000), doi: 10.1016/S0167-2738(00)00591-9
- [93] S. Kim, J. Maier: On the Conductivity Mechanism of Nanocrystalline Ceria, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, J73 (2002), doi: 10.1149/1.1507597
- [94] A. Tschöpe, S. Kilassonia, B. Zapp, R. Birringer: Grain-size-dependent thermopower of polycrystalline cerium oxide, *Sol. St. Ion.*, **149**, 261–273 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00279-5
- [95] A. Tschöpe: Space Charge Layers in Polycrystalline Cerium Oxide, *MRS Proc.*, **756**, 190 (2002), doi: 10.1557/PROC-756-EE4.2
- [96] M.C. Göbel, G. Gregori, X. Guo, J. Maier: Boundary Effects on the Electrical Conductivity of Pure and Doped Cerium Oxide Thin Films, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 14351–14361 (2010), doi: 10.1039/C0CP00385A
- [97] A. Tschöpe, R. Birringer: Grain Size Dependence of Electrical Conductivity in Polycrystalline Cerium Oxide, *J. Electroceram.*, **7**, 169–177 (2001), doi: 10.1023/A:1014483028210
- [98] A. Tschöpe, E. Sommer, R. Birringer: Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide: I. Experiments, *Sol. St. Ion.*, **139**, 255–265 (2001), doi: 10.1016/S0167-2738(01)00678-6
- [99] R. Gerhardt, A.S. Nowick, M.E. Mochel, I. Dumler: Grain-Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations: II, Microstructure and Microanalysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 647–651 (1986), doi: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07465.x
- [100] A. Tschöpe, S. Kilassonia, R. Birringer: The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide, *Sol. St. Ion.*, **173**, 57–61 (2004), doi: 10.1016/j.ssi.2004.07.052
- [101] S.E. Golunski, H.A. Hatcher, R.R. Rajaram, T.J. Truex: Origins of low-temperature three-way activity in Pt/CeO₂, *Appl. Catal. B*, **5**, 367–376 (1995), doi: 10.1016/0926-3373(94)00057-3
- [102] H.A. Dole, A.C. Costa, M. Couillard, E.A. Baranova: Quantifying metal support interaction in ceria-supported Pt, PtSn and Ru nanoparticles using electrochemical technique, *J. Catal.*, **333**, 40–50 (2016), doi: 10.1016/j.jcat.2015.10.015
- [103] M. Happel, J. Mysliveček, V. Johánek, F. Dvořák, O. Stetsovych, Y. Lykhach, V. Matolín, J. Libuda: Adsorption sites, metal-support interactions, and oxygen spillover identified by vibrational spectroscopy of adsorbed CO: A model study on Pt/ceria catalysts, *J. Catal.*, **289**, 118–126 (2012), doi: 10.1016/j.jcat.2012.01.022
- [104] G. Deganello, F. Giannici, A. Martorana, G. Pantaleo, A. Prestianni, A. Balerna, L.F. Liotta, A. Longo: Metal-support interaction and redox behavior of Pt(1 wt %)/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8731–8739 (2006), doi: 10.1021/jp057427i
- [105] W. Lin, A.A. Herzing, C.J. Kiely, I.E. Wachs: Probing Metal–Support Interactions under Oxidizing and Reducing Conditions: In Situ Raman and Infrared Spectroscopic and Scanning

- Transmission Electron Microscopic–X-ray Energy-Dispersive Spectroscopic Investigation of Supported Platinum Catalysts, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5942–5951 (2008), doi: 10.1021/jp710591m
- [106] F. Ahmed, M.K. Alam, R. Muira, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, A. Miyamoto: Adsorption and dissociation of molecular hydrogen on Pt/CeO₂ catalyst in the hydrogen spillover process: A quantum chemical molecular dynamics study, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 7643–7652 (2010), doi: 10.1016/j.apsusc.2010.06.021
- [107] D.M. Pozar: Microwave Engineering, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA (2012), 272-316. ISBN 9780470631553
- [108] L.F. Chen, C.K. Ong, C.P. Neo, V.V. Varadan, V.K. Varadan: Microwave Electronics - Measurement and Materials Characterization, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA (2004), 250-287. doi: 10.1002/0470020466
- [109] C.-K. Kim, L. Minz, S.-O. Park: Improved Measurement Method of Material Properties Using Continuous Cavity Perturbation Without Relocation, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **69**, 5702–5716 (2020), doi: 10.1109/TIM.2020.2966358
- [110] A. Parkash, J.K. Vaid, A. Mansingh: Measurement of Dielectric Parameters at Microwave Frequencies by Cavity-Perturbation Technique, *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.*, **27**, 791–795 (1979), doi: 10.1109/TMTT.1979.1129731
- [111] R.A. Waldron: Perturbation Theory of Resonant Cavities, *Proc. IEE C Monogr. UK*, **107**, 272 (1960), doi: 10.1049/pi-c.1960.0041
- [112] M. Lin, M. Afsar: A New Cavity Perturbation Technique for Accurate Measurement of Dielectric Parameters, *IEEE MTT-S Int. Microw. Symp. Dig.*, 1630–1633 (2006), doi: 10.1109/MWSYM.2006.249650
- [113] R.B. Yang, C.Y. Tsay, D.S. Hung, W.F. Liang, Y.D. Yao, C.K. Lin: Complex permittivity and permeability of iron-based composite absorbers measured by cavity perturbation method in X-band frequency range, *J. Appl. Phys.*, **105**, 07A528 (2009), doi: 10.1063/1.3088882
- [114] Z. Peng, J.-Y. Hwang, M. Andriese: Maximum Sample Volume for Permittivity Measurements by Cavity Perturbation Technique, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **63**, 450–455 (2014), doi: 10.1109/TIM.2013.2279496
- [115] A. Verma, D.C. Dube: Measurement of Dielectric Parameters of Small Samples at X-Band Frequencies by Cavity Perturbation Technique, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **54**, 2120–2123 (2005), doi: 10.1109/TIM.2005.854249
- [116] J.A. Cuenca, S. Klein, R. Ruger, A. Porch: Microwave Complex Permeability of Magnetite Using Non-Demagnetising and Demagnetising Cavity Modes, *Eur. Microwave Conf. (EuMC)*, 128–131 (2014), doi: 10.1109/EuMC.2014.6986386
- [117] B. Meng, J. Booske, R. Cooper: Extended cavity perturbation technique to determine the complex permittivity of dielectric materials, *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.*, **43**, 2633–2636 (1995), doi: 10.1109/22.473190
- [118] J. Khaladji, M. Peltier: Rare earth polishing compositions, Amerikanische Patentanmeldung (1987), US4942697A, Prioritätsdatum 27.12.1979
- [119] K. Schermanz, K. Schoenfelder: Cerioxide-based Glass Polishing Composition and Method of Manufacturing thereof, Internationale Patentanmeldung (2006), WO2007009145A1, Prioritätsdatum 19.07.2006

- [120] C.M. Netzband, K. Dunn: Investigation into the Effect of CMP Slurry Chemicals on Ceria Abrasive Oxidation State using XPS, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **8**, P629-P633 (2019), doi: 10.1149/2.0311910jss
- [121] L. Wang, K. Zhang, Z. Song, S. Feng: Ceria concentration effect on chemical mechanical polishing of optical glass, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4951–4954 (2007), doi: 10.1016/j.apsusc.2006.10.074
- [122] D. Schneider, M. Gödickemeier, L.J. Gauckler: Nonstoichiometry and Defect Chemistry of Ceria Solid Solutions, *J. Electroceram.*, **1**, 165–172 (1997), doi: 10.1023/A:1009928817542
- [123] G. Pfaff: Cerium sulfide pigments, Published in: G. Pfaff (Hrsg.), *Antraquinonoid Pigments - Color Fundamentals*, De Gruyter, Berlin (2022), 103–106, doi: 10.1515/9783110588071-012
- [124] İ.A. Kariper: Synthesis and characterization of cerium sulfide thin film, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **24**, 663–670 (2014), doi: 10.1016/j.pnsc.2014.10.005
- [125] J. Gomes, O.A. Serra: Cerium-based phosphors: blue luminescent properties for applications in optical displays, *J. Mat. Sci.*, **43**, 546–550 (2008), doi: 10.1007/s10853-007-1777-5
- [126] J. Brgoch, C.K.H. Borg, K.A. Denault, A. Mikhailovsky, S.P. DenBaars, R. Seshadri: An efficient, thermally stable cerium-based silicate phosphor for solid state white lighting, *Inorg. Chem.*, **52**, 8010–8016 (2013), doi: 10.1021/ic400614r
- [127] H.J. Rajendra, C. Pandurangappa: Luminescence investigation of a cerium-doped yttrium vanadate phosphor, *Luminescence*, **35**, 341–346 (2020), doi: 10.1002/bio.3732
- [128] B. Smets: Phosphors based on rare-earths, a new era in fluorescent lighting, *Mater. Chem. Phys.*, **16**, 283–299 (1987), doi: 10.1016/0254-0584(87)90103-9
- [129] Y. Ling, X. Wang, Z. Ma, K. Wei, Y. Wu, M. Khan, K. Zheng, S. Shen, S. Wang: Review of Experimental and Modelling Developments for Ceria-Based Solid Oxide Fuel Cells Free from Internal Short Circuits, *J. Mat. Sci.*, **55**, 1–23 (2020), doi: 10.1007/s10853-019-03876-z
- [130] İ.A. Kariper: The Production of UV Absorber Amorphous Cerium Sulfide Thin Film, *Mat. Res.*, **20**, 1345–1349 (2017), doi: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0917
- [131] I. Martín-Fabiani, M.L. Koh, F. Dalmas, K.L. Elidottir, S.J. Hinder, I. Jurewicz, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, J.L. Keddie: Design of Waterborne Nanoceria/Polymer Nanocomposite UV-Absorbing Coatings: Pickering versus Blended Particles, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 3956–3968 (2018), doi: 10.1021/acsanm.8b00736
- [132] A. Corma, P. Atienzar, H. García, J.-Y. Chane-Ching: Hierarchically mesostructured doped CeO₂ with potential for solar-cell use, *Nat. Mater.*, **3**, 394–397 (2004), doi: 10.1038/nmat1129
- [133] N.M. Zholobak, V.K. Ivanov, A.B. Shcherbakov, A.S. Shaporev, O.S. Polezhaeva, A.Y. Baranchikov, N.Y. Spivak, Y.D. Tretyakov: UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions, *J. Photochem. Photobiol., B*, **102**, 32–38 (2011), doi: 10.1016/j.jphotobiol.2010.09.002
- [134] A.S. Dezfuli, M.R. Ganjali, H.R. Naderi, P. Norouzi: A High Performance Supercapacitor Based on a Ceria/Graphene Nanocomposite Synthesized by a Facile Sonochemical Method, *RSC Adv.*, **5**, 46050–46058 (2015), doi: 10.1039/C5RA02957K
- [135] S. Ghosh, K. Anbalagan, U.N. Kumar, T. Thomas, G.R. Rao: Ceria for Supercapacitors: Dopant Prediction, and Validation in a Device, *Appl. Mater. Today*, **21**, 100872 (2020), doi: 10.1016/j.apmt.2020.100872

