

## 1 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es,  $\text{CeO}_2$ -Schichten durch Sol-Gel-Verfahren herzustellen und das elektrochemische Verhalten dieser Schichten zu charakterisieren. Als elektrochemische Untersuchungsmethoden wurden die Zyklovoltammetrie, galvanostatische Messungen, Potentialsprungmessungen und die Impedanzspektroskopie eingesetzt.

$\text{CeO}_2$ -Elektroden werden technisch in elektrochromen Anwendungen eingesetzt. Dabei handelt es sich prinzipiell um elektrochemische Zellen mit einer elektrochromen Elektrode (z.B.  $\text{WO}_3$ ) und einer Gegenelektrode (z.B.  $\text{CeO}_2$ ), in die  $\text{Li}^+$ -Ionen reversibel und ohne Farbänderung interkaliert werden können.

Die zur  $\text{CeO}_2$ -Schichtherstellung verwendeten Glassubstrate wurden zur elektrischen Kontaktierung dieser Schichten mit antimondotiertem  $\text{SnO}_2$  („ATO“) besputtert. Eine den speziellen Anforderungen entsprechende Dip-Coating-Apparatur ist entworfen, gebaut und optimiert worden. Das verwendete Sol wurde auf der Basis anorganischer Chemikalien präpariert.

Die Morphologie der  $\text{CeO}_2$ -Schichten erwies sich bei REM-Untersuchungen als mikroskopisch sehr glatt und kompakt. Bei Mehrfachbeschichtungen gab es keine Probleme bezüglich der Schichthaftung. Die Ergebnisse der zykvoltammetrischen Messungen deuteten auf eine geringe Porosität und damit eine relativ kleine innere Oberfläche hin. Es wurde daher von einer durch nanometergroße Partikel dicht gepackten Funktionsschicht ausgegangen, in die praktisch kein Elektrolyt eindringen kann.

Unterschiedlich präparierte  $\text{CeO}_2$ -Elektroden sowie zum Vergleich eine Platin- und eine ATO-Elektrode sind sowohl unter Verwendung von wässrigen Elektrolyten (0,1M LiOH, KOH,  $\text{NH}_3$  und  $\text{LiClO}_4$ ) als auch des nicht-wässrigen Elektrolyten aus 0,1M  $\text{LiClO}_4$  in Propylencarbonat („PC“) elektrochemisch untersucht worden. Die Messungen erstreckten sich bei Verwendung der wässrigen Elektrolyte über den Elektrodenpotential-Bereich zwischen -1,5 V und +0,5 V (gegen Kalomelektrode) und bei Verwendung des nicht-wässrigen Elektrolyten über den Bereich zwischen -1,5 V und +1,7 V (gegen Silberchloridelektrode).

Die Ergebnisse der zykvoltammetrischen Messungen und der Potentialsprungexperimente zeigten, dass an einer  $\text{CeO}_2$ -Elektrode prinzipiell andere elektrochemische Vorgänge ablaufen als an einer Platin- und an einer ATO-Elektrode,

nämlich eine Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithiumionen entsprechend

$$\text{Li}^+(\text{Elektrolyt}) + \text{e}^-(\text{ATO}) \xrightleftharpoons[\text{Deinterkalation}]{\text{Interkalation}} \text{Li}^+(\text{CeO}_2) + \text{e}^-(\text{CeO}_2).$$

Bei allen Elektroden

entstehen jedoch bei Verwendung des nicht-wässrigen Elektrolyten bei sehr negativen Elektrodenpotentialen Oberflächenbedeckungen durch die Zersetzung des Lösungsmittels Propylencarbonat.

Die Zyklovoltammogramme von CeO<sub>2</sub>-Elektroden im Kontakt sowohl mit den wässrigen als auch mit dem nicht-wässrigen Elektrolyten setzen sich prinzipiell aus zwei anodischen und zwei kathodischen Peaks großer „Halbwertsbreite“ zusammen. Beide Peak-Paare sind jedoch nur unter bestimmten Bedingungen deutlich getrennt sichtbar.

