

**Morphologie und Degradation  
von O<sub>2</sub>, Pt | YSZ-Elektrodensystemen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Corinna Vonau

geboren am 21.06.1988

in Rochlitz

Eingereicht am 04.06.2015

Die Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2012 bis Dezember 2014 bei der  
Robert Bosch GmbH angefertigt.



Tag der Verteidigung: 02.10.2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. U. Guth

Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Fritze

„Es wäre heut‘ nicht wie es ist,  
wär‘ es damals nicht gewesen wie es war.“

Casper, „Das Grizzly Lied“, 2011.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen .....</b>	<b>IX</b>
Symbole .....	IX
Abkürzungen.....	XIV
<b>1    Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1    Motivation .....	1
1.2    Zielsetzung .....	3
1.3    Methodisches Vorgehen und struktureller Aufbau der Arbeit .....	3
<b>2    Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>7</b>
2.1    Festelektrolyt Yttriumoxid stabilisiertes ZrO <sub>2</sub> (YSZ) .....	8
2.1.1    Strukturelle Aspekte .....	8
2.1.2    Elektronen- und Ionenleitung.....	10
2.2    Elektroden im Gleichgewicht und unter Stromfluss .....	13
2.2.1    Gleichgewichtselektrode .....	13
2.2.2    Elektroden unter Stromfluss .....	16
2.2.2.1    Ladungsdurchtritt und Transportprozesse .....	16
2.2.2.2    Co-limitierte Prozesse .....	19
2.2.2.3    Konzentrationslimitierendes Verhalten .....	20

2.3	Stabilität von Elektrodensystemen .....	22
	2.3.1.1 Unterschiede von dichten und porösen Metall/ Cermet-Elektroden (morphologische Parameter) .....	22
	2.3.1.2 Ursachen der Degradation .....	23
2.4	Elektrochemische Methodik zur Charakterisierung des Elektrodensystems .....	24
	2.4.1 Zyklovoltammetrie .....	24
	2.4.2 Elektrochemische Impedanzuntersuchung .....	27
<b>3</b>	<b>Messtechnik und Experimentelles.....</b>	<b>31</b>
3.1	Probenherstellung.....	31
	3.1.1 Präparation und Zusammensetzung .....	31
	3.1.2 Funktion .....	33
3.2	Messplätze für Elektroden- und Sensoruntersuchungen.....	36
	3.2.1 Standardmessplatz.....	36
	3.2.2 Messplatz zur Phosphorvergiftung.....	39
3.3	Vorbehandlung des Elektrodensystems.....	40
3.4	Degradation und Bewertung .....	41
	3.4.1 Degradation durch SiO <sub>2</sub> .....	41
	3.4.2 YSZ-Degradation durch Wasser .....	41
	3.4.3 YSZ-Degradation durch Natriumionen.....	42
	3.4.4 Elektrodendegradation durch Wasserdampf .....	42
	3.4.5 Elektrodendegradation durch Phosphor .....	44
	3.4.6 Regeneration.....	45
3.5	Charakterisierung des Elektrodensystems & Grenzen der Methodik .	45
	3.5.1 Analytische und bildgebende Verfahren .....	46
	3.5.2 Elektrochemische Verfahren.....	50

<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>57</b>
4.1	Morphologie der Elektrodensysteme.....	57
4.1.1	Festelektrolyt.....	57
4.1.1.1	Einfluss von Siliciumdioxid.....	57
4.1.1.2	Einfluss von Natriumionen .....	64
4.1.1.3	Zusammenfassung Festelektrolyt.....	68
4.1.2	Poröse Cermet-Elektrode .....	69
4.1.2.1	Elektrodenstruktur.....	69
4.1.2.2	Elementare Elektrodenprozesse .....	77
4.1.2.3	Niedertemperaturverhalten.....	105
4.1.2.4	Zusammenfassung der Resultate, gewonnen an der porösen Cermet-Elektrode .....	112
4.2	Degradation der Elektrodensysteme.....	113
4.2.1	Einfluss von Siliciumdioxid .....	113
4.2.2	Einfluss von Wasserdampf.....	115
4.2.2.1	Motivation.....	115
4.2.2.2	Festelektrolyt.....	116
4.2.2.3	Alterung von Cermet-Elektroden in Wasserdampf- haltigen Gasen.....	121
4.2.2.4	Elektrochemisch provozierte Reaktionen.....	123
4.2.2.5	Degradationsmechanismen.....	139
4.2.2.6	Zusammenfassung H <sub>2</sub> O.....	151
4.2.3	Einfluss von Phosphorpentoxid .....	153
4.2.3.1	Elektrochemisch provozierte Reaktion.....	153
4.2.3.2	Degradationsmechanismen.....	158
4.2.3.3	Zusammenfassung P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	161

<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>163</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>169</b>
	<b>Anhang.....</b>	<b>179</b>
	A1    Danksagung.....	179
	A2    Ehrenwörtliche Erklärung.....	181



# Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

## Symbole

$A$	Fläche in $\text{m}^2$
$A_{\text{CPE}}$	Vorfaktor zur Impedanzberechnung eines CPE-Gliedes in F
$A_{\text{Pt}}$	Platinfläche in $\text{m}^2$
$A_{\text{Pt YSZ}}$	Zweiphasengrenzfläche Pt YSZ in $\text{m}^2$
$A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$	aktive Platinoberfläche in $\text{m}^2$ (Differenz aus $A_{\text{Pt}}$ und $A_{\text{Pt YSZ}}$ )
$A^{\text{effektiv}}$	aktive Platinoberfläche $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$ pro Diffusionslänge $l_{\text{SD}}$ in m
$c$	Konzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
$c_0$	Ausgangskonzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
$c_{\text{V}_0}$	Konzentration der Sauerstoffleerstellen in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
$C$	Kapazität in F
$C_{\text{DL}}$	Doppelschichtkapazität in F
$C_{\text{K}}$	Kornkapazität in F
$C_{\text{KG}}$	Korngrenzkapazität in F
$C_{\text{S}}$	Oberflächenaktive Kapazität in F
$C_{\text{Zul}}$	Zuleitungskapazität in F
$d$	Durchmesser in m
$e$	Elektrische Elementarladung, $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ As
$E_{\text{A}}$	Aktivierungsenergie in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{\text{A}}^{\text{Ad}}$	Aktivierungsenergie der Adsorption in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{\text{A}}^{\text{CT}}$	Aktivierungsenergie des Ladungsdurchtritts in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{\text{A}}^{\text{Des}}$	Aktivierungsenergie der Desorption in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{\text{A}}^{\text{El}}$	Aktivierungsenergie des gesamten Elektrodenprozesses in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Symbole

---

$E_A^{J_{\text{Grenz}}}$	Aktivierungsenergie des Grenzstroms in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_A^K$	Aktivierungsenergie der Kornleitung von $\text{O}^{2-}$ in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_A^{\text{KG}}$	Aktivierungsenergie der Korngrenzleitung von $\text{O}^{2-}$ in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_A^{\text{S}}$	Aktivierungsenergie der Oberflächenprozesse in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_A^{\text{SD}}$	Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$f$	Frequenz in $\text{s}^{-1}$
$F$	Faraday-Konstante, $F = 96485 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$
$H_{\text{Ad}}$	Adsorptionsenthalpie in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$I$	Strom in A
$I_a$	Anodischer Strom in A
$I_k$	Kathodischer Strom in A
$I_P$	Pumpstrom in A
$I_{\text{Grenz}}$	kathodischer Grenzstrom der Elektrode in A
$I_{\text{Grenz}_1}$	Eintrittsbereich des anodischen Grenzstroms der Elektrode in A
$I_{\text{Grenz}_2}$	Austrittsbereich des anodischen Grenzstroms der Elektrode in A
$i$	Stromdichte in $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
$i_a$	anodische Stromdichte in $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
$i_k$	kathodische Stromdichte in $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
$i_0$	Austauschstromdichte in $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
$i_{0,a}$	anodische Austauschstromdichte in $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
$i_{0,k}$	kathodische Austauschstromdichte in $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
$k_B$	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
$k_{\text{Ad}}$	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption in $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{\text{ein}}$	Geschwindigkeitskonstante des Sauerstoffeinbaus in $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{\text{aus}}$	Geschwindigkeitskonstante des Sauerstoffausbaus in $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$K$	Gleichgewichtskonstante
$l$	Länge in m
$l_{\text{SD}}$	Diffusionslänge von Sauerstoff zur 3PG in m
$X$	

$l_{3PG}$	Länge der 3PG in m
$l_{\text{effektiv}}$	effektive Länge in m
$m$	Masse in g
$N_A$	Avogadro-Konstante, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$n_{CT}$	sauerstoffpartialdruckabhängiger Exponent für $R_{CT}$
$n_{\text{Grenz}}$	sauerstoffpartialdruckabhängiger Exponent für $I_{\text{Grenz}}$
$n_S$	sauerstoffpartialdruckabhängiger Exponent für $R_S$
$O_{\text{ad}}$	adsorbiertes Sauerstoffatom
$O_O^x$	Oxidion auf Sauerstoffgitterplatz
$OH_O^\bullet$	Hydroxidion auf Sauerstoffgitterplatz, einfach positiv geladen
$p(O_2)$	Sauerstoffpartialdruck in bar
$p(H_2O)$	Wasserpartialdruck in bar
$R$	universelle Gaskonstante, $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$R_{\text{Ad}}$	Widerstand der Adsorption in $\Omega$
$R_{\text{An}}$	Anodenwiderstand in $\Omega$
$R_{CT}$	Durchtrittswiderstand in $\Omega$
$R_{\text{Elyt}}$	Festelektrolytwiderstand in $\Omega$ (Summe aus $R_K$ und $R_{KG}$ )
$R_{\text{El}}$	Elektrodenwiderstand in $\Omega$ (Summe aus $R_{CT}$ und $R_S$ )
$R_{\text{Kat}}$	Kathodenwiderstand in $\Omega$
$R_K$	Kornwiderstand des Festelektrolyten in $\Omega$
$R_{KG}$	Korngrenzwiderstand des Festelektrolyten in $\Omega$
$R_S$	Oberflächenaktiver Widerstand in $\Omega$ (Summe aus $R_{\text{Ad}}$ und $R_{\text{SD}}$ )
$R_{\text{SD}}$	Widerstand der Oberflächendiffusion in $\Omega$
$R_{\text{Zul}}$	Zuleitungswiderstand in $\Omega$
$T$	Absolute Temperatur in K
$t$	Zeit in s
$U$	Spannung in V
$U_{\text{AC}}$	Wechselspannungsamplitude in V
$U_{\text{An}}$	Spannungsabfall an der Anode in V

$U_{\text{Bias}}$	angelegte DC-Spannung in V
$U_{\text{Elektrode}_1}$	Spannungsabfall an einer Elektrode in V
$U_{\text{GG}}$	Gleichgewichts- bzw. Nernst-Spannung in V
$U_{\text{H}}$	Heizspannung in V
$U_{\text{Kat}}$	Spannungsabfall an der Kathode in V
$U_{\text{max}}$	maximale Grenzspannung während CV-Messung in V
$U_{\text{min}}$	minimale Grenzspannung während CV-Messung in V
$V$	Volumen in $\text{m}^3$
$v$	Gasvolumenstrom in $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$V_{\text{ad}}$	freie Adsorptionsplätze für atomaren Sauerstoff auf der Elektrodenoberfläche
$V_{\text{O}}^{\bullet}$	Sauerstoffleerstelle im Festelektrolytgitter, einfach positiv geladen
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	Sauerstoffleerstelle im Festelektrolytgitter, zweifach positiv geladen
$V_{\text{O}}^{\times}$	Sauerstoffleerstelle im Festelektrolytgitter, ungeladen
$v_{\text{r}}$	Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$v_{\text{r,a}}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Anodenreaktion in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$v_{\text{r,ad}}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Adsorption in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$v_{\text{r,CT}}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Durchtrittsreaktion in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$v_{\text{r,k}}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Kathodenreaktion in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$v_{\text{sr}}$	Potenzialänderungsgeschwindigkeit in $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$
$Y'_{\text{Zr}}$	Yttriumion auf Zirconiumgitterplatz, einfach negativ geladen
$\underline{Z}$	komplexe Impedanz in $\Omega$
$Z'$	Realteil in $\Omega$
$Z''$	Imaginärteil in $\Omega$
$z$	Anzahl der an der Reaktion beteiligten Ladungsträger
$\text{Zr}_{\text{Zr}}^{\times}$	Zirconiumion auf Zirconiumgitterplatz

$\alpha$	Übergangskoeffizient
$\alpha_a$	anodischer Übergangskoeffizient
$\alpha_{\text{CPE}}$	exponentieller Faktor des CPE-Gliedes
$\alpha_k$	kathodischer Übergangskoeffizient
$\delta$	Dicke in m
$\eta$	Überspannung in V
$\theta$	Bedeckungsgrad
$\theta_{\text{GG}}$	Bedeckung im Gleichgewichtszustand
$\vartheta$	Temperatur in °C
$\lambda$	Luftzahl
$\mu_{\text{O}^{2-}}$	Beweglichkeit der Sauerstoffionen in $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\sigma_{\text{O}^{2-}}$	Sauerstoffionenleitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
$\sigma_{\text{Ges}}$	Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
$\sigma_n$	Elektronenleitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
$\sigma_p$	Defektelektronenleitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
$\mathcal{S}$	Tortuosität
$\tau$	Relaxationszeit in s
$\varphi$	Phasenwinkel in °
$\varphi_{\text{GG}}$	Inneres Gleichgewichtspotenzial in V
$\omega$	Kreisfrequenz in $\text{s}^{-1}$

## Abkürzungen

3PG	Dreiphasengrenze (Grenze zwischen Gas, Elektrode und Elektrolyt)
Ad	Adsorption
An	Anode
APE	Außenpumpelektrode
DB	Diffusionsbarriere
CA	Chronoamperometrie
CEM	Controlled Evaporation and Mixing
Cermet	Elektrode mit keramischem Stützgerüst ( <i>engl.</i> ceramic metal)
CNLS	Complex Non-Linear Least Squares
CPE	Konstantphasenelement ( <i>engl.</i> constant phase element)
CT	Ladungsdurchtritt ( <i>engl.</i> charge transfer)
CV	Zyklovoltammetrie ( <i>engl.</i> cyclic voltammetry)
El	Elektrode
Elyt	Elektrolyt
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <i>engl.</i> Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie ( <i>engl.</i> electron energy loss spectroscopy)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESB	Ersatzschaltbild
DL	Doppelschicht ( <i>engl.</i> double layer)
FIB	fokussierter Ionenstrahl ( <i>engl.</i> Focused Ion Beam)
H	Heizer
HR	Hohlraum
HR-STEM	Hochauflösendes scannendes Transmissionselektronenmikroskop ( <i>engl.</i> High Resolution Scanning Transmission Electron Microscope)
IPE	Innenpumpelektrode
K	Korn

Kat	Kathode
KG	Korngrenze
KL	Kathodolumineszenz
LSU	Breitbandlambdasonde
MC	Detektierte Ionen im hellsten Pixel ( <i>engl.</i> maximum counts)
MFC	Massenflussstromregler ( <i>engl.</i> Massflow Controller)
PYSZ	Teilstabilisiertes YSZ ( <i>engl.</i> partially YSZ)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
ToF-SIMS	zeitaufgelöste Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie ( <i>engl.</i> Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)
RE	Referenzelektrode
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
REM	Rasterelektronenmikroskop
S	Oberfläche ( <i>engl.</i> surface)
SD	Oberflächendiffusion ( <i>engl.</i> surface diffusion)
SOFC	Brennstoffzelle ( <i>engl.</i> solid oxide fuel cell)
TC	Gesamtzahl detektierter Ionen ( <i>engl.</i> total counts)
XRD	Röntgenbeugungsanalyse ( <i>engl.</i> X-Ray-Diffraction)
YSZ	Yttriumoxid stabilisiertes Zirconiumdioxid





# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Die sich immer weiter verschärfende Gesetzgebung der Abgasemissionswerte ist mit steigenden Anforderungen an entsprechende Abgassensoren verbunden [1–3]. Der wohl bekannteste Sensortyp im Automobil ist die Lambdasonde, die eine elektrochemische Zelle mit Platinelektroden auf einem oxidionenleitenden Festelektrolyten (Pt|YSZ, Yttriumoxid stabilisiertes Zircondioxid  $ZrO_2$ ) darstellt [2–5]. Den Parametern Sensitivität, Selektivität und Stabilität des Elektrodensystems kommen bei der Entwicklung einer neuen Sensorgeneration für die Einhaltung zukünftiger Abgasgesetze eine zentrale Rolle zu, weshalb sie einen Fokus der aktuellen Forschung bilden [6–8].

Neben den oben genannten Sensoreigenschaften sind kürzere Ansprechzeiten bei niedrigeren Arbeitstemperaturen wesentliche Ziele bei der weiteren Entwicklung. Diese können einerseits durch Miniaturisierung des Sensordesigns aufgrund einer damit verbundenen schnelleren Betriebsbereitschaft, andererseits aber auch durch Optimierung der Elektrodenmaterialien und des Festelektrolyten erreicht werden [8–10].

Dabei muss gewährleistet sein, dass neben der eigentlichen Sensorfunktion Quersensitivitäten auf weitere im Abgas auftretende Begleitstoffe minimiert oder in der Signalbildung berücksichtigt werden.

So übt beispielsweise der Wasseranteil von bis zu 10 Vol.-% im Dieselaabgas einen erheblichen Einfluss auf die Elektrodenfunktion aus. Eine Degradation von festelektrolytbasierten Elektrodensystemen durch Feuchte in der Gasatmosphäre ist ein bekanntes Phänomen in der Elektrochemie [11–15]. Allerdings ist die Wirkung von Wasser auf Platin sowie der Einfluss von Wasserdampf auf die Elektrodenfunktion bisher noch nicht verstanden [16–18].

Bekannt ist weiterhin, dass staub- oder gasförmige Substanzen im Abgas wie Sili- ciumdioxid  $\text{SiO}_2$  die Leistungsfähigkeit, Dynamik, mechanische Festigkeit und Al- terungsstabilität von Pt|YSZ-Elektrodensystemen verschlechtern [19–22]. Dieser Einfluss auf die Elektrodenfunktion wurde vielfach in der Literatur beschrieben und in mehreren Modellen diskutiert [23–27]. Zahlreiche weitere Komponenten aus Abgas, Motorölen und Additiven führen ebenfalls zu Degradationserscheinun- gen, wobei der elektrochemische Einfluss durch Spannungs- oder Strombelastung einen Großteil dazu beiträgt und oftmals unaufgeklärt ist.

Tiefere Arbeitstemperaturen befördern die Degradationsanfälligkeit aufgrund stärkerer Adsorption schädigender Substanzen, wodurch die Anforderungen an das Elektrodensystem hinsichtlich der Alterungsresistenz zusätzlich erweitert werden. Als Kernproblem für den Sensormechanismus hat sich neben einer Alte- rung des Festelektrolyten die elektrochemische Umsetzung von Sauerstoff an der Elektrode herausgestellt. Diese ist sowohl unmittelbar mit der Ladungstransfer- bzw. Durchtrittsreaktion an der Phasengrenze  $\text{O}_2$ , Pt|YSZ als auch mit dem Transport des Sauerstoffs zur Platinoberfläche und der Sauerstoffspezies zu dieser Phasengrenze verbunden. Ein tieferes Verständnis dieser Teilaspekte und der zur Degradation führenden Mechanismen ist daher unerlässlich und stellt die Motiva- tion für die vorliegende Arbeit dar. Die daraus resultierenden Ergebnisse bilden eine Grundlage für die Entwicklung schädigungstoleranter und leistungseffizien- ter Sensoren.

## 1.2 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Optimierung der Eigenschaften von Festelektrolyt-Gassensoren auf Basis poröser  $O_2$ , Pt|YSZ-Elektrodensysteme, um den Anforderungen im Abgas als Lambdasonden gerecht zu werden.

Dazu sollen anhand zweier praxisnaher Beispielsysteme die Elektroden- und Sauerstofftransportreaktionen an realen  $O_2$ , Pt|YSZ-Elektrodensystemen näher untersucht werden. Dem Verständnis der zur Degradation beitragenden Mechanismen der Elektrodensysteme wird eine Schlüsselfunktion hinsichtlich der Weiterentwicklung leistungseffizienter und alterungsresistenter Elektrodenmaterialien zuteil.

## 1.3 Methodisches Vorgehen und struktureller Aufbau der Arbeit

Die für das Verständnis von Elektrodensystemen und -reaktionen notwendigen Vorkenntnisse werden in Kapitel 2 „Theoretische Grundlagen“ vorgestellt.

Die in dieser Arbeit genutzten Methoden und Rahmenbedingungen, die für die durchgeführten Untersuchungen und deren Interpretation notwendig sind, werden in Kapitel 3 „Messtechnik und Experimentelles“ erläutert. Darunter sind die Präparation der Komponenten, der Aufbau und die Funktionsweise der Messapparaturen, sowie die Realisierung von Alterung und Vergiftung zu verstehen. Außerdem werden die Bedingungen der genutzten elektrochemischen Methoden, insbesondere die Zyklovoltammetrie (CV), die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), die Chronoamperometrie (CA) sowie die bildgebenden Verfahren beschrieben.

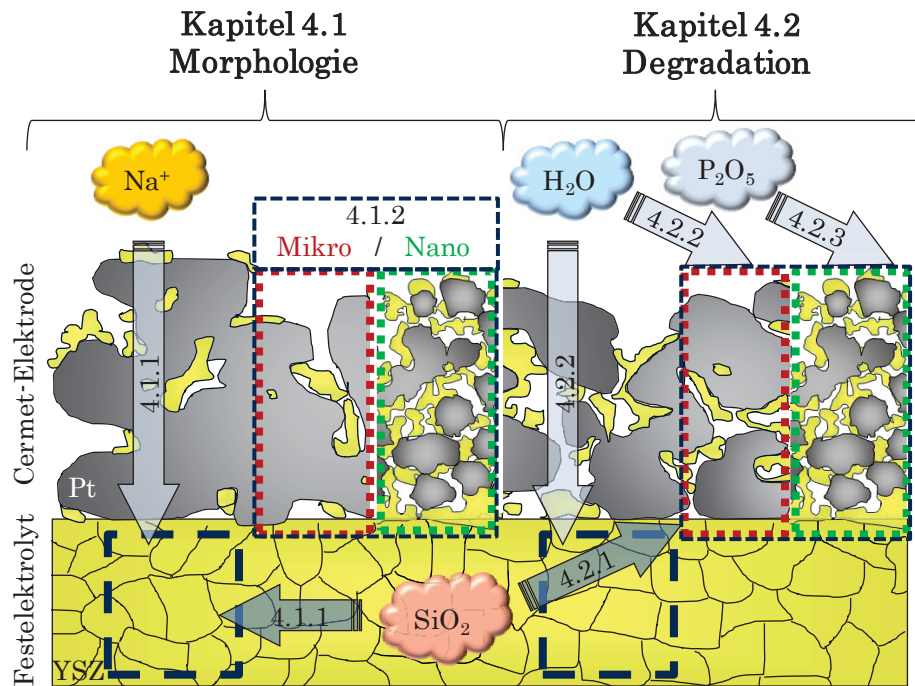
Ausgangspunkt der Untersuchungen sind die als „Mikro-Elektrode“ und „Nano-Elektrode“ bezeichneten Cermet-Elektrodensysteme. Ihre Zusammensetzung basiert auf mikro- bzw. nanoskaligem Platin, dem YSZ mit einer Dotierung von

8 mol-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als keramischer Bestandteil beigemischt ist. Als Festelektrolyt der betrachteten Systeme dient Zircondioxid mit einer Dotierung von 4,5 mol-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (teilstabilisiertes Zircondioxid), das eine genügend große Ionenleitfähigkeit und eine, für die praktischen Anforderungen ausreichende mechanische Stabilität aufweist, die für den gesamten Sensor erforderlich ist.

Der Einfluss auf die Sauerstofftransportreaktion soll anhand der unterschiedlichen Elektrodenmorphologien von Mikro- und Nano-Elektrode sowie durch die Zugabe von  $\text{SiO}_2$  in den Festelektrolyten als gezielte intrinsische Vergiftung untersucht werden. Zusätzlich soll die Wechselwirkung von  $\text{SiO}_2$  und Natriumionen  $\text{Na}^+$  analysiert werden.

Die potenzialgetriebene Alterung und Vergiftung von Lambdasonden im Abgas ist als Nachstellversuch zu untersuchen. Um die realen Abgasbedingungen möglichst gut wiederzugeben, werden die Elektrodensysteme mit Spannungsbeaufschlagung in Wasserdampf  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  und Phosphorpentoxid  $\text{P}_2\text{O}_{5(g)}$  enthaltenden Atmosphären untersucht. Die Einflüsse dieser extrinsisch, aus der Gasphase zugeführten Stoffe, sind zusätzlich in Wechselwirkung zu  $\text{SiO}_2$  zu betrachten.

Abbildung 1.1 zeigt eine Übersicht der untersuchten Elektrodensysteme aus Festelektrolyt und poröser Cermet-Elektrode (Mikro- und Nano-Elektrode) sowie die Zuordnungen der Einzelkapitel im Hauptteil 4 „Experimentelle Ergebnisse und Diskussion“, die jeweils eine Kapitelzusammenfassung am Ende enthalten.



**Abbildung 1.1:** Übersicht der Themen und Kapiteleinteilung des Ergebnis- und Diskussionssteils.

Zur Lösung der genannten Kernaufgaben werden die in der oben stehenden Abbildung gezeigten Einflussfaktoren mit elektrochemischen und bildgebenden Verfahren untersucht und daraus abgeleitete Wirkmechanismen vorgeschlagen. Aus der Analyse dieser Ergebnisse resultieren Vorschläge für optimierte, leistungsfähigere Elektrodensysteme, die kürzere Ansprechzeiten bei niedrigeren Arbeitstemperaturen und stärkere Robustheit gegenüber Degradationsursachen bieten.

Das Kapitel 5 „Zusammenfassung und Ausblick“ liefert die thesenartigen Erkenntnisse der Arbeit sowie den resultierenden Ausblick.