- [136] K.M. Thulasi, S.T. Manikkoth, A. Paravannoor, S. Palantavida, M. Bhagiyalakshmi, B.K. Vijayan: Ceria deposited titania nanotubes for high performance supercapacitors, *J. Phys. Chem. Solids*, **135**, 109111 (2019), doi: 10.1016/j.jpcs.2019.109111
- [137] T.K. Maiti, J. Majhi, S.K. Maiti, J. Singh, P. Dixit, T. Rohilla, S. Ghosh, S. Bhushan, S. Chattopadhyay: Zirconia- and ceria-based electrolytes for fuel cell applications: critical advancements toward sustainable and clean energy production, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **29**, 64489–64512 (2022), doi: 10.1007/s11356-022-22087-9
- [138] C. Artini, M.M. Carnasciali, M. Viviani, S. Presto, J.R. Plaisier, G.A. Costa, M. Pani: Structural Properties of Sm-Doped Ceria Electrolytes at the Fuel Cell Operating Temperatures, *Sol. St. Ion.*, **315**, 85–91 (2018), doi: 10.1016/j.ssi.2017.12.009
- [139] V.V. Kharton, F.M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F.M.B. Marques, J.R. Frade: Ceria-based materials for solid oxide fuel cells, *J. Mat. Sci.*, **36**, 1105–1117 (2001), doi: 10.1023/A:1004817506146
- [140] J.W. Fergus: Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Power Sources*, **162**, 30–40 (2006), doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062
- [141] S. Omar: Doped Ceria for Solid Oxide Fuel Cells, Published in: S. Bahadar Khan, K. Akhtar (Hrsg.), *Cerium Oxide - Applications and Attributes*, IntechOpen (2019), 43–59, doi: 10.5772/intechopen.79170
- [142] G.A. Tompsett, N.M. Sammes, O. Yamamoto: Ceria-Yttria-Stabilized Zirconia Composite Ceramic Systems for Applications as Low-Temperature Electrolytes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 3181–3186 (1997), doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03247.x
- [143] E.P. Murray, T. Tsai, S.A. Barnett: A Direct-Methane Fuel Cell with a Ceria-Based Anode, *Nature*, **400**, 649–651 (1999), doi: 10.1038/23220
- [144] S.P. Shaikh, A. Muchtar, M.R. Somalu: A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **51**, 1–8 (2015), doi: 10.1016/j.rser.2015.05.069
- [145] W.C. Chueh, Y. Hao, W. Jung, S.M. Haile: High Electrochemical Activity of the Oxide Phase in Model Ceria-Pt and Ceria-Ni Composite Anodes, *Nat. Mater.*, **11**, 155–161 (2011), doi: 10.1038/nmat3184
- [146] X. Hou, K. Zhao, O.A. Marina, M. Grant Norton, S. Ha: NiMo-Ceria-Zirconia-Based Anode for Solid Oxide Fuel Cells Operating on Gasoline Surrogate, *Appl. Catal. B*, **242**, 31–39 (2019), doi: 10.1016/j.apcatb.2018.09.095
- [147] V.A. Rojek-Wöckner, A.K. Opitz, M. Brandner, J. Mathé, M. Bram: A Novel Ni/Ceria-Based Anode for Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells, *J. Power Sources*, **328**, 65–74 (2016), doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.075
- [148] W. Jung, J.O. Dereux, W.C. Chueh, Y. Hao, S.M. Haile: High Electrode Activity of Nanostructured, Columnar Ceria Films for Solid Oxide Fuel Cells, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8682 (2012), doi: 10.1039/c2ee22151a
- [149] D. Devaiah, T. Tsuzuki, C.U. Aniz, B.M. Reddy: Enhanced CO and Soot Oxidation Activity Over Y-Doped Ceria–Zirconia and Ceria–Lanthana Solid Solutions, *Catal. Lett.*, **145**, 1206–1216 (2015), doi: 10.1007/s10562-015-1507-6
- [150] M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino: Investigations into nanostructured ceria–zirconia catalysts for soot combustion, *Appl. Catal. B*, **180**, 271–282 (2016), doi: 10.1016/j.apcatb.2015.06.018

- [151] Z. Zhao, X. Lin, R. Jin, Y. Dai, G. Wang: Improvement of nano-particulate $Ce_xZr_{1-x}O_2$ composite oxides supported cobalt oxide catalysts for CO preferential oxidation in H_2 -rich gases, *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 554–563 (2012), doi: 10.1039/C1CY00280E
- [152] A. Gayen, M. Boaro, C.d. Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli: Activity, durability and microstructural characterization of ex-nitrate and ex-chloride Pt/Ce_{0.56}Zr_{0.44}O₂ catalysts for low temperature water gas shift reaction, *J. Catal.*, **270**, 285–298 (2010), doi: 10.1016/j.jcat.2010.01.007
- [153] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis: Low temperature water–gas shift: Characterization and testing of binary mixed oxides of ceria and zirconia promoted with Pt, *Appl. Catal., A*, **303**, 35–47 (2006), doi: 10.1016/j.apcata.2006.01.025
- [154] E.C. Vagia, A.A. Lemonidou: Investigations on the properties of ceria–zirconia-supported Ni and Rh catalysts and their performance in acetic acid steam reforming, *J. Catal.*, **269**, 388–396 (2010), doi: 10.1016/j.jcat.2009.11.024
- [155] M.H. Halabi, M. de Croon, J. van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten: Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria–zirconia supported rhodium, *Appl. Catal., A*, **389**, 68–79 (2010), doi: 10.1016/j.apcata.2010.09.004
- [156] C. Wang, W.-B. Fan, Z.-T. Liu, J. Lu, Z.-W. Liu, Z.-F. Qin, J.-G. Wang: The dehydrogenation of ethylbenzene with CO_2 over $V_2O_5/Ce_xZr_{1-x}O_2$ prepared with different methods, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **329**, 64–70 (2010), doi: 10.1016/j.molcata.2010.06.019
- [157] H. Liu, W. Zou, X. Xu, X. Zhang, Y. Yang, H. Yue, Y. Yu, G. Tian, S. Feng: The proportion of Ce^{4+} in surface of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts: The key parameter for direct carboxylation of methanol to dimethyl carbonate, *J. CO₂ Util.*, **17**, 43–49 (2017), doi: 10.1016/j.jcou.2016.11.006
- [158] N. Izu, I. Matsubara, T. Itoh, W. Shin: Performance of a carbon monoxide sensor based on zirconia-doped ceria, *J. Asian Ceram. Soc.*, **4**, 205–208 (2016), doi: 10.1016/j.jascr.2016.04.001
- [159] N. Izu, S. Nishizaki, W. Shin, T. Itoh, M. Nishibori, I. Matsubara: Resistive oxygen sensor using ceria-zirconia sensor material and ceria-yttria temperature compensating material for lean-burn engine, *Sensors*, **9**, 8884–8895 (2009), doi: 10.3390/s91108884
- [160] E. Laubender, N.B. Tanvir, G. Urban, O. Yurchenko: Ceria-zirconia Mixed Oxide Prepared through a Microwave-assisted Synthesis for CO_2 Sensing in Low Power Work Function Sensors, *Mater. Today: Proc.*, **3**, 429–433 (2016), doi: 10.1016/j.matpr.2016.01.035
- [161] F. Call, M. Roeb, M. Schmücker, C. Sattler, R. Pitz-Paal: Ceria Doped with Zirconium and Lanthanide Oxides to Enhance Solar Thermochemical Production of Fuels, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 6929–6938 (2015), doi: 10.1021/jp508959y
- [162] A. Pappacena, M. Rancan, L. Armelao, J. Llorca, W. Ge, B. Ye, A. Lucotti, A. Trovarelli, M. Boaro: New Insights into the Dynamics That Control the Activity of Ceria–Zirconia Solid Solutions in Thermochemical Water Splitting Cycles, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 17746–17755 (2017), doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06043
- [163] B. Bulfin, F. Call, M. Lange, O. Lübben, C. Sattler, R. Pitz-Paal, I.V. Shvets: Thermodynamics of CeO_2 Thermochemical Fuel Production, *Energy Fuels*, **29**, 1001–1009 (2015), doi: 10.1021/ef5019912
- [164] C.L. Muhich, B.D. Ehrhart, I. Al-Shankiti, B.J. Ward, C.B. Musgrave, A.W. Weimer: A review and perspective of efficient hydrogen generation via solar thermal water splitting, *Wiley Interdiscip. Rev. Eng. Environ.*, **5**, 261–287 (2016), doi: 10.1002/wene.174