Das Verhältnis aus kathodisch und anodisch geflossenen Ladungsmengen ist bei den wässrigen Elektrolyten durch die Konkurrenzreaktion der Sauerstoffreduktion größer als eins. Bei Verwendung des nicht-wässrigen, sauerstofffreien Elektrolyten ist dieses Verhältnis praktisch gleich eins, d.h. Interkalation und Deinterkalation laufen in Bezug auf die Stoffmengen reversibel ab.

Durch galvanostatische Untersuchungen wurde die maximal interkalierbare Ladungsmenge bei einer 50 nm dicken CeO<sub>2</sub>-Schicht zu 12,5 mC/cm<sup>2</sup> bestimmt, was einer Interkalationskonzentration von  $1,6 \cdot 10^{22}$  Li<sup>+</sup>-Ionen pro cm<sup>3</sup> CeO<sub>2</sub> entspricht.

Im Hinblick auf die Schichtdickenabhängigkeit der interkalierbaren Ladungsmenge bzw. der Interkalationskapazität (Ladungsmenge/Potentialänderung) zeigten die galvanostatischen Messungen, die Impedanzmessungen und die zykvoltametrischen Untersuchungen, dass im Bereich kleiner Schichtdicken (bis etwa 50 nm) die genannten Größen im wesentlichen proportional zur Schichtdicke waren.

Eine CeO<sub>2</sub>-Schicht im Kontakt mit einem Elektrolyten zeigte einen deutlichen Alterungsprozess. Bei zeitlich aufeinander folgenden Zyklovoltammogrammen wurde eine kontinuierliche Verringerung der anodisch und kathodisch geflossenen Ladungsmengen beobachtet. Beim nicht-wässrigen Elektrolyten konnte durch Polarisation auf ein sehr positives Elektrodenpotential oder durch eine wiederholte Temperung die „Reaktivierung“ einer gealterten Elektrode hinsichtlich der interkalierbaren Ladungsmenge erreicht werden.

Die Ergebnisse der Impedanzmessungen wurden mit Hilfe des Programms „ZSimpWin“ ausgewertet. Hierzu wurden geeignete Ersatzschaltbilder für Platin-, ATO- und CeO<sub>2</sub>-Elektroden im Kontakt mit dem nicht-wässrigen Elektrolyten aufgestellt (Abb. 1-1). Bei allen Elektroden kann durch eine Reihenschaltung von zwei bis drei (R C)-Gliedern<sup>1</sup> die potentialunabhängige Impedanz einer auf der Elektrodenoberfläche durch Elektrolytzersetzung entstehenden Oberflächenbedeckung simuliert werden.

Bei der CeO<sub>2</sub>-Elektrode hängt das weitere Ersatzschaltbild sowohl vom Elektrodenpotential als auch vom Status des Alterungsprozesses ab. Bei mittleren Frequenzen wird das Impedanzspektrum durch ein potentialabhängiges (R CPE)-Glied beschrieben, das bei einem relativ positiven Elektrodenpotential zu einem (R C)-Glied vereinfacht werden kann. Der ohmsche Anteil verringert sich mit negativer werdendem Potential um rund 30%, so dass sich die Gesamtimpedanz des Systems verringert. Durch dieses (R CPE)-Glied wird die Impedanz des elektronischen Übergangs zwischen der CeO<sub>2</sub>-Schicht und der rückseitig kontaktierenden ATO-Schicht simuliert.

Nur bei relativ positiven Elektrodenpotentialen enthält das Ersatzschaltbild ein Glied zur Simulation der Impedanz der Durchtrittsreaktion der Interkalation, und zwar in Form eines CPE-Elements. Dieses kann aufgefasst werden als ein (R CPE)-Glied, dessen Durchtrittswiderstand durch das positive Elektrodenpotential praktisch unendlich groß ist. Bei relativ negativen Elektrodenpotentialen wird der niederfrequente Teil des Impedanzspektrums durch ein den Stofftransport beschreibendes Warburg-Element („frische“ Elektrode) bzw. ein CPE-Element (gealterte Elektrode) sowie ein rein kapazitives Element beschrieben, das als Interkalationskapazität der CeO<sub>2</sub>-Schicht interpretiert wird.