## 2 Theoretische Grundlagen

Das Prinzip von Festkörper-Gassensoren beruht auf der Umwandlung chemischer Wechselwirkungen zwischen Gaskomponenten und Sensormaterialien in elektrische Signale [28].

Die Signale können als Spannung, Strom, Ladung oder Widerstand bzw. Impedanz erhalten werden. In der Praxis haben sich vor allem potenziometrische und amperometrische Festelektrolyt-Sensoren etabliert, die bereits ausführlich in [29] und [30] vorgestellt wurden.

Das Gleichgewichtselektrodensystem  $O_2, Pt | YSZ$  ist seit Jahrzehnten eines der am häufigsten untersuchten [24,31–47] und dient oftmals als Modellelektrodensystem in der Festkörperelektrochemie. In den letzten Jahren erregten zahlreiche Untersuchungsergebnisse verstärktes Interesse und führten zu neuen Überlegungen über die Reaktionsmechanismen von  $O_2$  auf  $Pt | YSZ$  [25,48–50]. Im Folgenden sollen die Grundlagen vorgestellt werden, die den Übertrag des Verständnisses von  $Pt | YSZ$ -Modellsystemen auf reale, poröse Elektrodensysteme ermöglichen.

## 2.1 Festelektrolyt Yttriumoxid stabilisiertes ZrO<sub>2</sub> (YSZ)

Festelektrolyte sind feste Ionenleiter, die meist eine unipolare Ionenleitung ermöglichen. Die Ladungsträger bewegen sich über Gitterdefekte, die intrinsisch mit zunehmender Temperatur entstehen oder extrinsisch durch chemische Zusätze erzeugt werden.

Wesentliche Anforderungen für die Anwendung fester Ionenleiter sind thermische Beständigkeit, mechanische Festigkeit, chemische Stabilität sowie hohe Ionenleitfähigkeit bei vergleichsweise vernachlässigbarer Elektronenleitfähigkeit [51–53].

### 2.1.1 Strukturelle Aspekte

Der Einsatz von YSZ ist an erhöhte Arbeitstemperaturen gebunden, da dessen Ionenleitfähigkeit erst ab  $\vartheta = 400\text{ °C}$  Werte aufweist, die potenziometrische Zellen mit kurzer Ansprechzeit ermöglichen [6].

Reines Zircondioxid ZrO<sub>2</sub> durchläuft beim Aufheizen drei polymorphe Phasen [51]:



Durch Zugabe von mindestens 8 mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sintern zwischen  $\vartheta = 1600\text{ °C}$  und  $1900\text{ °C}$  wird die kubische Phase so stabilisiert, dass sie auch noch bei niedrigen Temperaturen erhalten bleibt [54]. Abbildung 2.1 zeigt das entsprechende Phasendiagramm nach [55]. Die Zugabe von 4,5 mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt zu einem teilstabilisierten PYSZ (*engl.* partially YSZ), das tetragonale und kubische Strukturen aufweist, wodurch die ionische Leitfähigkeit im Vergleich zu vollstabilisiertem YSZ geringer ist, aber die mechanische Stabilität hinsichtlich Festigkeit und Zähigkeit erhöht wird.



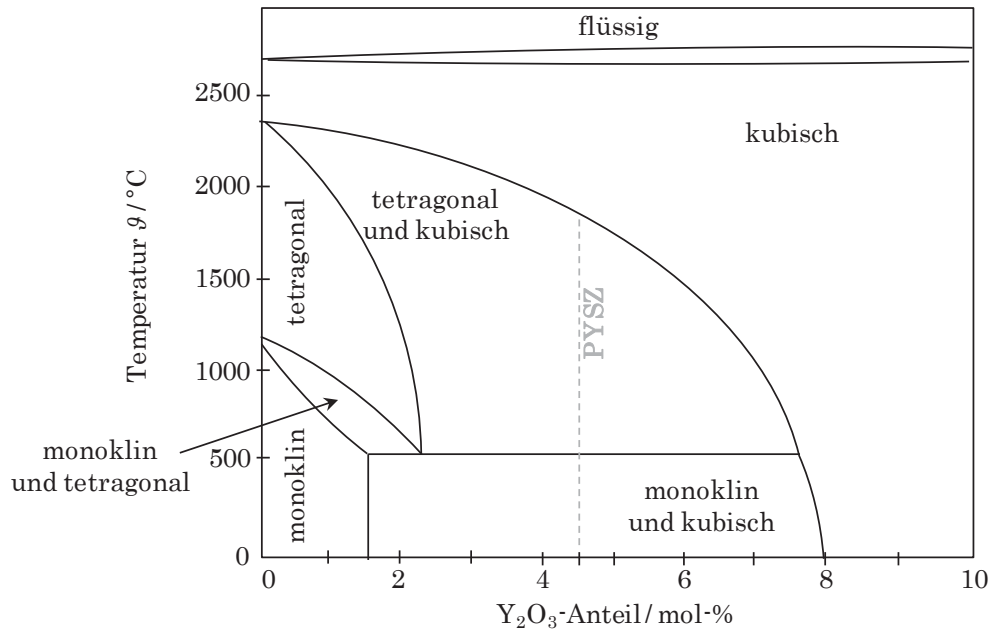


Abbildung 2.1: Phasendiagramm  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  [55].

In Abbildung 2.2 sind die resultierenden Kristallstrukturen der festen Lösung dargestellt [56].

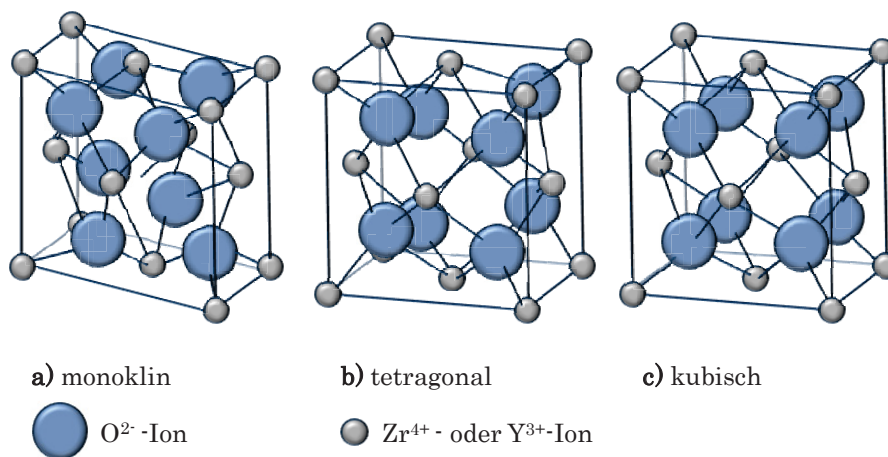
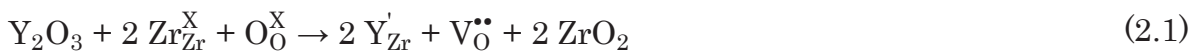


Abbildung 2.2: a) Monokline, b) tetragonale und c) kubische Kristallstruktur von stabilisiertem Zircondioxid YSZ.

### 2.1.2 Elektronen- und Ionenleitung

Die Ionenleitfähigkeit wird durch eine chemische, extrinsische Mischphasenfehlordnung im Kristall hervorgerufen, die nach der Kröger-Vink-Notation durch die Reaktion (2.1) beschrieben werden kann. Darin sind die niedervalenten Y<sup>3+</sup>-Ionen als einfach negativ geladene Y'<sub>Zr</sub> auf Gitterplätze des gesättigten Zr<sup>X</sup><sub>Zr</sub>- und O<sup>X</sup><sub>O</sub>-Gitters eingebaut. Es resultieren zweifach positiv geladene Oxidionenleerstellen V<sup>••</sup><sub>O</sub>, die den Transport von elektrischer Ladung durch die Beweglichkeit von Oxid- bzw. Sauerstoffionen O<sup>2-</sup>-Ionen bei hohen Temperaturen ( $\vartheta > 350$  °C) ermöglichen [57].



Mit zunehmender Y<sup>3+</sup>-Konzentration steigt die Anzahl der Leerstellen und damit verbunden auch die Leitfähigkeit des YSZ bis zu einer Zugabe von 8 mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei höheren Dotierungskonzentrationen treten einerseits Assoziatbildungen von Leer- und Fehlstellen (2Y'<sub>Zr</sub>V<sup>••</sup><sub>O</sub>), andererseits Gitterverzerrungen auf, über die keine oder deutlich weniger O<sup>2-</sup>-Platzwechselforgänge mehr stattfinden können. Dadurch sinkt die Leitfähigkeit [58].

Unter der Annahme, dass die ionische Leitung ausschließlich durch O<sup>2-</sup>-Ionen erfolgt, gilt für die elektrische (extrinsische) O<sup>2-</sup>-Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ :

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} = |z| \cdot F \cdot \mu_{\text{O}^{2-}} \cdot c_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}} = \sigma_{\text{Ion}} \quad (2.2)$$

Darin stehen  $z$  für die Ladung pro Teilchen (für O<sup>2-</sup> = 2),  $F$  für die Faraday-Konstante,  $\mu_{\text{O}^{2-}}$  für die Beweglichkeit der Ladungsträger und  $c_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$  für die Konzentration der Sauerstoffleerstellen.

Die Gesamtleitfähigkeit des YSZ ist die Summe  $\sigma_{\text{Ges}}$  aus der Ionenleitfähigkeit  $\sigma_{\text{Ion}}$  und den elektronischen Teilleitfähigkeiten für Elektronen  $n$  und Defektelektronen  $p$  ( $\sigma_n$  und  $\sigma_p$ ):

$$\sigma_{\text{Ges}} = \sigma_{\text{Ion}} + \sigma_n + \sigma_p \quad (2.3)$$

Für den Temperaturbereiche  $800\text{ °C} < \vartheta < 1050\text{ °C}$  und den Sauerstoffpartialdruckbereich  $10^{-17}\text{ bar} < p(\text{O}_2) < 0,2\text{ bar}$  gilt nach [56] außerdem das durch Gleichung (2.4) beschriebene Arrhenius-Verhalten, worin  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $E_A$  die Aktivierungsenergie mit  $E_A = 0,79\text{ eV}$  bei  $\sigma_{\text{O}^{2-},0} = 1,63 \cdot 10^2\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  sind.

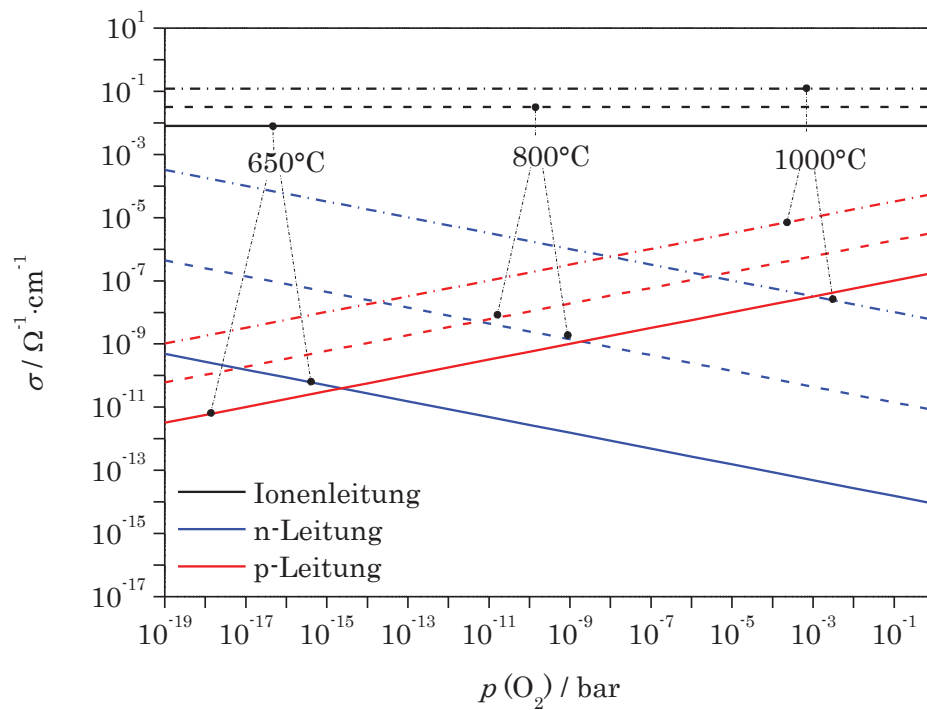
$$\sigma_{\text{O}^{2-}} = \sigma_{\text{O}^{2-},0} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks  $p(\text{O}_2)$  ist für  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  über einen weiten Bereich unwesentlich. Für Elektronen- und Defektelektronenleitfähigkeit  $\sigma_n$  bzw.  $\sigma_p$  gilt gemäß [56]:

$$\sigma_n = 1,31 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-3,88\text{ eV}}{k_B T}\right) \cdot p(\text{O}_2)^{-\frac{1}{4}} \quad (2.5)$$

$$\sigma_p = 2,35 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-1,67\text{ eV}}{k_B T}\right) \cdot p(\text{O}_2)^{+\frac{1}{4}} \quad (2.6)$$

Für die betrachteten Temperatur- und Sauerstoffbereiche, in denen die Sauerstoffsensoren eingesetzt werden, kann die elektronische Leitfähigkeit, die um mehrere Zehnerpotenzen unterhalb der Ionenleitung liegt, vernachlässigt werden (Abbildung 2.3).



**Abbildung 2.3:** Ionen-, Elektronen- und Defektelektronenleitfähigkeit  $\sigma_{\text{Ion}}$ ,  $\sigma_n$  und  $\sigma_p$  von YSZ in Abhängigkeit von  $\vartheta$  und  $p(\text{O}_2)$  [56].

Um die Leitfähigkeit des YSZ zu messen, ist die Wahl geeigneter Elektroden eine wesentliche Voraussetzung. Man unterscheidet generell zwischen wenig polarisierbaren Elektroden, die bei vernachlässigbarem Stromfluss Gleichgewichtselektroden sein können und polarisierbaren Elektroden, die im Extremfall für den Sauerstoffdurchtritt blockierend sind [59,60].

## 2.2 Elektroden im Gleichgewicht und unter Stromfluss

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen von Elektroden mit und ohne Stromfluss, deren Reaktionsmechanismen und morphologische Einflussfaktoren vorgestellt werden. Das Modellsystem dichter Platinelektroden auf YSZ ist dabei eines der am häufigsten untersuchten Systeme [24,31–47].

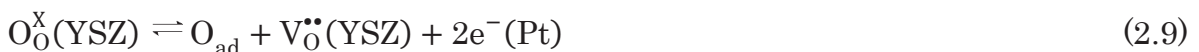
### 2.2.1 Gleichgewichtselektrode

Die Potenzialdifferenz  $U_{GG}$  zwischen einer Gleichgewichtselektrode in einem Messgas mit einem Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)_{\text{Messgas}}$  und einer Referenzelektrode in einem Gasgemisch mit konstantem Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)_{\text{Referenzgas}}$  lässt sich durch die Nernst-Gleichung (2.7) berechnen [31]:

$$U_{GG} = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{p(\text{O}_2)_{\text{Messgas}}}{p(\text{O}_2)_{\text{Referenzgas}}} = \frac{N_A k_B T}{zF} \cdot \ln \frac{p(\text{O}_2)_{\text{Messgas}}}{p(\text{O}_2)_{\text{Referenzgas}}} \quad (2.7)$$

Dabei ist  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $F$  die Faraday-Konstante,  $z$  die Anzahl der übertragenen Elektronen (in der Gleichung (2.7) ist  $z = 4$ ),  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $p(\text{O}_2)$  der Partialdruck des Sauerstoffs.

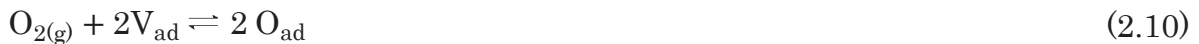
Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die an Mess- und Referenzelektrode ablaufenden Kathoden- bzw. Anodenreaktionen gleich und können mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation gemäß den Gleichungen (2.8) und (2.9) ausgedrückt werden.



Im Fall der Kathodenreaktion (2.8) wird der aus der Gasphase adsorbierte Sauerstoff  $\text{O}_{\text{ad}}$  unter Aufnahme zweier Elektronen  $e^-$  am Platin ionisiert und als Oxidion  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  in den Festelektrolyt eingebaut. Bei der Anodenreaktion (2.9) werden die

Sauerstoffionen  $O_O^x$  unter Zurückbleiben zweifach positiv geladener Leerstellen  $V_O^{\bullet\bullet}$  und zweier Elektronen in umgekehrter Reihenfolge aus dem Festelektrolyten ausgebaut. Auf der Seite mit dem höheren Sauerstoffpartialdruck  $p(O_2)$  entsteht eine Elektronensenke, auf der Seite mit dem kleineren Partialdruck eine Elektronenquelle. Alternativ zu der summarischen thermodynamischen Betrachtungsweise erlaubt die Analyse der Einzelprozesse ein detailliertes Bild über die geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge an der Elektrode.

Bei einer Lambdasonde sind Mess- und Referenzelektrode als poröses, katalytisch hoch aktives Platin auf beiden Seiten des den Gasraum trennenden Festelektrolyten aufgebracht und werden mit Abgas bzw. Luft als Referenzgas umspült. Durch das Bestreben des partialdruckabhängigen elektrochemischen Potentials von Sauerstoff sich anzugleichen, wird der Sauerstoff aus der Gasphase mit dem größeren chemischen Sauerstoffpotential an der Elektrodenoberfläche adsorbiert (Schritt 1 und 2 in Abbildung 2.4) und dissoziiert an zwei freien Adsorptionsstellen  $V_{ad}$  zu atomar adsorbiertem Sauerstoff  $O_{ad}$  (Schritt 3) nach:



Die Massenwirkung der Reaktion (2.10) folgt aus der erstmals von Langmuir [61] beschriebenen Beziehung (2.11), wobei der Bedeckungsgrad  $\theta$  den Anteil der besetzten  $V_{ad}$  wiedergibt, eine Wechselwirkung des Sauerstoffs  $O_{ad}$  ausgeschlossen wird und die Gleichgewichtskonstante  $K(T)$  durch Gleichung (2.12) gegeben ist.

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = [K(T) \cdot p(O_2)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

$$K(T) = K_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{Ad}}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

Die Adsorptionswärme  $\Delta H_{Ad}$  berücksichtigt dabei die dissoziative Adsorption von  $O_2$ . In der Literatur [62,63] wird ebenfalls ein molekular adsorbiertes Vorstadium diskutiert, was in einer ausführlichen Modellbeschreibung zur Trennung beider Vorgänge in [39] beschrieben ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird von der dissoziativen Adsorption als dominantem Mechanismus nach [64] ausgegangen.

Durch Oberflächendiffusion (Schritt 4.1 in Abbildung 2.4) wandert der atomare Sauerstoff zur Dreiphasengrenze (3PG) zwischen Gas, Platin und YSZ und wird dort gemäß der Kathodenreaktion (2.8) als Oxidion  $O_O^X$  eingebaut (Schritt 5.1). Durch Platzwechsellvorgänge bewegt sich das Oxidion entlang atomarerer Gitterfehlstellen durch das Festelektrolytgitter und ermöglicht den Ladungstransport. Im Gegenzug wird auf der Seite mit dem kleineren elektrochemischen Sauerstoffpotenzial analog zur Anodenreaktion (2.9) und in umgekehrter Reihenfolge zu Gleichung (2.10) wieder Sauerstoff gebildet.

Die aus den Reaktionen (2.8) und (2.9) resultierende Austauschstromstromdichte  $i_{0,k}$  bzw.  $i_{0,a}$  für Kathoden- und Anodenreaktion kann wiedergegeben werden durch die die Gleichungen (2.13) und (2.14).

$$i_0 = i_{0,k} = z \cdot e \cdot v_{r,k} \theta_{GG} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_k e \Delta\varphi_{GG}}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

$$i_0 = i_{0,a} = z \cdot e \cdot v_{r,a} (1 - \theta_{GG}) \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a e \Delta\varphi_{GG}}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Dabei ist  $z$  die Anzahl der transferierten Ladungen (in diesem Fall  $z = 2$ ),  $\alpha_k$  bzw.  $\alpha_a$  der kathodische bzw. anodische Transferkoeffizient,  $\Delta\varphi_{GG}$  die Abweichung vom Gleichgewichtspotenzial von Elektrode und Festelektrolyt,  $\theta_{GG}$  die Bedeckung im Gleichgewicht,  $e$ ,  $k_B$  und  $T$  die Elementarladung, die Boltzmann-Konstante und die Temperatur und  $v_{r,k}$  bzw.  $v_{r,a}$  die kathodische und anodische Reaktionsgeschwindigkeit. Für den Fall, dass im Gleichgewicht  $\alpha_a = \alpha_k$  gilt, können die Gleichungen (2.13) und (2.14) zu Gleichung (2.15) vereinfacht werden.

$$i_0 = z \cdot e \cdot v_r [\theta_{GG} \cdot (1 - \theta_{GG})]^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion  $v_r$  gilt die Beziehung (2.16), wobei  $E_A$  die nach Arrhenius bestimmte Aktivierungsenergie darstellt.

$$v_r = (v_{r,a} \cdot v_{r,k})^{\frac{1}{2}} \propto \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

## 2.2.2 Elektroden unter Stromfluss

### 2.2.2.1 Ladungsdurchtritt und Transportprozesse

Durch das Anlegen einer Überspannung  $\eta$ , die gemäß Gleichung (2.17) als Differenz zwischen einer angelegten Spannung  $U_{\text{Bias}}$  und der Gleichgewichtsspannung  $U_{\text{GG}}$  (Gleichung (2.7)) definiert ist, wird das Elektrodensystem aus dem Gleichgewicht ausgelenkt.

$$\eta = U_{\text{Bias}} - U_{\text{GG}} \quad (2.17)$$

Durch die Überspannung  $\eta$  sind die durch Anode und Kathode bestimmten Teilstromdichten  $i_a$  und  $i_k$  nicht mehr gleich (vgl. Gleichungen (2.13) und (2.14)) und liefern gemäß Gleichung (2.18) die Nettostromdichte  $i$ .

$$i = i_a - i_k \quad (2.18)$$

Durch Substitution von  $i_a$  und  $i_k$  aus Gleichung (2.18) und mit Hilfe der Gleichungen (2.13) und (2.14) ohne Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedeckung  $\theta_{\text{GG}}$  erhält man die Butler-Volmer-Gleichung für einen Einelektrodenprozess (2.19):

$$i = i_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a e \eta}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_k e \eta}{k_B T}\right) \right] \quad (2.19)$$

Für Gleichung (2.19) können zwei Grenzfälle unterschieden werden: Für kleine Überspannung  $e|\eta| \ll k_B T$  gilt das Ohm'sche Verhalten nach Gleichung (2.20):

$$i = i_0 \cdot \frac{(\alpha_a + \alpha_k) e \eta}{k_B T} \quad (2.20)$$

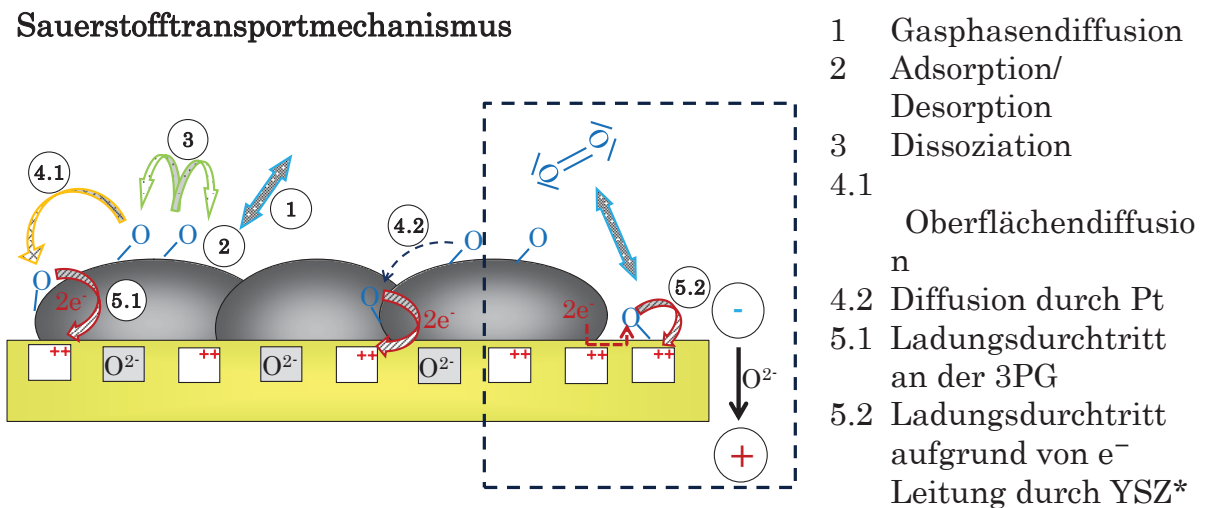
Für  $e|\eta| \gg k_B T$  gilt Gleichung (2.21):

$$|\eta| = \left(\frac{k_B T}{\alpha e}\right) \ln \left|\frac{i}{i_0}\right| \quad (2.21)$$



Der Übergangskoeffizient  $\alpha$  wird entweder durch  $\alpha_a$  oder  $\alpha_k$  beschrieben (Vorzeichen von  $\eta$  positiv oder negativ). Gleichung (2.21) ist damit besser bekannt als die Tafel-Gleichung mit der Tafel-Steigung  $\left(\frac{k_B T}{\alpha e}\right)$  und wird vor allem für Flüssig-Fest-Systeme genutzt [65].

Für hohe kathodische Spannungen wird neben dem  $O^{2-}$ -Einbau an der 3PG ein weiterer Transportmechanismus nahe der 3PG über die YSZ-Oberfläche diskutiert (Schritt 5.2 in Abbildung 2.4), der durch das Tunneln von getrappten Elektronen durch das YSZ ermöglicht wird [66–69]. Ein weiterer in der Literatur diskutierter Transportmechanismus bei ausreichend tiefen  $T$  und hohen  $p(O_2)$  ist die Diffusion von Sauerstoff durch Platin bzw. entlang von Platinkorngrenzen (Schritt 4.2 in Abbildung 2.4) [47,68,70,71]. Für poröse Elektrodensysteme, deren Diffusionswege zur 3PG ausreichend kurz sind, kann sie neben dem geringen Diffusionskoeffizienten und der hohen Aktivierungsenergie von  $O_{ad}$  in Platin vernachlässigt werden [72,73].



