

Versuchsanleitung

**Partialdruckmessung mit der  $\lambda$ -Sonde und  
Ionenleitung in Yttrium stabilisiertem  
Zirkondioxid**

im Rahmen des

Materialphysikalischen Praktikums





---

## **Vorwort**

Diese Anleitung dient als erster Überblick über die Theorie und den Versuchsaufbau und ist ein Auszug aus dem Theorieteil der zu diesem Versuch gehörigen Zulassungsarbeit. Sie enthält ebenso die konkreten Aufgabenstellungen während des Versuches, wie auch die Arbeitsaufträge zur Auswertung der Meßergebnisse.

Zur Vorbereitung auf den Versuch und als Hilfe bei der Auswertung kann die Zulassungsarbeit herangezogen werden. Wer darüber hinaus noch tiefer in die Materie einsteigen will, dem seien unter anderem die Bücher im Literaturverzeichnis empfohlen.

Das Literaturverzeichnis dieser Anleitung ist mit dem der Zulassungsarbeit identisch, weshalb nicht alle darin aufgeführten Bücher hier in der Versuchsanleitung zitiert werden, aber sehr wohl in der Arbeit. Diese helfen wie die Zulassungsarbeit natürlich auch bei der Beantwortung der Fragen.

## Inhalt

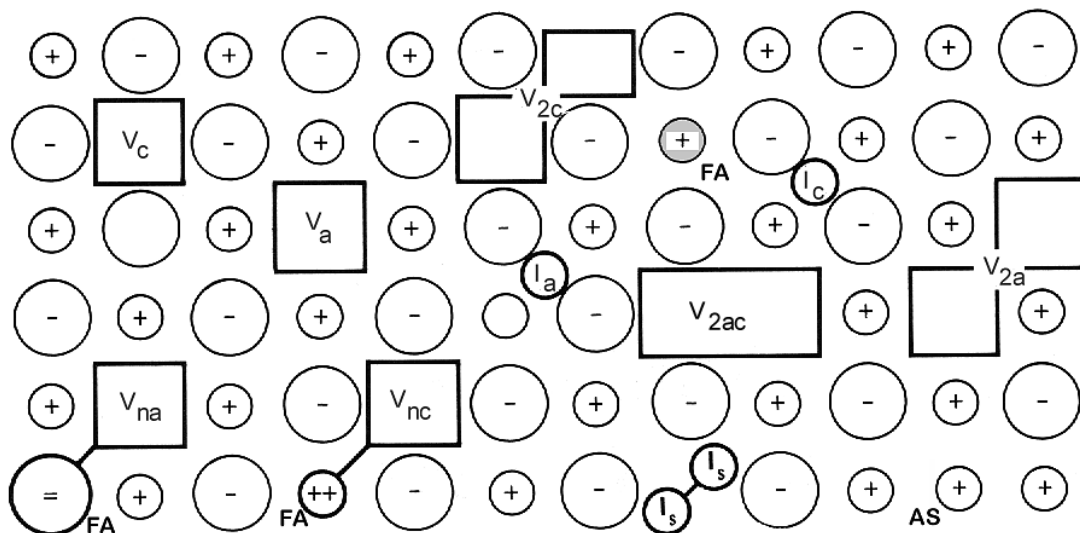
<b>1. Physikalische Grundlagen.....</b>	<b>2</b>
1.1 Punktdefekte in Ionenkristallen.....	2
1.2 Diffusion und Ionenleitung.....	4
1.3. Festkörpersauerstoffionenleiter.....	7
1.4 Die $\lambda$ -Sonde.....	9
2. Fragen zur Vorbereitung.....	13
3. Versuchsbeschreibung.....	15
4. Versuchsdurchführung.....	16
5. Aufgaben zur Auswertung.....	17
6. Literatur.....	18

# 1 Physikalische Grundlagen

## 1.1 Punktdefekte in Ionenkristallen

Eine regelmäßige Anordnung von Ionen mit ionischer Bindung in einem Kristallgitter wird als Ionenkristall bezeichnet. Üblicherweise wird er in ein Anionen- und Kationenuntergitter eingeteilt. Jedoch abweichend von der realen Struktur bilden sich in realen Kristallen eine Reihe von Defekten, von denen hier nur die nulldimensionalen Defekte - auch Punktdefekte genannt - betrachtet werden sollen. In Abbildung (1.1) sind die wichtigsten Defekte dargestellt.

### 1.1.1 Thermische Leerstellen



**Abbildung 1.1: Punktdefekte in Ionenkristallen am Bsp. von NaCl [3]:**  $I_a$ ,  $I_c$  Zwischengitteratome;  $V_a$ ,  $V_c$  Leerstellen; AS Antistrukturatom; FA Fremdatom;  $V_{2a}$ ,  $V_{2c}$  Anionen- bzw. Kationen-doppelleerstelle;  $V_{ac}$  Anion-Kation-Doppelleerstelle;  $V_{na}$ ,  $V_{nc}$  Fremdatom-Leerstellen-Komplexe, wobei a,c für das Anionen- bzw. Kationenuntergitter steht.

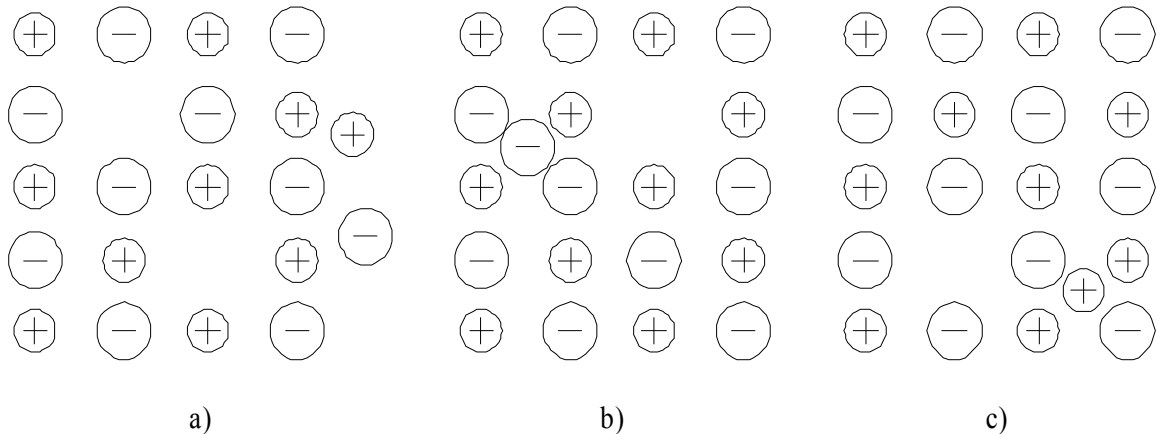
Für die Diffusion ist die Leerstellenbildung von besonderem Interesse. In Ionenkristallen können sich Leerstellen auf den einzelnen Untergittern nicht unabhängig voneinander bilden, da das Prinzip der elektrischen Neutralität, welches fordert, dass in Ionenkristallen die Gesamtzahl von positiven und negativen Ladungen gleich ist, nicht verletzt werden darf. Im allgemeinen beobachtet man im thermischen Gleichgewicht folgende Mechanismen: [1,4,6]

a) Schottky-Fehlordnung:(Abb.(1.2a)):