Bei einer gealterten CeO<sub>2</sub>-Schicht entfällt dieses rein kapazitive Element im Ersatzschaltbild. Gleichzeitig muss das Ersatzschaltbild um ein viertes (R C)-Glied mit betragsmäßig großem ohmschem Anteil erweitert werden, das in Zersetzungs Vorgängen des Elektrolyten begründet liegt.

---

<sup>1</sup> Ein (R C)-Glied besteht aus der Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes R und einer Kapazität C.

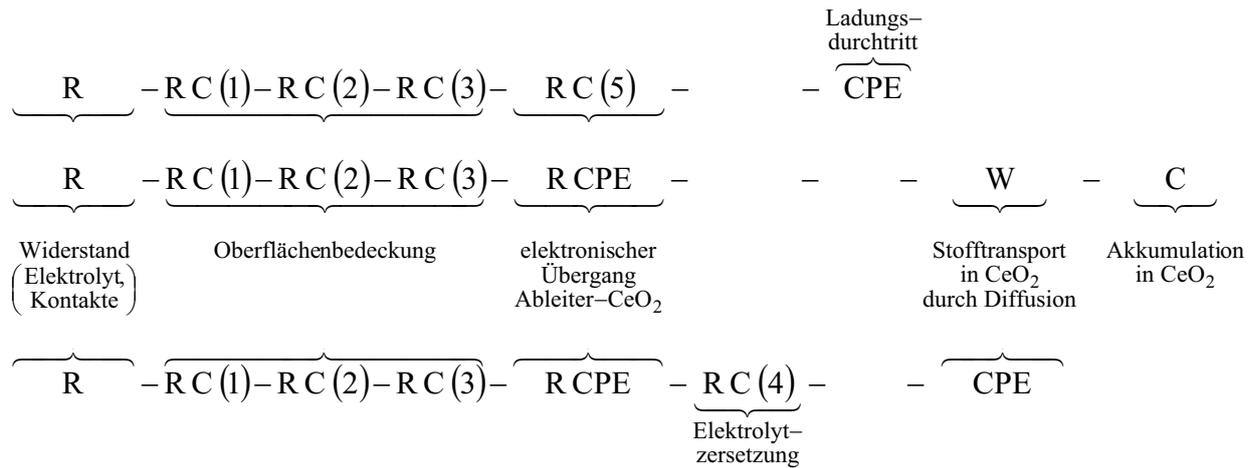


Abb. 1-1: Ersatzschaltbilder zur Simulation der CeO<sub>2</sub>-Impedanzspektren bei +1,5 V (oben), bei -1,5 V und einer „frischen“ CeO<sub>2</sub>-Schicht (Mitte) sowie bei -1,5 V und einer gealterten CeO<sub>2</sub>-Schicht (unten). Die Bindestriche „-“ symbolisieren eine Reihenschaltung, eine Parallelschaltung wird dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente R, C bzw. CPE ohne Bindestriche verknüpft sind.

Durch die Alterung einer CeO<sub>2</sub>-Elektrode vergrößerte sich einerseits der ohmsche Anteil des (R C)-Gliedes (1) (Oberflächenbedeckung). Andererseits nahm der ohmsche Anteil des (R CPE)-Gliedes (elektronischer Übergang Ableiter–CeO<sub>2</sub>-Schicht) zu, wodurch die Interkalationsreaktion stärker kinetisch gehemmt wurde.

Bei allen elektrochemischen Untersuchungsmethoden zeigte sich, dass die Interkalation kinetisch stärker gehemmt ist als die Deinterkalation. Ein möglichst großer Interkalationsgrad wurde dann erreicht, wenn der Zeitraum für die Interkalation verlängert wurde. Dies konnte durch länger andauernde Polarisation bei einem relativ negativen Elektrodenpotential oder durch ein Zyklovoltammogramm mit sehr kleiner Scangeschwindigkeit realisiert werden. Die Interkalation findet also kinetisch bedingt nur innerhalb einer „effektiven“ Schichtdicke statt. Im Rahmen eines Modells wurde der Interkalationsvorgang innerhalb dieser „effektiven“ Schichtdicke beschrieben. Der Stofftransport der Li<sup>+</sup>-Ionen innerhalb der CeO<sub>2</sub>-Schicht konnte durch einen semi-infiniten Diffusionsvorgang dargestellt werden, sofern die „Eindringtiefe“ der Li<sup>+</sup>-Ionen kleiner als die physikalische Dicke der CeO<sub>2</sub>-Schicht bleibt.