**Abbildung 2.4:** Sauerstofftransportmechanismus des Pt|YSZ-Elektrodensystems. \*nur für hohe, kathodische Spannungen relevant [74,75].

Trotz einer allgemeinen Übereinstimmung der in Abbildung 2.4 gezeigten Reaktionsmechanismen von  $O_2$  am Pt|YSZ-Elektrodensystem herrscht Uneinigkeit über

die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Elektrodenreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ , dem Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  und dem elektrischen Potenzial  $U_{\text{Bias}}$  [35,36,42,66,67,76–79]. Mitterdorfer *et al.* gehen davon aus, dass der Ladungsdurchtritt und die Oberflächendiffusion bei hohen  $T$  und großen  $p(\text{O}_2)$  konkurrieren, die Reaktion bei tiefen  $T$  und/ oder niedrigen  $p(\text{O}_2)$  und/ oder großen  $U_{\text{Bias}}$  aber ausschließlich durch die Diffusion entlang der Platinoberfläche (Oberflächendiffusion) und nie durch Adsorption bestimmt ist [38,80]. Eine Limitierung durch Oberflächendiffusion bei großen  $p(\text{O}_2)$  und niedrigen  $T$  auftritt wird ebenso in der Literatur beschrieben. Ein Auszug möglicher Prozesse mit den ermittelten Aktivierungsenergien  $E_A$  für Adsorption, Desorption, Ladungsdurchtritt, Oberflächendiffusion und Korngrenzdifffusion ist in Tabelle 2-1 dargestellt.

**Tabelle 2-1:** Literaturwerte von Aktivierungsenergien  $E_A$  der Reaktionsmechanismen an  $\text{O}_2$ , Pt|YSZ-Elektrodensystemen.

Prozess	$E_A / \text{eV}$	Quelle
<b>Adsorption</b>	-0,07	[81]
<b>Desorption</b>	$2,21 - 0,44 \cdot \theta$	[82]
	$2,21 - 0,62 \cdot \theta$	[83]
	$2,52 - 1 \cdot \theta$	[84]
	$2,59 - 0,52 \cdot \theta$	[64]
<b>Ladungsdurchtritt</b>	0,75 - 1,63	[43]
<b>Oberflächendiffusion</b>		
O/Pt(111)	0,43	[83]
	0,49	[85]
	0,52	[86]
	1,2	[81]
O/Pt(100)	1,5	[81]
O/Pt(110)	1,3 - 1,7	[87]
<b>Korngrenzdifffusion</b>	0,68	[71]
	0,2	[47]

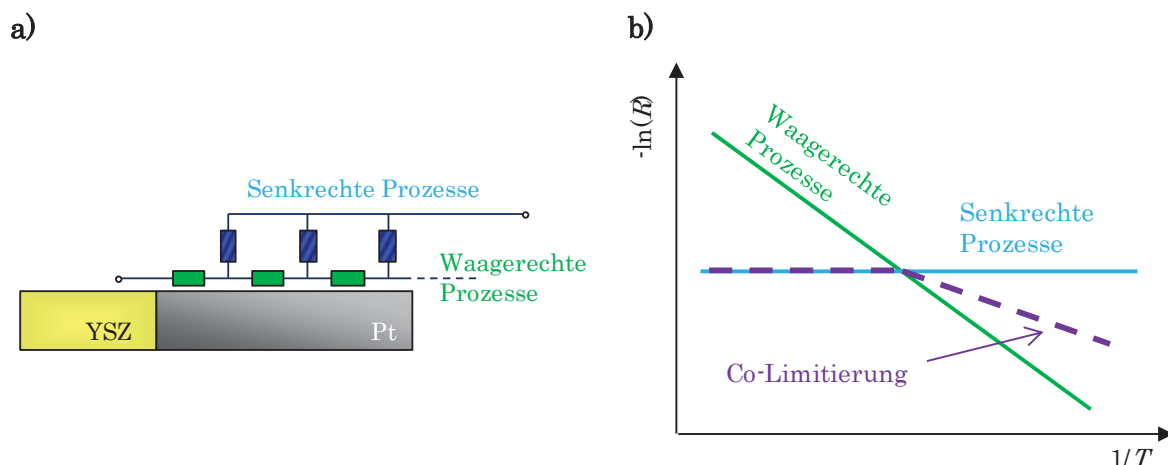
Für die Prozesse der Adsorption, Desorption, des Ladungsdurchtritts und sogar der Korngrenzdifffusion werden in der Literatur ähnliche Aktivierungsenergien  $E_A$  diskutiert. Die bislang publizierten Aktivierungsenergien für die Oberflächendiffusion  $E_A^{\text{SD}}$  umfassen hingegen einen so großen Rahmen, dass ihre Rolle im Sauerstofftransportmechanismus offen und zu hinterfragen bleibt. Die Ursache für diese

Schwierigkeit kann in einer Co-Limitierung von Adsorption und Oberflächendiffusion liegen.

### 2.2.2.2 Co-limitierte Prozesse

Adler *et al.* [42] berücksichtigen die Adsorption bzw. Desorption als senkrecht zur Platinoberfläche stattfindenden Reaktionsschritt gemeinsam mit der parallel zur Oberfläche ablaufenden Oberflächendiffusion. Demnach ist die Oberflächendiffusion nicht allein limitierend, sondern stets als co-limitierter Prozess zur Adsorption zu betrachten.

Abbildung 2.5 liefert ein schematisches Verständnis der Co-Limitierung nach Opitz *et al.* [47], wonach die auf der Elektrode ablaufenden Mechanismen neben der Adsorption und Oberflächendiffusion auch die Korngrenzendiffusion umfassen. Sie werden als komplexes Netzwerk, das aus senkrecht (Adsorption bzw. Desorption) und lateral zur Oberfläche angeordneten Prozessen (Oberflächen- bzw. Korngrenzendiffusion) besteht, aufgefasst (in Abbildung 2.5 a) vereinfacht als Widerstände dargestellt). Der daraus resultierende Arrhenius-Plot für den Fall, dass die Aktivierungsenergie der senkrechten Prozesse kleiner ist als die der waagerechten, ist in Abbildung 2.5 b) gezeigt.



**Abbildung 2.5:** Co-Limitierung von senkrechten und waagerechten Prozessen auf der Pt-Oberfläche. a) Modellvorstellung als ESB, b) Arrhenius-Plot nach [47].

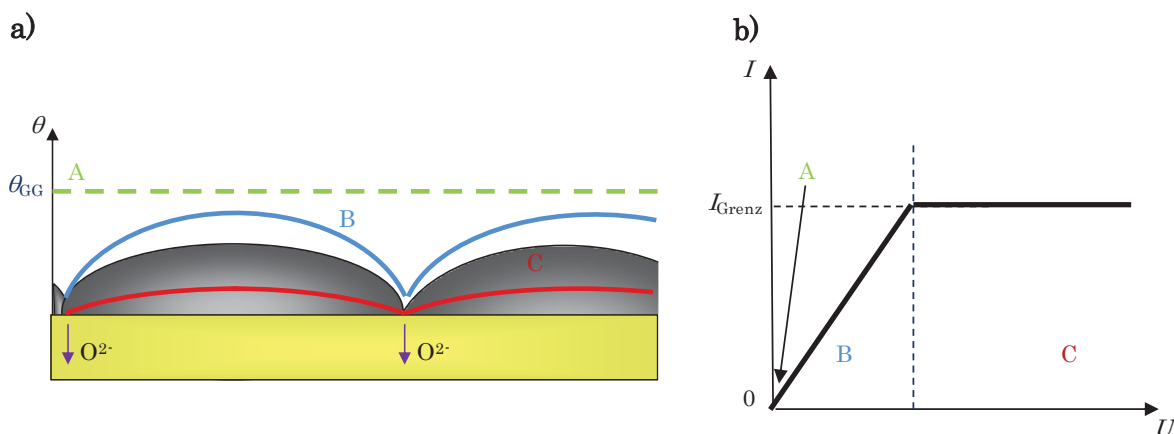
Der Übergang in den co-limitierten Bereich erfolgt, wenn die Adsorption nicht mehr allein begrenzend ist. Sie kann im Gegensatz zur Oberflächendiffusion allein limitierend sein, weil die Platinoberfläche endlich ist und sich durch niedrige  $O_{ad}$ -Konzentrationen eine Konzentrationslimitierung einstellen kann.

### 2.2.2.3 Konzentrationslimitierendes Verhalten

Die beschriebene Butler-Volmer-Gleichung (2.19) berücksichtigt den Fall, dass die Bedeckung  $\theta$  an der 3PG der Gleichgewichtsbedeckung  $\theta = \theta_{GG}$  entspricht. Für einen kathodischen Betrieb, in welchem  $O_{ad}$  von der Platinoberfläche nach Gleichung (2.8) entfernt wird, gilt nahe der 3PG  $\theta < \theta_{GG}$ . Der daraus resultierende Strom  $I$  entspricht der Beziehung (2.22).

$$I \propto \theta_{GG} - \theta \quad (2.22)$$

Abbildung 2.6 stellt die aus der Beziehung (2.22) abgeleiteten Verläufe für den Bedeckungsgrad  $\theta$  (Abbildung 2.6 a)) und dem resultierenden Strom  $I$  in der  $U/I$ -Kennlinie (Abbildung 2.6 b)) im unbelasteten (A) und kathodischen Betrieb (B und C) schematisch dar.



**Abbildung 2.6:** Schema zum Verständnis a) der Sauerstoffbedeckung  $\theta$  auf der Elektrode und b) dem resultierenden  $I_P$  in Abhängigkeit der Spannung  $U$ .

Für den Fall A gilt  $\theta = \theta_{\text{GG}}$  und  $I = 0$ . Für den Fall B, in dem ein elektrisches Potenzial  $U$  an der Elektrode anliegt, trägt  $O_{\text{ad}}$  zum Stromfluss bei und es gilt  $0 < \theta < \theta_{\text{GG}}$  auf der Oberfläche und nahe der 3PG. Für den Fall C wird  $\theta_{\text{GG}}$  auf der Oberfläche so stark unterschritten, dass nicht ausreichend  $O_{\text{ad}}$  zur 3PG nachtransportiert werden kann, um zu einem größeren Stromfluss beizutragen. An der 3PG resultiert  $\theta = 0$ , was für den Strom  $I$  einen Schwellwert zur Folge hat, der als Grenzstrom  $I_{\text{Grenz}}$  bezeichnet wird. Bedeckungsgrad und kathodischer Grenzstrom stehen nach Ausdruck (2.23) im Verhältnis.

$$\frac{\theta}{\theta_{\text{GG}}} = \frac{(I_{\text{Grenz}} - I)}{I_{\text{Grenz}}} \quad (2.23)$$

Durch Substitution in Gleichung (2.13), erhält man durch analoge Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung (2.19) einen vom Bedeckungsgrad abhängigen Ausdruck (2.24) [32].

$$i = i_0 \cdot \left( \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta_{\text{GG}}} \right) \exp\left(\frac{\alpha_a e \eta}{k_B T}\right) - \left( \frac{\theta}{\theta_{\text{GG}}} \right) \exp\left(\frac{-\alpha_k e \eta}{k_B T}\right) \right) \quad (2.24)$$

Unter der Annahme, dass konzentrationslimitiertes Verhalten nur bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken  $p(\text{O}_2)$  auftritt ( $\theta \ll 1$  bzw.  $\frac{1-\theta}{1-\theta_{\text{GG}}} \cong 1$ ), gilt:

$$i = \frac{\exp\left(\frac{\alpha_a e \eta}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_k e \eta}{k_B T}\right)}{i_0^{-1} + I_{\text{Grenz}}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_k e \eta}{k_B T}\right)} \quad (2.25)$$

Aus Gleichung (2.25) lassen sich zwei Fälle ableiten. Für den Fall kleiner Überspannungen  $e|\eta| \ll k_B T$  resultiert die Abhängigkeit (2.26):

$$i = \left( \frac{i_0 I_{\text{Grenz}}}{i_0 + I_{\text{Grenz}}} \right) \cdot \left( \frac{(\alpha_a + \alpha_k) e \eta}{k_B T} \right) \quad (2.26)$$

Für den Fall sehr großer, negativer Überspannungen  $\eta$ ,  $I \rightarrow -I_{\text{Grenz}}$  geht die konzentrationslimitierte Gleichung (2.27) nach [88] hervor.

$$I = I_{\text{Grenz}} \cdot \left( \frac{(\alpha_a + \alpha_k) e \eta}{k_B T} - 1 \right) \quad (2.27)$$

Der konzentrationslimitierte Grenzstrom  $I_{\text{Grenz}}$  kann aufgrund limitierender Gasphasendiffusion oder limitierender Adsorption (Schritt 1 und 2 aus Abbildung 2.4) auftreten, eine Unterscheidung kann wie in [41] gezeigt erfolgen.

## 2.3 Stabilität von Elektrodensystemen

### 2.3.1.1 Unterschiede von dichten und porösen Metall/ Cermet-Elektroden (morphologische Parameter)

In der Literatur werden meist dichte Pt|YSZ-Modellsysteme betrachtet, deren Metallelektroden (Metall = Pt) eine definierte Geometrie aufweisen, sodass daran möglichst eindeutige Untersuchungen mit definierten 3PG (O<sub>2</sub>, Pt|YSZ) und 2PG (Pt|YSZ) durchgeführt werden können.

Ein für dichte Platinelektroden diskutierter Sauerstofftransportmechanismus bei ausreichend tiefen  $T$  und hohem  $p(\text{O}_2)$  ist die Diffusion von Sauerstoff durch Platin bzw. entlang von Platinkorngrenzen (Schritt 4.2 in Abbildung 2.4) [47,68,70,71].

Für poröse Elektrodensysteme, deren Diffusionswege zur 3PG kürzer sind, kann sie neben dem geringen Diffusionskoeffizienten und der hohen Aktivierungsenergie von O<sub>ad</sub> in Platin vernachlässigt werden [72,73]. Dennoch sind die Sauerstofftransportmechanismen der porösen Systeme häufig unverstanden. Cermet-Elektroden (*engl.* ceramic metal), denen außer dem Metall noch Keramikanteile beigemischt sind, bieten den Vorteil höherer mechanischer und funktionaler Stabilität [89,90]. Der beigemischte Keramikanteil beeinflusst neben der Morphologie auch die elektrochemischen Eigenschaften des Elektrodensystems. Für die Weiterentwicklung im kommerziellen Einsatz als Gassensor oder SOFC (*engl.* solid oxide fuel cell, Brennstoffzelle) ist ein Verständnis der Sauerstofftransportmechanismen vor allem hinsichtlich der Langzeitstabilität unerlässlich [9].

### 2.3.1.2 Ursachen der Degradation

Unter der Degradation von Elektrodensystemen sind Alterungs- und Vergiftungsphänomene zu verstehen, die einen Verlust der Stabilität bzw. der Sensitivität, Selektivität und Dynamik der Elektroden zur Folge haben [91]. Ursachen der Degradation lassen sich auf die Anwendung [92], den Betrieb [93], den Aufbau [94] und das Material [95] des Elektrodensystems zurückführen. Daraus resultieren Auswirkungen wie:

- Festelektrolytdegradation durch Rissbildung [12,96,97]
- Elektrodendelamination vom Festelektrolyt [50,98]
- Morphologieänderung der Elektrode [50,89]
- Änderung der chemischen Zusammensetzung des Elektroden- oder Festelektrolytmaterials [14,26,99]

Oftmals treten Wechselwirkungen der jeweiligen Ursachen auf, was die Aufklärung der zugrunde liegenden Wirkmechanismen erschwert.

In der Literatur werden Degradationsmechanismen an SOFC-Materialien diskutiert, die sich nur bedingt auf andere Pt|YSZ-Systeme in Sensoren anwenden lassen, aber oftmals zu ähnlichen Erscheinungen führen. So sind bei der Degradation von SOFCs vor allem chrom-, silicium- und schwefelhaltige Verbindungen in Diskussion, sich auf die Kathodenreaktion auszuwirken [100–106].

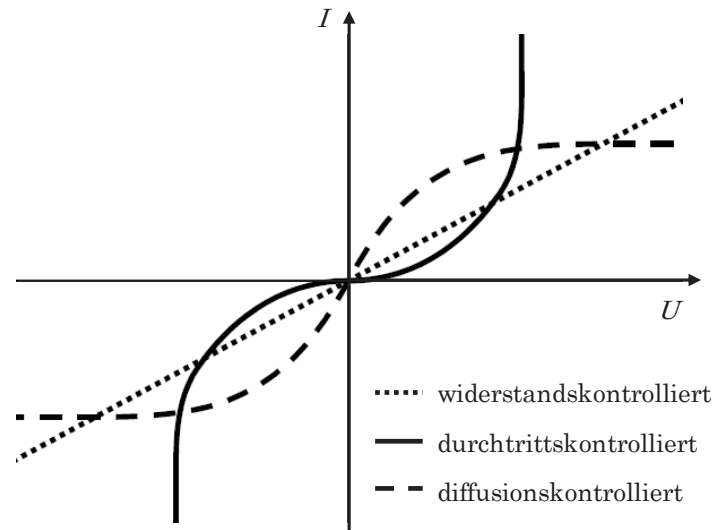
### 2.4 Elektrochemische Methodik zur Charakterisierung des Elektrodensystems

Elektrochemische Festelektrolyt-Gassensoren lassen sich mit Hilfe von stationären und dynamischen Messprinzipien charakterisieren. Im Folgenden sollen die beiden im Rahmen dieser Arbeit wichtigsten Methoden zur Charakterisierung kurz vorgestellt werden, die in [107,108] detaillierter dargestellt sind

#### 2.4.1 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie oder Dreiecksspannungsmethode ist ein elektrochemisches Verfahren, bei dem die an eine Elektrode angelegte Spannung (Potenzial)  $U$  nach einer meist linearen Zeitfunktion  $v_{sr} = \frac{\partial U}{\partial t}$  (*engl.* scan rate) zwischen dem anodischen und kathodischen Umkehrpotential verändert und der dazu gehörige Strom  $I$  registriert wird [107]. Mit Hilfe der gewonnenen Strom-Spannungskurven lassen sich Rückschlüsse auf die Kinetik des Ladungsdurchtritts und des Antransports der elektroaktiven Spezies gewinnen. Damit ist es möglich, ein Elektrodensystem über einen weiten Arbeitsbereich zu charakterisieren und Verlustmechanismen aufzuklären. Ausreichend kleine  $v_{sr}$  führen zu quasistationären  $U/I$ -Kennlinien und erlauben eine Aussage zu den Hauptverlustmechanismen. Abbildung 2.7 zeigt den Verlauf der  $U/I$ -Kennlinien für Ladungsdurchtritts-, Konzentrations- oder ohm'sche Polarisationsverluste [109].

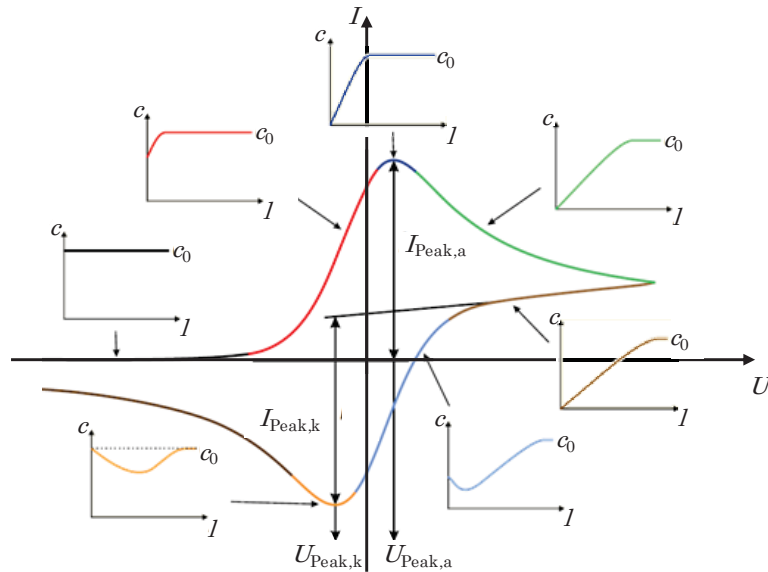




**Abbildung 2.7:**  $U/I$ -Kennlinie für verschiedene Verlustmechanismen aus [109].

Der Durchtrittsverlust unterliegt der mathematischen Beschreibung durch die Butler-Volmer-Gleichung (2.19) (vgl. Kapitel 2.2.2.1). Ohm'sche Polarisationsverluste treten durch die Gesamtheit der einzelnen Prozesswiderstände auf, die sich in den Anteil des Festelektrolyten und den Elektrodenanteil separieren lassen. Diffusionskontrollierte Prozesse lassen sich nach den in Kapitel 2.2.2.3 beschriebenen Abhängigkeiten verstehen.

Durch eine gezielte Variation der Potenzialänderungsgeschwindigkeiten  $v_{sr}$  können detailliertere Mechanismen in den Zyklovoltammogrammen aufgelöst werden. Elektronendurchtritte an der Elektrode, die schneller ablaufen als der Stofftransport (vgl. Kapitel 2.2.2.3) erzeugen Peaks, die der Oxidation oder Reduktion einer Spezies zugeschrieben werden können. Abbildung 2.8 zeigt zur beispielhaften Darstellung ein typisches Zyklovoltammogramm aus [110].



**Abbildung 2.8:** Zyklovoltammogramm aus [110]. Die farbige markierten Bereiche sind mit den zugehörigen Konzentrationsverläufen abgebildet.

Die Peakhöhe  $I_{Peak,a}$  bzw.  $I_{Peak,k}$  bei dem anodischen bzw. kathodischen Potenzial  $U_{Peak,a}$  bzw.  $U_{Peak,k}$  wird erreicht, wenn die Analytkonzentration  $c$  an der Reaktionszone (3PG) gerade null erreicht und der Gradient zur Ausgangskonzentration  $c_0$  maximal wird. Die Ausbildung der Peaks wird mit steigender Temperatur  $T$  kleiner. Ursache dafür ist die mit  $T$  kleiner werdende Diffusionsschichtdicke an der Elektrode sowie die zusätzlich größer werdende Diffusionsgeschwindigkeit [111]. Bei einer konstanten Diffusionsschichtdicke bleibt der Strom  $I$  auch mit größer werdendem Potenzial  $U$  konstant (vgl. vgl. Kapitel 2.2.2.3).

Das Elektrodensystem  $O_2$ , Pt|YSZ wurde durch CV-Messungen hinsichtlich der Bildung verschiedener Sauerstoffspezies und Oxide auf Platin untersucht [112–115]. Demnach treten vor allem bei niedrigen Temperaturen durch die elektrochemisch getriebene Bindung von Sauerstoff an Platin Peaks in den Zyklovoltammogrammen auf. Vor allem die Reduktion der gebildeten Oxidspezies liefert in CV-Messungen einen sichtbaren Peak im negativen Potenzialbereich, wobei die Zuordnung der Bindungszustände von Sauerstoff auf Platin bzw. der jeweiligen Sauerstoffspezies nicht übereinstimmend diskutiert wird [26,113–116].

### 2.4.2 Elektrochemische Impedanzuntersuchung

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie liefert Informationen über die statischen und dynamischen Eigenschaften eines elektrochemischen Systems durch Ermittlung der Impedanz  $Z$  in Abhängigkeit von der Frequenz  $f$  des Störsignals [108]. Im Gegensatz zu einer reinen  $U/I$ -Kennlinie lassen sich physikalische Vorgänge nach ihrer entsprechenden Relaxationszeit  $\tau$  einem bestimmten Frequenzbereich zuordnen und charakterisieren. Bei der Impedanzmessung erfährt das System eine Störung durch eine sinusförmige Modulation (Spannung oder Strom) gegebener Amplitude  $U_0$  und mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$ :

$$\underline{U}(\omega) = U_0 \sin(\omega t + \varphi_U) \quad (2.28)$$

Daraus resultiert das Antwortsignal:

$$\underline{I}(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \varphi_I) \quad (2.29)$$

Die komplexe Impedanz lässt sich folglich ausdrücken als:

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{\underline{U}(\omega)}{\underline{I}(\omega)} \quad (2.30)$$

Durch  $Z'(\omega) = \text{Re}(Z(\omega))$  und  $Z''(\omega) = \text{Im}(Z(\omega))$  setzt sie sich zusammen aus:

$$\underline{Z}(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (2.31)$$

Mit Hilfe von Betrag  $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$  und Phase  $\varphi = \arctan(Z''/Z')$  kann die Impedanz schließlich in Gleichung (2.32) überführt werden, wobei  $i$  die imaginäre Einheit ist.

$$\underline{Z}(\omega) = |Z(\omega)|e^{i\varphi} \quad (2.32)$$

Im kartesischen Koordinatensystem können komplexe Widerstände im Nyquist-Plot als Ortskurve mit Imaginär ( $Z''$ )- und Realteil ( $Z'$ ) (Gauß'sche Zahlenebene) oder im Bode-Plot als Betrag  $|Z|$  bzw. Phase  $\varphi$  über der Frequenz  $f$  dargestellt werden (vgl. Abbildung 2.9 a) und b)).

Eine Interpretation kann durch Zuweisen von hypothetischen Ersatzschaltbildern (ESB) zu einzelnen Prozessen erfolgen [34,117,118]. Die meisten physikalischen Prozesse in einem System lassen sich über ein paralleles  $RC$ -Glied charakterisieren, das im Nyquist-Plot einen idealen Halbkreis darstellt. Das Maximum des Halbkreises ist nach Gleichung (2.33) durch die Relaxationszeit  $\tau$  bestimmt, die ein Maß für das Aufladen der Kapazität  $C$  ist.

$$\tau = RC = \frac{1}{\omega_{\max}} = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad (2.33)$$

Die Impedanz eines parallelgeschalteten  $RC$ -Gliedes  $Z_{RC}$  berechnet sich nach Gleichung (2.34).