Diffundieren Anionen aus dem Kristall heraus und hinterlassen eine Leerstelle, so muß eine der Stöchiometrie des Kristalls entsprechende Anzahl von Kationenleerstellen gebildet werden, um die Neutralität des Kristalls nicht zu verletzen.

b) Frenkel-/Antifrenkel-Fehlordnung:(Abb.(1.2b,c)):

Dieser Defektbildungsmechanismus ist auf ein Untergitter beschränkt. Es werden Paare von Leerstellen und Zwischengitteratomen eines Untergitters gebildet. Mit Frenkel-Fehlordnung bezeichnet man die Leerstellenbildung auf dem Kationen-, mit Antifrenkel-Fehlordnung die auf dem Anionengitter.



**Abbildung 1.2:** Defektbildungsmechanismen (a) Schottky- b) Frenkel- und c) Antifrenkel-Fehlordnung

Welcher dieser Mechanismen zum Tragen kommt, oder ob beide auftreten, hängt von den Bildungsenergien der verschiedenen Defekte im Kristall ab. In Metalloxiden werden hauptsächlich Schottky-Defekte erwartet.[4]

Bei Bestimmung der thermischen Leerstellenkonzentration muß die Abhängigkeit der beiden Untergitter berücksichtigt werden (siehe dazu [7]). Für NaCl ergibt sich, wenn  $G_S$  der Aufwand an Gibb'scher Energie zur Bildung eines Satzes von Leerstellen ist [6]:

$$c_{vc} = \exp(-G_S/2kT) \quad (1)$$

### 1.1.2 Fremdatome

Eine andere wichtige Art, Leerstellen auf nur einem Untergitter zu erzeugen, ist das Dotieren des Ionenkristalls mit Fremdatomen einer anderen Valenz. Durch gezieltes Einbringen geeigneter Fremdatome können Eigenschaften, wie die Beweglichkeit auf einem Untergitter durch extrem hohe Leerstellenkonzentration stark beeinflusst werden. Dotiert man z.B. NaCl mit  $\text{CaCl}_2$ , so werden die Calciumionen ( $\text{Ca}^{++}$ ) auf einem Natriumgitterplatz eingebaut. Um nun Ladungsneutralität zu erlangen, muß die Anzahl der Defekte mit einer positiven ( $\text{Ca}^{++}$  und Anionenleerstellen) und negativen Relativladung (Kationenleerstellen) gleich sein. Somit müssen sich zusätzlich zu den thermischen Leerstellen noch weitere bilden, um den Ladungsunterschied des Dotierions zu kompensieren. Im Beispiel müßte sich für jedes  $\text{Ca}^{++}$ -Ion eine weitere Leerstelle auf dem Natriumuntergitter bilden.

## 1.2 Diffusion und Ionenleitung

Die Ionenleitung in Kristallen hängt im wesentlichen von der Beweglichkeit der Ionen auf ihrem Untergitter ab. Der elektrische Strom durch den Kristall wird dabei nicht oder nicht nur von den Elektronen getragen, sondern auch durch geladene Ionen, die im Material diffundieren.

### 1.2.1 Diffusionsgleichungen

Die einfachste Beschreibung eines Materieflusses  $J_A$  der Sorte  $A$ , der einen Konzentrationsgradienten im Material ausgleicht, liefert das 1. Fick'sche Gesetz:

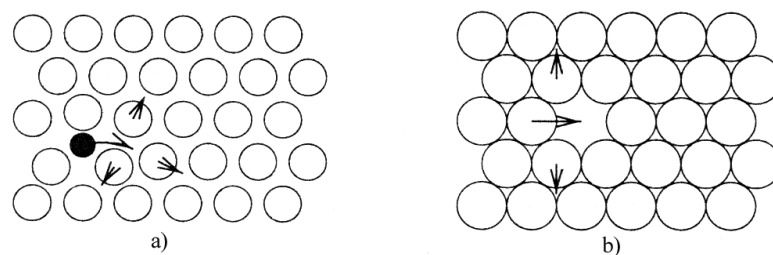
$$j_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad \text{oder in drei Dimensionen} \quad \vec{j}_A = -D_A \vec{\nabla} c_A \quad (2)$$

Im allgemeinen ist  $D_A$  ein Tensor 2. Stufe, der nur für kubische Symmetrien ein Skalar ist. Die Diffusionskonstante  $D_A$  ist ein Maß für die Beweglichkeit der Atome  $A$  im Kristall. Mit der Kontinuitätsgleichung  $\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j$  (bzw. 3D  $\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$ ) erhält man das 2. Fick'sche Gesetz

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \quad \text{oder in drei Dimensionen} \quad \frac{\partial c_A}{\partial t} = \nabla \cdot (D_A \nabla c_A) \quad (3)$$

Diese Gleichungen lassen sich für geeignete Randbedingungen lösen, was hier nicht weiter verfolgt werden soll (siehe dazu [5,6]).

### 1.2.2 Diffusionsmechanismen



**Abbildung 1.3:** Diffusionsmechanismen a) Leerstellen- b) Zwischengittermechanismus [5]

Verschiedene Mechanismen ermöglichen den Atomen sich durch das Kristallgitter zu bewegen. Die wichtigsten sind der Leerstellen- und der Zwischengittermechanismus, die in Abbildung (1.3) dargestellt sind. Obwohl die Ausgangskonfiguration energetisch nicht von der Endsituation zu unterscheiden ist, ist für beide Mechanismen Energie aufzuwenden, die sog. Aktivierungsenergie.