Die Ergebnisse zykovoltammetrischer und galvanostatischer Messungen wiesen darauf hin, dass es zwei Potentialbereiche gibt, bei denen die Interkalation und Deinterkalation stattfinden. Auf dieser Basis wurde ein Modell einer „Zustandsdichtefunktion“ der Interkalationsplätze in einer CeO<sub>2</sub>-Schicht aufgestellt. Das Modell lehnt sich an einfache Modelle zur elektronischen Zustandsdichte im Leitungsband eines Halbleiters an. Durch

Anwendung einer potentialabhängigen Verteilungsfunktion (entsprechend der Fermi-Verteilungsfunktion) wurde numerisch der funktionale Zusammenhang zwischen Interkalationsgrad und Elektrodenpotential berechnet.

Auf dieser Grundlage wurden Potentialsprungmessungen numerisch simuliert. Dazu wurde die Interkalationsschicht in Teilschichten unterteilt. Der Interkalationsgrad der ersten Teilschicht ist bestimmt durch das Elektrodenpotential. Die Interkalationsgrade der weiteren Teilschichten werden bestimmt durch den Stoffaustausch durch Diffusion zwischen diesen Teilschichten.

Aus den Ergebnissen der experimentell durchgeführten Potentialsprungmessungen wurde unter Zuhilfenahme der genannten Simulation als Größenordnung des chemischen Diffusionskoeffizienten von Lithium ( $\text{Li}^+ + \text{e}^-$ ) in  $\text{CeO}_2$  der Wert  $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  bestimmt. Ausgehend von diesem Wert des Diffusionskoeffizienten wurden auch Simulationen zu den galvanostatischen und zykelvoltammetrischen Messungen durchgeführt. Die so berechneten Potential-Zeit-Verläufe bzw. die Strom-Potential-Verläufe wurden den entsprechenden gemessenen Verläufen gegenübergestellt.

Die Gegenüberstellung zeigte, dass das Modell geeignet ist, die experimentellen Ergebnisse unterschiedlicher elektrochemischer Untersuchungen qualitativ und halbquantitativ zu verstehen.

## 2 Einleitung

An der Darstellung dünner Schichten besteht bereits seit etwa drei Jahrzehnten ein besonderes Interesse. Einer der Gründe ist z.B., dass auf diese Weise transparente, elektrische leitende Oberflächen hergestellt werden können. Insbesondere reine oder dotierte Oxidschichten werden in einer großen Reihe technischer Anwendungen als Funktionsschichten eingesetzt. So genannte TCO-Schichten (TCO - transparent conductive oxides) werden bei der Dünnschichtsolar-Technologie eingesetzt und zur Herstellung nicht vereisender Windschutzscheiben verwendet [1]. Im Rahmen dieser Arbeit soll speziell die Funktion von Oxidschichten als Elektroden, die spezielle elektrochemische Eigenschaften aufweisen, im Vordergrund stehen.

Ein interessantes Einsatzgebiet solcher Elektroden stellen elektrochrome Anordnungen („electrochromic devices“) dar. Der größte technische Einsatzbereich dieser Materialien liegt in der Fahrzeugindustrie (abblendbare Rückspiegel, Verglasung) und in der Baubranche (Verglasung von Bürogebäuden). Bei letzteren können durch die verminderte Sonneneinstrahlung Einsparungen bei der Klimatisierung gemacht werden [2]. Das Funktionsprinzip sieht dabei wie folgt aus: Es handelt sich dabei um ein elektrochemisches System mit einer Zweielektrodenanordnung, bestehend aus einer Arbeits- und Gegenelektrode und einem geeigneten Elektrolyten. Beide Elektroden bestehen aus dünnen Oxidschichten (Schichtdicke in der Größenordnung 100 nm bis 1  $\mu\text{m}$ ) auf einem inerten, transparenten Träger (hauptsächlich Glas), in der Regel unter Verwendung einer Zwischenschicht (s. u.).