- [165] S.J. Roberts, N.G. Carr, J. McLaughlin, H.E. Hagelin-Weaver: Iron precipitated onto ceria-zirconia nanoparticle mixtures for the production of hydrogen via two-step thermochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 12970–12984 (2018), doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.043
- [166] A. Le Gal, S. Abanades: Catalytic investigation of ceria-zirconia solid solutions for solar hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 4739–4748 (2011), doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.078
- [167] Z. Zhao, M. Uddi, N. Tsvetkov, B. Yildiz, A.F. Ghoniem: Enhanced intermediate-temperature CO₂ splitting using nonstoichiometric ceria and ceria-zirconia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 25774–25785 (2017), doi: 10.1039/C7CP04789D
- [168] R.C. Pullar, R.M. Novais, A.P.F. Caetano, M.A. Barreiros, S. Abanades, F.A.C. Oliveira: A Review of Solar Thermochemical CO₂ Splitting Using Ceria-Based Ceramics With Designed Morphologies and Microstructures, *Front. Chem.*, **7**, 601 (2019), doi: 10.3389/fchem.2019.00601
- [169] A. Trovarelli: Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, **38**, 439–520 (1996), doi: 10.1080/01614949608006464
- [170] S. Rood, S. Eslava, A. Manigrasso, C. Bannister: Recent Advances in Gasoline Three-Way Catalyst Formulation: A Review, *Proc. Inst. Mech. Eng., Part D*, **234**, 936–949 (2020), doi: 10.1177/0954407019859822
- [171] M.V. Twigg: Catalytic control of emissions from cars, *Catal. Today*, **163**, 33–41 (2011), doi: 10.1016/j.cattod.2010.12.044
- [172] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero: Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials, *Chem. Rev.*, **116**, 5987–6041 (2016), doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00603
- [173] G. Kim: Ceria-promoted three-way catalysts for auto exhaust emission control, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 267–274 (1982), doi: 10.1021/i300006a014
- [174] R. Di Monte, J. Kašpar: On the Role of Oxygen Storage in Three-Way Catalysis, *Top. Catal.*, **28**, 47–57 (2004), doi: 10.1023/B:TOCA.0000024333.08447.f7
- [175] M. Funabiki, T. Yamada, K. Kayano: Auto Exhaust Catalysts, *Catal. Today*, **10**, 33–43 (1991), doi: 10.1016/0920-5861(91)80072-H
- [176] M. Shelef, G.W. Graham, R.W. McCabe: Ceria and Other Oxygen Storage Components in Automotive Catalysts, Published in: A. Trovarelli (Hrsg.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press (2002); Volume 2, 343–375, doi: 10.1142/9781860949654_0010
- [177] M. Winkler, J. Grimm, H. Lenga, B.-H. Min: Gasoline engine combustion development for EU 6c emission legislation, Published in: J. Liebl (Hrsg.), *Internationaler Motorenkongress 2014*, Springer, Wiesbaden (2014), 193–206, doi: 10.1007/978-3-658-05016-0_12
- [178] E.S.J. Lox, B.H. Engler: Environmental Catalysis – Mobile Sources, Published in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), *Environmental Catalysis*, Wiley (1999), 1–117, doi: 10.1002/9783527619412.ch1
- [179] M. Balenovic, T. Backx, T. de Bie: Development of a Model-Based Controller for a Three-Way Catalytic Converter, *SAE Tech. Pap.* 2002-01-0475 (2002), doi: 10.4271/2002-01-0475
- [180] R.W. Schallock, K.R. Muske, J.C. Peyton Jones: Model Predictive Functional Control for an Automotive Three-way Catalyst, *SAE Tech. Pap.* 2009-01-0728, **2**, 242–249 (2009), doi: 10.4271/2009-01-0728

- [181] M. Tomforde, W. Drewelow, P. Duenow, B. Lampe, M. Schultalbers: A Post-Catalyst Control Strategy Based on Oxygen Storage Dynamics, *SAE Tech. Pap.* 2013-01-0352 (2013), doi: 10.4271/2013-01-0352
- [182] T. Baunach, K. Schänzlin, L. Diehl: Sauberes Abgas durch Keramiksensoren, *Physik Journal*, **5**, 33–38, 2006.
- [183] R. van Basshuysen, F. Schäfer: Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven, Springer Vieweg, Wiesbaden (2015), 811-891. doi: 10.1007/978-3-658-04678-1
- [184] J. Riegel: Exhaust gas sensors for automotive emission control, *Sol. St. Ion.*, **152-153**, 783–800 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00329-6
- [185] B. Odendall, M. Schneider: Verfahren zum Ermitteln der Sauerstoffspeicherkapazität, Deutsche Patentanmeldung (2009), DE102009039929B4, Prioritätsdatum 09.04.2009
- [186] M. Giuliano, G. Ricchiardi, A. Damin, M. Sgroi, G. Nicol, F. Parussa: Thermal Ageing Effects in a Commercial Three-Way Catalyst: Physical Characterization of Washcoat and Active Metal Evolution, *Int. J. Automot. Technol.*, **21**, 329–337 (2020), doi: 10.1007/s12239-020-0031-x
- [187] J.C. Jiang, X.Q. Pan, G.W. Graham, R.W. McCabe, J. Schwank: Microstructure of a Pd/Ceria–Zirconia Catalyst after High-Temperature Aging, *Catal. Lett.*, **53**, 37–42 (1998), doi: 10.1023/A:1019089318822
- [188] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi: Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11110–11116 (2000), doi: 10.1021/jp0023011
- [189] R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, M. Graziani, J.M. Gatica, S. Bernal, A. Gómez-Herrero: Stabilisation of nanostructured $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ solid solution by impregnation on Al_2O_3 : a suitable method for the production of thermally stable oxygen storage/release promoters for three-way catalysts, *Chem. Commun.*, 2167–2168 (2000), doi: 10.1039/B006674P
- [190] R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, A. Ferrero, G. Gubitosa, M. Graziani: NO Reduction by CO over Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ Catalysts, *Stud Surf Sci Catal*, **116**, 559–569 (1998), doi: 10.1016/S0167-2991(98)80911-7
- [191] J.G. Nunan: Physico-Chemical and Catalytic Properties of CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions Supported and Dispersed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *SAE Tech. Pap.* 970467, 77–86 (1997), doi: 10.4271/970467
- [192] T. Birkhofer, P. Hofmann, A. Knezevic, R. Moos, C. Plog, R. Schneider: Verfahren zur Erkennung des Zustands eines Katalysators mittels Mikrowellen, Deutsche Patentanmeldung (2003), DE10358495, Prioritätsdatum 12.12.2003
- [193] R. Moos, M. Wedemann, M. Spörl, S. Reiß, G. Fischerauer: Direct Catalyst Monitoring by Electrical Means: An Overview on Promising Novel Principles, *Top. Catal.*, **52**, 2035–2040 (2009), doi: 10.1007/s11244-009-9399-6
- [194] R. Moos, G. Beulertz, S. Reiß, G. Hagen, G. Fischerauer, M. Votsmeier, J. Gieshoff: Overview, Status of the Microwave-Based Automotive Catalyst State Diagnosis, *Top. Catal.*, **56**, 358–364 (2013), doi: 10.1007/s11244-013-9980-x
- [195] G. Beulertz, M. Votsmeier, R. Moos: Effect of Propene, Propane, and Methane on Conversion and Oxidation State of Three-Way Catalysts: A Microwave Cavity Perturbation Study, *Appl. Catal. B*, **165**, 369–377 (2015), doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.068