### a) Leerstellenmechanismus:[5]

Betrachtet man die Diffusion einer Leerstelle, so ist deren Sprungrate  $\Gamma_V$ , wenn man für ihre Energie die Boltzmann-Verteilung annimmt und  $\Gamma_V^0$  die Anklopfrequenz bezeichnet

$$\Gamma_V = \Gamma_V^0 \exp\left(\frac{E_V^m}{kT}\right) \quad (E_V^m: \text{Leerstellenwanderungsenergie}) \quad (4)$$

Um die Sprungrate  $\Gamma$  eines Atoms zu erhalten, muß man die Konzentration der Leerstellen  $c_V$  und die Zahl der nächsten Nachbarn  $Z$  berücksichtigen, es ergibt sich somit

$$\Gamma = \Gamma_V c_V Z = Z \Gamma_V^0 \exp\left(-\frac{E_V^m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_V^f - TS_V^f}{kT}\right) \quad (5)$$

Die makro- und mikroskopische Beschreibung der Diffusion wird durch die Einstein–Smoluchowski–Gleichung  $D = \gamma a^2 \Gamma$  verknüpft. Für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ergibt sich somit ein Arrhenius-Gesetz

$$D \propto \exp\left(-\frac{E_{akt}}{kT}\right) \quad \text{mit } E_{akt} = E_V^m + E_V^f \quad (6)$$

Für eine sehr große Anzahl extrinsischer Leerstellen, die durch eine hohe Defektkonzentration erzeugt werden kann, können die intrinsischen Leerstellen vernachlässigt werden, und  $c_V$  ist praktisch gleich der Anzahl durch Dotierung erzeugter Leerstellen. Somit wird  $E_{akt} = E_V^m$  in Gleichung (6).

### b) Zwischengittermechanismus:[5]

Bewegt sich ein Atom von auf einem Zwischengitterplatz auf einen nächsten Nachbarn Zwischengitterplatz, ohne die Matrixatome dauerhaft zu verschieben, so diffundiert es über den sog. Zwischengittermechanismus. Auch hier muß Energie aufgewendet werden, um die angrenzenden Atome zur Seite zu schieben. Es folgt analog für den Diffusionskoeffizienten:

$$D \propto \exp\left(-E_i^m/kT\right) \quad (E_i^m \text{ Wanderungsenergie}) \quad (7)$$

## 1.2.3 Ionenleitung

Ist ein Material ein reiner Ionenleiter, so wird der elektrische Strom  $I$  von den diffundierenden Ionen getragen. Bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes ist [6]

$$\vec{j} = -Mc \vec{\nabla} \tilde{\mu} = -Mc(\vec{\nabla} \mu + q \vec{\nabla} \Phi) \quad (\tilde{\mu}: \text{elektrochem. Pot.}; M: \text{Beweglichkeit}) \quad (8)$$

Befindet sich das System im Gleichgewicht, so muß der Klammerausdruck in Gleichung (8) null sein. Ist kein äußeres Feld vorhanden, so gilt im Modell der regulären Lösung ( $\mu = \mu_0 + kT \ln c$ ):  $\vec{j} = kTM \cdot \nabla c$ . Ein Vergleich mit Gleichung (2) liefert

$$D = MkT \quad (9)$$

Die elektrische Stromdichte  $\vec{i} = \vec{j}q$  ergibt sich im Fall reiner elektrischer Leitung ( $\nabla\mu = 0$ ) somit zu

$$\vec{i} = q^2 Mc(-\vec{\nabla}\Phi) \quad (10)$$

Ein Vergleich mit dem Ohm'schen Gesetz liefert  $\sigma = q^2 M$  und mit Gleichung (9) gilt:

$$\frac{D}{kT} = \frac{\sigma}{cq^2} \quad (11)$$

Gleichung (11) wird als Nernst-Einstein-Relation bezeichnet.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit erhält man nun durch Kombination von Gleichung (6) und (11).

$$\sigma T \propto \exp(-E_{akt}/kT) \quad \text{bzw.} \quad \ln(\sigma T) \propto -E_{akt}/kT \quad (12)$$

Trägt man nun  $\ln(\sigma T)$  gegen  $1/T$  in einem sog. Arrhenius-Graphen auf, so kann man aus der Geradensteigung die Aktivierungsenergie bestimmen.

## 1.3 Festkörpersauerstoffionenleiter

Bereits im letzten Jahrhundert wurde von Nernst ein Sauerstoffionenleiter auf Zirkonoxidbasis in einem der ersten Leuchtkörper, dem Nernststift verwendet. Bis heute hält die Entwicklung von Sauerstoffionenleitern an. Stabilisiertes  $ZrO_2$  findet bereits verbreitet Anwendung in Brennstoffzellen und Gasanalysatoren, wie z.B. der  $\lambda$ -Sonde.

### 1.3.1 Die Keramik Zirkondioxid

Die Keramik  $ZrO_2$  ist eine spezielle Phase des binären Systems Zr-O. Abhängig von der Temperatur existiert sowohl in der monoklinen, kubischen wie auch tetragonalen Fluoridstruktur (Abb.1.4). Die Koordination der Zr-Atome ist achtfach, die der O-Atome vierfach. Im Phasendiagramm (Abb. 1.5) erkennt man, daß reines  $ZrO_2$  beim Abkühlen von der kubischen, die tetragonale und schließlich die monokline Phase durchläuft. Diese Phasenänderungen sind mit einem Sprung im Volumen verbunden (z.B. tetragonal – monoklin: 4,6 % [5]), was die spröde Keramik zerstören würde. Reines  $ZrO_2$  wird deshalb in technischen Anwendungen immer in dotierter Form (vor allem mit  $Y_2O_3$  oder CaO) verwendet. Die Dotierung z.B. mit Yttrium erfüllt zwei wichtige Aspekte:

- Sie stabilisiert die kubische oder tetragonale Phase der Fluoridstruktur des  $ZrO_2$  bis zu Raumtemperatur und verhindert somit die mechanische Zerstörung (siehe Abb. (1.5)).