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1+i\omega RC} = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad (2.34)$$

Inhomogenitäten im System z.B. durch Randeffekte, Temperaturgradienten und Elektrodenporosität führen dazu, dass ein reales Impedanzspektrum keine idealen Halbkreise mit diskreten Zeitkonstanten liefert, sondern eine Verteilung dieser um einen oder mehrere Mittelwerte. Die Verwendung eines weiteren rein mathematischen Schaltungselements, dem Konstantphasenelement (*engl.* Constant Phase Element CPE), erlaubt die Beschreibung derartiger Vorgänge im elektrischen Ersatzschaltbild (ESB). Die Impedanz eines CPE-Glieds  $Z_{CPE}$  lässt sich gemäß [119] mit Hilfe eines frequenzunabhängigen Vorfaktors  $A_{CPE}$  durch Gleichung (2.35) beschreiben.

$$Z_{CPE}(\omega) = A_{CPE}(i\omega)^{-\alpha_{CPE}} \quad (2.35)$$

Für den Dämpfungsfaktor  $\alpha_{CPE} = 1$  entspricht das CPE-Glied einem idealen Kondensator, für  $\alpha_{CPE} = 0$  einem idealen Widerstand. Abbildung 2.9 zeigt den a) Nyquist- und b) Bode-Plot zweier seriell miteinander verknüpfter RCPE-Glieder für verschiedene  $\alpha_{CPE}$  zum besseren Verständnis.

In einem vereinfachten  $O_2$ , Pt|YSZ-Elektrodensystem, bestehend aus dem ionenleitenden Elektrolyt (YSZ) und zwei Elektroden (Pt), können verschiedene Mechanismen durch die Impedanz wiedergegeben werden. Dabei lässt sich der dominante Prozess durch Variation von Temperatur, des Sauerstoffpartialdrucks, des elektrischen Potentials und der Morphologie des Elektrodensystems identifizieren. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei niedrigen Temperaturen ( $\vartheta = 350\text{ °C}$ ) ist auf die Ionenleitfähigkeit des YSZ zurückzuführen, die sich als Leitung durch das Volumen (*engl.* bulk) und Korngrenzen als jeweils einzelne Prozesse voneinander trennen lassen [120]. Ein ansatzweise auftretender dritter Halbkreis ist elektrodenabhängig [119,120]. Bei höheren Temperaturen ( $\vartheta > 600\text{ °C}$ ) sind die Prozesse im Festelektrolyten so schnell, dass sie nur noch als serieller Widerstand anzunehmen sind und die Elektrodenprozesse dominieren. Dazu gehören unter anderem die in Kapitel 2.2.2.1 vorgestellten Sauerstofftransportprozesse (vgl. Abbildung 2.4).

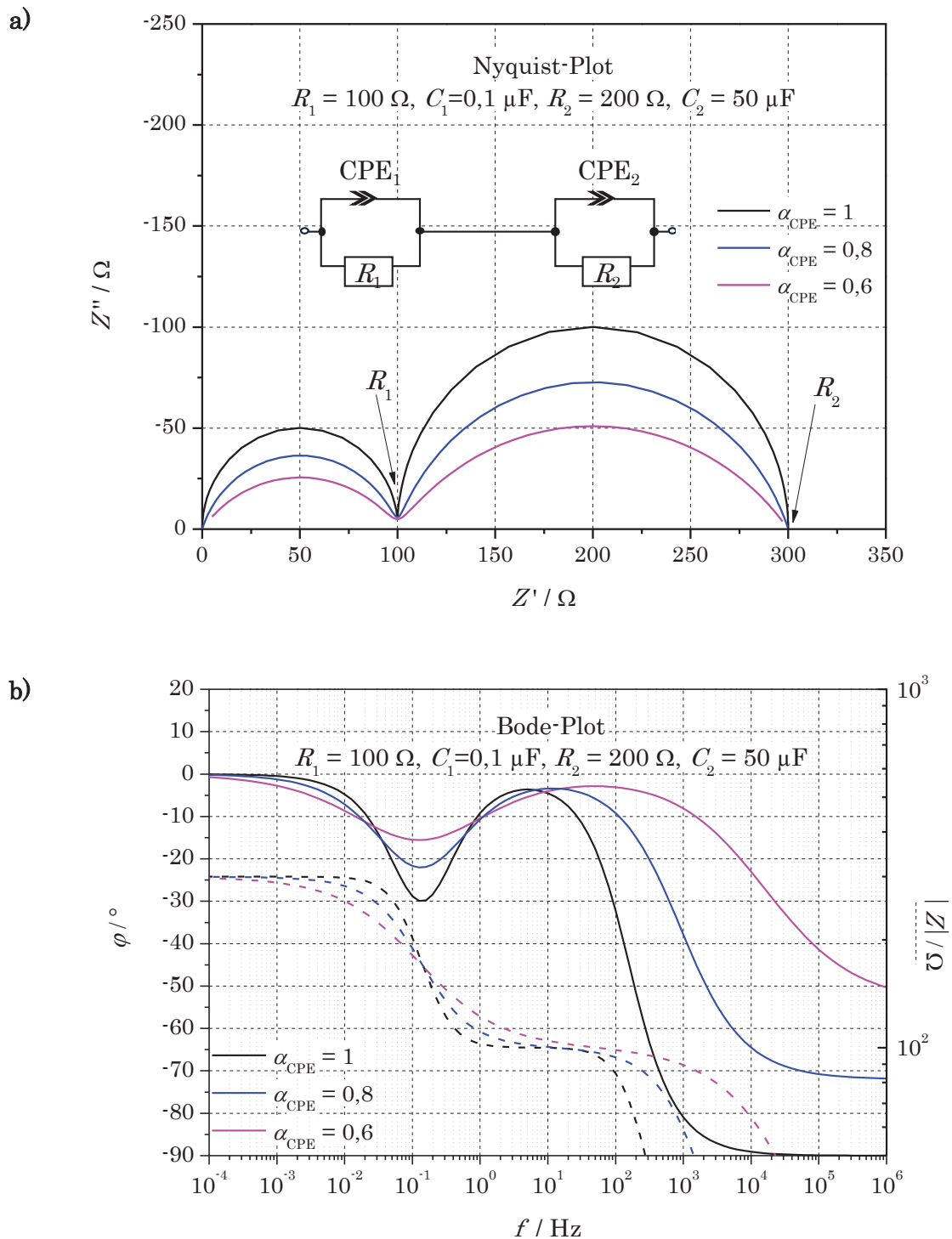


Abbildung 2.9: EIS zweier simulierter RCPE-Prozesse in Abhängigkeit von  $\alpha_{\text{CPE}}$  der CPE-Glieder in a) Nyquist- und b) Bode-Darstellung.

## 3 Messtechnik und Experimentelles

Im folgenden Kapitel wird die Präparation der Analyseobjekte, der Aufbau und die Funktionsweise der Messapparatur und die Realisierung von Alterungs- und Vergiftungsexperimenten durch Siliciumdioxid (intrinsisch); Natriumionen, Wasserdampf und Phosphorpentoxid (extrinsisch) beschrieben. Außerdem werden die Charakterisierungsmethoden sowie deren Herausforderungen und Grenzen bei der Interpretation vorgestellt und diskutiert.

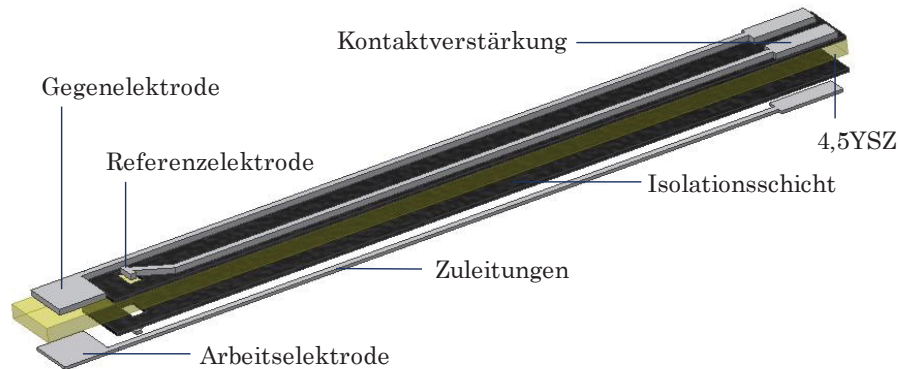
Das Ziel der Arbeit besteht darin, größtmöglichen Bezug auf die realen Sensorsysteme der Sprung- und Breitbandlambdasonde herzustellen, weshalb die Experimente an vergleichbaren Elektrodensystemen sowie teilweise auch kommerziellen Lambdasonden unter Bedingungen durchgeführt wurden, die mit denen des Betriebes kommerzieller Lambdasonden im Abgas vergleichbar sind.

### 3.1 Probenherstellung

#### 3.1.1 Präparation und Zusammensetzung

Der Lambdasonde nachempfunden, werden verschiedene, mit 4,5 mol-%  $Y_2O_3$  teilstabilisierte YSZ-Substrate mit und ohne 1 %  $SiO_2$ -Zusatz zum Aufbau einfacher, symmetrischer Pt | YSZ-Elektrodensysteme genutzt. Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau der vereinfachten Sensorelemente. Die gekauften Substrate werden in einem

technologischen Gießprozess mit YSZ-Partikelgrößen  $d = 0,4 \mu\text{m}$  bis  $1,3 \mu\text{m}$  hergestellt.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des genutzten Layouts mit vereinfachtem, symmetrischem Elektrodendesign.

Die resultierenden Folien werden im Grünzustand (mit organischen Bestandteilen auf Polyvinylbuteral-Basis) durch Siebdrucktechnik mit einer Isolationspaste aus Aluminiumoxid in entsprechend organischen Bestandteilen bedruckt, um die ionische Leitfähigkeit des YSZ für die Zuleitungen bis zu den Arbeits- und Referenzelektroden zu unterdrücken. Der Druck der Zuleitungen und Arbeitselektroden (mit quadratischer Fläche  $A = 4,17 \text{ mm} \cdot 4,17 \text{ mm} = 17,39 \text{ mm}^2$ ) erfolgt in einem Schritt mit jeweils einer von zwei verschiedenen, REACH-konformen Cermet-Elektrodenpasten (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, Verordnung (EG) Nr. 1907/2006). Die jeweilige Paste wird auf Polyvinylbuteral-Basis aus einer Platin/YSZ-Mischung hergestellt, die nach dem Druck in einem co-firing-Prozess für eine definierte Zeit bei einer definierten Temperatur von ca.  $\vartheta = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$  gesintert wird, so dass sich die in Tabelle 3-1 aufgeführten Sensorvarianten mit einer Sinterschwindung von 18 % und einer Elektrodendicke um  $\delta = 10 \mu\text{m}$  bis  $15 \mu\text{m}$  zur Untersuchung ergeben.



**Tabelle 3-1:** Verwendete Materialkombinationen für vereinfachte Sensorelementvarianten.

Variante	Elektrode	Festelektrolyt
1	Mikro	4,5YSZ mit SiO <sub>2</sub>
2	Mikro	4,5YSZ ohne SiO <sub>2</sub>
3	Nano	4,5YSZ mit SiO <sub>2</sub>
4	Nano	4,5YSZ ohne SiO <sub>2</sub>

Die Unterscheidung der Elektrodenpasten „Mikro“ und „Nano“ bezieht sich vor allem auf die Korngrößenverteilung der Platinpartikel innerhalb der Elektrodenpaste. Die jeweiligen Unterschiedsmerkmale von Mikro- und Nano-Elektrode sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst, wobei Informationen zur Nano-Elektrode aus [121] stammen und zusätzlich auf [122,123] verwiesen sei.

**Tabelle 3-2:** Zusammensetzung der Elektrodenpasten.

	Mikro-Elektrode	Nano-Elektrode
Platinkorngröße / $\mu\text{m}$	4 – 6,5	0,005 – 2
YSZ / mol-% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	8
YSZ-Korngröße / $\mu\text{m}$	0,35 – 0,55	0,1 – 0,5
Keramik / Pt	0,06	0,1 – 0,2
Feststoffgehalt / Masse-%	77,2	72 – 88,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Korngröße / $\mu\text{m}$	0,05 - 1,5	0,005 – 0,5

### 3.1.2 Funktion

Die vereinfachten Sensorelemente bestehen aus einem Festelektrolyten mit beidseitig aufgedruckter Arbeits- und Gegenelektrode und jeweils einer Referenzelektrode (RE) aus den gleichen Elektrodenpasten (vgl. Abbildung 3.1). In Anlehnung an die Lambdasonde befindet sich die als Kathode betriebene Elektrode immer auf der gleichen Seite der YSZ-Folie, der Unterseite (während des Gießprozesses zur Herstellung der YSZ-Folien auf dem Trennmaterial aufliegend).

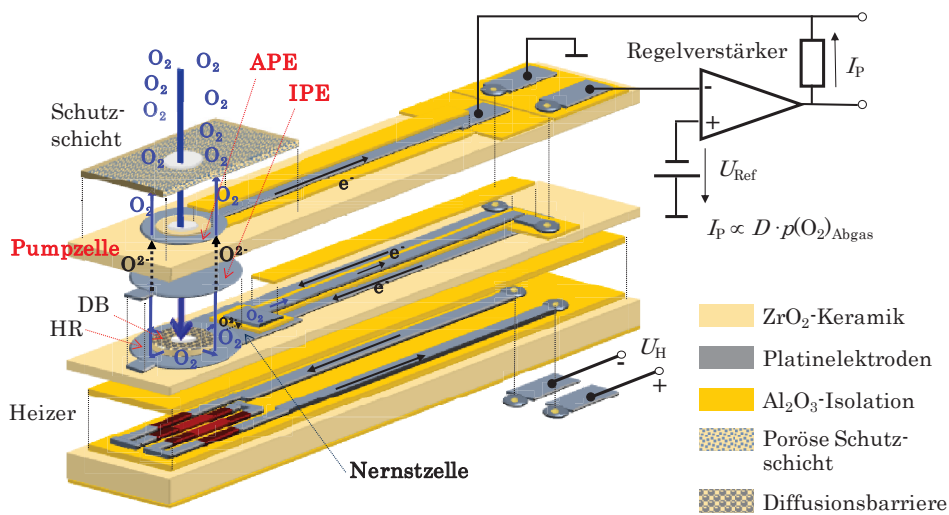
Zur elektrochemischen Charakterisierung der gesamten Zelle wird eine als Zweipunktanordnung bezeichnete Kontaktierung genutzt, die den Spannungsabfall an beiden Arbeitselektroden und über den Festelektrolyt in Summe quantifiziert.



enthält. Außerdem besitzt sie einen Hohlraum (HR), der durch eine Diffusionsbarriere (DB) abgeschlossen ist und in dem sich IPE und eine Nernst-Elektrode (NE) befinden (vgl. Abbildung 3.3). Mit Hilfe der NE und einer gepumpten Referenzelektrode (RE) kann der Sauerstoffgehalt im HR bestimmt werden, der durch die Pumpzelle um  $\lambda = 1$  geregelt wird. Die Luftzahl  $\lambda$  wird nach Gleichung (3.1) als Verhältnis der tatsächlich für eine Verbrennung zur Verfügung stehenden Luftmasse  $m(\text{Luft})_{\text{ist}}$  zur mindestens für eine vollständige Verbrennung notwendigen stöchiometrischen  $m(\text{Luft})_{\text{stöchiometrisch}}$  definiert.

$$\lambda = \frac{m(\text{Luft})_{\text{ist}}}{m(\text{Luft})_{\text{stöchiometrisch}}} = \frac{p(\text{O}_2)_{\text{ist}}}{p(\text{O}_2)_{\text{stöchiometrisch}}} \quad (3.1)$$

Die APE, die im Realfall dem Abgas ( $p(\text{O}_2)_{\text{ist}}$ ) zugewandt ist, wird durch eine poröse Schutzschicht geschützt. Im Rahmen dieser Arbeit wird lediglich das Elektrodensystem der durch die DB geschützten IPE, des Festelektrolyten und der APE (Pumpzelle) verwendet (rot).



**Abbildung 3.3:** Aufbau einer Breitbandlambdasonde LSU4.9 aus [5].

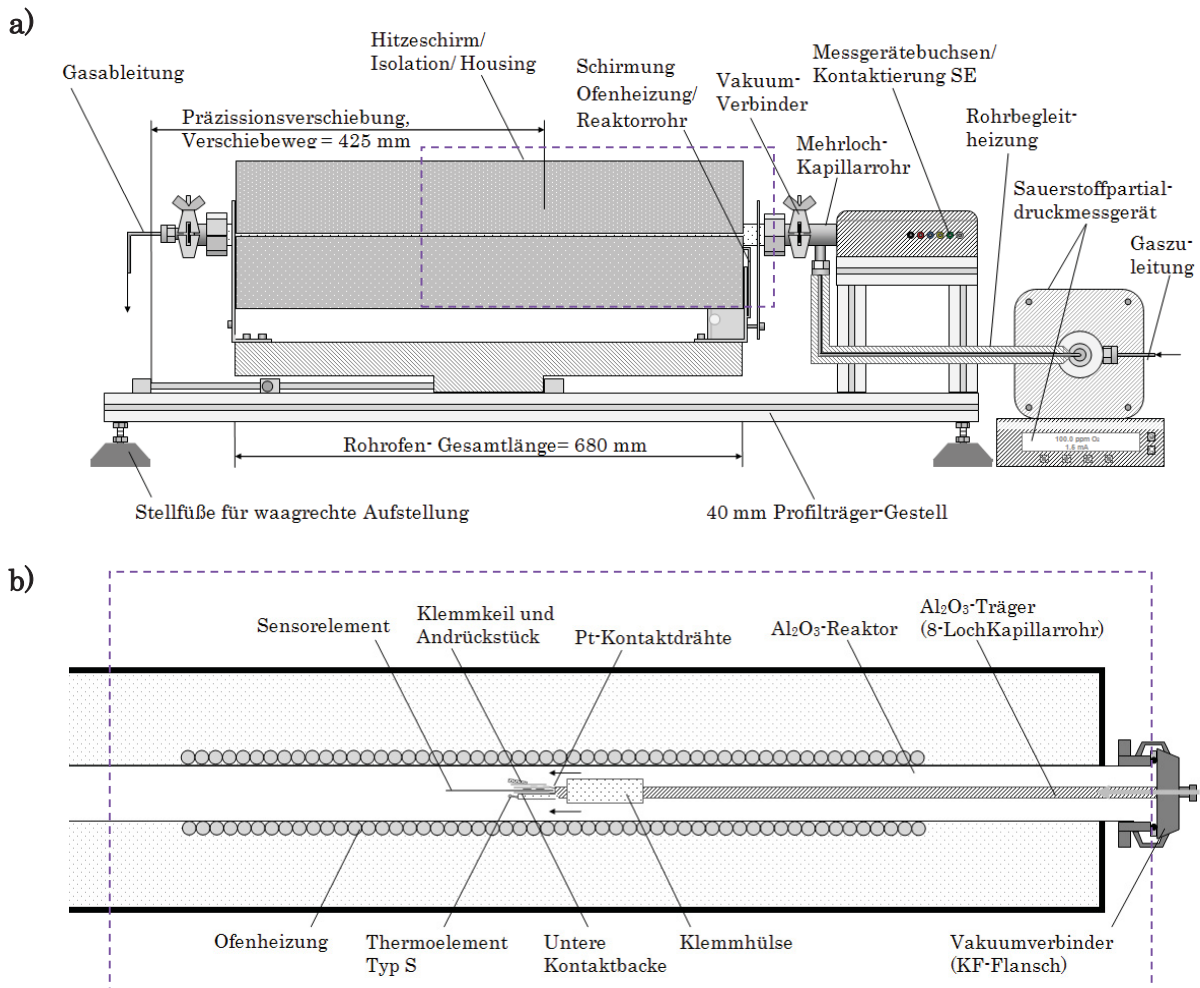
Die Untersuchungen an Breitbandlambdasonden beziehen sich stets auf die Varianten 1 und 2 (Tabelle 3-1).

### 3.2 Messplätze für Elektroden- und Sensoruntersuchungen

Für die experimentellen Untersuchungen werden elektrochemische Vor- und Nachcharakterisierungen der Elektrodensysteme sowie *in-situ*-Charakterisierungen während der Alterung und Vergiftung durch Wasserdampf oder Phosphorpenoxid durchgeführt. Für diese gibt es zwei Messplätze, die im Folgenden vorgestellt werden.

#### 3.2.1 Standardmessplatz

Der Standardmessplatz ermöglicht eine umfangreiche Charakterisierung von Elektrodensystemen im Neuzustand und eine Alterung durch Wasserdampf. Eine schematische Darstellung des Aufbaus und des inneren Reaktors ist in Abbildung 3.4 gezeigt.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Untersuchung des Elektrodensystems im Neuzustand und während Alterung durch Wasserdampf. a) Außenansicht, b) Innenansicht des gasdichten Reaktors mit Sensorkontaktierung.

Zentraler Bestandteil des Messaufbaus ist der Hochtemperaturofen der Firma Reetz, über den mittels eines Eurotherm Temperaturreglers 2404<sup>®</sup> die gewünschte Betriebstemperatur eingestellt werden kann. Das Sensorelement wird durch einen Einschub mittig im Innen liegenden, abgeschirmten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikrohr (Innendurchmesser:  $d = 18$  mm) positioniert, wobei direkt unter dem Sensorelement ein Thermoelement Typ S (Pt/PtRh) angeordnet ist. Der mit KF-Flanschen verschlossene Ofen bildet ein gasdichtes System, das über Swagelock<sup>®</sup>-Anschlüsse ( $d = 6$  mm) und Edelstahlrohre mit einem gewünschten Gas durchströmt werden kann. Direkt verfügbar sind stickstoffhaltige Gase mit verschiedenen Sauerstoffanteilen bis  $p(\text{O}_2) = 0,2$  bar. Der Fluss dieser Gase wird computergesteuert durch Mass-Flow-Controller (MFC) der Firma Bronkhorst über eine Computersoftware

geregelt. Prinzipiell kann durch Verwendung mehrerer MFCs jeder beliebige Sauerstoffpartialdruck innerhalb der gegebenen  $p(\text{O}_2)$ -Bereiche eingestellt werden.

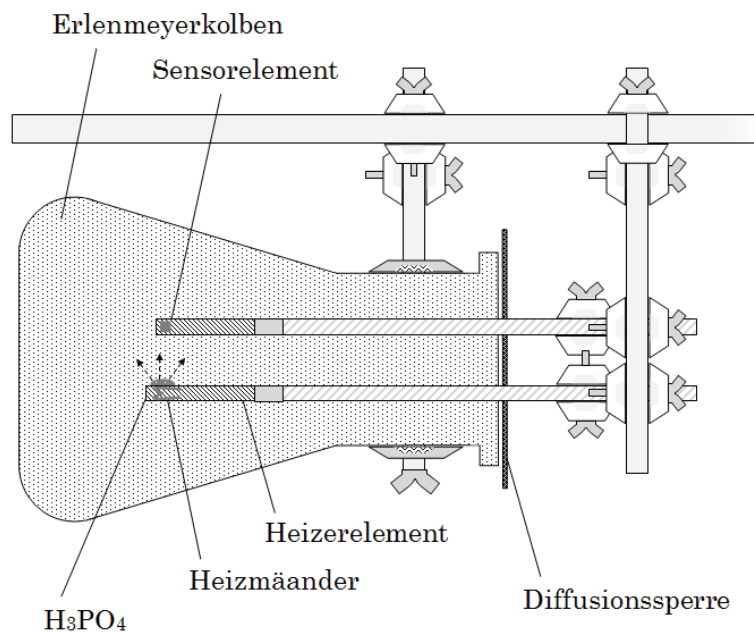
Neben den MFCs kann außerdem ein Controlled Evaporation and Mixing-System (CEM<sup>®</sup>, ebenfalls Bronkhorst) genutzt werden, mit dem durch die Kombination von Wasserdosierung, -verdampfung und -transport über einen Gasfluss definierte Wasserdampfpartialdrücke eingestellt werden können.

Insbesondere zeichnet sich der Messaufbau dadurch aus, dass durch die Verwendung einer vor und einer nach dem Ofen befindlichen Elektrolysezelle SGM5EL<sup>®</sup> der Firma Zirox sehr kleine Sauerstoffpartialdrücke ( $p(\text{O}_2) = 10^{-20}$  bar bis 0,2 bar) genau eingestellt und gemessen werden können. Die Elektrolysezelle arbeitet dabei nach dem Prinzip einer pumpenden Festelektrolyt-Elektrolysezelle [126] mit einer an der Referenzluft liegenden Außenelektrode und einer dem durch die MFC definierten Messgas ausgesetzten Arbeitselektrode. Die vor den Ofen geschaltete Zelle kann Sauerstoff entweder in den durchströmten Keramikreaktor hinein- oder herauspumpen bis die gewünschte Sauerstoffkonzentration vorliegt. Die zweite, nach dem Reaktor befindliche Zelle, dient der Überprüfung der Dichtigkeit des Systems sowie der  $p(\text{O}_2)$ -Messung.

Innerhalb des Reaktors kann ein Sensorelement (Sonde oder vereinfachtes Sensorelement) eingebaut und durch das Andrücken von Platindrähten kontaktiert werden. Die nach außen geführten Drähte ( $\delta = 0,4$  mm) der Arbeits- und Referenzelektroden ermöglichen die elektrochemischen Messungen zwischen den Elektroden mit Hilfe eines Potenziostaten/ Galvanostaten Reference 600<sup>®</sup> der Firma Gamry Instruments. Platindrähte zeigen eine hohe Alterungsbeständigkeit gegenüber Feuchte und Hitze.

### 3.2.2 Messplatz zur Phosphorvergiftung

Zur Vergiftung des Elektrodensystems mit Phosphorpentoxid wird ein mit Pappe als Diffusionsbarriere, abgedichteter Erlenmeyerkolben als Reaktor wie in Abbildung 3.5 dargestellt, genutzt.



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Untersuchung des Elektrodensystems vor, während und nach Vergiftung mit Phosphorpentoxid.