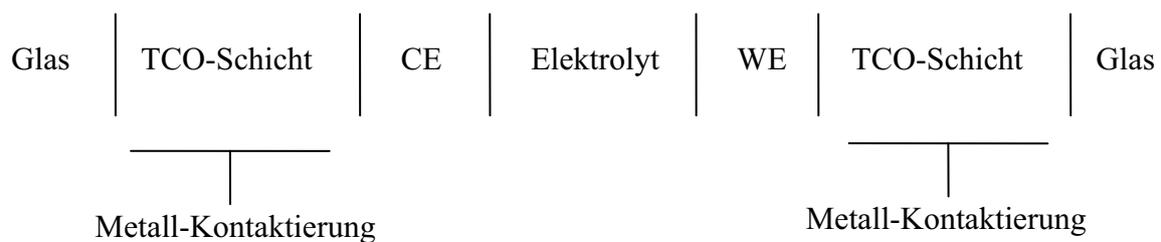
Voraussetzung für das elektrochrome Verhalten der Arbeitselektrode sind Oxide, bei denen durch elektrochemische Interkalation bzw. Deinterkalation von Wasserstoff- oder Alkalimetallkationen (z.B.  $\text{Li}^+$ ) Farbänderungen hervorgerufen werden. Diese Schichten sind in der Regel jedoch elektronisch schlecht leitfähig. Daher ist es insbesondere für den Fall großflächiger Anwendungen (z. B. elektrochrome Scheiben, Größenordnung bis zu 1  $\text{m}^2$ ), bei denen die elektrische Kontaktierung an den Rändern erfolgt, notwendig, Zweischichtsysteme sowohl als Arbeits- wie auch als Gegenelektrode einzusetzen:

- i. eine auf den inerten Träger wie Glas aufgebrachte TCO-Grundschrift (z.B. Zinndioxid oder ITO (Indium-Zinnoxid)), die den elektronischen Transport zwischen der äußeren Kontaktierung der Elektrode und der elektrochromen Oxidschicht ermöglicht.
- ii. die auf die TCO-Grundschrift aufgebrachte elektrochrome Funktionsschicht wie z.B. Wolfram(VI)oxid ( $\text{WO}_3$ ) oder die transparente Funktionsschicht ohne Farbänderung wie z. B. Cerdioxid ( $\text{CeO}_2$ ).

Das Phasenschema für eine typische elektrochrome Anordnung sieht wie folgt aus:

WE = Arbeitselektrode (elektrochrome Funktionsschicht),

CE = Gegenelektrode (transparente Funktionsschicht ohne Farbänderung).



Bei Stromfluss (Ein- oder Entfärben der elektrochromen Schicht) werden somit verschiedenartige Anforderungen an ein solches elektrochemisches System gestellt: einerseits soll die Arbeitselektrode durch Interkalation oder Deinterkalation von Kationen eine Farbänderung (z.B. zwischen farblos und blau) vollziehen, wobei an der Gegenelektrode der entgegengesetzte elektrochemische Vorgang stattfinden muss. Die Gegenelektrode soll dabei entweder eine der Arbeitselektrode ähnliche Farbänderung durchlaufen oder aber transparent bleiben. Trotz dieser verschiedenen Anforderungen sollen die Funktionsschichten und der Elektrolyt hinsichtlich der Art und der Kinetik der Elektrodenreaktionen „harmonisieren“, um zu einem reversiblen, auf lange Zeit funktionsfähigen System zu gelangen.

Abhängig von der Morphologie der Funktionsschicht kann sich die TCO-Grundschrift bezüglich der jeweiligen elektrochemischen Funktionsschicht bis auf den Elektronentransport inert verhalten oder aber an den Elektrodenreaktionen beteiligt sein (z. B. durch Interkalation von Ionen).