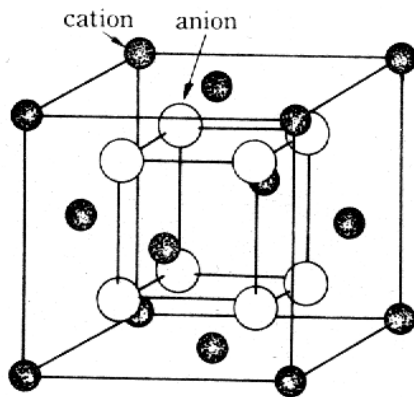


Abbildung 1.4: Fluoridstruktur [1]

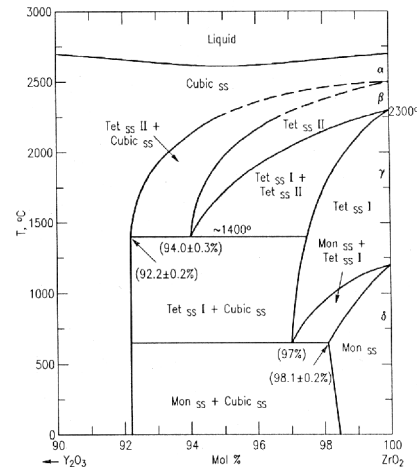


Abbildung 1.5: Phasendiagramm  $ZrO_2$ -  $Y_2O_3$  [9]

- Die Yttriumionen werden auf Zirkongitterplätzen eingebaut. Wegen der Aliovalenz der Yttriumionen ( $Y^{3+}$ ) gegenüber den Zirkonionen ( $Zr^{4+}$ ) kommt es zur Leerstellenbildung, um die elektrische Neutralität des Kristalls zu erhalten. Deshalb müssen für 1 Mol Yttrium-Ionen  $\frac{1}{2}$ -Mol Sauerstoffleerstellen in den Kristall eingebaut werden. Diese hohe Leerstellenkonzentration auf dem Sauerstoffuntergitter erhöht die Beweglichkeit der Sauerstoffionen enorm und spiegelt sich in einer starken Zunahme der Sauerstoffionenleitfähigkeit wider. Typischerweise werden  $Y_2O_3$ -Konzentrationen von 4-8 Mol% verwendet.

Wegen der starken Elektronegativität des Sauerstoffes haben viele Oxide, wie auch Zr-O, ionischen Charakter. Eine typische Eigenschaft dieser Stoffe ist es, daß sie Elektronen schlecht leiten, da die negativ geladenen Teilchen allzu leicht von positiven Ladungen im Ionenkristall eingefangen werden.[10] Es ist deshalb nicht erstaunlich, daß die elektronische Leitfähigkeit für einen Temperaturbereich von ca. 300 – 1000 °C und für einen Sauerstoffpartialdruckbereich von  $10^5$  –  $10^{-15}$  Pa um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als die Ionenleitung ist.[8]

### 1.3.2 Verwendung der Keramik als Potentialsensor bzw. Spannungsquelle

Wird nun der oben beschriebene Sauerstoffionenleiter mit zwei porösen Platinelektroden versehen und werden diese Elektroden verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ausgesetzt, so bildet sich ein galvanisches Element (Abb. (1.6)). In dieser Anordnung wird die Keramik als Festkörperelektrolyt bezeichnet. An der Platinschicht laufen zunächst die nötigen Oxidations- und Reduktionsreaktionen der Sauerstoffmoleküle ab:



Sind im Festelektrolyten genügend Sauerstoffleerstellen vorhanden, so werden die Sauerstoff-

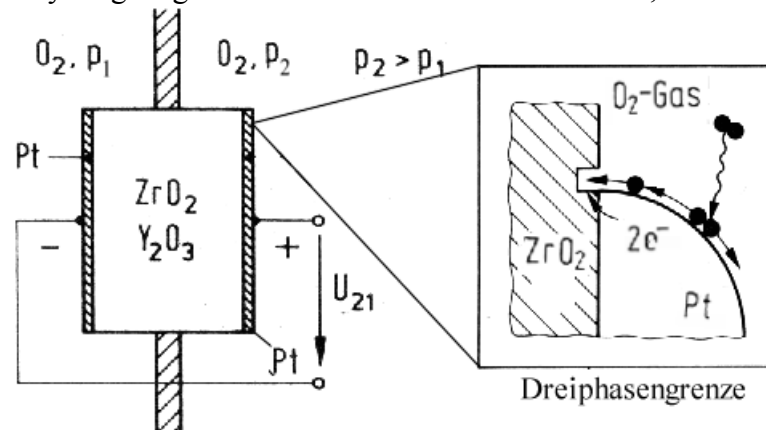


Abbildung 1.6: Festkörper-Elektrolyt mit Dreiphasengrenze [14],[15]

ionen an der sog. Dreiphasengrenze (Abb. 1.6) eingebaut und diffundieren entlang des Konzentrationsgradienten zur anderen Elektrode. Dort treten die Ionen unter Abgabe von zwei Elektronen wieder aus dem Elektrolyt heraus. Sind die Elektroden nicht mit einem äußeren Leiter verbunden, baut sich eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden auf, die im Gleichgewicht durch die Nernst'sche Gleichung gegeben ist.

$$U_{12} = \frac{kT}{4e_0} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (14)$$

Werden die Elektroden leitend miteinander verbunden, so fließt ein Strom, der hauptsächlich durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten, aber bei größeren Strömen zunehmend auch durch die Reaktionen an den Elektroden begrenzt wird.[17]

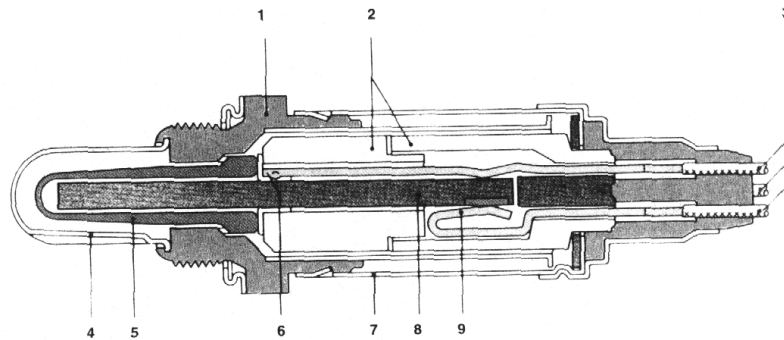
## 1.4 Die $\lambda$ -Sonde

### 1.4.1 Aufbau der Sonde

Die  $\lambda$ -Sonde ist ein potentiometrischer<sup>1</sup> Sauerstoffsensoren auf Zirkonoxidbasis. Sie wird in Kraftfahrzeugen mit Ottomotor verwendet, um den Sauerstoffpartialdruck im Abgas zu messen und somit Rückschlüsse auf die Verbrennung zu ziehen.