Innerhalb des Kolbens wird auf eine als Heizerelement betriebene Lambdasonde Phosphorsäure getropft, der durch Anlegen einer definierten Heizerspannung  $U_H$  das Wasser nach Reaktion (3.2) entzogen wird, sodass nur Phosphorpentoxid bzw. das Dimer übrig bleibt.



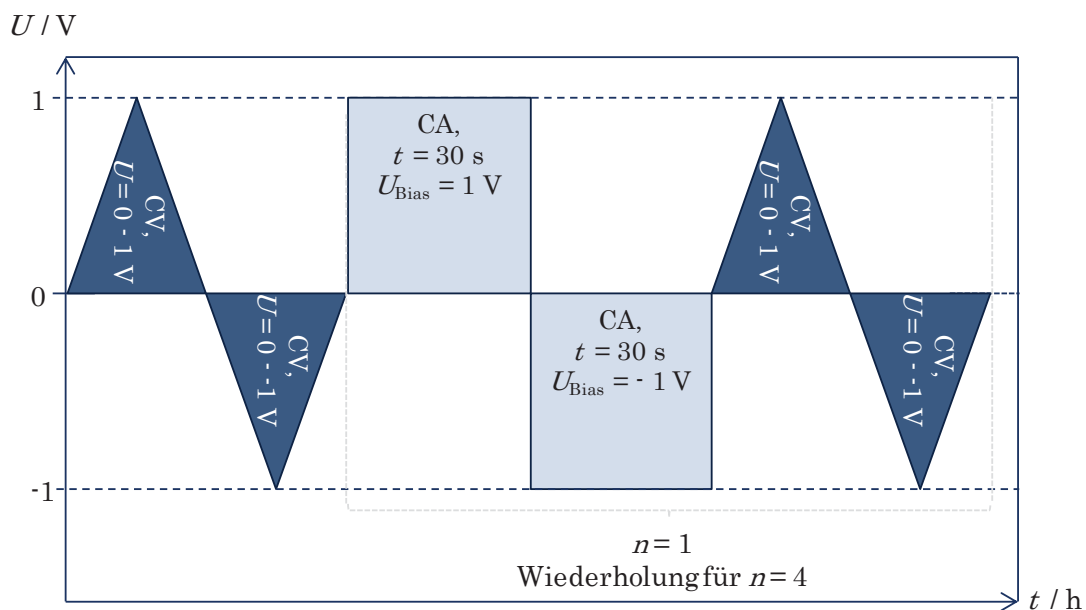
Das darüber positionierte Sensorelement wird durch Anlegen einer weiteren Heizerspannung  $U_H$  auf einen definierten Festelektrolytwiderstand  $R_{Elyt}$  bzw. auf die damit korrelierende, definierte Temperatur geheizt. Da das vereinfachte Sensorelement keinen eigenen Heizer besitzt, wird eine „Huckepackbeheizung“ gewählt,

die das vereinfachte Sensorelement durch eine darunter geklemmte, üblich betriebene Sonde bis zum gewünschten  $R_{\text{Elyt}}$  erhitzt.

Mittels nach außen geführter Kontaktierung kann das zu vergiftende Elektrodensystem analog der Durchführung im Standardaufbau elektrochemisch betrieben und untersucht werden.

### 3.3 Vorbehandlung des Elektrodensystems

Bevor die vereinfachten Sensorelemente charakterisiert werden, durchlaufen diese eine Konditionierung durch elektrochemische Pumpabfolge bei  $\vartheta = 690\text{ °C}$  und  $p(\text{O}_2) = 0,2\text{ bar}$  wie in Abbildung 3.6 dargestellt.



**Abbildung 3.6:** Konditionierungsablauf bei  $\vartheta = 690\text{ °C}$  und  $p(\text{O}_2) = 0,2\text{ bar}$  für vereinfachte Sensorelemente nach Sinterung.

Für alle Untersuchungen wird stets ein Gasvolumenstrom von  $v = 100\frac{\text{mL}}{\text{min}}$  gewählt. Nach dem Konditionieren sind alle Sensorelemente im gleichen Ausgangszustand, d.h. in den CV- und EIS-Charakteristiken übereinstimmend und dadurch miteinander vergleichbar.



### 3.4 Degradation und Bewertung

Die Alterungs- und Vergiftungsexperimente an Festelektrolyten und Elektroden werden separat durchgeführt und sollen im Folgenden erläutert werden. Tabelle 3-3 fasst die jeweiligen Untersuchungsbedingungen zusammen.

**Tabelle 3-3:** Zusammenfassung der untersuchten Schädigungsstoffe an Festelektrolyt und Elektrode.

	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5(g)</sub>
<b>YSZ</b>	X Intrinsisch	X Autoklav	X Als Na <sub>2</sub> O während Sinterung und als Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Imprägnierung	-
<b>Elektrode</b>	X Intrinsisch	X $U_{\text{Bias}}$ in H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-	X $U_{\text{Bias}}$ in P <sub>2</sub> O <sub>5(g)</sub>

#### 3.4.1 Degradation durch SiO<sub>2</sub>

Die Bewertung der Elektrodensystemschädigung durch SiO<sub>2</sub> (Varianten 1 und 3, vgl. Tabelle 3-1) als intrinsische Vergiftung im YSZ erfolgt in Referenz zum SiO<sub>2</sub>-freien Elektrodensystem (Varianten 2 und 4) und damit als Wechselwirkung zu den Degradationsursachen Wasserdampf H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> und Phosphorpentoxid P<sub>2</sub>O<sub>5(g)</sub> mit den in Kapitel 3.5 vorgestellten Messtechniken.

#### 3.4.2 YSZ-Degradation durch Wasser

Zur Nachstellung der Degradation des Festelektrolyten wird ein Autoklav genutzt, in den vereinfachte Sensorelemente mit und ohne SiO<sub>2</sub> bei  $\vartheta = 200$  °C und Druck  $p = 15$  bar für  $t = 6$  h, 12 h, 18 h in der Wasserdampfphase positioniert, geschädigt und anschließend untersucht werden.

### 3.4.3 YSZ-Degradation durch Natriumionen

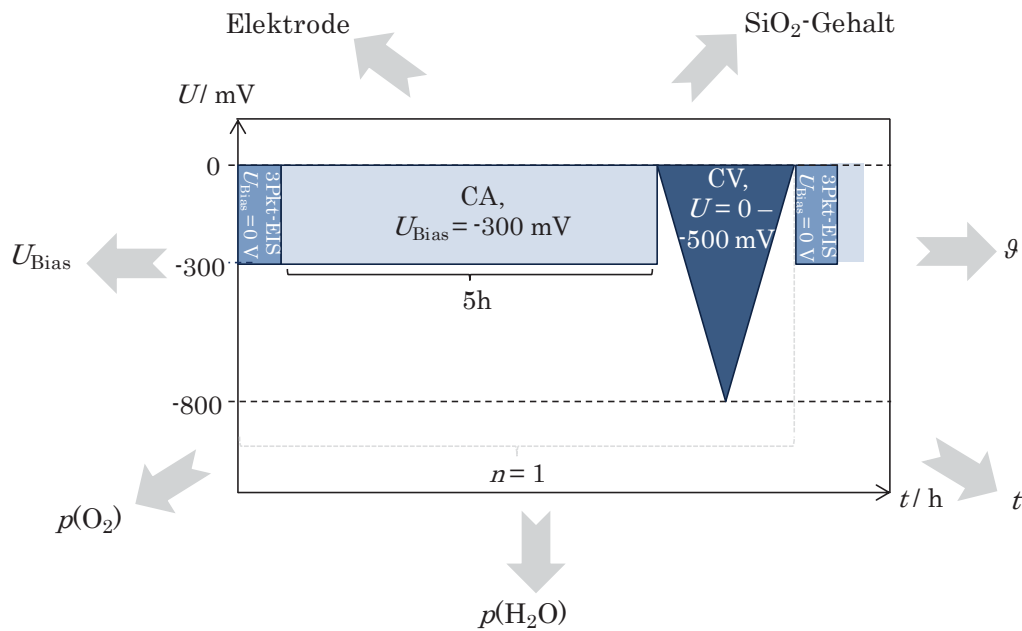
Zur Untersuchung des Quereinflusses von  $\text{SiO}_2$  und Natriumionen auf die Alterung und Vergiftung werden Sinter- und Imprägnierversuche durchgeführt.

Für den Sinterversuch werden unentbinderte,  $\text{SiO}_2$ -haltige Grünfolien von Lambdasonden in zwei definierten Pulverbetten mit einer Natriumkonzentration  $c_{\text{Na}^+} \approx 2$  ppm bzw.  $c_{\text{Na}^+} \approx 800$  ppm gesintert und untersucht.

Im zweiten Experiment werden  $\text{SiO}_2$ -haltige und -freie, vereinfachte Sensorelemente der Varianten 1 und 2 mit einer 10 %-igen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung imprägniert und bei  $\vartheta = 850$  °C ausgeheizt.

### 3.4.4 Elektrodendegradation durch Wasserdampf

Die elektrochemisch provozierte Degradation durch  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  wird nach dem in Abbildung 3.7 gezeigten Ablauf im Standardmessplatz für eine Zyklenzahl  $n = 8$  durchgeführt.



**Abbildung 3.7:** Ablauf der Untersuchung zur potenzialgetriebenen Degradation unter Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  mit den zu variierenden Parametern (graue Pfeile) für einen Zyklus ( $n = 1$ ).

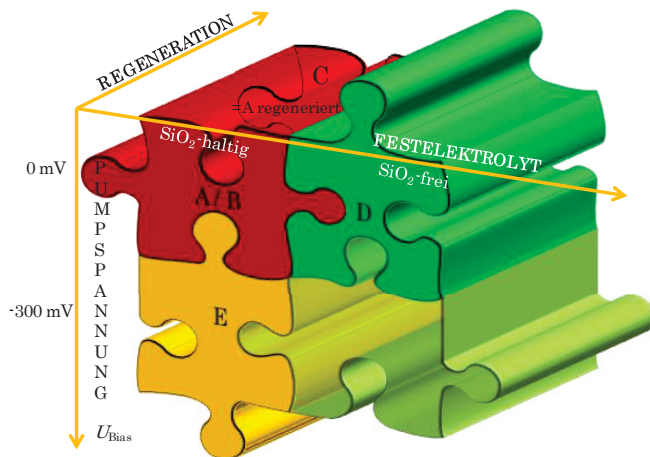
Die  $\text{SiO}_2$ -Gehalte und die Parameter sind für die jeweiligen Elektroden in Tabelle 3-1 angegeben. Als „Standardbedingungen“, die den realen Betriebsbedingungen nahe kommen, wurde gewählt:  $\vartheta = 690\text{ °C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}\text{ bar}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 1\text{ bar}$  und  $U_{\text{Bias}} = -300\text{ mV}$ . Die weiteren untersuchten Bereiche sind in Tabelle 3-4 aufgeführt.

**Tabelle 3-4:** Parametervariationen zur Bewertung des Einflusses von  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  auf die Elektrodenfunktion.

Parameter	Variationsbreite
Temperatur $\vartheta$	600 ... 780°C
Pumpspannung $U_{\text{Bias}}$ während CA	0 ... -800 mV
Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$	$5 \cdot 10^{-4}$ ... 0,2 bar
Wasserpartialdruck $p(\text{H}_2\text{O})$	0 ... 0,2 bar

Außerdem werden Untersuchungen an den in Abbildung 3.8 bzw. Tabelle 3-5 gezeigten Proben der Varianten 1 und 2 unter Standardbedingungen durchgeführt, bei denen deuteriertes Wasser zur Markierung genutzt wird. Deren Analyse erfolgt mittels zeitaufgelöster Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (*engl.* Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS) hinsichtlich positiver

und negativer Ionenverteilung. Untersucht wird das Pt | YSZ-Interface, das durch Präparation eines Schrägschliffes und anschließende Tiefenprofilierung des Festelektrolyten durch Sputtern zur Elektrode freigelegt und so unangetastet analysiert wird.



**Tabelle 3-5:** Analyseobjekte zur ToF-SIMS-Analyse nach Degradation mit deuteriertem Wasser D<sub>2</sub>O.

Pro- be	Zustand	SiO <sub>2</sub> in YSZ	U <sub>Bias</sub> / mV
A	Kathode	mit	-300
B	Anode	mit	300
C	Regene- rierte Kathode	mit	-300
D	Kathode	ohne	-300
E	Ausgela- gerte Elektrode	mit	0
F	Neuteil	mit	0

**Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung der Auswahl an Analyseobjekten zur ToF-SIMS-Analyse.

Neben den D<sub>2</sub>O-Experimenten werden für die Proben A und F zusätzlich Experimente mit dem Isotop <sup>18</sup>O<sub>2</sub> durchgeführt, um einen Vergleich der Sauerstoffeinbaupositionen vor und nach der Degradation zu ermöglichen. Die jeweilige ToF-SIMS-Analyse erfolgt an einer an der Universität Saarbrücken mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB, *engl.* Focused Ion Beam) präparierten Lamelle.

#### 3.4.5 Elektrodendegradation durch Phosphor

Die Untersuchungen zur Phosphorvergiftung an Breitbandlamdasonden (LSU4.9® nach Variante 1) bzw. vereinfachten Sensorelementen werden in dem in

Kapitel 3.2.2 vorgestellten Aufbau durchgeführt. Die Temperatur wurde entsprechend des hochfrequenten Festelektrolytwiderstands  $R_{\text{Elyt}}$  (bei  $f = 3$  kHz) auf  $\vartheta = 690$  °C eingeregelt.

Die Vergiftung wird durch zwei Verdampfungsvorgänge mit je  $V = 10$   $\mu\text{L}$  einer 25 %-igen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf dem Heizelement eingeleitet. Für die vereinfachten Sensorelemente wird  $V = 5$   $\mu\text{L}$  gewählt.

Während der Vergiftung wird zwischen IPE und APE bzw. den Arbeitselektroden des vereinfachten Sensorelementes ein Potenzial angelegt und der Pumpstrom  $I_p$  wird aufgezeichnet. Für die LSU werden die Potenziale von  $U_{\text{Bias}} = -1,5$  V bis  $U_{\text{Bias}} = 1,5$  V variiert.

### 3.4.6 Regeneration

Eine Regeneration nach Degradation erfolgt sowohl für vereinfachte Sensorelemente als auch für Breitbandlamdasonden durch mehrmalige CV-Messungen bei  $p(\text{O}_2) = 0,2$  bar mit den Grenzpotenzialen  $U_{\text{Bias}} = -1$  V bis  $U_{\text{Bias}} = 1$  V und der Potenzialänderungsgeschwindigkeit  $v_{\text{sr}} = 50$   $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 3.5 Charakterisierung des Elektrodenystems und Grenzen der Methodik

In diesem Kapitel sollen die Verfahren zur Bewertung des Elektrodenystems im Neuzustand sowie nach Alterung und Vergiftung vorgestellt werden. Im Fokus der Arbeit stehen die elektrochemischen Untersuchungen, die für das Elektrodenystem meist sensitivere Informationen liefern als bildgebende Verfahren. Anwendbarkeit und Grenzen der Methoden werden diskutiert.

### 3.5.1 Analytische und bildgebende Verfahren

#### **Rasterelektronenmikroskopie, Kathodolumineszenz und Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Zur Darstellung von Gefügestrukturen in Topographie- und Materialkontrast wird das Rasterelektronenmikroskop (REM) Zeiss Supra 40 VP eingesetzt.

Die Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Materialien können durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (*engl.* Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) getroffen werden, die ebenfalls am REM durchgeführt werden. Durch den Austausch mit einem polychromatischen Detektor kann für die untersuchten Materialsysteme auch die Kathodolumineszenz (KL) zur Analyse genutzt werden. Bestimmte Materialien zeigen eine Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Elektronen des Valenzbandes, die zur Emission von Licht im sichtbaren und ultravioletten Bereich (Lumineszenz) führen.

Für die Analyse werden die Proben in Epoxidharz eingebettet, bis zum Untersuchungsbereich mit einem Schleif-/ Polierautomat Struers Tegramin-30 (OBS- und SiC-frei) präpariert und mit Kohlenstoff bedampft.

Die Grenzen der Methode liegen vor allem in der Auflösung, die sich auf mehrere hundert Nanometer beschränkt. Dadurch können Anlagerungen, Segregationen oder ähnliches an Korngrenzen oder dem Pt|YSZ-Interface oftmals nicht beobachtet werden.

#### **Hochaufgelöste Scannende Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie**

Hochauflösende, scannende Transmissionselektronenmikroskopie (*engl.* High Resolution Scanning Transmission Electron Microscope, HR-TEM) wird am Transmissionselektronenmikroskop der Fa. FEI (Titan) durchgeführt, das zudem EDX-Punktmessungen mit einem Messfleck kleiner 1 nm sowie Flächenmessungen mit

5 x 5 nm<sup>2</sup> ermöglicht. Außerdem werden Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, *engl.* electron energy loss spectroscopy), -Linescans und -Punktmessungen an Tripelpunkten und Bikornngrenzen von YSZ durchgeführt.

Die Präparation der Proben erfolgt mittels FIB-Technik unter Verwendung eines Ga<sup>+</sup>-Ionenstrahls.

#### **Röntgenbeugungsanalyse**

Für Informationen zur Phasenzusammensetzung (Kristallstruktur) werden Röntgenbeugungsanalysen (XRD, *engl.* X-Ray-Diffraction) mit dem Mikrodiffraktometer Bruker-AXS D8discover (Gerät SOP PA-G-15-004) unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Cu-K $\alpha$ -Strahlung 40 kV/ 50 mA, Primärmonochromator, 500  $\mu$ m-Kollimator, Hi-Star-Flächendetektor. Die Quantifizierung erfolgt standardlos mittels Rietveldverfahren mit dem Programm TOPAS<sup>®</sup> von Bruker.

#### **FIB-Tomographie und 3D-Gefügerekonstruktion**

Durch Gefügerekonstruktion einzelner, mittels FIB und REM-Untersuchungen erhaltener Bildstapel lassen sich spezifische Parameter der Elektrodenmorphologie quantifizieren [127–129]. Dazu gehören beispielsweise Volumenanteile der einzelnen Elektrodenbestandteile, spezifische Grenzflächen und Tortuositäten.

Die Parameter der Analyse, die vom Steinbeis Forschungszentrum Material Engineering Center Saarland (MECS) durchgeführt wurde, sind für die untersuchte Mikro- und Nano-Elektrode in Tabelle 3-6 zusammengefasst.

**Tabelle 3-6:** Parameter der FIB-Tomographie für Mikro- und Nano-Elektrode.

	Mikro-Elektrode	Nano-Elektrode
<b>Analysiertes Volumen / m<sup>3</sup></b>	8,78·10 <sup>-15</sup>	1,31·10 <sup>-14</sup>
<b>Schnittabstand / nm</b>	100	100
<b>Anzahl Schnitte</b>	380	375
<b>Voxelgröße XYZ / nm<sup>3</sup></b>	25 x 31,73 x 100	25 x 31,73 x 100
<b>Voxelvolumen / m<sup>3</sup></b>	7,93·10 <sup>-23</sup>	7,93·10 <sup>-23</sup>
<b>Rekonstruiertes Volumen XYZ / μm<sup>3</sup></b>	10 x 25 x 35	17,5 x 25 x 30
<b>Beschleunigungsspannung REM / kV</b>	5	5
<b>Strom REM / nA</b>	1,4	1,4
<b>Beschleunigungsspannung FIB / kV</b>	30	30
<b>Ionenstrom / nA</b>	6,5	6,5

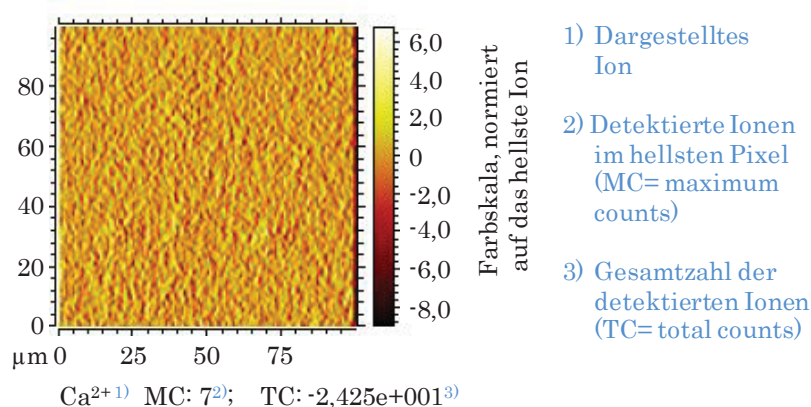
Die Rekonstruktion des Gefüges aus den einzelnen Bildstapeln erfolgte mit Hilfe der Software Amira™ 5.4.3 (FEI). Die quantitative Analyse der Daten wurde mit der kommerziellen Software MAVI™ 1.4.1 vom Fraunhofer ITWM Kaiserslautern durchgeführt [130]. Die segmentierten Daten wurden in die einzelnen Phasen getrennt und anschließend einzeln ausgewertet. Eine saubere Zuordnung aller Phasen erfolgt durch Erosion und Dilatation, einer Filterfunktion zur Glättung bzw. Eliminierung von Randfehlern. Dazu werden äußere Pixel zunächst rechnerisch entfernt und anschließend auf jede vorhandene Pixelreihe dazugerechnet (dilatiert). Für die Auswertung der Dreiphasengrenze steht kein Standard-Tool zur Verfügung. Um die 3PG zu markieren wurden alle drei Phasen zunächst in alle drei Raumrichtungen dilatiert. Die Dilatation lieferte jedoch schlechte Ergebnisse, weshalb keine zusammenhängenden Linien sondern einzelne Dreiphasenpunkte resultieren. Die quantitativen Werte sind unter entsprechender Berücksichtigung zu interpretieren. Die Größenordnung und der Vergleich zwischen den Proben sind korrekt. Der absolute Wert kann jedoch von der Realität abweichen. Da in den Datensätzen keine zusammenhängende Dreiphasengrenze rekonstruiert werden konnte, wurden die Dreiphasenpunkte gezählt und die Anzahl mit der Länge des Schnittabstands multipliziert.



### Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die chemische Zusammensetzung von Oberflächen wird mittels ToF-SIMS untersucht. Das Verfahren liefert Informationen über den atomaren und molekularen Aufbau der obersten ein bis drei Monolagen eines Festkörpers mit Empfindlichkeiten bis in den ppm-Bereich und einer Lateralauflösung von bis zu 100 nm. Die Analysen werden mit dem Gerät IONTOF „TOF.SIMS5“ bei der Firma Tascon durchgeführt. Als Primärion wird  $\text{Bi}_x^+$  mit einer Energie von 25 keV genutzt. Zur Tiefenprofilierung wird mit dem Ion  $\text{Cs}^+$  gesputtert.

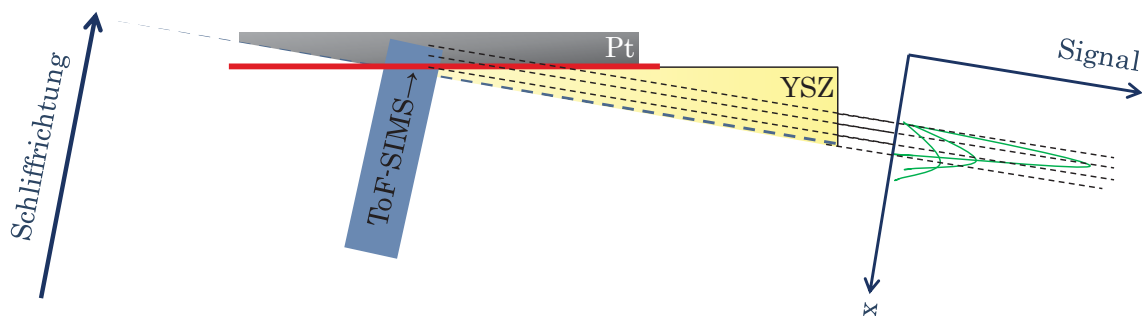
Zur Auswertung werden die Intensitäten der erhaltenen, massenaufgelösten Sekundärionensignale einem Farbwert zugeordnet, wodurch eine massenseparierte, bildliche Darstellung möglich ist. Abbildung 3.9 zeigt ein Lateralverteilungsbild der Firma Tascon als Beispiel.



**Abbildung 3.9:** Lateralverteilungsbild einer Beispielprobe der Firma Tascon.

Die Grenzen der Methode zeigen sich in den gewonnenen Daten, die nicht inhärent quantitativ sind. Die Intensität der nachgewiesenen Sekundärionen hängt von der Art der Morphologie und der chemischen Zusammensetzung in der obersten Monolage (SIMS-Matrixeffekt) ab und ist deshalb nur teilweise für verschiedene Proben zu vergleichen. Semiquantitative Daten können jedoch dann gewonnen werden, wenn die chemische Umgebung der zu vergleichenden Proben nur wenig variiert.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich bei der Präparation des Pt|YSZ-Interface für die Erstellung von Tiefenprofilen. Durch die Verzahnung von Platin auf YSZ existiert keine waagerechte Grenze des Interface. Aus diesem Grund wird die Präparation eines flachen Schrägschliffs gewählt, dessen Interface durch Sputtern durchdrungen und analysiert werden kann. Das Resultat sind breite Signale am Interface, da schrittweise schon Elektrodenmaterial abgetragen wird, obwohl eng benachbart noch Festelektrolyt vorhanden ist. Zur Verdeutlichung der Problemstellung dient Abbildung 3.10. Die Auflösung hinsichtlich lokaler Anreicherungen in Platin oder YSZ ist zu diskutieren.



**Abbildung 3.10:** Tiefenprofilierung des in einem Schrägschliff präparierten Pt|YSZ-Interfaces und die daraus resultierende, verschmierte Signalausgabe.