- [196] C. Steiner, V. Malashchuk, D.J. Kubinski, G. Hagen, R. Moos: Catalyst State Diagnosis of Three-Way Catalytic Converters Using Different Resonance Parameters—A Microwave Cavity Perturbation Study, *Sensors*, **19**, 3559 (2019), doi: 10.3390/s19163559
- [197] G. Beulertz, M. Fritsch, G. Fischerauer, F. Herbst, J. Gieshoff, M. Votsmeier, G. Hagen, R. Moos: Microwave Cavity Perturbation as a Tool for Laboratory In Situ Measurement of the Oxidation State of Three Way Catalysts, *Top. Catal.*, **56**, 405–409 (2013), doi: 10.1007/s11244-013-9987-3
- [198] S. Reiß, M. Wedemann, R. Moos, M. Rösch: Electrical In Situ Characterization of Three-Way Catalyst Coatings, *Top. Catal.*, **52**, 1898–1902 (2009), doi: 10.1007/s11244-009-9366-2
- [199] C. Steiner, G. Hagen, I. Kogut, H. Fritze, R. Moos: Analysis of defect mechanisms in nonstoichiometric ceria–zirconia by the microwave cavity perturbation method, *J. Am. Ceram. Soc.*, **106**, 2875–2892 (2022), doi: 10.1111/jace.18938
- [200] C. Steiner, A.M. Gänzler, M. Zehentbauer, G. Hagen, M. Casapu, S.A. Müller, J.-D. Grunwaldt, R. Moos: Oxidation State and Dielectric Properties of Ceria-Based Catalysts by Complementary Microwave Cavity Perturbation and X-Ray Absorption Spectroscopy Measurements, *Top. Catal.*, **62**, 227–236 (2019), doi: 10.1007/s11244-018-1110-3
- [201] G. Beulertz, M. Votsmeier, R. Moos: In operando Detection of Three-Way Catalyst Aging by a Microwave-Based Method: Initial Studies, *Appl. Sci.*, **5**, 174–186 (2015), doi: 10.3390/app5030174
- [202] M. Dietrich, C. Jahn, P. Lanzerath, R. Moos: Microwave-Based Oxidation State and Soot Loading Determination on Gasoline Particulate Filters with Three-Way Catalyst Coating for Homogenously Operated Gasoline Engines, *Sensors*, **15**, 21971–21988 (2015), doi: 10.3390/s150921971
- [203] S. Walter, P. Schwanzer, G. Hagen, G. Haft, M. Dietrich, H.-P. Rabl, R. Moos: Hochfrequenzsensorik zur direkten Beladungserkennung von Benzinpartikelfiltern., Published in: T. Tille (Hrsg.), *Automobil-Sensorik 3, Prinzipien, Technologien und Anwendungen*, Springer, Berlin, Heidelberg (2020), 185-208, doi: 10.1007/978-3-662-61260-6_7
- [204] P. Fremerey, S. Reiß, A. Geupel, G. Fischerauer, R. Moos: Determination of the NO_x loading of an automotive lean NO_x trap by directly monitoring the electrical properties of the catalyst material itself, *Sensors*, **11**, 8261–8280 (2011), doi: 10.3390/s110908261
- [205] S. Walter, L. Ruwisch, U. Göbel, G. Hagen, R. Moos: Radio Frequency-Based Determination of the Oxygen and the NO_x Storage Level of NO_x Storage Catalysts, *Top. Catal.*, **62**, 157–163 (2019), doi: 10.1007/s11244-018-1079-y
- [206] D. Rauch, D.J. Kubinski, G. Cavataio, D. Upadhyay, R. Moos: Ammonia Loading Detection of Zeolite SCR Catalysts using a Radio Frequency based Method, *SAE Int. J. Engines*, **8**, 1126–1135 (2015), doi: 10.4271/2015-01-0986
- [207] D. Rauch, D.J. Kubinski, U. Simon, R. Moos: Detection of the ammonia loading of a Cu Chabazite SCR catalyst by a radio frequency-based method, *Sens. Actuators B Chem.*, **205**, 88–93 (2014), doi: 10.1016/j.snb.2014.08.019
- [208] M. Dietrich, G. Hagen, W. Reitmeier, K. Burger, M. Hien, P. Grass, D.J. Kubinski, J.H. Visser, R. Moos: Radio-Frequency-Controlled Urea Dosing for NH₃-SCR Catalysts: NH₃ Storage Influence to Catalyst Performance under Transient Conditions, *Sensors*, **17**, 2746 (2017), doi: 10.3390/s17122746

- [209] M. Dietrich, C. Steiner, G. Hagen, R. Moos: Radio-Frequency-Based Urea Dosing Control for Diesel Engines with Ammonia SCR Catalysts, *SAE Int. J. Engines*, **10**, 1638–1645 (2017), doi: 10.4271/2017-01-0945
- [210] M. Feulner, G. Hagen, A. Piontkowski, A. Müller, G. Fischerauer, D. Brüggemann, R. Moos: In-Operation Monitoring of the Soot Load of Diesel Particulate Filters, Initial Tests, *Top. Catal.*, **56**, 483–488 (2013), doi: 10.1007/s11244-013-0002-9
- [211] M. Feulner, F. Seufert, A. Müller, G. Hagen, R. Moos: Influencing Parameters on the Microwave-Based Soot Load Determination of Diesel Particulate Filters, *Top. Catal.*, **60**, 374–380 (2017), doi: 10.1007/s11244-016-0626-7
- [212] M. Dietrich, D. Rauch, A. Porch, R. Moos: A Laboratory Test Setup for In situ Measurements of the Dielectric Properties of Catalyst Powder Samples under Reaction Conditions by Microwave Cavity perturbation: set up and initial tests, *Sensors*, **14**, 16856–16868 (2014), doi: 10.3390/s140916856
- [213] M. Dietrich, D. Rauch, U. Simon, A. Porch, R. Moos: Ammonia storage studies on H-ZSM-5 zeolites by microwave cavity perturbation: Correlation of dielectric properties with ammonia storage, *J. Sens. Sens. Syst.*, **4**, 263–269 (2015), doi: 10.5194/jsss-4-263-2015
- [214] D. Rauch, M. Dietrich, T. Simons, U. Simon, A. Porch, R. Moos: Microwave Cavity Perturbation Studies on H-form and Cu Ion-Exchanged SCR Catalyst Materials: Correlation of Ammonia Storage and Dielectric Properties, *Top. Catal.*, **60**, 243–249 (2017), doi: 10.1007/s11244-016-0605-z
- [215] R. Farra, M. García-Melchor, M. Eichelbaum, M. Hashagen, W. Frandsen, J. Allan, F. Girgsdies, L. Szentmiklósi, N. López, D. Teschner: Promoted Ceria: A Structural, Catalytic, and Computational Study, *ACS Catal.*, **3**, 2256–2268 (2013), doi: 10.1021/cs4005002
- [216] M. Albrecht, I.T. Derrey, I. Horn, S. Schuth, S. Weyer: Quantification of trace element contents in frozen fluid inclusions by UV-fs-LA-ICP-MS analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, **29**, 1034–1041 (2014), doi: 10.1039/c4ja00015c
- [217] D.G. Lamas, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, M.E. Fernández de Rapp, G.E. Lascalea, J.R. Casanova, N.E. Walsøe de Reça, A.F. Craievich: Synchrotron X-ray Diffraction Study of the Tetragonal–Cubic Phase Boundary of Nanocrystalline ZrO_2 – CeO_2 Synthesized by a Gel-Combustion Process, *J. Appl. Crystallogr.*, **38**, 867–873 (2005), doi: 10.1107/S0021889805025343
- [218] A. Varez, E. Garcia-Gonzalez, J. Jolly, J. Sanz: Structural Characterization of $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) Samples Prepared at 1650°C by Solid State Reaction, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 3677–3682 (2007), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.014
- [219] M. Tepluchin, M. Casapu, A. Boubnov, H. Lichtenberg, Di Wang, S. Kureti, J.-D. Grunwaldt: Fe and Mn-Based Catalysts Supported on γ - Al_2O_3 for CO Oxidation under O_2 -Rich Conditions, *ChemCatChem*, **6**, 1763–1773 (2014), doi: 10.1002/cctc.201301040
- [220] W.Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler: Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication, *Nanoscale*, **2**, 1324–1347 (2010), doi: 10.1039/CONR00017E
- [221] E.C. Lovell, J. Horlyck, J. Scott, R. Amal: Flame spray pyrolysis-designed silica/ceria-zirconia supports for the carbon dioxide reforming of methane, *Appl. Catal., A*, **546**, 47–57 (2017), doi: 10.1016/j.apcata.2017.08.002

- [222] T. Nagasawa, K. Matsumoto, N. Minegishi, H. Kosaka: Structural Characterization of Ceria-Supported Pt Nanoparticles by Flame-Assisted Spray Pyrolysis Using a Burner Diffusion Flame, *Energy Fuels*, **35**, 12380–12391 (2021), doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c01296
- [223] S. Wolff, M. Crone, T. Muller, M. Enders, S. Bräse, M. Türk: Preparation of supported Pt nanoparticles by supercritical fluid reactive deposition: Influence of precursor, substrate and pressure on product properties, *J Supercrit Fluids*, **95**, 588–596 (2014), doi: 10.1016/j.supflu.2014.08.034
- [224] G.I. Garrido, F.C. Patcas, G. Upper, M. Türk, S. Yilmaz, B. Kraushaar-Czarnetzki: Supercritical deposition of Pt on SnO₂-coated Al₂O₃ foams: Phase behaviour and catalytic performance, *Appl. Catal., A*, **338**, 58–65 (2008), doi: 10.1016/j.apcata.2007.12.019
- [225] S. Lang, M. Türk, B. Kraushaar-Czarnetzki: Novel PtCuO/CeO₂/α-Al₂O₃ sponge catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX) prepared by means of supercritical fluid reactive deposition (SFRD), *J. Catal.*, **286**, 78–87 (2012), doi: 10.1016/j.jcat.2011.10.017
- [226] V. Aggarwal, L.F. Reichenbach, M. Enders, T. Muller, S. Wolff, M. Crone, M. Türk, S. Bräse: Influence of perfluorinated end groups on the SFRD of Pt(cod)Me(C_nF_(2n+1)) onto porous Al₂O₃ in CO₂ under reductive conditions, *Chem. - Eur. J.*, **19**, 12794–12799 (2013), doi: 10.1002/chem.201301191
- [227] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309–319 (1938), doi: 10.1021/ja01269a023
- [228] Melanie Zehentbauer: Hochfrequenzgestützte Charakterisierung von Cer-Zirkon-Mischoxiden für den Einsatz in der Abgasnachbehandlung, Masterarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, 2018.
- [229] M. Schulz, H. Fritze, C. Stenzel: Measurement and Control of Oxygen Partial Pressure at Elevated Temperatures, *Sens. Actuators B Chem.*, **187**, 503–508 (2013), doi: 10.1016/j.snb.2013.02.115
- [230] H. Wulfmeier, D. Kohlmann, T. Defferriere, C. Steiner, R. Moos, H.L. Tuller, H. Fritze: Thin-film chemical expansion of ceria based solid solutions: laser vibrometry study, *Z. Phys. Chem.*, **236**, 1013–1053 (2021), doi: 10.1515/zpch-2021-3125
- [231] M. Burbano, D. Marrocchelli, B. Yildiz, H.L. Tuller, S.T. Norberg, S. Hull, P.A. Madden, G.W. Watson: A dipole polarizable potential for reduced and doped CeO₂ obtained from first principles, *J. Phys. Condens.: Matter*, **23**, 255402 (2011), doi: 10.1088/0953-8984/23/25/255402
- [232] C. Steiner, S. Walter, V. Malashchuk, G. Hagen, I. Kogut, H. Fritze, R. Moos: Determination of the Dielectric Properties of Storage Materials for Exhaust Gas Aftertreatment Using the Microwave Cavity Perturbation Method, *Sensors*, **20**, 6024 (2020), doi: 10.3390/s20216024
- [233] M. Schulz, J. Brillo, C. Stenzel, H. Fritze: Oxygen Partial Pressure Control for Microgravity Experiments, *Sol. St. Ion.*, **225**, 332–336 (2012), doi: 10.1016/j.ssi.2012.04.008
- [234] K. Leong, J. Mazierska: Precise Measurements of the Q Factor of Dielectric Resonators in the Transmission Mode—Accounting for Noise, Crosstalk, Delay of Uncalibrated Lines, Coupling Loss, and Coupling Reactance, *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.*, **50**, 2115–2127 (2002), doi: 10.1109/TMTT.2002.802324
- [235] R. Inoue, K. Miwa, H. Kitano, A. Maeda, Y. Odate, E. Tanabe: Highly Accurate and Real-Time Determination of Resonant Characteristics: Complex Linear Regression of the Transmission Coefficient, *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.*, **52**, 2163–2168 (2004), doi: 10.1109/TMTT.2004.834183