Den Aufbau einer  $\lambda$ -Sonde zeigt Abbildung (1.7). Als aktive Sondenkeramik wird ein Festkörperelektrolyt, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, aus mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiertem ZrO<sub>2</sub> verwendet. Die Sondenspannung ergibt sich somit ebenfalls nach der Nernst'schen Gleichung. Um die Keramik möglichst schnell auf Betriebstemperatur zu bringen, wird eine aktive Sondeheizung benutzt. Außerdem wird die aktive Keramik durch weitere Schutzmaßnahmen,

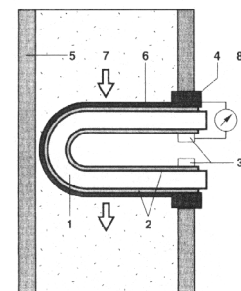
<sup>1</sup> Die Messung der Sondenspannung erfolgt stromlos, im Gegensatz zur Grenzstromsonde (siehe [2]).



**Abbildung 1.7: Beheizte  $\lambda$ -Sonde (Querschnitt) [18]:** 1 Sondengehäuse; 2 keramisches Stützrohr; 3 Anschlußkabel; 4 Schutzrohr mit Schlitzen; 5 aktive Sondenkeramik; 6 Kontaktteil; 7 Schutzhülse; 8 Heizelement; 9 Klemmanschlüsse für Heizelement

wie ein Schutzrohr aus Metall und einer weiteren keramischen Beschichtung umgeben, um sie vor vorzeitiger Zerstörung durch Erosion durch die großen Strömungsgeschwindigkeiten und Temperaturschocks zu schützen.

Abbildung (1.8) zeigt schematisch die Anordnung der  $\lambda$ -Sonde im Abgasrohr. Man erkennt, daß die innere Elektrode mit der Außenluft verbunden ist. Der relativ konstante Sauerstoffpartialdruck an Luft (21 vol%) dient somit als Referenz.



**Abbildung 1.8: Anordnung der  $\lambda$ -Sonde im Abgasrohr [18]:** 1 Sondenkeramik; 2 Elektroden; 3 Kontakt; 4 Gehäusekont.; 5 Abgasrohr; 6 keramische Schutzschicht; 7 Abgas; 8 Luft

### 1.4.2 Die Luftzahl $\lambda$

Die Luftzahl ist eine Größe aus der Verbrennungstechnik und folgendermaßen definiert:[18]

$$\lambda = \frac{m_{Luft}^{real}}{m_{Luft}^{theo.}} \quad (15)$$

Dabei bedeutet  $m_{Luft}^{theo.}$  die theoretisch benötigte Luftmasse, um 1kg Kraftstoff zu verbrennen, und  $m_{Luft}^{real}$  bezeichnet die tatsächlich angebotene Luftmasse beim Verbrennungsprozeß. Dabei bedeutet:

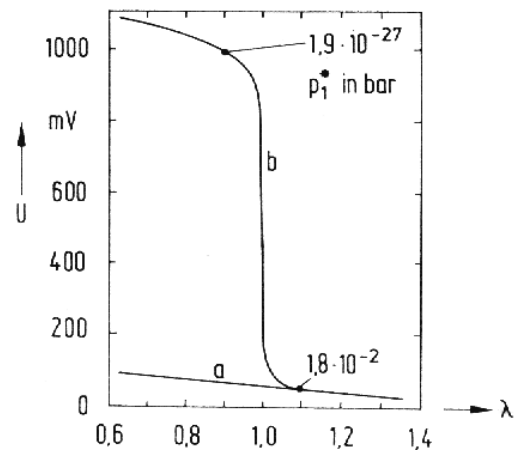
- $\lambda = 1$  : Es wurde genau so viel Luft für die Verbrennung angeboten, wie theoretisch nötig gewesen wäre. Die Verbrennung verläuft „ideal“.
- $\lambda > 1$  : Es wird mehr Luft angeboten, als theoretisch benötigt würde, was einem sog. „mageren“ Gemisch entspricht, im Abgas herrscht Sauerstoffüberschuß.
- $\lambda < 1$  : Es wird zu wenig Luft für die Verbrennung verwendet. Das Gemisch wird als „fett“ bezeichnet, im Abgas befindet sich unverbrauchter Brennstoff.

Die beiden letzten Fälle wirken sich ungünstig auf die Schadstoffentstehung aus. Bei  $\lambda > 1$  kommt es zur Bildung von Stickoxiden, und bei  $\lambda < 1$  ist zu wenig Sauerstoff vorhanden - es bleiben Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe zurück.

Anmerkung: Selbst bei  $\lambda = 1$  ist bei einem realen Verbrennungsvorgang die Schadstoffkonzentration zwar minimal, aber immer noch beachtlich. Auch bei  $\lambda < 1$  ist immer noch eine gewisse Sauerstoffkonzentration vorhanden. Dies liegt daran, daß die Verbrennung nicht ideal ist, da sie in einer endlichen Zeit ablaufen muß und die Gemischbildung nicht homogen ist. [11]

### 1.4.3 Die Funktion der $\lambda$ -Sonde

Ihren Namen hat die  $\lambda$ -Sonde von ihrer Eigenschaft auf Abweichungen von  $\lambda = 1$ , d.h. auf Abweichungen der stöchiometrischen Zusammensetzung eines Gemisches empfindlich zu reagieren. Abbildung (1.9b) zeigt eine typische Kennlinie einer  $\lambda$ -Sonde. [14] In einem schmalen Bereich um  $\lambda = 1$  springt die Sondenspannung um ca. 800mV, wodurch ein deutliches Regelsignal entsteht. Der Grund dafür ist die katalytische Wirkung der Platinbeschichtung. Diese fördert eine weitere Oxidation der nicht



**Abbildung 1.9:** Kennlinie der  $\lambda$ -Sonde a) katalytisch nicht aktive b) katalytisch aktive Beschichtung

vollständig verbrannten Kohlenwasserstoffe zu  $H_2O$  und  $CO_2$  und von  $CO$  zu  $CO_2$  mit dem Restsauerstoff im Abgas. Dadurch kommt es bei  $\lambda = 1$  an der Innenelektrode lokal zu einer Sauerstoffverarmung und somit zum starken Anstieg der Sondenspannung. Die Sonde mißt also den Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck des Abgases. Besitzt die Sonde keine katalytische Beschichtung, so erhält man die in Abbildung (1.9a) gezeigte Kennlinie. Es kommt zu keiner Gleichgewichtseinstellung an der Elektrode, und somit wird das Signal der Sonde nur vom Restsauerstoffgehalt im Abgas bestimmt. [2]