#### 3.5.2 Elektrochemische Verfahren

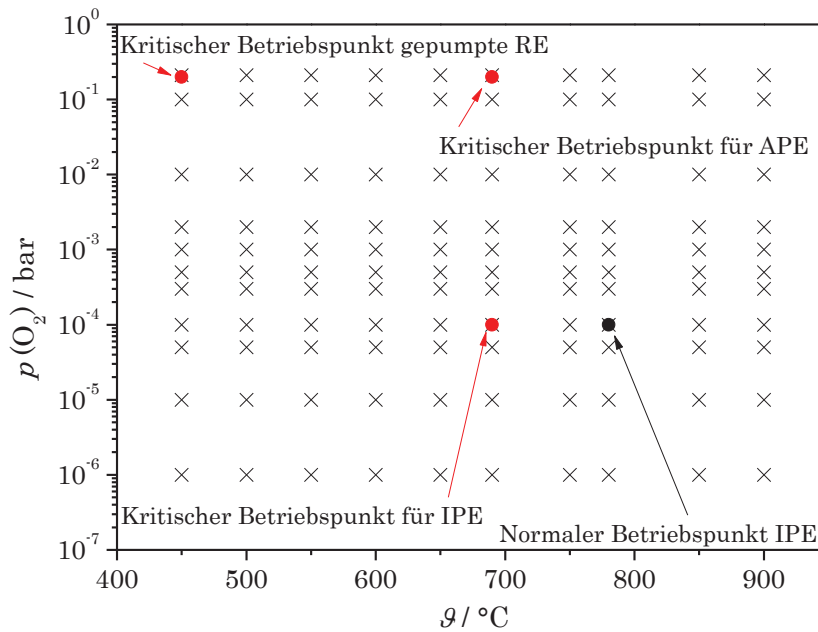
Die Phosphorvergiftung wird in dem in Kapitel 3.2.2 vorgestellten Aufbau realisiert und untersucht. Alle weiteren Untersuchungen werden im Standardaufbau, der in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde, durchgeführt.

Festelektrolyt und Elektroden können, wie in Tabelle 3-7 zusammengefasst, separat charakterisiert werden. Deren jeweilige  $\vartheta$ ,  $p(\text{O}_2)$ - und  $U_{\text{Bias}}$ -Abhängigkeit kann durch Chronoamperometrie (CA), Zyklovoltammetrie (CV) und/ oder elektrochemischer Impedanzuntersuchung (EIS) offenbart werden.

**Tabelle 3-7:** Abhängigkeiten und durchgeführte Verfahren elektrochemischer Charakterisierung an Festelektrolyt und Elektroden.

	Abhängigkeit			Verfahren		
	$\vartheta$	$p(\text{O}_2)$	$U_{\text{Bias}}$	CA	CV	EIS
YSZ	X	-	-	-	-	X
Elektroden	X	X	X	X	X	X

Zur Charakterisierung der beschriebenen Varianten von Elektrodensystemen wird die Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der elektrochemischen Widerstände in dem in Abbildung 3.11 gezeigten Kennfeld von  $\vartheta = 450\text{ °C}$  bis  $900\text{ °C}$  in den Bereichen  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}\text{ bar}$  bis  $0,2\text{ bar}$  untersucht.

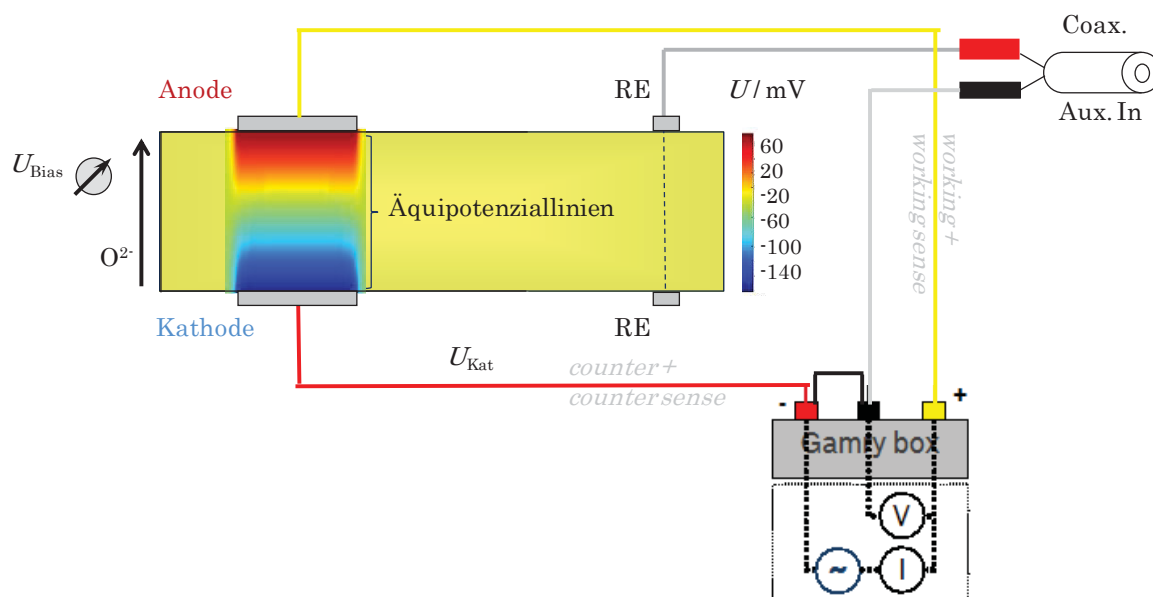


**Abbildung 3.11:** Untersuchte Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereiche.

Nach der ausführlichen Charakterisierung der Elektrodensysteme sind weitere Vor- und Nachcharakterisierungen vor jedem Alterungsexperiment bei  $\vartheta = 690\text{ °C}$  und  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}\text{ bar}$  bis  $0,2\text{ bar}$  ausreichend. Diese Bedingungen entsprechen den empirisch als kritisch zu bewertenden Randbedingungen für Lambdasonden im Betrieb.

## Messinstrument

Zur messtechnischen Erfassung der in dieser Arbeit verwendeten und in den folgenden Abschnitten beschriebenen Messtechniken wird der Potenziostat/ Galvanostat Reference 600® der Firma Gamry Instruments genutzt. Das Leistungsspektrum dieses Geräts ist weit gefächert. So sind einerseits die in Kapitel 3.1.2 vorgestellten Zwei-, Drei- und Vierpunktmessungen möglich. Andererseits sind durch den zweiten externen Eingang am Gerät zusätzliche Zweipunktmessungen möglich, beispielsweise um den Spannungsabfall an Kathode oder Anode gegen die Referenzelektrode (RE) aufzuzeichnen (vgl. Abbildung 3.12). Für die meisten Untersuchungen werden sowohl „working“- und „working sense“-Elektrode als auch „counter“- und „counter sense“-Elektrode zusammengeschlossen und in der als „Gamry Box“ bezeichneten Kontaktierungsbox zusammengeführt.



**Abbildung 3.12:** Kontaktierung des vereinfachten Sensorelementes zur Zweipunktmessung mit Aufzeichnung des Spannungsabfalls an der Kathode (vs. RE).

Mit Hilfe eines über die Software Gamry Framework® anzusteuernenden digitalen Ausgangs werden Relaisboxen genutzt, um Dreipunktmessungen oder den externen Spannungsabgriff von der gewünschten Elektrode beliebig zu vertauschen. Für die Dreipunktmessungen werden die working und working sense-Elektroden

an die Kathode des Sensorelementes angeschlossen und ein entsprechend negatives Potenzial  $U_{\text{Bias}}$  für einen kathodischen Betrieb gewählt.

### Zyklovoltammetrie

Bei den CV-Untersuchungen wird ein Spannungsbereich zwischen Arbeits- und Gegenelektrode (vs. RE) abgefahren und der Strom  $I_p$  sowie der Spannungsabfall an der Arbeitselektrode durch den externen Eingang des Potenziostaten gemessen. Dabei wird ein Zyklus durch zwei Grenzspannungen  $U_{\text{max}}$  und  $U_{\text{min}}$  beschrieben, dessen Start- und Endpotenzial (vs. RE) stets mit 0 V gewählt wurde.

Die Parameter  $v_{\text{sr}}$ ,  $U_{\text{max}}$  und  $U_{\text{min}}$  für Konditionierung, Vor- und Nachcharakterisierung in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$  sowie für die Zwischencharakterisierung während einer Degradation in  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  sind in Tabelle 3-8 aufgeführt.

**Tabelle 3-8:** Parameter der CV-Messungen.

CV-Messung	$v_{\text{sr}} / \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$U_{\text{max}} / \text{V}$	$U_{\text{min}} / \text{V}$
Konditionierung Regeneration	50	1	-1
Charakterisierung für $\vartheta > 450 \text{ }^\circ\text{C}$	10...50	1	-1
Charakterisierung für $\vartheta < 450 \text{ }^\circ\text{C}$	0,1...5	1	-1
Zwischenmessung während Degradation unter $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	50	0,5	0

Für die vereinfachten Sensorelemente wird stets der Spannungsabfall einer Elektrode durch Messung in Dreipunktanordnung ausgewertet. Für die Breitbandlamdasonden wird in Zweipunktanordnung (IPE und APE) gemessen.

### Elektrochemische Impedanzuntersuchung

Durch die EIS kann entweder die gesamte elektrochemische Zelle (Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Festelektrolyt) oder nur eine Halbzelle (Arbeitselektrode und ein Teil des Festelektrolyten) charakterisiert werden. Dazu wird zwi-

schen Zwei- und Dreipunktanordnung unterschieden. Für die Analysen an Festelektrolyten bzw. zur Bewertung der Elektroden sind die in Tabelle 3-9 aufgeführten Parameter gewählt.

**Tabelle 3-9:** Parameter der EIS-Untersuchungen.

	YSZ	Elektroden
<b>Elektrodenanordnung</b>	Zweipunkt	Zwei-/ Dreipunkt
<b><math>f</math>- Bereich</b>	1 MHz ... 1 Hz	1 MHz ... 1 Hz
<b><math>U_{AC}</math></b>	30 mV	30 mV
<b><math>U_{Bias}</math></b>	0 V	0 mV, -100 mV
<b><math>\vartheta</math> Bereiche</b>	300 °C ... 375 °C	450 °C ... 900 °C
<b><math>p(O_2)</math>-Bereiche</b>	0,2 bar	$10^{-6}$ bar ... 0,2 bar

Die Auswertung der Messwerte erfolgt mit Hilfe der Software ZView® (Scribner Associates Inc.) durch CNLS-Fit (*engl.* Complex Non-Linear Least Squares). Vor der Durchführung eines Fits wird eine Modellfunktion durch geeignete Wahl von  $R$ - und  $C$ -Elementen und deren Parametern in einem Ersatzschaltbild (ESB) definiert. Das Prinzip des CNLS-Fits liegt in der Optimierung bzw. Minimierung einer Gütefunktion  $Q(\underline{p})$ , die folgende Gestalt aufweist:

$$Q(\underline{p}) = \sum_{k=0}^{N-1} \left[ \left( w_{k,r} Z'_{ESB}(\omega, \underline{p}) - Z'_{soll}(\omega) \right)^2 + \left( w_{k,i} Z''_{ESB}(\omega, \underline{p}) - Z''_{soll}(\omega) \right)^2 \right] \rightarrow \text{Min} \quad (3.3)$$

Dabei ist  $\underline{p}$  der Vektor der zu optimierenden Parameter aller verwendeten ESB-Elemente.

$$\underline{p} = (R_0, R_1, C_1, R_2, Q_2, \dots, R_n, Q_n) \quad (3.4)$$

$Z'_{ESB}$  und  $Z''_{ESB}$  sind Real- und Imaginärteil dieser Modellfunktion. Die manuelle Anpassung gibt im Optimalfall, basierend auf sinnvollen Startwerten, den Verlauf der gemessenen Impedanzkurve mit Realteil  $Z'_{soll}$  und dem Imaginärteil  $Z''_{soll}$  wieder. Die Güte dieser Annäherung wird durch die Summe der Abstandsquadrate von Real- und Imaginärteil charakterisiert.

Ziel des CNLS-Fits ist letztlich, die Gütefunktion  $Q(\underline{p})$  zu minimieren und einen möglichst kleinen Fehler zu erhalten. Dazu führt der Fit-Algorithmus eine automatische Anpassung der Parameter  $\underline{p}$  durch, wobei die einzelnen ESB-Elemente zunächst simuliert werden, und in einem zweiten Schritt an die Impedanzkurve angepasst werden.

### Chronoamperometrie

Bei der CA-Untersuchung wird eine definierte Pumpspannung  $U_{\text{Bias}}$  (vs. RE) zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegt und der entsprechende Pumpstrom  $I_P$  sowie der Spannungsabfall an der als Kathode definierten Elektrode in zeitlicher Abhängigkeit gemessen. Durch den zusätzlichen Spannungsabgriff (Dreipunkt-messung) lassen sich gezielt die Spannungsabfälle bzw. Widerstände für Kathode  $R_{\text{Kat}}$  und Anode  $R_{\text{An}}$  bestimmen. CA-Messungen werden zur Konditionierung sowie zur Bewertung der Alterung bei Beaufschlagung mit Wasser bzw. Phosphor-pentoxid dampf genutzt.

### Grenzen und Anwendbarkeit

Idealerweise werden Elektroden über mittig positionierte, punktförmige, möglichst verlustfreie Kontaktierung untersucht, die im Rahmen dieser Arbeit nicht realisierbar ist. Eine vor allem für die Nano-Elektroden nicht zu vernachlässigende Grenze liefert daher der Zuleitungswiderstand  $R_{\text{Zul}}$ , der durch den hohen Festelektrolytanteil Einfluss auf den Gesamtwiderstand der Zelle nimmt. Durch temperaturabhängige Kalibrierung und Simulation der Potenzialabfälle im Material kann dessen Einfluss für die Interpretation zugeordnet und berücksichtigt werden.

Um den Einfluss ohmscher Spannungsabfälle im Elektrolyt möglichst klein zu halten, sollte die Referenzelektrode in der Mitte zwischen den beiden Arbeitselektroden positioniert werden. Dies konnte jedoch beim Aufbau der einfachen Teststrukturen nicht berücksichtigt werden. Eine Degradation der Referenzelektroden kann

zudem nicht ausgeschlossen werden, da auch diese allen gewählten Charakterisierungsatmosphären ausgesetzt sind. Durch ihren stromlosen Betrieb sollten sich die Degradationserscheinungen jedoch kaum auf die Messergebnisse auswirken.

Ein Nachteil der EIS liegt in ihrer Uneindeutigkeit. So können zwei verschiedene ESB-Modelle durch Überlagerung ihrer einzelnen ESB-Elemente die gleiche Impedanzkurve aufweisen. Eine Möglichkeit zur Abhilfe besteht in der Wahl vernünftiger Anfangsbedingungen und definierten Grenzen, in denen das Element variiert werden kann. Dadurch können beispielsweise einzelne Widerstände nach den genannten Formeln genau abgeschätzt und voreingestellt werden.

Entscheidend für die Validierung des Modells sind die Einflüsse von Partialdruck und Temperatur auf die einzelnen Impedanzbereiche und deren Plausibilität. Die mit Hilfe der Impedanzmessungen ermittelten Werte sind mit denen nach anderen Methoden erhaltenen zu vergleichen.



## 4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Morphologie der Elektrodensysteme

#### 4.1.1 Festelektrolyt

Zur Erfüllung der vielfältigen Anforderungen an den Festelektrolyt als keramisches Sensorelement muss eine tragfähige Konstruktion gefunden werden, die vor allem dessen mechanische Stabilität als auch die ionische Leitfähigkeit in ausreichendem Maße gewährleistet. Teilstabilisiertes YSZ mit einer Dotierung von 4,5 mol-%  $Y_2O_3$  liegt mit ausreichender mechanischer Stabilität in kubischer und tetragonaler Kristallform vor, wobei dessen Leitfähigkeit im Vergleich zu rein kubischem Material geringer ist [58]. Der Einfluss von Verunreinigungen soll am Beispiel von  $SiO_2$  (als intrinsische Vergiftung) in Abhängigkeit der äußeren Parameter wie der Zufuhr von Natriumionen (extrinsisch) im Folgenden vorgestellt werden.

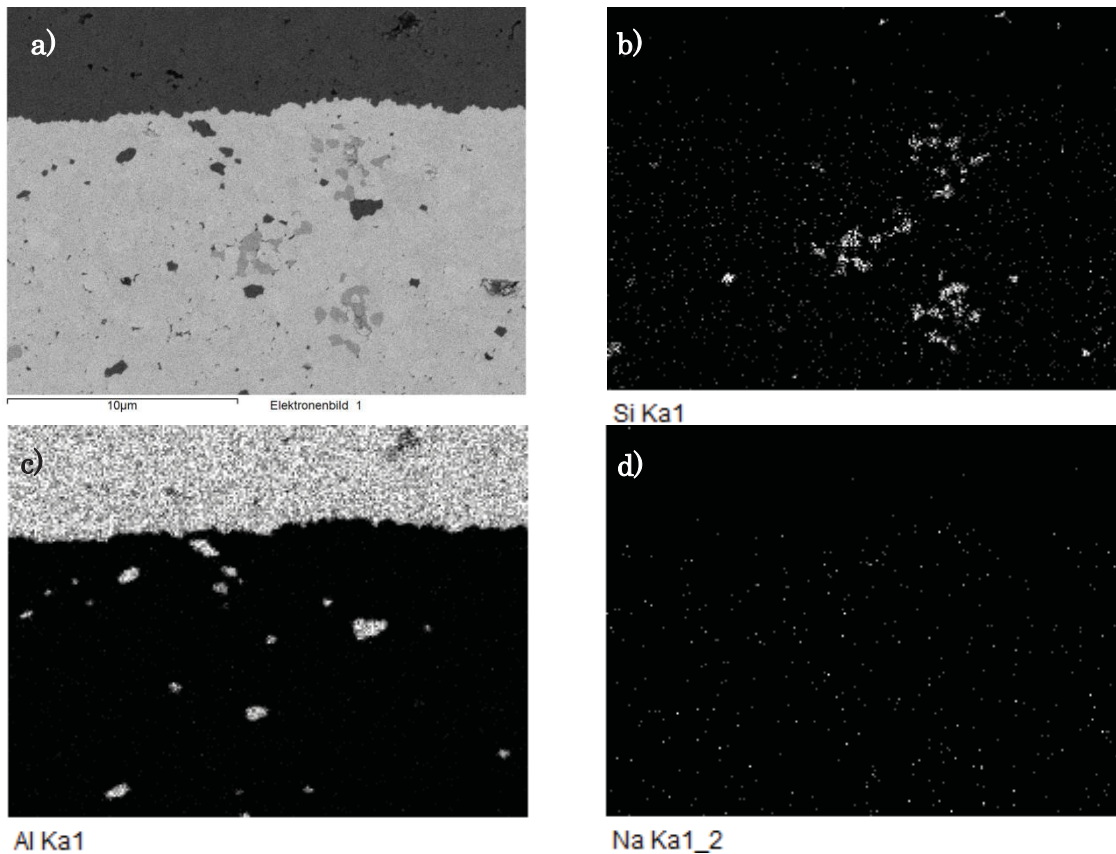
##### 4.1.1.1 Einfluss von Siliciumdioxid

Die Anwesenheit von  $SiO_2$  in YSZ führt während der Sinterung der YSZ-Substrate zu einer chemischen Umwandlung des  $ZrO_2$  nach der Gleichung (4.1) [131].



## 4.1 Morphologie der Elektrodenysteme

Durch die Reaktion wird ionenleitfähiges Material im Gefüge umgewandelt. Abbildung 4.1 a) bestätigt die Umwandlung als nestförmige Inseln anhand einer REM-Aufnahme, die mittels EDX als  $ZrSiO_4$  (Abbildung 4.1 b)) identifiziert wurden.



**Abbildung 4.1:** a) Gefügeabbildung eines  $SiO_2$ -haltigen Sensorelementes nach Sinterung inkl. EDX-Mapping für b) Si, c) Al und d) Na.

**Tabelle 4-1:** EDX-Daten aus dem Mapping des in Abbildung 4.1 a) gezeigten Ausschnitts.

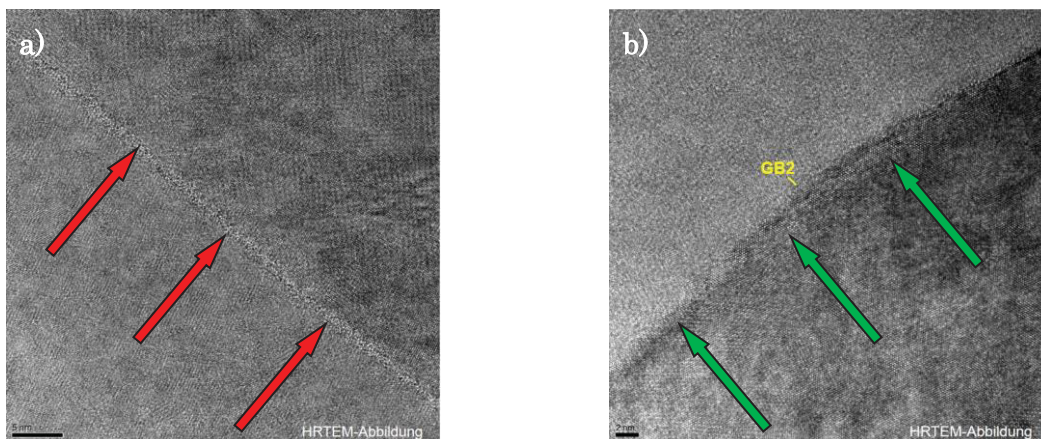
Element	Masse-%
O	41,5
Na	0,06
Al	9,9
Si	0,38
Zr	48,15
Summe	100

Die EDX-Analyse in Abbildung 4.1 c) lässt außerdem erkennen, dass auch größere Körner von  $Al_2O_3$  im Gefüge enthalten sind, die im Elektronenbild nicht von Poren

zu unterscheiden sind. Dieses Oxid wurde als Antisintermittel zum Schutz vor Versinterung der YSZ-Körner (Kornwachstum) zugegeben, um die mechanische Stabilität des Festelektrolyten zu gewährleisten.

Das EDX-Mapping in Abbildung 4.1 d) zeigt eine gleichmäßige Verteilung von  $\text{Na}^+$ -Ionen im Gefüge. In übermäßiger Anwesenheit von  $\text{Na}^+$ - (oder  $\text{Ca}^{2+}$ -)Ionen dient es für  $\text{SiO}_2$  als Netzwerkwandler und ist in der Lage eine natrium- und aluminiumhaltige Glasphase auszubilden, die entlang der YSZ-Körner segregiert [19,20,26,132].

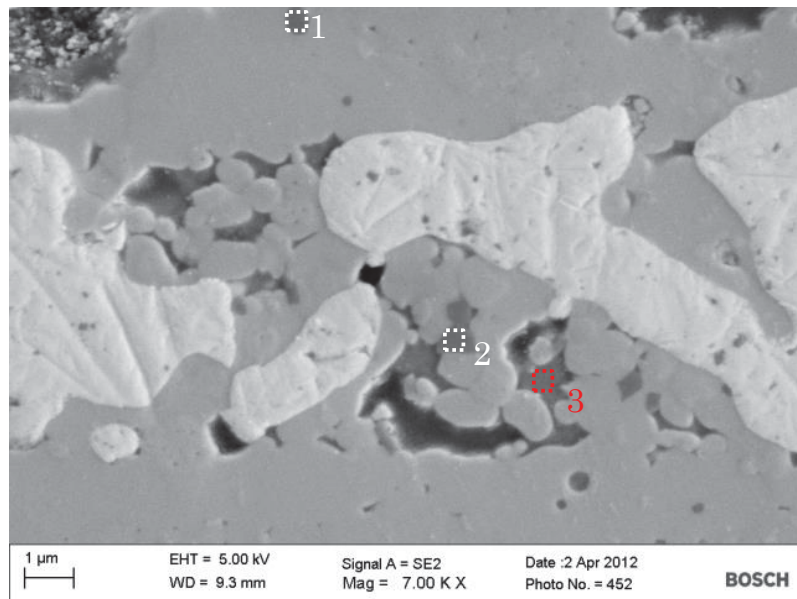
In den  $\text{SiO}_2$ -haltigen Elektrodensystemen lässt sich ein solches Glas bzw. Si-haltige Phasen mittels HR-TEM mit einer Dicke von  $\delta = 2$  nm entlang der Korngrenzen nachweisen (vgl. Abbildung 4.2 a), rote Pfeile); in  $\text{SiO}_2$ -freiem YSZ ist dagegen keine dieser Phasen nachweisbar (vgl. Abbildung 4.2 b), grüne Pfeile).



**Abbildung 4.2:** HRTEM-Aufnahme von einzelnen Korngrenzen eines a)  $\text{SiO}_2$ -haltigen und b)  $\text{SiO}_2$ -freien Sensorelementes.

Derartige Glasphasen verteilen sich in den  $\text{SiO}_2$ -haltigen Systemen nicht nur entlang der Korngrenzen; sie sammeln sich außerdem in Poren und Zwickeln des Festelektrolyten, wo sie ebenso mit EDX identifiziert und hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung analysiert werden können.

In Abbildung 4.3 ist die REM-Aufnahme einer Pt|YSZ-Elektrode dargestellt. Die Ergebnisse der zugehörigen EDX-Analysen in den Punkten 1, 2 und 3 sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.