- [236] Carsten Steiner: Neuartige NH₃-Beladungserkennung und Harnstoffdosierungsregelung für SCR-Katalysatoren am Motorprüfstand, Masterarbeit am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, 2016.
- [237] H. Jain, A.S. Nowick: Electrical conductivity of synthetic and natural quartz crystals, *J. Appl. Phys.*, **53**, 477–484 (1982), doi: 10.1063/1.329949
- [238] N.I. Santha, M.T. Sebastian, P. Mohanan, N.M. Alford, K. Sarma, R.C. Pullar, S. Kamba, A. Pashkin, P. Samukhina, J. Petzelt: Effect of Doping on the Dielectric Properties of Cerium Oxide in the Microwave and Far-Infrared Frequency Range, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 1233–1237 (2004), doi: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07717_33.x
- [239] F.-C. Chiu, C.-M. Lai: Optical and electrical characterizations of cerium oxide thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 75104 (2010), doi: 10.1088/0022-3727/43/7/075104
- [240] T. Yamamoto, H. Momida, T. Hamada, T. Uda, T. Ohno: First-principles study of dielectric properties of cerium oxide, *Thin Solid Films*, **486**, 136–140 (2005), doi: 10.1016/j.tsf.2004.11.240
- [241] H. Kobayashi, S. Ogawa: Dielectric Constant and Conductivity Measurement of Powder Samples by the Cavity Perturbation Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 345–350 (1971), doi: 10.1143/JJAP.10.345
- [242] D.J. Rowe, S. al-Malki, A.A. Abduljabar, A. Porch, D.A. Barrow, C.J. Allender: Improved Split-Ring Resonator for Microfluidic Sensing, *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.*, **62**, 689–699 (2014), doi: 10.1109/TMTT.2014.2299514
- [243] V. Subramanian, V. Sivasubramanian, V.R.K. Murthy, J. Sobhanadri: Measurement of complex dielectric permittivity of partially inserted samples in a cavity perturbation technique, *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 279–282 (1996), doi: 10.1063/1.1146548
- [244] R.M. Bozorth, D.M. Chapin: Demagnetizing Factors of Rods, *J. Appl. Phys.*, **13**, 320–326 (1942), doi: 10.1063/1.1714873
- [245] J. Venermo, A. Sihvola: Dielectric polarizability of circular cylinder, *J. Electrostat.*, **63**, 101–117 (2005), doi: 10.1016/j.elstat.2004.09.001
- [246] T. Ogawa: Measurement of the Electrical Conductivity and Dielectric Constant without Contacting Electrodes, *J. Appl. Phys.*, **32**, 583–592 (1961), doi: 10.1063/1.1736054
- [247] D.C. Dube: Study of Landau-Lifshitz-Looyenga's Formula for Dielectric Correlation between Powder and Bulk, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **3**, 1648–1652 (1970), doi: 10.1088/0022-3727/3/11/313
- [248] M. Tuhkala, J. Juuti, H. Jantunen: An indirectly coupled open-ended resonator applied to characterize dielectric properties of MgTiO₃-CaTiO₃ powders, *J. Appl. Phys.*, **115**, 184101 (2014), doi: 10.1063/1.4875663
- [249] J.R. Birchak, C.G. Gardner, J.E. Hipp, J.M. Victor: High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture, *Proc. IEEE*, **62**, 93–98 (1974), doi: 10.1109/PROC.1974.9388
- [250] K. Lichtenecker, K. Rother: Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgemeinen Prinzipien der stationären Strömung, *Phys. Zeitschr.*, **32**, 255–260 (1931)
- [251] O. Wiener: Zur Theorie der Refraktionskonstanten, *Berichte d. Math.-Phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Gesellschaft d. Wiss. zu Leipzig*, **62**, 256–277 (1910)
- [252] J.C. Maxwell Garnett: Colours in metal glasses, in metallic films and in metallic solutions.—II, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **76**, 370–373 (1905), doi: 10.1098/rspa.1905.0039

- [253] A. Sihvola: Mixing Rules with Complex Dielectric Coefficients. Subsurface Sensing Technologies and Applications, *Subsurface Sensing Technologies and Applications*, **1**, 393–415 (2000), doi: 10.1023/A:1026511515005
- [254] P. Marquardt, G. Nimtz: Size-Governed Electromagnetic Absorption by Metal Particles, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **40**, 7996–7998 (1989), doi: 10.1103/PhysRevB.40.7996
- [255] P. Marquardt: Quantum-Size Affected Conductivity of Mesoscopic Metal Particles, *Phys. Lett. A*, **123**, 365–368 (1987), doi: 10.1016/0375-9601(87)90396-3
- [256] P. Marquardt, G. Nimtz: Critical dielectric behavior of micellar water below the cloud point of a water-oil microemulsion, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1036–1039 (1986), doi: 10.1103/PhysRevLett.57.1036
- [257] A.V. Goncharenko: Generalizations of the Bruggeman equation and a concept of shape-distributed particle composites, *Phys. Rev. E*, **68**, 41108 (2003), doi: 10.1103/PhysRevE.68.041108
- [258] M. Jusoh, Z. Abbas, J. Hassan, B. Azmi, A. Ahmad: A Simple Procedure to Determine Complex Permittivity of Moist Materials Using Standard Commercial Coaxial Sensor, *Meas. Sci. Rev.*, **11** (2011), doi: 10.2478/v10048-011-0003-4
- [259] E.M. Cheng, M.F.b.A. Malek, M. Ahmed, K.Y. You, K.Y. Lee, H. Nornikman: The Use of Dielectric Mixture Equations to Analyze the Dielectric Properties of a Mixture of Rubber Tire Dust and Rice Husks in a Microwave Absorber, *Prog. Electromagn. Res.*, **129**, 559–578 (2012), doi: 10.2528/PIER12050312
- [260] H. Looyenga: Dielectric Constants of Heterogeneous Mixtures, *Physica*, **31**, 401–406 (1965), doi: 10.1016/0031-8914(65)90045-5
- [261] D.M. Smyth: Electrical Conductivity in Ceramics: A Review, Published in: J.A. Pask, A.G. Evans (Hrsg.), *Ceramic Microstructures '86*, Springer, Boston, MA, USA (1987), 643–655, doi: 10.1007/978-1-4613-1933-7_65
- [262] S. Walter, P. Schwanzer, C. Steiner, G. Hagen, H.-P. Rabl, M. Dietrich, R. Moos: Mixing Rules for an Exact Determination of the Dielectric Properties of Engine Soot Using the Microwave Cavity Perturbation Method and Its Application in Gasoline Particulate Filters, *Sensors*, **22** (2022), doi: 10.3390/s22093311
- [263] J.-P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, A. Seigneurin, M. Marczi, E. Quéméré: (Ce, Zr)O₂ Solid Solutions for Three-Way Catalysts, *SAE Tech. Pap.* 970463 (2018), doi: 10.4271/970463
- [264] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C.d. Leitenburg, G. Dolcetti, J.T. Kiss: Nanophase Fluorite-Structured CeO₂-ZrO₂ Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling, *J. Catal.*, **169**, 490–502 (1997), doi: 10.1006/jcat.1997.1705
- [265] Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govic, D. Duprez: Oxygen Mobility in CeO₂ and Ce_xZr_(1-x)O₂ Compounds: Study by CO Transient Oxidation and ¹⁸O/¹⁶O Isotopic Exchange, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10999–11006 (1999), doi: 10.1021/jp991270a
- [266] T. Murota, T. Hasegawa, S. Aozasa, H. Matsui, M. Motoyama: Production method of cerium oxide with high storage capacity of oxygen and its mechanism, *J. Alloy. Compd.*, **193**, 298–299 (1993), doi: 10.1016/0925-8388(93)90377-Y
- [267] P.R.L. Keating, D.O. Scanlon, B.J. Morgan, N.M. Galea, G.W. Watson: Analysis of Intrinsic Defects in CeO₂ Using a Koopmans-Like GGA+U Approach, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 2443–2452 (2012), doi: 10.1021/jp2080034