### 1.4.4 Abgasreinigung bei Ottomotoren [10,14]

Die katalytische Wirkung der  $\lambda$ -Sonde reicht natürlich nicht aus, um das Abgas zu reinigen. Heutige Systeme verwenden einen „geregelten Katalysator“, eine Kombination von  $\lambda$ -Sonde und Dreiwege-Katalysator. Die Bezeichnung „Dreiwege“ bezieht sich darauf, daß alle drei Schadstoffkomponenten  $CO$ ,  $HC$  und  $NO_x$  gleichzeitig abgebaut werden. Dieser besteht im

wesentlichen aus einem Keramikgeflecht mit großer Oberfläche, das mit Platin und Rhodium beschichtet ist und somit den chemischen Abbau der Abgase fördert. Die Wirkung des Katalysators ist deshalb nur bei stöchiometrischer Abgaszusammensetzung optimal. Technisch wird dies nicht alleine durch die Berechnung der Gemischzusammensetzung erreicht, sondern nur durch einen sog. geschlossenen Regelkreis, der das Ergebnis der Verbrennung kontrolliert. Dafür ist die  $\lambda$ -Sonde verantwortlich.

## 2 Fragen zur Vorbereitung

Anhand dieses Fragenkatalogs werden die wichtigsten Lerninhalte der Theorie aufgearbeitet. Ferner dienen sie dazu, die Vorbereitung auf die Vorbesprechung zu erleichtern und das Verständnis der Grundlagen zu fördern.

### 1. Fragen zu Kapitel 1.1: „Defekte in Ionenkristallen“

- 1.1 Welche atomaren Defekte können in Kristallen vorhanden sein?
- 1.2 Weshalb wird man immer Defekte in Festkörpern vorfinden?
- 1.3 Erklären Sie die Kröger-Vink-Notation!
- 1.4 Gibt es Unterschiede zwischen der Defektbildung in Ionenkristallen und Metallen?
- 1.5 Wie können Leerstellen in Ionenkristallen entstehen? Welche Gesetzmäßigkeiten müssen beachtet werden?
- 1.6 Erläutern Sie die Grundschrirte für die Herleitung der Defektkonzentration von Schottky-Leerstellen für NaCl bzw.  $ZrO_2$ !
- 1.7 Wie erfolgt die Leerstellenbildung in  $ZrO_2$  und in mit Ca oder Y stabilisiertem  $ZrO_2$ ?

### 2. Fragen zu Kapitel 1.2: „Diffusion und Ionenleitung“

- 2.1 Wie lauten die Grundgleichungen der Diffusion und wie können diese auf atomarer Ebene in einem einfachen Modell verstanden werden?
- 2.2 Welcher Zusammenhang besteht zwischen der mikro- und makroskopischen Beschreibung der Diffusion?
- 2.3 Welche verschiedenen Diffusionsmechanismen gibt es? Erläutern Sie deren Prinzip!
- 2.4 Wie kann man die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Mechanismen ableiten?
- 2.5 Was ist bei hoher struktureller Leerstellenkonzentration zu beachten?
- 2.6 Wie ist die Ionenleitung in Ionenkristallen mit der Diffusion verknüpft? Welche Temperaturabhängigkeit für die Ionenleitfähigkeit resultiert daraus?

### 3. Fragen zu Kapitel 1.3: „Festkörpersauerstoffionenleiter“

- 3.1 Was versteht man unter einem Festkörpersauerstoffionenleiter und welche Anforderungen muß er erfüllen?
- 3.2 Erklären Sie die Kristallstruktur von reinem  $ZrO_2$ !

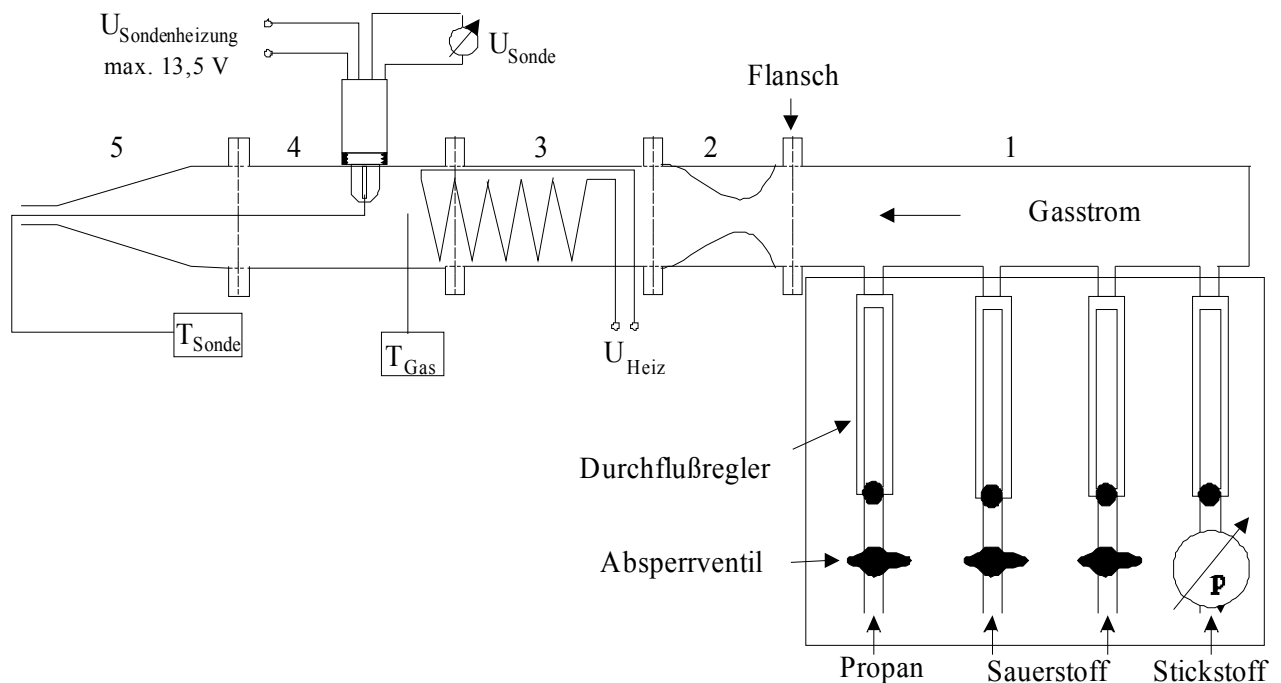
- 3.3 Welche Phasen werden z.B. beim Abkühlen von 2500°C durchlaufen und welches Problem ergibt sich daraus für die Anwendung der Keramik?
- 3.4 Wie wird dieses Problem gelöst?
- 3.5 Welcher andere oft erwünschte Effekt tritt dabei auf?
- 3.6 Kann die Ionenleitfähigkeit von  $ZrO_2$  durch immer größere Dopingkonzentrationen immer weiter gesteigert werden? (Begründung!)
- 3.7 Wie verhält sich die Elektronenleitfähigkeit in Ionenkristallen?
- 3.8 Erklären sie kurz die Grundschrte zur Herstellung von stabilisiertem  $ZrO_2$ !
- 3.9 Wie sieht der Aufbau einer galvanischen Zelle typischerweise aus, für die ein Festkörperelektrolyt aus stabilisiertem  $ZrO_2$  verwendet wird?
- 3.10 Erklären Sie die Funktion der Zelle! Wie kann man die Zellspannung berechnen?
- 3.11 Wodurch können Abweichungen vom idealen Verhalten der Zelle entstehen?