**Abbildung 4.3:** Mit EDX nachgewiesenes Glas nach Sinterung eines SiO<sub>2</sub>-haltigen Sensorelementes.

**Tabelle 4-2:** EDX-Spektren der in Abbildung 4.3 gezeigten Positionen in Masse-%.

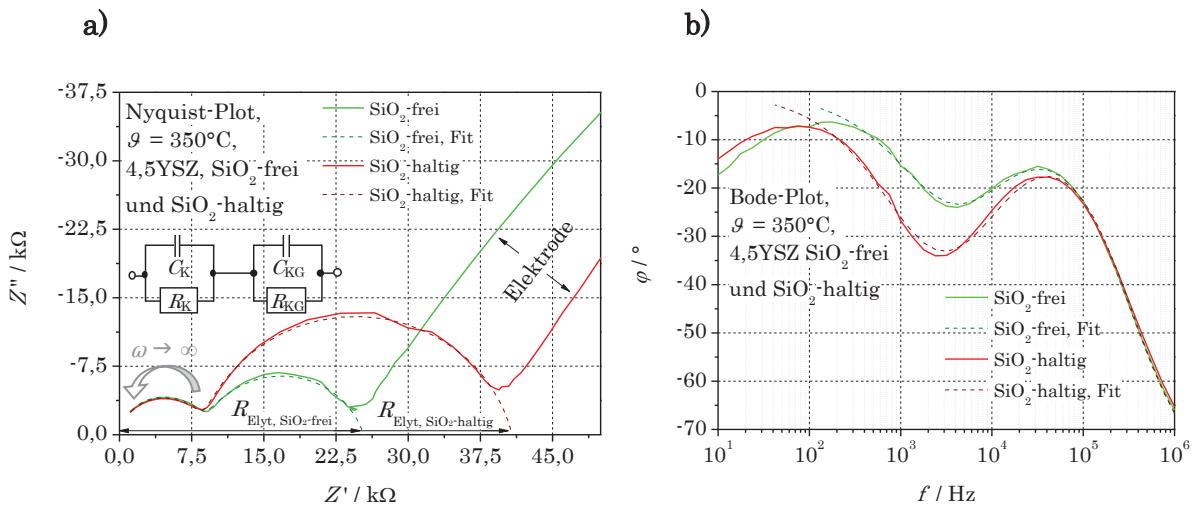
Element	1	2	3
C	30,3	33,4	30,3
O	35,1	37,3	<b>36,2</b>
Na	0,3	0	<b>1,5</b>
Al	19,1	20,8	<b>5,3</b>
Si	0	0	<b>11,8</b>
Y	0	0	<b>2,5</b>
Zr	0	0	<b>6,3</b>
Pd	15,2	8,5	5,3

Das EDX-Spektrum Nummer 3 bestätigt die Ausbildung von Glasphasen in festelektrolytbasierten Sensorelementen unterschiedlichen SiO<sub>2</sub>-Gehalts, die unter Standardbedingungen gesintert wurden (vgl. Kapitel 3.1.1). Sie setzen sich stets aus Silicium-, Natrium-, Aluminium- und Sauerstoffanteilen zusammen und lösen Y<sup>3+</sup>-Ionen aus dem YSZ heraus, wie bereits durch Guo *et al.* [99] als Ursache für eine herabgesetzte Phasenstabilität des YSZ diskutiert wird. Die Morphologie der SiO<sub>2</sub>-haltigen Festelektrolyte wird demnach durch die Bildung von Glasphasen beeinflusst.

Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, können mittels elektrochemischer Impedanzuntersuchungen (EIS) die zwei unterschiedlichen Leitfähigkeitsanteile von YSZ-Korn (K) und -Korngrenze (KG) unterschieden werden. In dem Temperaturbereich

$\vartheta = 300 \dots 375$  °C lassen sich die Widerstände  $R_K$  und  $R_{KG}$  durch ihre unterschiedlich frequenzabhängigen Relaxationszeiten separiert voneinander untersuchen und durch das in Anlehnung an [133] weiterentwickelte Brick-Layer-Modell [134] als zwei seriell geschaltete  $RC$ -Glieder einem Ersatzschaltbild (ESB) zuordnen (vgl. Kapitel 2.4.2).

In Abbildung 4.4 sind der a) Nyquist- und b) Bode-Plot der Impedanz dargestellt, die an einem Pt|YSZ-Elektrodensystem mit und ohne  $\text{SiO}_2$  bei  $\vartheta = 350$  °C aufgenommen wurde. Vor allem aus Abbildung 4.4 a) wird deutlich, dass das  $\text{SiO}_2$ -haltige Sensorelement einen größeren KG-Anteil besitzt, da der Schnittpunkt des zweiten Halbkreises (HK) bei größeren Impedanzen  $Z'$  liegt. Die Zugabe von  $\text{SiO}_2$  zeigt sich ausschließlich im  $R_{KG}$  des Impedanzspektrums, der  $R_K$  ist nicht betroffen. Der Elektrodenanteil ist als linear ansteigender Anteil im rechten Teil des Spektrums sichtbar und klar von den anderen Anteilen separierbar. Der in Abbildung 4.4 b) dargestellte Bode-Plot weist auf eine Verschiebung des KG-Anteil durch den Zusatz von  $\text{SiO}_2$  zu niedrigen Frequenzen  $f$  hin.



**Abbildung 4.4:** Elektrochemisches Impedanzspektrum von YSZ mit und ohne  $\text{SiO}_2$  bei  $\vartheta = 350$  °C in a) Nyquist- und b) Bode-Plot.

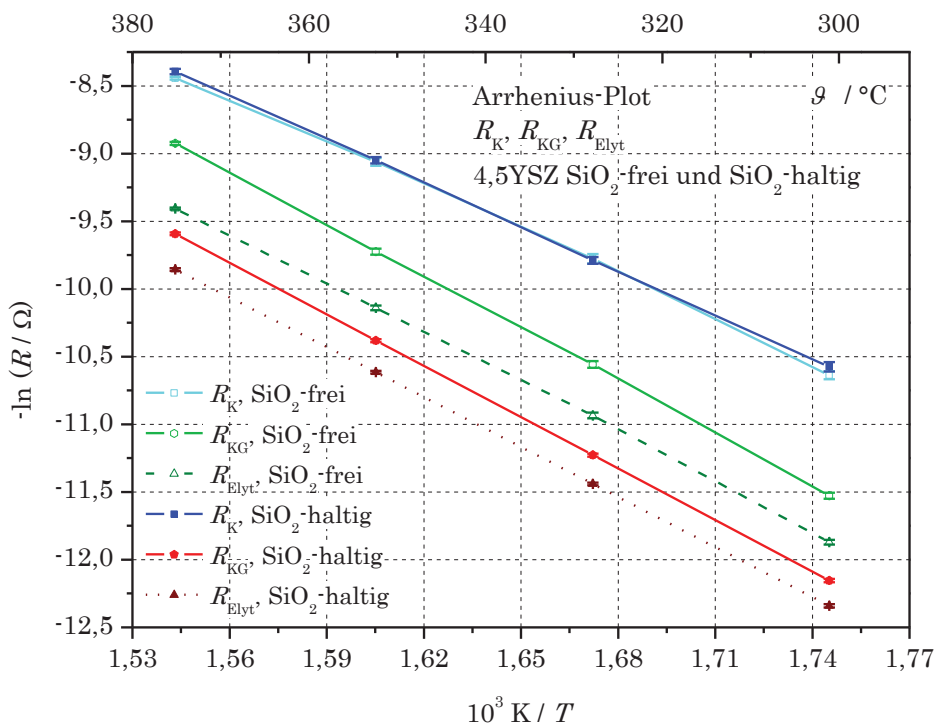
Aus der Temperaturabhängigkeit der gefitteten Einzelwiderständen  $R_K$  und  $R_{KG}$  sowie aus deren Summe, dem Gesamtwiderstand des Festelektrolyten  $R_{\text{Elyt}}$ , lassen sich nach Arrhenius die Aktivierungsenergien  $E_A$  für die Leitfähigkeit der Oxidio-

## 4.1 Morphologie der Elektrodenysteme

nen  $\sigma_{O^{2-}}$  berechnen. Die Widerstände  $R_K$  und  $R_{KG}$  sind die Kehrwerte der jeweiligen Leitwerte durch K und KG, weshalb eine Berechnung der thermisch aktivierten Leitfähigkeiten unmittelbar nach Gleichung (4.2) erfolgen kann.

$$\sigma_{O^{2-}}(T) = A_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{N_A \cdot k_B \cdot T}\right) \propto (R_K)^{-1} + (R_{KG})^{-1} \quad (4.2)$$

Die aus den Arrhenius-Plots in Abbildung 4.5 resultierenden Aktivierungsenergien  $E_A$  für K, KG und des gesamten Elektrolyten sind in und Tabelle 4-3 zusammengefasst.



**Abbildung 4.5:** Arrhenius-Plot von  $R_K$ ,  $R_{KG}$  und  $R_{Elyt}$   $SiO_2$ -freier und  $SiO_2$ -haltiger 4,5YSZ-Substrate.

**Tabelle 4-3:** Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $R_K$ ,  $R_{KG}$  und  $R_{Elyt}$  von 4,5YSZ mit/ ohne  $SiO_2$ .

	$E_A$ , Si-frei / eV	$E_A$ , Si-haltig / eV
$R_K$	$0,92 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,01$
$R_{KG}$	$1,11 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$
$R_{Elyt}$	$1,05 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,01$

Dem Arrhenius-Plot ist zu entnehmen, dass der Anstieg und damit die Aktivierungsenergie  $E_A$  für die K-Anteile unabhängig vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ist, wohingegen der KG-Anteil abhängig vom  $\text{SiO}_2$ -Anteil um einen Offset verschoben ist. Der  $R_{\text{Elyt}}$  verändert sich analog zu  $R_{\text{KG}}$ . Die bestimmten Energien sind im Rahmen der experimentellen Messunsicherheit unabhängig vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt und mit Literaturwerten in Übereinstimmung [22,99]. Die Unterschiede in den Absolutwerten der KG-Widerstände  $R_{\text{KG}}$  lassen sich durch Betrachtung des Brick-Layer-Modell nach Bauerle [133] deuten (Abbildung 4.6). Darin wird berücksichtigt, dass sich die Glasphase als eine homogene, blockierende, widerstandserhöhende Schicht entlang der KG um die YSZ-Körner legt.

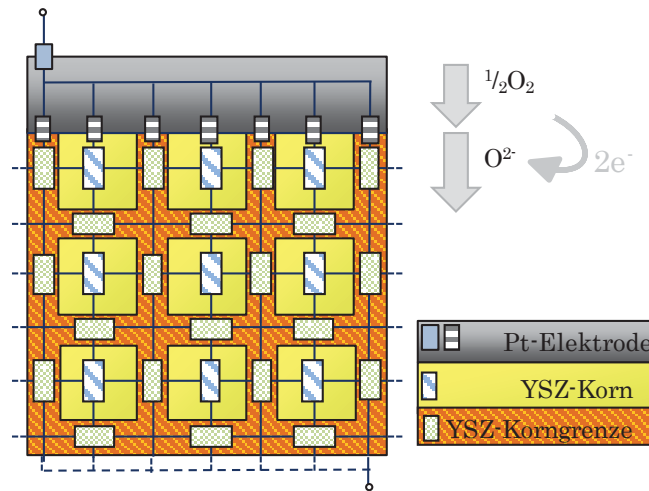


Abbildung 4.6: Brick-Layer-Modell nach [133].

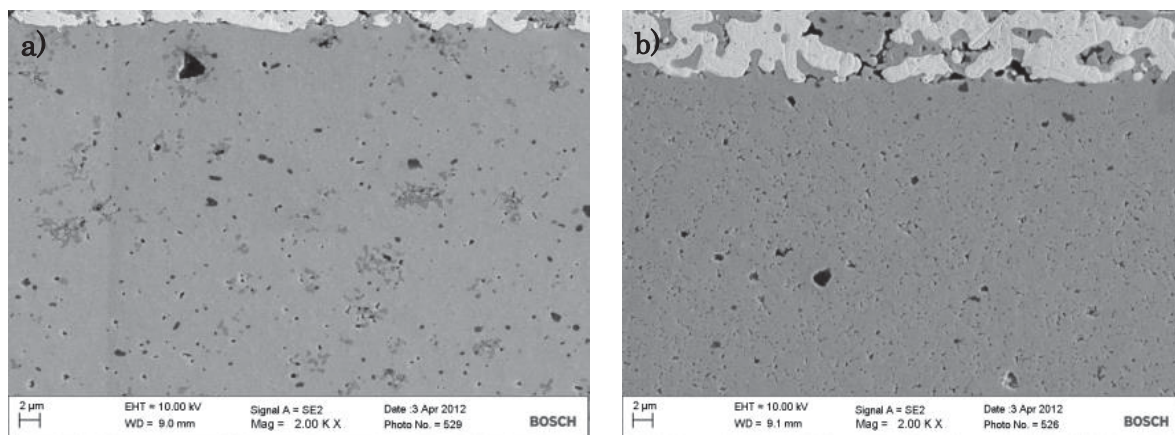
Die nach Kleitz [135] und Fleig [136] weiterentwickelten Brick-Layer-Modelle beschreiben die blockierende Phase als inhomogen und partiell durchlässig. Der von Badwal [96] vorgeschlagene Einfluss der Glasphase betrachtet zusätzlich die chemische Zusammensetzung der KG, die unter anderem durch den Yttriumgehalt bestimmt ist. Dafür ist die Glasphase verantwortlich, die Yttriumionen herauslaugt [99] oder die Defektchemie verändert [137] und dadurch die Ionenleitfähigkeit  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  der KG durch den Verlust von Leerstellen bzw. Verringerung deren Konzentration  $c_{\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}}$  nach dem Term (4.3) herabsetzt.

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} \sim c_{\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}} \cdot \mu_{\text{O}^{2-}} \quad (4.3)$$

$\mu_{O^{2-}}$  beschreibt die Beweglichkeit der Oxidionen im YSZ, die unabhängig von den untersuchten Varianten des reinen und mit  $\text{SiO}_2$  modifizierten YSZ ist.

### 4.1.1.2 Einfluss von Natriumionen

Der Einfluss von  $\text{Na}^+$ -Ionen auf die Glasphasenbildung wird an  $\text{SiO}_2$ -haltigen YSZ-Substraten untersucht. In Abbildung 4.7 sind REM-Aufnahmen von in  $\text{Na}^+$ -armen- bzw.  $\text{Na}^+$ -reichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulverbett gesinterten Sensorelementen der Variante 1 dargestellt.



**Abbildung 4.7:**  $\text{SiO}_2$ -haltiges YSZ in a)  $\text{Na}^+$ -armem und b)  $\text{Na}^+$ -reichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulverbett gesintert.

Die  $\text{Na}^+$ -arm gesinterten Substrate zeigen die bereits diskutierten  $\text{ZrSiO}_4$ -Nester. In den  $\text{Na}^+$ -reich gesinterten Substraten konnte durch REM- und EDX-Untersuchungen kein  $\text{ZrSiO}_4$  gefunden werden. Eine Sichtbarkeit der Glasphase wie in Abbildung 4.3 ist in Abhängigkeit von  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Na}^+$ -Gehalt in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

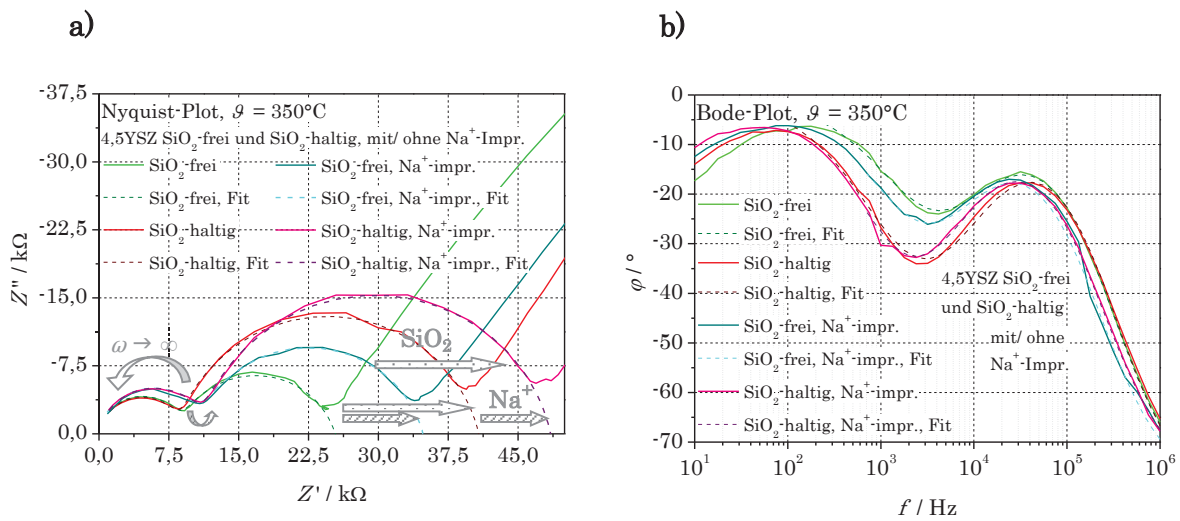


**Tabelle 4-4:** Bildung von Glasphase in Abhängigkeit von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}^+$ -Angebot.

$\text{SiO}_2$	$\text{Na}^+$	$\text{ZrSiO}_4$	Glas
-	-	-	-
-	+	-	-/+
+	-	+	+/-
+	+	-	++

Die Zufuhr von  $\text{Na}^+$ -Ionen als Netzwerkwanler führt zu einer verstärkten Ausbildung einer Glasphase und unterdrückt die Abreaktion zu  $\text{ZrSiO}_4$ . Ohne Angebot von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}^+$  kann nur durch Restverunreinigungen Glas gebildet werden.

Um die Änderung von  $R_K$  und  $R_{KG}$  in YSZ in Abhängigkeit von der  $\text{Na}^+$ -Zufuhr zu untersuchen, wurden vereinfachte Sensorelemente der Varianten 1 und 2 (mit und ohne  $\text{SiO}_2$ , Mikro-Elektrode) nach einer  $\text{Na}^+$ -Imprägnierung und mit unbehandelten Teilen verglichen. Die aus der EIS resultierenden Nyquist- und Bode-Plots sind in Abbildung 4.8 a) und b) dargestellt.

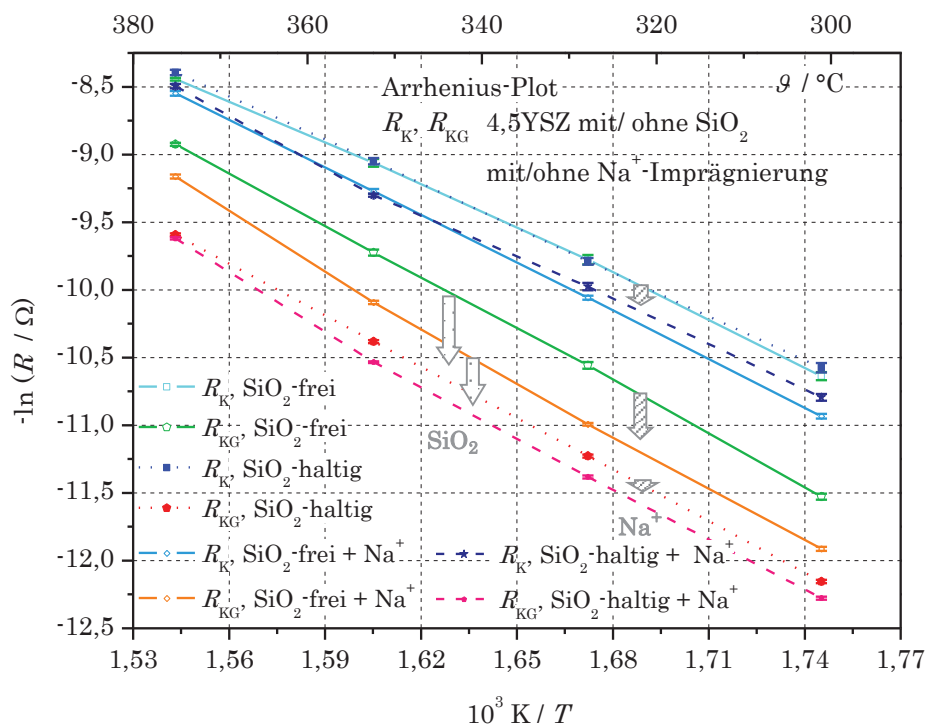


**Abbildung 4.8:** EIS von YSZ mit und ohne  $\text{SiO}_2$  bzw. mit und ohne  $\text{Na}^+$ -Imprägnierung bei  $\vartheta = 350^\circ\text{C}$  in a) Nyquist- und b) Bode-Plot.

Der Anstieg des  $R_{KG}$  in Abbildung 4.8 a) lässt sich durch den verstärkenden Einfluss der  $\text{Na}^+$ -Ionen auf die Glasphasenbildung, wie in Tabelle 4.3 gezeigt, erklären. Außerdem können  $\text{Na}^+$ -Ionen feste Si-O-Si-Verbindungen aufbrechen und die Viskosität der Glasphase senken [138]. Daraus resultiert deren gleichmäßigere

Verteilung entlang der Korngrenze, die einen maßgeblichen Anstieg des Korngrenz Widerstands  $R_{KG}$  hervorruft.

Gleichzeitig verändert sich auch der Kornwiderstand  $R_K$  beider Sensorelemente durch  $\text{Na}^+$ -Imprägnierung. Eine mögliche Ursache ist eine gesteigerte Bildung von der Glasphase, die mehr  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen aus den YSZ-Körnern herauslöst und damit lokal auf  $c_{\text{V}_0}$  (Term (4.3)) wirkt. Dadurch wird auch der Kornwiderstand  $R_K$  erhöht und die Ionenleitfähigkeit  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  herabgesetzt. Abbildung 4.9 zeigt die entsprechenden Arrhenius-Plots der imprägnierten und nicht imprägnierten Varianten 1 und 2. Die daraus hervorgehenden  $E_A$  der imprägnierten Varianten sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst. Der Vergleich mit den unimprägnierten Varianten aus Tabelle 4-3 zeigt eine nur für den  $R_{KG}$  der  $\text{SiO}_2$ -haltigen Systeme signifikante Erhöhung der Aktivierungsenergie um  $\Delta E_A^{\text{KG}} = 0,4 \text{ eV}$ .



**Abbildung 4.9:** Arrhenius-Plot von  $R_K$  und  $R_{KG}$   $\text{SiO}_2$ -freier und  $\text{SiO}_2$ -haltiger 4,5YSZ-Substrate mit und ohne  $\text{Na}^+$ -Imprägnierung.

**Tabelle 4-5:** Aktivierungsenergien  $E_A$  von  $R_K$ ,  $R_{KG}$  und  $R_{Elyt}$  von 4,5YSZ mit  $\text{Na}^+$ -Imprägnierung.

	$E_{A, \text{Si-frei+Na+}} / \text{eV}$	$E_{A, \text{Si-haltig+Na+}} / \text{eV}$
$R_K$	$0,93 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,01$
$R_{KG}$	$1,09 \pm 0,01$	<b><math>1,13 \pm 0,01</math></b>
$R_{Elyt}$	$1,06 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,01$

Die  $\text{SiO}_2$ -freien Systeme erfahren durch die  $\text{Na}^+$ -Imprägnierung keine zur signifikanten Veränderung der lokalen Leerstellenkonzentration  $c_{V_{\text{O}}}$  führende Schädigung. Daher bleibt die aktivierte, kinetische Größe der Sauerstoffionenbeweglichkeit  $\mu_{\text{O}^{2-}}$  unbeeinflusst.

Aus den bisher diskutierten weiterentwickelten Brick-Layer Modellen [133–136] lässt sich ableiten, dass erst durch exzessive Zufuhr von  $\text{Na}^+$ -Ionen eine blockierende Glasphase um die YSZ-Körner gebildet wird, die neben der Änderung der chemischen Zusammensetzung von Korn und Korngrenze auch den Ladungstransportmechanismus beeinflusst.

### 4.1.1.3 Zusammenfassung Festelektrolyt

Es konnte gezeigt werden, dass  $\text{SiO}_2$  in YSZ in der Lage ist, natrium- und aluminiumhaltige Glasphasen auszubilden, die die chemische Zusammensetzung des YSZ und dessen Leitfähigkeit verändern.

Tabelle 4-6 fasst die Wechselwirkung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}^+$ -Ionen auf die Glasphasen-,  $\text{ZrSiO}_4$ -Bildung sowie deren Einfluss auf die Widerstände von Korn  $R_K$  und Korngrenze  $R_{KG}$  sowie die Aktivierungsenergie  $E_A$  des Korngrenzwiderstandes zusammen.

**Tabelle 4-6:** Wechselwirkung von Überangebot  $\text{Na}^+$  und  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{ZrSiO}_4$ - bzw. Glasphasenbildung und den Einfluss auf K- und KG-Widerstand sowie dessen  $E_A^{KG}$ .

$\text{SiO}_2$	$\text{Na}^+$	$\text{ZrSiO}_4$	Glas	Einfluss auf $R_K$	Einfluss auf $R_{KG}$	$\Delta E_A^{KG}$
-	-	-	-	-	-	-
-	+	-	-/+	+	+	-
+	-	+	+/-	+	-	-
+	+	-	++	+	++	+

Die Glasphase wird in Abhängigkeit des Anteils von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}^+$  ausgebildet. Dabei liefern  $\text{Na}^+$ -Ionen einen verstärkenden Einfluss: Für selbst bei nominell  $\text{SiO}_2$ -freien Sensorelementen bildet sich bei  $\text{Na}^+$ -Überangebot eine Glasphase aus, die durch Restverunreinigungen entsteht. Bei  $\text{SiO}_2$ -haltigen Sensorelementen entsteht bei Anwesenheit von  $\text{Na}^+$  signifikant mehr Glasphase.  $\text{ZrSiO}_4$ -Nester bilden sich nur bei  $\text{SiO}_2$ -reichen Sensorelementen ohne Überangebot von  $\text{Na}^+$ . Durch das Glas werden Yttriumionen aus dem YSZ herausgelöst, wodurch der Kornwiderstand  $R_K$  und der Korngrenzwiderstand  $R_{KG}$  beeinflusst werden.  $R_{KG}$  wird dabei signifikant erhöht. Dabei wurde die Wirkung der Glasphase auf eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der KG bzw. als Blockierung interpretiert.

### 4.1.2 Poröse Cermet-Elektrode

Die Anforderungen an eine Elektrode werden durch die Zumischung von YSZ zu Platin, einem sogenannten Cermet und der daraus resultierenden hohen Porosität erfüllt. Damit unterscheidet sich das im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Elektrodensystem von den in der Wissenschaft untersuchten  $O_2$ , Pt|YSZ-Elektrodensystemen, die einkristalline Festelektrolyte und/ oder einkristalline Elektroden nutzen [24,25,31–47]. Idealisierte Systeme entsprechen dem Realsystem nur bedingt; sie gestatten meist nur Aussagen zu Teilaspekten. Für Untersuchungen von praxisrelevanten Alterungs- und Vergiftungsmechanismen sind sie ungeeignet, da sie kaum intrinsische Restverschmutzungen enthalten und sich auch extrinsische Verunreinigungen in diesen Systemen viel langsamer ausbreiten. Alterungsuntersuchungen lassen sich deshalb nur an realen Systemen mit ausreichender Aussagekraft durchführen.