- [268] G.E. Murgida, V. Ferrari, M.V. Ganduglia-Pirovano, A.M. Llois: Ordering of Oxygen Vacancies and Excess Charge Localization in Bulk Ceria: A DFT+ U Study, *Phys. Rev. B*, **90** (2014), doi: 10.1103/PhysRevB.90.115120
- [269] M. Boaro: Electrical and Oxygen Storage/Release Properties of Nanocrystalline Ceria Zirconia Solid Solutions, *Sol. St. Ion.*, **147**, 85–95 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00004-8
- [270] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, M. Ishikawa, H. Yokokawa, T. Kawada, M. Dokiya: Oxygen Surface Exchange of $Y_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-x}$ under Reducing Atmosphere, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 4–6 (1999), doi: 10.1149/1.1390616
- [271] S. Kim, J. Maier: Partial electronic and ionic conduction in nanocrystalline ceria: role of space charge, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1919–1923 (2004), doi: 10.1016/S0955-2219(03)00525-9
- [272] X. Guo, J. Maier: Grain Boundary Blocking Effect in Zirconia: A Schottky Barrier Analysis, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E121-E126 (2001), doi: 10.1149/1.1348267
- [273] X. Guo, R. Waser: Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria, *Prog. Mater. Sci.*, **51**, 151–210 (2006), doi: 10.1016/j.pmatsci.2005.07.001
- [274] X. Guo, W. Sigle, J. Maier: Blocking Grain Boundaries in Yttria-Doped and Undoped Ceria Ceramics of High Purity, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 77–87 (2003), doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03281.x
- [275] G. Balducci, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, M.S. Islam, J.D. Gale: Computer Simulation Studies of Bulk Reduction and Oxygen Migration in CeO_2 – ZrO_2 Solid Solutions, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1750–1753 (1997), doi: 10.1021/jp962530g
- [276] G. Dutta, S.K. Saha, U.V. Waghmare: Effects of Zr and Ti Doping on the Dielectric Response of CeO_2 : A Comparative First-Principles Study, *Solid State Commun.*, **150**, 2020–2022 (2010), doi: 10.1016/j.ssc.2010.08.014
- [277] M. Zafar, S. Mahmood, H. Shaikh, A. Alhamidi, S.M. Ramay, M. Saleem, S.A. Siddiqi: Structural, dielectric and optical investigations of Zr incorporated ceria nanoparticles, *Mater. Res. Express*, **6**, 116321 (2019), doi: 10.1088/2053-1591/ab4f28
- [278] H.-F. Wang, X.-Q. Gong, Y.-L. Guo, Y. Guo, G.Z. Lu, P. Hu: A Model to Understand the Oxygen Vacancy Formation in Zr-Doped CeO_2 : Electrostatic Interaction and Structural Relaxation, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 10229–10232 (2009), doi: 10.1021/jp900942a
- [279] H.-F. Wang, H.-Y. Li, X.-Q. Gong, Y.-L. Guo, G.-Z. Lu, P. Hu: Oxygen vacancy formation in CeO_2 and $Ce_{(1-x)}Zr_{(x)}O_2$ solid solutions: electron localization, electrostatic potential and structural relaxation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 16521–16535 (2012), doi: 10.1039/C2CP42220D
- [280] N.H. Perry, T.C. Yeh, T.O. Mason: Temperature Dependence of Effective Grain Core/Single Crystal Dielectric Constants for Acceptor-Doped Oxygen Ion Conductors, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 508–515 (2011), doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04093.x
- [281] T. Das, J.D. Nicholas, B.W. Sheldon, Y. Qi: Anisotropic chemical strain in cubic ceria due to oxygen-vacancy-induced elastic dipoles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 15293–15299 (2018), doi: 10.1039/C8CP01219A
- [282] J. Li, X. Liu, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu: Preparation of high oxygen storage capacity and thermally stable ceria–zirconia solid solution, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 897–907 (2016), doi: 10.1039/C5CY01571E
- [283] Y. Ding, Q. Wu, B. Lin, Y. Guo, Y. Guo, Y. Wang, L. Wang, W. Zhan: Superior catalytic activity of a Pd catalyst in methane combustion by fine-tuning the phase of ceria-zirconia support, *Appl. Catal. B*, **266**, 118631 (2020), doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118631

- [284] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura: X-ray absorption fine structure analysis of local structure of CeO₂–ZrO₂ mixed oxides with the same composition ratio (Ce/Zr=1), *Catal. Today*, **74**, 225–234 (2002), doi: 10.1016/S0920-5861(02)00025-1
- [285] A. Bruix, J.A. Rodriguez, P.J. Ramírez, S.D. Senanayake, J. Evans, J.B. Park, D. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek, F. Illas: A new type of strong metal-support interaction and the production of H₂ through the transformation of water on Pt/CeO₂(111) and Pt/CeO_(x)/TiO₂(110) catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8968–8974 (2012), doi: 10.1021/ja302070k
- [286] T.A. Bugrova, T.S. Kharlamova, V.A. Svetlichnyi, A.S. Savel'eva, M.A. Salaev, G.V. Mamontov: Insights into formation of Pt species in Pt/CeO₂ catalysts: Effect of treatment conditions and metal-support interaction, *Catal. Today*, **375**, 36–47 (2021), doi: 10.1016/j.cattod.2020.04.039
- [287] M. Di, K. Simmance, A. Schaefer, Y. Feng, F. Hemmingsson, M. Skoglundh, T. Bell, D. Thompsett, L.I. Ajakaiye Jensen, S. Blomberg; *et al.*: Chasing PtO species in ceria supported platinum during CO oxidation extinction with correlative operando spectroscopic techniques, *J. Catal.*, **409**, 1–11 (2022), doi: 10.1016/j.jcat.2022.03.022
- [288] S. Gatla, D. Aubert, G. Agostini, O. Mathon, S. Pascarelli, T. Lunkenbein, M.G. Willinger, H. Kaper: Room-Temperature CO Oxidation Catalyst: Low-Temperature Metal–Support Interaction between Platinum Nanoparticles and Nanosized Ceria, *ACS Catal.*, **6**, 6151–6155 (2016), doi: 10.1021/acscatal.6b00677
- [289] S. Reiß, M. Wedemann, M. Spörl, G. Fischerauer, R. Moos: Effects of H₂O, CO₂, CO, and Flow Rates on the RF-Based Monitoring of Three-Way Catalysts, *Sens. Lett.*, **9**, 316–320 (2011), doi: 10.1166/sl.2011.1472
- [290] R. Moos, M. Spörl, G. Hagen, A. Gollwitzer, M. Wedemann, G. Fischerauer: TWC: Lambda Control and OBD without Lambda Probe - An Initial Approach, *SAE Tech. Pap.* 2008-01-0916, **2008**, doi: 10.4271/2008-01-0916
- [291] C. Brinkmeier: Automotive Three-Way Exhaust Aftertreatment under Transient Conditions – Measurements, Modeling and Simulation, Dissertation am Fakultät Maschinenbau, Universität Stuttgart, 2006.
- [292] J. Barbier, D. Duprez: Steam effects in three-way catalysis, *Appl. Catal. B*, **4**, 105–140 (1994), doi: 10.1016/0926-3373(94)80046-4
- [293] S. Aranifard, S.C. Ammal, A. Heyden: On the importance of metal–oxide interface sites for the water–gas shift reaction over Pt/CeO₂ catalysts, *J. Catal.*, **309**, 314–324 (2014), doi: 10.1016/j.jcat.2013.10.012
- [294] A.M. Gorlova, M.A. Panafidin, V.A. Shilov, V.P. Pakharukova, P.V. Snytnikov, D.I. Potemkin: Powder and structured Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-based catalysts: Water gas shift performance and quasi in situ XPS studies, *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, 12015–12023 (2023), doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.028
- [295] Z. Han, J. Wang, H. Yan, M. Shen, J. Wang, W. Wang, M. Yang: Performance of dynamic oxygen storage capacity, water–gas shift and steam reforming reactions over Pd-only three-way catalysts, *Catal. Today*, **158**, 481–489 (2010), doi: 10.1016/j.cattod.2010.07.020
- [296] M. Kang, J. Zhang, C. Wang, F. Wang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun: CO₂ splitting via two step thermochemical reactions over doped ceria/zirconia solid solutions, *RSC Adv.*, **3**, 18878 (2013), doi: 10.1039/C3RA43742F

- [297] G. Luciani, G. Landi, A. Di Benedetto: Syngas Production Through H₂O/CO₂ Thermochemical Splitting Over Doped Ceria-Zirconia Materials, *Front. Energy Res.*, **8**, 180 (2020), doi: 10.3389/fenrg.2020.00204
- [298] N.D. Petkovich, S.G. Rudisill, L.J. Venstrom, D.B. Boman, J.H. Davidson, A. Stein: Control of Heterogeneity in Nanostructured Ce_{1-x}Zr_xO₂ Binary Oxides for Enhanced Thermal Stability and Water Splitting Activity, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 21022–21033 (2011), doi: 10.1021/jp2071315
- [299] R.B. Adler, L.J. Chu, R.M. Fano: Electromagnetic Energy Transmission and Radiation, The MIT Press (1968), 402-406. doi: 10.7551/mitpress/2670.001.0001

Verzeichnis eigener Publikationen

Begutachtete Artikel (Erstautor)