#### 4. Fragen zu Kapitel 1.4: „Anwendung von stabilisiertem $ZrO_2$ in der Kraftfahrzeugtechnik“

- 4.1 Erklären Sie kurz die Abgasentstehung beim Ottomotor!
- 4.2 Wie ist die Luftzahl  $\lambda$  definiert und welche Bedeutung hat sie?
- 4.3 Wodurch entstehen Schadstoffe im Abgas und welche Auswirkungen haben sie auf die Umwelt?
- 4.4 Erläutern Sie den Aufbau der  $\lambda$ -Sonde und die Funktion der Einzelteile!
- 4.5 Wie entsteht die Kennlinie einer  $\lambda$ -Sonde (Abbildung 1.16)?
- 4.6 Welche Aufgabe hat die  $\lambda$ -Sonde bei der Abgasreinigung?
- 4.7 Erklären sie die Begriffe „geregelter Katalysator“ und „Dreiwege-Katalysator“!
- 4.8 Wie läßt sich der Sauerstoffpartialdruck für  $\lambda > 1$  messen?

*Hinweis:* Zur Beantwortung der Fragen kann ein Blick in die zu diesem Versuch gehörige Zulassungsarbeit helfen.

### 3 Versuchsbeschreibung



**Abbildung 3.1: Versuchsaufbau** (schematisch): 1) Mischrohr; 2) Strömungsrohr; 3) Heizrohr; 4) Meßrohr; 5) Endrohr

Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abbildung (3.1) dargestellt. Das Gasgemisch wird manuell mit den Durchflußreglern eingestellt. Der rechte Durchflußregler ist für Stickstoff, die beiden mittleren für Sauerstoff und der linke für Propan. Das Propan wird als reduzierendes Gas für die Aufzeichnung der  $\lambda$ -Kennlinie verwendet. Um zu verhindern, daß der Stickstoff versehentlich abgedreht wird, wurde für diesen kein Absperrventil vorgesehen. Das Gasgemisch wird durch das Rohrsystem zur Sonde geleitet. Zum Vorheizen des Gases ist eine Heizwicklung vor der Sonde installiert. Die Sonde wird mittels der integrierten Sondenheizung auf Betriebstemperatur gebracht. Ein Thermoelement vor der Sonde bestimmt die Gas-temperatur. Zur Messung der Sondentemperatur wird ein zweites Thermoelement verwendet, welches direkt an der keramischen Schutzschicht der inneren Elektrode sitzt. Die Spannung wird mit einem hochohmigen Voltmeter gemessen.

**Achtung:** Es ist unbedingt zu beachten, daß ein Stickstoffdurchfluß von ca. 8 l/min bei 1,2 bar eingestellt ist, bevor die Heizung eingeschaltet wird! Dieser Durchfluß muß auch während der gesamten Versuchsdauer vorhanden sein. Vor allem bei der Zumischung von Propan muß der Stickstoffanteil groß genug sein, um ein Entzünden des Gases zu vermeiden (siehe Datenblätter).

## 4 Versuchsdurchführung

### 1. Nernst-Gleichung und $\lambda$ -Sondenkennlinie

- 1.1 Stellen Sie einen Stickstoffdurchfluß von 8 l/min ein und heizen Sie die Anlage hoch! Dazu stellen sie die Vorheizung auf Stufe 1 und regeln nach 10 – 15 min die Sondenheizung langsam auf 11,5 V hoch.
- 1.2 Nehmen Sie nun bei drei verschiedenen Sondentemperaturen (Heizspannungen: 11,5 V, 12,5 V, 13,5 V) die SONDENSpannung in Abhängigkeit vom Sauerstoffdurchfluß auf! Zusätzlich soll bei jeder Temperatur für einen fest eingestellten Sauerstoffdurchfluß die SONDENSpannung in Abhängigkeit vom Propandurchfluß ermittelt werden.
- 1.3 Stellen Sie bei einer Temperatur verschiedene Sauerstoffdurchflüsse ein und nehmen Sie jeweils die SONDENSpannung in Abhängigkeit vom Propandurchfluß auf!
- 1.4 Die Sonde liefert aus bislang noch nicht geklärten Gründen an Luft eine negative, temperaturabhängige Spannung. Um diese zu bestimmen, stellt man einen Sauerstoffpartialdruck von 21 vol% (Luft) an der Anlage ein und mißt die SONDENSpannung in Abhängigkeit von der Temperatur. Regeln sie dazu die Heizspannung von 13,5 V in 0,25 V Schritten bis ca. 9V herunter (oder umgekehrt) und messen sie dabei jeweils die SONDENSpannung!
- 1.5 Lassen Sie die Anlage langsam abkühlen! Regeln Sie dazu die SONDENSpannung in 0,5 V Schritten herunter und schalten bei einer Sondentemperatur von ca. 200 °C die Vorheizung ab!

### 2. Leitfähigkeit

- 2.1 Heizen Sie die Anlage analog 1.1 bis zu einer Heizspannung von 9 V hoch. Kontrollieren sie, ob Propan und Sauerstoff abgestellt sind!
- 2.2 Nehmen Sie nun die SONDENSpannung und den Kurzschlußstrom der Sonde bei verschiedenen Temperaturen auf! Regeln Sie dazu jeweils die Sondenheizung in 0,5 V Schritten (max 13,5 V) hoch und warten Sie, bis sich eine konstante Temperatur einstellt!
- 2.3 Regeln Sie nun die SONDENSpannung in 0,5 V Schritten herunter! Nehmen Sie bei jeder Spannung wieder die SONDENSpannung und den Kurzschlußstrom auf!