Diese Problematiken lassen es also sinnvoll erscheinen, im Rahmen dieser Dissertation die elektrochemischen Materialeigenschaften der oben genannten Zweischichtsysteme (TCO-Schicht | elektrochromes Oxid) zu untersuchen.

Zur Herstellung dünner Oxidschichten stehen physikalische wie chemische Verfahren zur Verfügung. Ein typisch chemisches Herstellungsverfahren von Oxidschichten ist das Sol-Gel-Verfahren. Dieses Verfahren ist im Verlauf der letzten Jahre immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses gerückt und stellt eine viel versprechende Methode dar, dünne wie dicke Schichten mit maßgeschneiderten Funktionen herzustellen. Die Besonderheit an diesem Beschichtungsverfahren ist seine prinzipielle Einfachheit und die Möglichkeit, Schichten mit optisch glatten Oberflächen sowie mit definierter stöchiometrischer Zusammensetzung herzustellen [2].

Die Technik des Sol-Gel-Verfahrens ist ähnlich derjenigen des so genannten „Dip-“, „Spin-“ bzw. „Spray-coating“. Je nach Variante des Verfahrens können Materialien wie Gläser, Keramiken bzw. komplex zusammengesetzte Oxide synthetisiert werden. Insbesondere kann bei Oxiden mit zwei oder mehr Metallkomponenten die Stöchiometrie im Gegensatz zu den PVD-Verfahren („Physical Vapour Deposition“) sehr genau vorgegeben werden [3].

## 3 Literaturübersicht

### 3.1 CeO<sub>2</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Schichtpräparation

#### 3.1.1 Präparationsmethoden zur Herstellung eines Sols

Es gibt drei gängige Dispersionsmethoden zur Herstellung eines Cer-Sols.

Nach ATKINSON et al. ist das Sol durch Peptisierung einer Aufschlämmung aus Ce(OH)<sub>4</sub> präpariert worden, nachdem dieses mit dest. Wasser gewaschen worden ist. Die Peptisation ist mit verd. HNO<sub>3</sub> erfolgt [2] [4].

Ce(IV)-Peroxo-Komplexe sind nach WOODHEAD et al. durch Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur gelben wässrigen Lösung von Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> erhalten worden, so dass sich ein gelber gelförmiger Niederschlag gebildet hat. Durch Peptisation mit verd. HNO<sub>3</sub> ist das Sol mit einer Haltbarkeit von mehreren Monaten erhalten worden [2] [5] [6]. Die Qualität der CeO<sub>2</sub>-Schichten ist unabhängig vom Alter des Sols gewesen [5] [6].

CeO<sub>2</sub>-Schichten mit sehr guten Interkalationseigenschaften sind durch ein Sol präpariert worden, das nach der Methode von OREL et al. hergestellt worden ist. In einer wässrigen Lösung aus Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> ist durch die schrittweise Zugabe einer verdünnten NH<sub>3</sub>-Lösung eine Fällung durchgeführt worden. Der abgetrennte Niederschlag ist durch verd. HNO<sub>3</sub> gemäß ATKINSON et al. peptisiert worden [4]. Nach Erhitzen dieser Lösung auf 90 °C [2] [7] [8] [9] [10] ist ein semitransparentes, gelbliches Sol mit einer Haltbarkeit von mehr als einem Jahr entstanden [8] [9] [11] [12] [13].

Bei der Sol-Präparation nach TAKAHASHI et al. zur Präparation undotierter TiO<sub>2</sub>-Schichten ist Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> in Isopropanol gelöst worden. Unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre ist schrittweise Diethanolamin zugegeben worden. Dadurch ist die Fällung eines Oxids durch Hydrolyse aus der alkoholischen Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>-Lösung verhindert worden. Anschließend wurde eine H<sub>2</sub>O-Isopropanol-Mischung zugegeben, so dass ein Sol in Form einer klaren, transparenten Lösung entstanden ist, die sehr stabil an Luft war [14] [15].