- C. Steiner, G. Hagen, R. Moos: Sulfur poisoning of powder aerosol deposited films of $\text{BaFe}_{0.74}\text{Al}_{0.01}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$: A material for resistive temperature independent oxygen sensors, *Sensors and Actuators: B Chemical*, **425**, 136984 (2025), doi: 10.1016/j.snb.2024.136984.
- C. Steiner, V. Malashchuk, D. Kubinski, G. Hagen, R. Moos: Microwave-Based State Diagnosis of Three-Way Catalysts: Impact Factors and Application Recommendations, *Sensors*, **24**, 4091, (2024), doi: 10.3390/s24134091.
- C. Steiner, T. Wöhrl, M. Steiner, J. Kita, A. Müller, H. Eisazadeh, R. Moos, G. Hagen: Resistive Multi-Gas Sensor for Simultaneously Measuring the Oxygen Stoichiometry (λ) and the NO_x Concentration in Exhausts: Engine Tests under Dynamic Conditions, *Sensors*, **23**, 5612 (2023), doi: 10.3390/s23125612.
- C. Steiner, S. Püls, M. Bektas, A. Müller, G. Hagen, R. Moos: Resistive, Temperature-Independent Metal Oxide Gas Sensor for Detecting the Oxygen Stoichiometry (Air-Fuel Ratio) of Lean Engine Exhaust Gases, *Sensors*, **23**, 3914 (2023), doi: 10.3390/s23083914.
- C. Steiner, G. Hagen, I. Kogut, H. Fritze, R. Moos: Analysis of Defect Mechanisms in Non-Stoichiometric Ceria-Zirconia by the Microwave Cavity Perturbation Method, *J. Am. Ceram. Soc.*, **106**, 2875–2892 (2022), doi: 10.1111/jace.18938.
- C. Steiner, G. Hagen, I. Kogut, H. Fritze, R. Moos: Analysis of Defect Chemistry and Microstructural Effects of Non-Stoichiometric Ceria by the High-Temperature Microwave Cavity Perturbation Method, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **42**, 499–511 (2022), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.053.
- C. Steiner, S. Walter, V. Malashchuk, G. Hagen, I. Kogut, H. Fritze, R. Moos: Determination of the Dielectric Properties of Storage Materials for Exhaust Gas Aftertreatment Using the Microwave Cavity Perturbation Method, *Sensors*, **20**, 6024 (2020), doi: 10.3390/s20216024.

- C. Steiner, V. Malashchuk, D. Kubinski, G. Hagen, R. Moos: Catalyst State Diagnosis of Three-Way Catalytic Converters Using Different Resonance Parameters — A Microwave Cavity Perturbation Study, *Sensors*, **19**, 3559 (2019), doi: 10.3390/s19163559.
- C. Steiner, A. M. Gänzler, M. Zehentbauer, G. Hagen, M. Casapu, S. Müller, J.-D. Grunwaldt, R. Moos: Oxidation State and Dielectric Properties of Ceria-Based Catalysts by Complementary Microwave Cavity Perturbation and X-Ray Absorption Spectroscopy Measurements, *Top. Catal.*, **62**, 227–236 (2019), doi: 10.1007/s11244-018-1110-3.

Begutachtete Artikel (Koautor)

- D. Kohlmann, H. Wulfmeier, M. Schewe, I. Kogut, C. Steiner, R. Moos, C. Rembe, H. Fritze: Chemical expansion of $\text{CeO}_{2-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ thin films determined by Laser Doppler Vibrometry at high temperatures and different oxygen partial pressures, *J. Mater. Sci.*, **44**, 205 (2023), doi: 10.1007/s10853-022-07830-4.
- S. Walter, P. Schwanzer, C. Steiner, G. Hagen, H.-P. Rabl, M. Dietrich, R. Moos: Mixing Rules for an Exact Determination of the Dielectric Properties of Engine Soot Using the Microwave Cavity Perturbation Method and Its Application in Gasoline Particulate Filters, *Sensors*, **22**, 3311 (2022), doi: 10.3390/s22093311.
- H. Wulfmeier, D. Kohlmann, T. Defferriere, C. Steiner, R. Moos, H. L. Tuller, H. Fritze: Thin-Film Chemical Expansion of Ceria Based Solid Solutions: Laser Vibrometry Study, *Z. Phys. Chem.*, **236**, 1013–1053 (2021), doi: 10.1515/zpch-2021-3125.
- I. Kogut, A. Wollbrink, C. Steiner, H. Wulfmeier, F.-E. El Azzouzi, R. Moos, H. Fritze: Linking the Electrical Conductivity and Non-Stoichiometry of Thin Film $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ by a Resonant Nanobalance Approach, *Materials*, **14**, 748 (2021), doi: 10.3390/ma14040748.
- I. Kogut, C. Steiner, H. Wulfmeier, A. Wollbrink, G. Hagen, R. Moos, H. Fritze: Comparison of the Electrical Conductivity of Bulk and Film $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ in Oxygen-Depleted atmospheres at High Temperatures, *J. Mater. Sci.*, **56**, 17191–17204 (2021), doi: 10.1007/s10853-021-06348-5.
- A. Bogner, C. Steiner, S. Walter, J. Kita, G. Hagen, R. Moos: Planar Microstrip Ring Resonators for Microwave-Based Gas Sensing: Design Aspects and Initial Transducers for Humidity and Ammonia Sensing, *Sensors*, **17**, 2422 (2017), doi: 10.3390/s17102422.

- M. Dietrich, C. Steiner, G. Hagen, R. Moos: Radio-Frequency-Based Urea Dosing Control for Diesel Engines with Ammonia SCR Catalysts, *SAE Int. J. Engines*, **10**, (2017), doi: 10.4271/2017-01-0945.

Tagungsbeiträge (Erstautor)

- C. Steiner, I. Kogut, G. Hagen, H. Fritze, R. Moos: Investigation of the Defect-Chemistry of Ceria-Zirconia Mixed Oxides (CZO) Using Microwaves, The 14th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM14), 13.–16. Dezember 2021, Vancouver (Virtuelle Konferenz), Kanada.
- C. Steiner, V. Malashchuk, G. Hagen, D. Kubinski, R. Moos: Microwave-Based State Diagnosis for Three-Way Catalysts: A Promising Technology for Future Gasoline Exhaust Gas Aftertreatment, *The 18th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS2021)*, 30. Mai – 06. Juni 2021, USA (Virtuelle Konferenz), doi: 10.1149/MA2021-01581582mtgabs
- C. Steiner, A. Gänzler, M. Zehentbauer, G. Hagen, M. Casapu, S. Müller, J.-D. Grunwaldt, R. Moos: Oxidation state and dielectric properties of ceria-based catalysts by complementary microwave cavity perturbation and X-ray absorption spectroscopy measurements, 11th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPOC11), 29.–31. Oktober 2018, Brüssel, Belgien.

Tagungsbeiträge (Koautor)

- N. Warnecke, H. Wulfmeier, C. Steiner, R. Moos, H. Fritze: Sauerstoffsensoren- und -pumpensystem auf der Basis von Yttriumoxid-stabilisierten Zirkoniumdioxid-Schichten, 16. Dresdner Sensor-Symposium (16.DSS), 05.–07. Dezember 2022, Dresden, Deutschland.
- H. Wulfmeier, D. Kohlmann, T. Defferriere, C. Steiner, M. Schewe, C. Rembe, R. Moos, H. Tuller, H. Fritze: Chemical Expansion of Cerium Oxide Based Thin Films, 23rd International Conference on Solid State Ionics (SSI-23), 17.–22. Juli 2022, Boston, Massachusetts, United State of America (USA).
- I. Kogut, A. Wollbrink, C. Steiner, R. Moos, H. Fritze: Non-Stoichiometry of Thin-Film $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ Characterized by a Resonant Nanobalance, *6th International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – Fabrication, Properties and Application (OMEE-2021)*, 28. September – 02. Oktober 2021, Lviv, Ukraine.

- S. Walter, C. Steiner, G. Hagen, R. Moos: Determination of the Dielectric Properties of Ceria and Soot Powders by the Microwave Cavity Perturbation Method, *Sensor and Measurement Science International (SMSI)*, 03.–06. Mai 2021, Nürnberg (Virtuelle Konferenz), Germany, doi: 10.5162/SMSI2021/B5.1
- I. Kogut, C. Steiner, A. Wollbrink, R. Moos, H. Fritze: Correlation of nonstoichiometry and electrical conductivity of thin-film $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions, Materials Science and Engineering Congress (MSE 2020), 20.–25.09.2020, Darmstadt
- A. Wollbrink, C. Steiner, R. Moos, H. Fritze: Nanogravimetrische Sensoren zur In-situ-Bestimmung der Nichtstöchiometrie von Sauerstoffspeicher-Materialien ($\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{2-x}$), 14. *Dresdner Sensor-Symposium (DSS)*, 02.–04. Dezember 2019, Dresden, Deutschland.
- V. Malashchuk, C. Steiner, G. Hagen, R. Moos: Simulation Model for the Radio Frequency Based State Diagnosis of Three-Way Catalytic Converter, *The 6th International Symposium on Modeling of Exhaust-Gas After-Treatment (MODEGAT VI)*, 8.–10. September 2019, Bad Herrenalb/Karlsruhe, Deutschland.
- A. Wollbrink, H. Fritze, C. Steiner, R. Moos: Investigation for Direct Sensing the State of Three-Way-Catalysts in the Exhaust Gas Aftertreatment, *Sensoren und Messsysteme 2019*, 25.–26. Juni 2019, Nürnberg, Deutschland.
- A. Wollbrink, C. Steiner, R. Moos, H. Fritze: Non-Stoichiometry and Electrical Impedance of Thin-Film Ceria-Zirconia Solid Solutions at Selected Temperatures, *Materials Science and Engineering Congress (MSE)*, 26.–28. September 2018, Darmstadt, Deutschland.
- R. Moos, S. Walter, C. Steiner, G. Hagen: Sensing Catalytic Converters and Filters at Work Using Radio Frequencies, *Eurosenors XXXII*, 9.–12. September 2018, Graz, Österreich, *Proceedings*, **13**, 1101 (2018), doi: 10.3390/proceedings2131101
- A. Bogner, C. Steiner, S. Walter, J. Kita, G. Hagen, R. Moos: Planar Microstrip Ring Resonator Structure for Gas Sensing and Humidity Sensing Purposes, *Eurosenors XXXI*, 3.–6. September 2017, Paris, Frankreich, *Proceedings*, **1**, 414 (2017), doi: 10.3390/proceedings1040414