## 5 Aufgaben zur Auswertung

### 1. Nernstgleichung

1.1. Zur Überprüfung der logarithmischen Abhängigkeit der SONDENSspannung tragen Sie die Meßwerte aus 1.2. in ein  $U - \ln(p_{O_2}^{Luft} / p_{O_2}^{Gas})$ -Diagramm auf. Berechnen Sie ebenfalls die Spannung aus den Meßwerten und diskutieren Sie das Ergebnis! Der Sauerstoffpartialdruck in vol% errechnet sich aus den Durchflüssen  $d_i$  folgendermaßen:<sup>2</sup>

$$p = d_{O_2} / (d_{O_2} + d_{N_2})$$

1.2. Diskutieren Sie die Temperaturabhängigkeit der SONDENSspannung anhand der Meßwerte aus Messungen 2.3 und 2.4 und vergleichen Sie das Ergebnis mit der Theorie!

1.3. Berechnen Sie den Restsauerstoffgehalt bei „reinem“ N<sub>2</sub>-Durchfluß!

*Hinweis:* Verwenden Sie hierbei die an „Luft“ gemessene Spannung (siehe 4.1.4) zur Diskussion der Aufgaben 1.1. –1.3. Warum kann sie für die weiteren Aufgaben vernachlässigt werden?

### 2. $\lambda$ -Sondenkennlinie

2.1. Berechnen Sie aus dem Propan- und Sauerstoffdurchfluß  $\lambda^* = \frac{m_{O_2}^{real}}{m_{O_2}^{theo}}$ . Beachten Sie dabei, daß im Versuch der Propandurchfluß geregelt wurde!

2.2. Plotten Sie  $U - \lambda^*$  und lesen Sie den Stöchiometriewert aus dem Graphen ab! Diskutieren Sie das Ergebnis!

### 3. Leitfähigkeit

3.1. Verifizieren Sie die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, indem Sie  $\ln(GT)$  gegen  $1/T$  auftragen! Nehmen Sie dazu an, daß im Kurzschlußbetrieb die SONDENSspannung am Innenwiderstand der Sonde abfällt! Dann gilt:  $G = I/U \propto \sigma$ .

3.2. Bestimmen Sie aus der Geradensteigung der Meßpunkte in 3.1 die Aktivierungsenergie! ( $E_{akt}=1,107$  eV bei 4 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dotierung [11]). Diskutieren Sie mögliche Abweichungen!

---

<sup>2</sup> Die Gase werden als ideal angenommen. Deshalb ist der Partialdruck gleich dem Volumenanteil der entsprechenden Gassorte im Gasgemisch.

## 6 Literatur

- [1] T. Kudo; K. Fueki; Solid State Ionics; VHC – Verlag; Ottawa; 1990
- [2] H. Jahnke; Elektrochemische Festkörpersensoren für Partialdruckmessung; 26. IFF – Ferienkurs: Elektrokeramische Materialien; KFA Jülich; 1995; D2.1-18
- [3] Richard J. Borg, G.J. Dienes; An Introduction to Solid State Diffusion; Academic Press INC.; San Diego 1988
- [4] Peter Ehrhart; Punktdefekte in Oxiden – Einführung in Eigenschaften und Untersuchungsmethoden; 26. IFF – Ferienkurs: Elektrokeramische Materialien; KFA Jülich; 1995; A4.1-20
- [5] F. Haider; Skript zur Vorlesung Materialwissenschaft I und II; Universität Augsburg; 1997/98
- [6] Paul Shewmon; Diffusion in Solids; The Minerals, Metals & Materials Society; Pennsylvania; 1989<sup>2</sup>
- [7] H. Wenzel; Thermodynamische Arbeitsmittel; 26. IFF – Ferienkurs: Elektro-keramische Materialien; KFA Jülich; 1995; A3a.1-18
- [8] H. Schaumburg (Hrsg.); Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik Band 2: Keramik; Teubner Verlag; Stuttgart; 1994
- [9] R.S. Roth; Phase Diagrams for Ceramists – Phase Equilibria Diagrams Volume XI: Oxides; The American Ceramic Society; 1995
- [10] H. Schaumburg (Hrsg.); Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik Band 1: Werkstoffe; Teubner Verlag; Stuttgart; 1990
- [11] J. Ullrich; Impedanzspektroskopie an Festkörpersauerstoffionenleitern bei mittleren Temperaturen; Diplomarbeit am Institut für Festkörperphysik; Technische Universität Darmstadt; 1996
- [12] T. Schober; Sintertechniken zur Herstellung moderner Oxidkeramik; 26. IFF – Ferienkurs: Elektrokeramische Materialien; KFA Jülich; 1995; B6.1-16
- [13] H. Salmang, H. Scholze; Keramik Teil 1; Springer Verlag; New York; 1982<sup>6</sup>
- [14] E. Schrüfer; Elektrische Meßtechnik; Hanser Verlag;
- [15] Bergmann, Schaefer; Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6: Festkörper; Walter de Gruyter Verlag; Berlin; 1992
- [16] W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel; Sensors – A Comprehensive Survey Volume 2: Chemical and Biochemical Sensors Part I; VHC Verlag; Weinheim – New York; 1991
- [17] K. Wippermann; Elektrochemische Prozesse in der Hochtemperatur – Brennstoffzelle; 26. IFF – Ferienkurs: Elektrokeramische Materialien; KFA Jülich; 1995; D6.1-20
- [18] Technische Akademie des Kfz – Gewerbes (TAK) GmbH (Hrsg.); Abgasuntersuchung (AU) – Handbuch zur Vorbereitung auf den Prüfungslehrgang; Vogel Verlag; Würzburg; 1997<sup>7</sup>
- [19] J. Niebuhr, Glinder; Physikalische Meßtechnik mit Sensoren; Oldenbourg Verlag;
- [20] Robert Bosch GmbH (Hrsg.); Bosch – Technische Unterrichtung: „Mechanisches Benzineinspritzsystem mit Lambda-Regelung K-Jetronic; Abteilung technische Druckschriften; Stuttgart; 1984
- [21] C.E. Mortimer; Chemie; Georg Thieme Verlag; Stuttgart; 1996<sup>6</sup>