Patente

- G. Hagen, V. Malashchuk, R. Moos, C. Steiner, S. Walter: Verfahren zur simultanen Temperatur- und Zustandsüberwachung eines Abgasnachbehandlungselements, Deutsche Patentanmeldung (2020), DE 10 2020 002 623 A1
- R. Moos, A. Bogner, C. Steiner, S. Walter, G. Hagen, M. Dietrich, R. Dieter: Verfahren zur Detektion einer Gaskonzentration, Deutsche Patentanmeldung (2017), DE 10 2017 006 187 A1

Urheberrechtshinweise

Teile der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse, Abbildungen und Bildausschnitte wurden bereits in begutachteten Zeitschriften veröffentlicht. Die Inhalte sind nachfolgend mit den zugehörigen Publikationen und zugrundeliegenden Lizenzen gelistet. Die Darstellungen aus den Originalquellen wurden für die vorliegende Arbeit modifiziert und restrukturiert:

Abbildungen 4-1a, 4-2a,b, 7-7, 7-8, 7-9, 7-10, 7-11, 7-12, D-1, D-2, D-3 und D-4 aus [86]: Als Autor der betreffenden Publikation ist dem Verfasser dieser Arbeit die Wiederverwendung von Teilen, Auszügen und eigenen Abbildungen oder Tabellen in anderen Werken (mit Nennung des Originalartikels) laut Urheberrechtsvereinbarung mit *Elsevier* gestattet: <https://www.elsevier.com/about/policies/copyright>, 06.09.2023.

Abbildungen 5-4, 8-1, 8-2, 8-5, G-3 und Tabellen 4-5, G-2 aus [196]: *MDPI Sensors*, Open-Access CC-BY Lizenz.

Abbildungen 4-1b,c, 4-2c,e, 7-13, 7-14, 7-15, 7-16, 7-17, 7-18, E-1, E-2, E-3, E-4 und Tabellen 7-1, 7-2, C-2 aus [199]: *American Ceramic Society*, Open-Access CC-BY Lizenz.

Abbildungen 4-6, 4-7, 7-19, 7-20, F-1 und Tabelle 4-4 aus [200]: Die Wiederverwendung der angezeigten Abbildungen und Tabellen ist dem Autor im Rahmen dieser Dissertation durch die *Springer Nature* Lizenz 5623000827817 gestattet.

Abbildungen 5-2, 6-1, 6-2, 6-3, 6-4, 6-5 und Tabellen 6-1, 6-2, 6-3, 6-4 und C-1 aus [232]: *MDPI Sensors*, Open-Access CC-BY Lizenz.

Tabelle 4-1 aus [80]: *MDPI Materials*, Open-Access CC-BY Lizenz. Der Verfasser ist Co-Autor der genannten Publikation. Die exzerpierten Inhalte sind aber vollständig Ergebnis eigener Untersuchungen.

Abbildungen 4-4a,e, 7-1, 7-3, B-1 und Tabelle 4-3 aus [78]: *Journal of Material Science*, Open-Access CC-BY Lizenz. Der Verfasser dieser Arbeit ist Co-Autor der genannten Publikation. Die exzerpierten Inhalte sind aber vollständig Ergebnis eigener Untersuchungen.

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung, welche ich in den vergangenen Jahren im Rahmen meiner Dissertation von vielen Seiten erfahren habe, nicht möglich gewesen. Deshalb möchte ich mich an dieser Stelle nochmals eingängig dafür bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos für die Möglichkeit, diese Doktorarbeit auf diesem interessanten, interdisziplinären und zugleich herausfordernden Themengebiet anzufertigen. Besonders bedanken möchte ich mich für die hervorragende Betreuung, welche mir die richtige wissenschaftliche Richtung wies, die Durchführung eigener Ideen gewährte und eine Atmosphäre ermöglichte, in der ich mich sowohl fachlich als auch persönlich weiterentwickeln konnte. Für dieses entgegengebrachte Vertrauen möchte ich mich herzlich bedanken.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. Holger Fritze bedanken, nicht nur für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens, sondern auch für die wissenschaftliche Begleitung meiner Arbeit im Rahmen unseres gemeinsamen Projektes. Für die Vielzahl von Ideen, die hilfreichen Ratschläge, die stets angenehme Arbeitsatmosphäre und nicht zuletzt für die außerordentliche Gastfreundschaft in Goslar möchte ich mich sehr herzlich bedanken. Ebenso gilt mein Dank Dr. Iurii Kogut und Dr. Alexander Wollbrink aus Goslar für die angenehme und ertragreiche Zusammenarbeit im Rahmen unseres gemeinsamen Projektes.

Ein besonderer Dank gilt außerdem Dr. David Kubinski und Dr. Jacobus Visser von der Ford Motor Company, die mich während des unvergesslichen Praktikums in Dearborn 2015 erst zu dieser Promotion ermunterten.

Auch den Mitarbeitern am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien danke ich für die offene und freundliche Zusammenarbeit. Bedanken möchte ich bei Angelika Mergner für die unkomplizierte Zusammenarbeit bei den SEM-Aufnahmen, Dipl.-Ing.(FH) Andreas Müller für die hilfreiche Unterstützung am Motorprüfstand, Dipl.-Ing.(FH) Jürgen Deerberg für die Ratschläge bei diversen Fragen zu unserer Gasinfrastruktur und Sensortestanlagen. Außerdem möchte ich mich bei meinem Gruppenleiter Dr.-Ing. Gunter Hagen für die hilfsbereite Zusammenarbeit bedanken, genauso wie bei meinen Studenten Melanie Zehentbauer, M.Sc., Vladimir Malashchuk, M.Sc., Elisabeth Budras, B.Sc., Nadja Rubner,

Simon Freund, B.Sc., und Lukas Mayer, B.Sc., die mit den Ergebnissen aus ihren Abschlussarbeiten und Hiwi-Jobs ebenfalls zu dieser Arbeit beitrugen.

Dr. Peter Kellner, Konstantin Firlus, M.Sc. und Daniel Dickes, M.Sc. vom Lehrstuhl metallische Werkstoffe danke ich für die Expertise am XRD, ebenso wie Gabrielle Jena vom Lehrstuhl für Technische Mechanik und Strömungsmechanik für die schnelle Messung der Partikelgrößenverteilungen.

In meiner Zeit am Lehrstuhl durfte ich so manchen Kollegen während seiner Promotion begleiten und viele sind mir im Verlauf der letzten Jahre sehr ans Herz gewachsen. Namentlich möchte ich mich bei meiner Bürokollegin Dr.-Ing. Stefanie Walter bedanken für das angenehme Arbeitsklima und die vielen Gespräche, auch fernab von naturwissenschaftlichen Themen. Außerdem gilt mein Dank Thomas Wöhrl, M.Sc., Nils Donker, M.Sc., Julia Herrmann, M.Sc., Dr.-Ing. Ricarda Wagner, Dr.-Ing. Daniela Schönauer-Kamin und Dr.-Ing. Jörg Exner für die zahlreichen Konversationen während und auch außerhalb der Büroarbeitszeiten, die die Zeit in Bayreuth unvergesslich gemacht haben und mich so manchen Frustrationsmoment überwinden ließen.

Außerdem möchte ich mich bei Katharina Donker, B.Sc. und erneut bei Nils Donker, M.Sc. sowie Thomas Wöhrl, M.Sc. für die geselligen Spieleabende bedanken, die immer viel Spaß gemacht haben. Mein Dank gilt auch Dr.-Ing. Tobias Nazarenus und Dr. med. Melina Schlegel für die gemeinsamen Trainingsstunden und Veranstaltungen sowie die sportliche Inspiration, die als physischer Ausgleich zur akademisch fordernden Büroarbeit zu meiner inneren Balance beitrugen. Ein besonderer Dank geht in diesem Zusammenhang auch an alle, die mich in den vergangenen Jahren auf verschiedenen Radtouren (wie Ochsenkopf) und Laufveranstaltungen begleitet haben.

Ein besonderer Dank geht auch an Robin Werner, M.Sc., mit dem mich seit Beginn unseres Masterstudiums ein besonderes Jahrzehnt in Bayreuth verbindet. Die Zeit mit dir auf und neben dem Lehrstuhl war umso schöner, wenn du mit deiner Lockerheit dabei warst. Ohne dich als Freund und Kollegen wäre der Erfolg meiner Arbeit so nicht möglich gewesen. Ich verzeihe dir daher auch den Fallschirmsprung, vor dem mir das Herz in die Hose gerutscht ist.

In besonderem Maße möchte ich mich auch bei meiner Frau Monika Steiner, M.Sc. für die umfängliche und liebevolle Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit bedanken. Gerade die letzten Monate des Zusammenschreibens waren für uns beide eine entbehrungsreiche Zeit, in der du mir oft den Rücken freigehalten hast. Abschließend möchte ich mich bei meiner gesamten Familie, ganz besonders bei meinen Eltern, für die vollumfängliche und bedingungslose Unterstützung bedanken, ohne die weder mein Studium noch meine Promotion von Erfolg gekrönt gewesen wären.