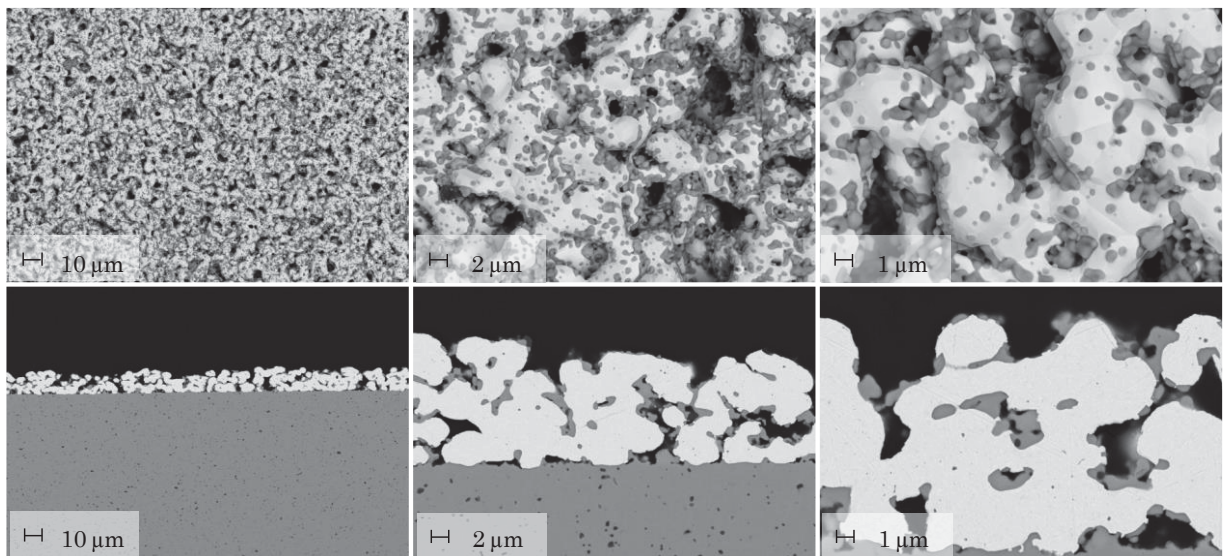
Durch dem der Elektrode zugesetzten Keramikanteil und verschiedenen Korngrößenverteilungen in der Elektrode werden Morphologie und elektrochemische Eigenschaften variiert, was im Folgenden anhand eines als Mikro-Elektrode definierten Cermet-Elektrodensystems und eines mit nanoskaligen Korngrößen aufbereiteten Elektrodensystems (Nano-Elektrode) gezeigt werden soll.

#### 4.1.2.1 Elektrodenstruktur

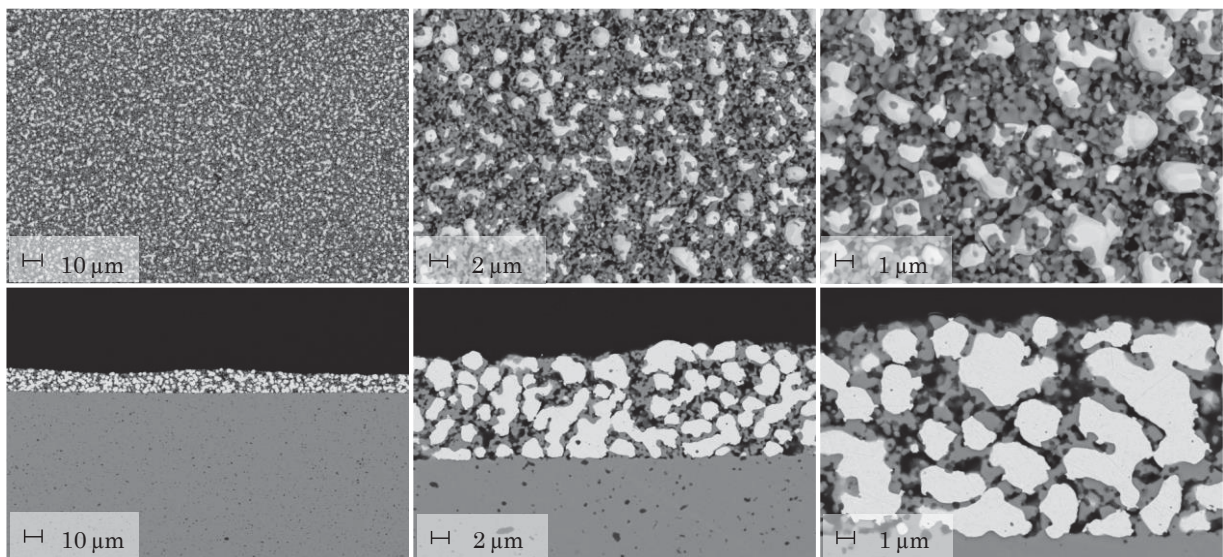
Cermet-Elektrodensysteme genügen der Anforderung, durch hohe Porosität eine möglichst große, katalytisch aktive Oberfläche und ausgedehnte Dreiphasengrenze 3PG für den Sauerstoffdurchtritt zur Verfügung zu stellen (vgl. Kapitel 2.2.2). Die Herausforderung besteht darin, einen Kompromiss zwischen Partikelgrößenverteilung und Oberfläche von Platin zu finden, um einerseits die hohe katalytische Aktivität zu gewährleisten, andererseits aber die Sinteraktivität des Platins ausreichend gering zu halten, um Kornwachstum zu verhindern und die Oberfläche des Edelmetalls effektiv auszunutzen. Dazu werden seit einigen Jahren immer häufiger nanoskalige Materialien genutzt [139–145].

## 4.1 Morphologie der Elektrodensysteme

Die in dieser Arbeit untersuchten Elektrodenmaterialien unterscheiden sich vor allem durch den Anteil und die Korngrößen des Metalls Platin und der YSZ-Keramik (vgl. Kapitel 3.1.1). Das jeweilige Resultat nach Sinterung von Mikro- und Nano-Elektrode ist in Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 durch REM-Aufnahmen als Draufsicht (oben) und Querschnitt (unten) in aufsteigendem Maßstab dargestellt.



**Abbildung 4.10:** REM-Aufnahmen der Mikro-Elektrode. Oben: Draufsicht. Unten: Schnitt. (Maßstab: 10 µm, 2 µm, 1 µm)



**Abbildung 4.11:** REM-Aufnahmen der Nano-Elektrode. Oben: Draufsicht. Unten: Schnitt. (Maßstab: 10 µm, 2 µm, 1 µm)

Im Vergleich wird deutlich, dass die Nano-Elektrode poröser ist als die Mikro-Elektrode. Die Größenverteilung der Platinkörner zeigt, dass die Aggregation der einzelnen Partikel während des Sintervorgangs durch den Zusatz von Keramik als Antisintermittel vor allem in der Nano-Elektrode wirksam wird [145]. Die Mikro-Elektrode zeigt vergleichend dazu eine deutliche Vergrößerung und geringere Porosität durch Versinterung des Platins.

Eine Quantifizierung einzelner Morphologieparameter gelingt durch FIB-Tomographie mit gekoppelten REM-Untersuchungen und einer aus den erhaltenen Bildstapeln durchgeführten Gefügerekonstruktion [127,146,147]. Die aus der Rekonstruktion hervorgehenden, einzelnen Phasen aus a) Platin, b) YSZ, c) Pore und d) der daraus abgeleiteten 3PG bzw. die gemessenen Dreiphasenpunkte sind in Abbildung 4.12 für die Mikro- und Nano-Elektrode gezeigt.

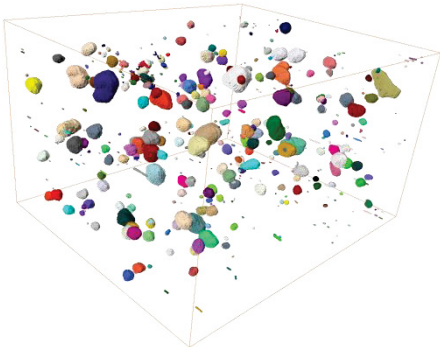
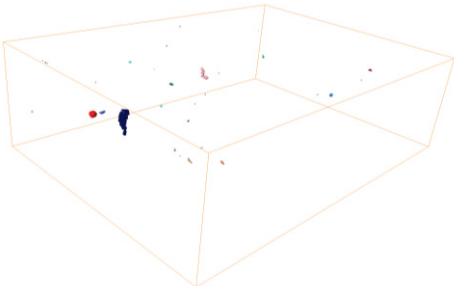
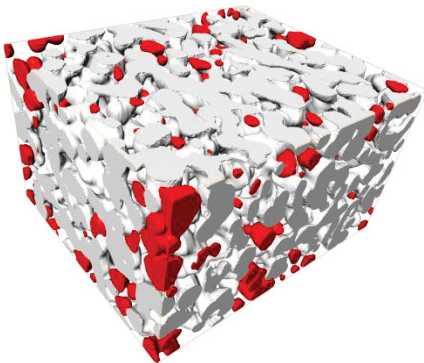
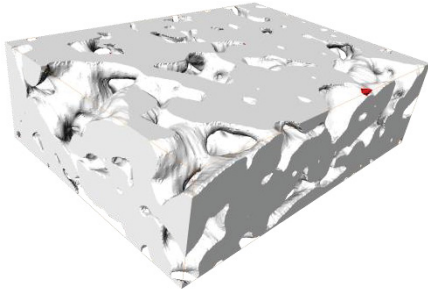
Einzelne, perkolierende Phasen sind in Abbildung 4.12 a) in weiß, b) hellgrau und c) dunkelgrau dargestellt, nicht angebundene Phasen in rot. Die nicht angebondenen Phasenanteile, die nicht am Rand des betrachteten Ausschnittes liegen sind darunter in bunt aufgeführt. Daran wird ersichtlich, dass sowohl die Poren als auch die YSZ-Anteile der beiden Elektroden nicht vollständig angebunden sind. Vor allem das Platinnetzwerk der Nano-Elektrode weist vereinzelt isolierte, nicht angebundene Partikel auf, was auf die geringe Platinpartikelgröße und den hohen, im Vergleich zur Mikro-Elektrode stärker angebunden und besser verteilten YSZ-Anteil zurückgeführt wird. Isolierte Platinpartikel gelten als inaktiv und tragen nicht zum Sauerstofftransportmechanismus bei. Das Platinnetzwerk der Mikro-Elektrode ist zwar vollständig angebunden, kann aber aufgrund der großen, agglomerierten Platinpartikel, die als inaktives Volumen vorliegen, nicht effizient für die Elektrodenreaktion genutzt werden.

Letztlich sind vor allem die homogen und feinverteilten 3PG bzw. die gemessenen Dreiphasenpunkte der Nano-Elektrode auffallend (vgl. Abbildung 4.12 d)). Die aus der Rekonstruktion gewonnenen, quantitativen Parameter sind in Tabelle 4-7 aufgeführt.

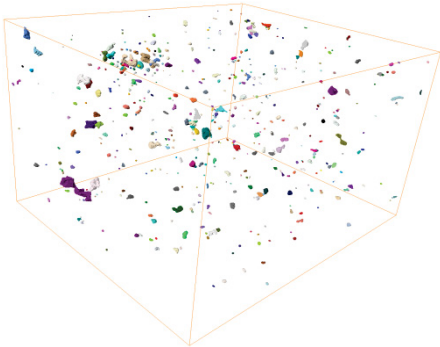
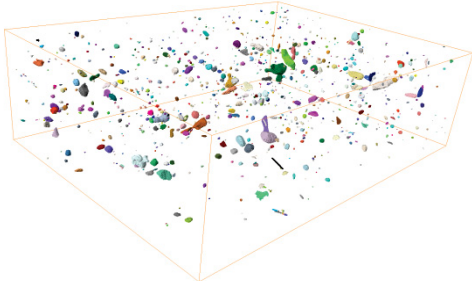
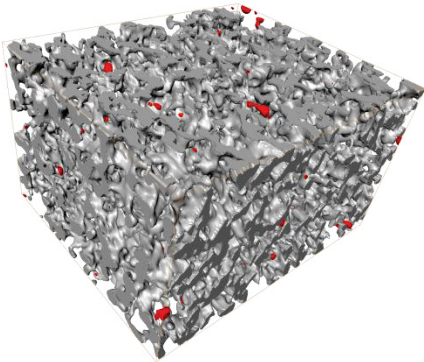
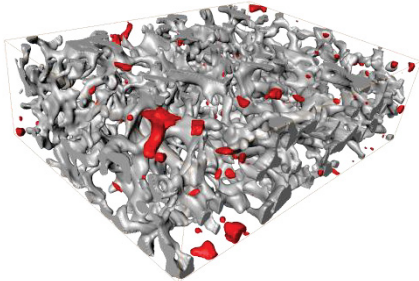
Mikro-Elektrode

Nano-Elektrode

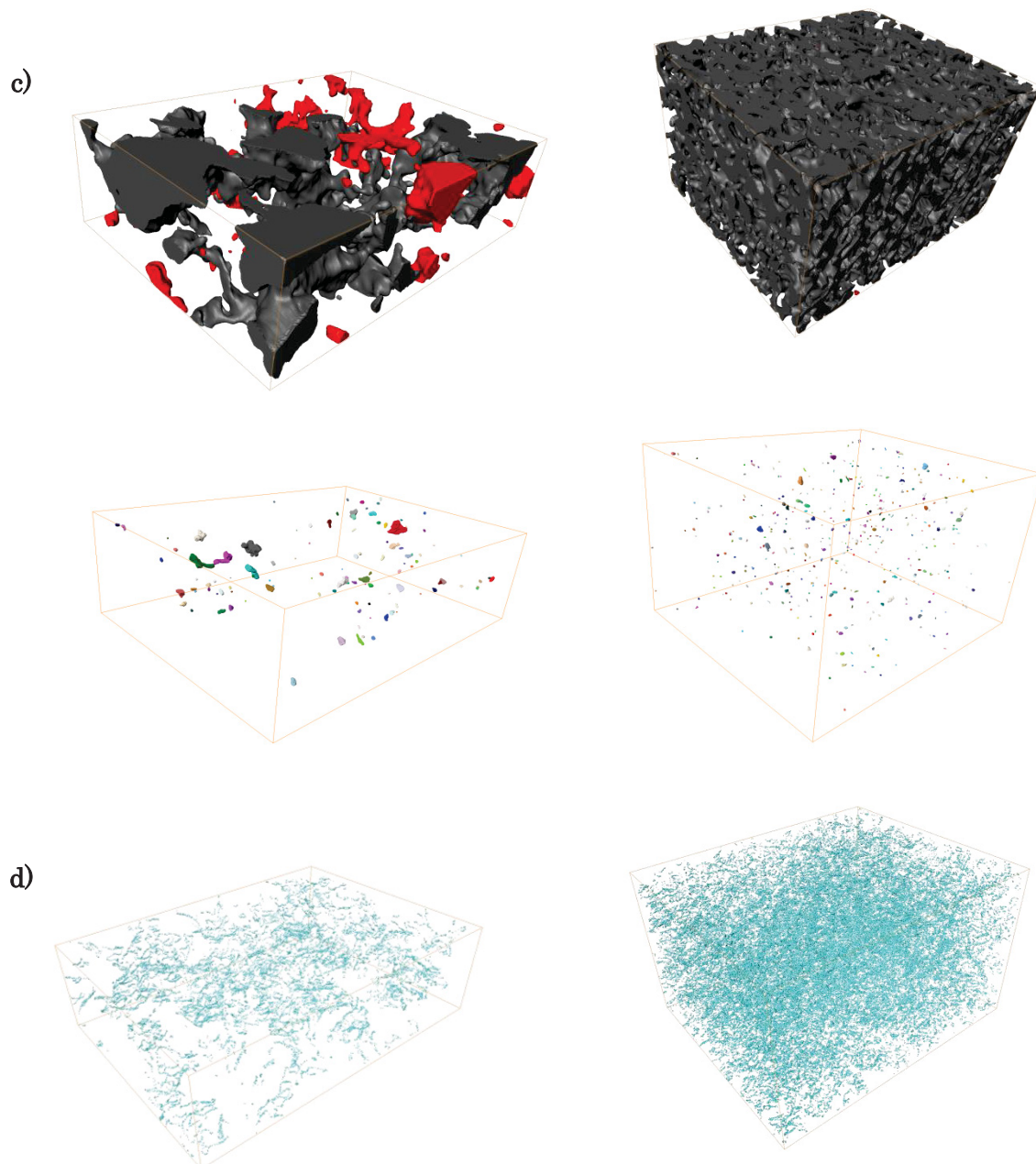
a)



b)







**Abbildung 4.12:** Gefügekonzstruktion von der Mikro- und Nano-Elektrode mit den perkolierenden bzw. nichtperkolierenden Phasen (rot bzw. bunt) a) Platin (weißgrau), b) YSZ (hellgrau), c) Pore (dunkelgrau), d) 3PG bzw. gemessene Dreiphasenpunkte.

**Tabelle 4-7:** Parameter aus der 3D-Gefügerekonstruktion für Mikro- und Nano-Elektrode.

	Mikro-Elektrode	Nano-Elektrode
<b>Volumenanteil / %</b>		
Platin	72	47
davon nicht angebundenes Platin	< 0,1	2,2
Poren	14	31
davon nicht angebundene Poren	0,5	< 0,1
YSZ	13	21
davon nicht angebundenes YSZ	1,6	0,3
<b>Spez. Grenzfläche / m<sup>-1</sup></b>		
Platin	5,95·10 <sup>5</sup>	11,25·10 <sup>5</sup>
YSZ	7,40·10 <sup>5</sup>	14,69·10 <sup>5</sup>
Poren	3,44·10 <sup>5</sup>	21,57·10 <sup>5</sup>
Platin zu YSZ	4,95·10 <sup>5</sup>	2,18·10 <sup>5</sup>
Platin zu Poren	1,00·10 <sup>5</sup>	9,01·10 <sup>5</sup>
Poren zu YSZ	2,4·10 <sup>5</sup>	12,5·10 <sup>5</sup>
<b>Spez. 3PG-Länge / m<sup>-2</sup></b>	5,79·10 <sup>11</sup>	24,46·10 <sup>11</sup>
<b>Tortuosität (x-Richtung)</b>		
Platin	1,02	1,08
YSZ	1,14	1,08
Poren	1,10	1,04

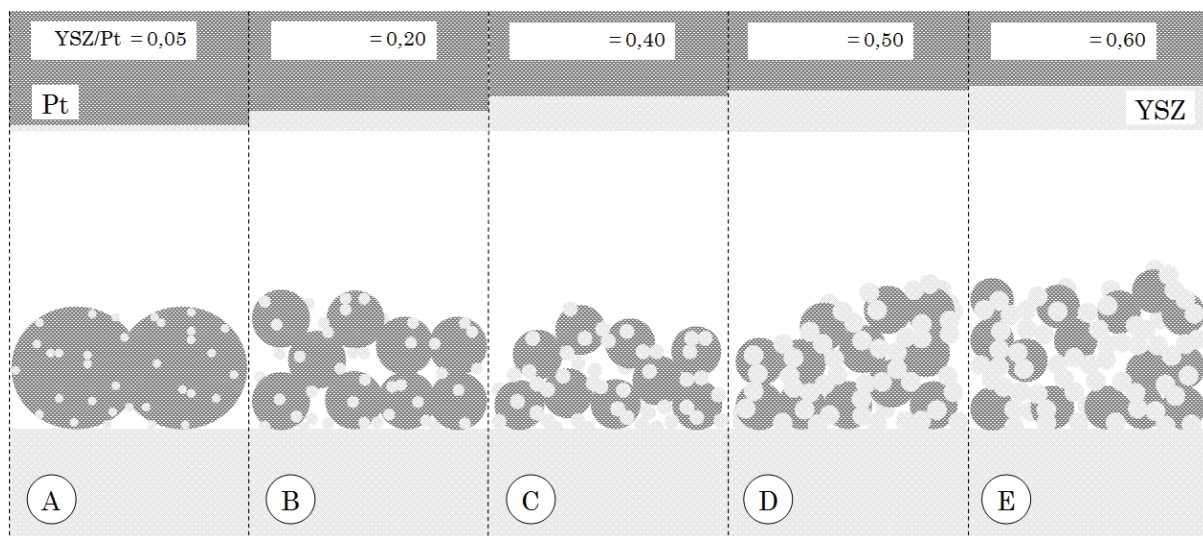
Im Vergleich sind die Porositäten von 14 % für die Mikro-Elektrode zu 31 % für die Nano-Elektrode auffallend. Der Anteil an Platinoberfläche der Nano-Elektrode ist doppelt so groß wie bei der Mikro-Elektrode. Das homogener verteilte und dichtere Keramiknetzwerk der Nano-Elektrode (vgl. Abbildung 4.12 b)) führt zu einer um einen Faktor neun größeren Zweiphasengrenzfläche Platin | YSZ und einer um einen Faktor vier längeren 3PG bzw. der Extrapolation aus der Multiplikation der gemessenen Dreiphasenpunkte mit dem Schnittabstand (vgl. Kapitel 3.5.1). Daraus resultieren kürzere Diffusionslängen von Sauerstoff auf Platin zur 3PG.

Die Tortuosität  $\mathcal{S}$ , die gemäß Gleichung (4.6) aus dem Verhältnis der effektiven Länge  $l_{\text{effektiv}}$  des Transportweges zur Dicke der analysierten Schicht  $\delta$  hervorgeht, kennzeichnet den Grad der Gewundenheit der Transportwege.

$$\mathcal{S} = \left( \frac{l_{\text{effektiv}}}{\delta} \right)^2 \quad (4.4)$$

Für die untersuchten Proben ist die Tortuosität der Phasen Platin, Poren und YSZ um  $\zeta \approx 1$ , wodurch bestätigt ist, dass der Massetransport in jeder der Phasen ungehindert erfolgen kann.

Gemäß Sasaki *et al.* [122] muss eine optimale Größe und Menge für Keramik und Metall gefunden werden, ohne die Verbindung Pt-Pt, YSZ-YSZ, die Porosität und die damit verbundene Länge der 3PG zu vernachlässigen. Abbildung 4.13 zeigt den schematischen Zusammenhang aus [122] zur Verdeutlichung.



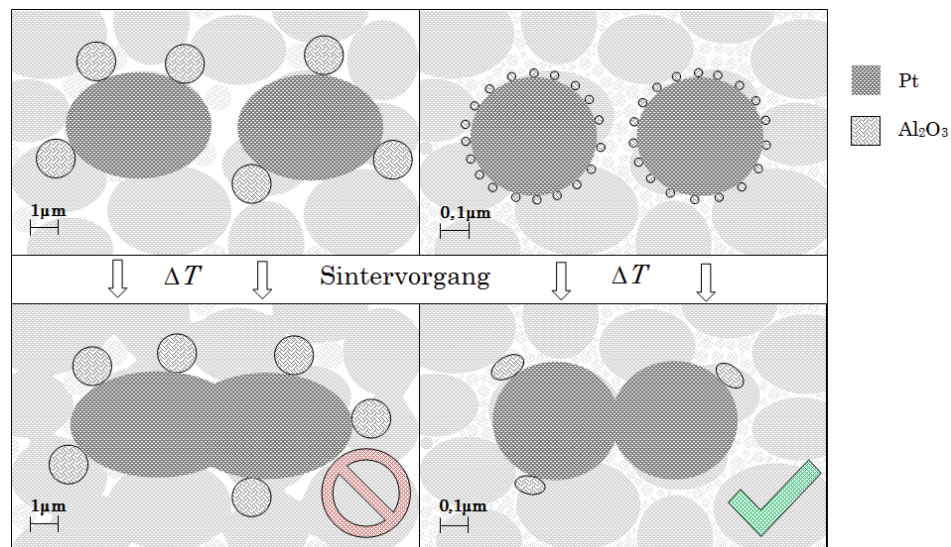
**Abbildung 4.13:** Schematische Darstellung des Versinterns von Pt|YSZ in Abhängigkeit des YSZ/Pt-Anteils (nach [122]).

Die in dieser Arbeit untersuchten Elektrodenmaterialien entsprechen dem YSZ-Zusatz der in Abbildung 4.13 gezeigten Varianten A und B. Nach Sasaki *et al.* [122] ist der geringste Elektrodenwiderstand von Variante B zu erwarten, da die zugegebene Keramik ein optimales Verhältnis von Porosität und 3PG schafft. Mit einem Keramikanteil oberhalb 0,2 Masse-% (Varianten C, D und E) wird die Anzahl bzw. Länge der 3PG verringert, sodass der Elektrodenwiderstand wieder größer wird.

Ein vollständiges Unterbinden von Kornwachstum ist durch Zusatz von Keramikpulvern nicht möglich. In [121,122] wird weiteres Kornwachstum durch „Pinnen“ von Korngrenzen unterdrückt, indem die Platinoberfläche mit anorganischen Oxidpartikeln (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) benetzt wird. Dabei spielt die Korngrößenverteilung der

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner im nanoskaligen Bereich eine wichtige Rolle. Der Unterschied der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zugabe in Mikro- und Nano-Elektrode ist in Abbildung 4.14 schematisch dargestellt.

Dabei sind die Platinpartikel vor Sinterung ähnlich dem core-shell-Prinzip mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bedeckt, sodass bei Sinterung ein Platinkornwachstum verhindert wird, nach dem Sintern aber keine Bedeckung des Platins mehr vorhanden ist, weil die nanoskaligen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner zu größeren agglomerieren. Wie in Abbildung 4.14 gezeigt, muss eine optimale Größe und Menge für das „Pinmaterial“ und die zu pinnende Oberfläche gefunden werden, damit eine Versinterung verhindert werden kann.

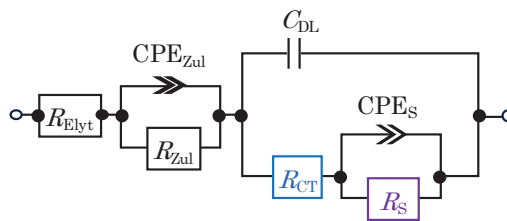


**Abbildung 4.14:** Schematische Darstellung des Pinnens von Korngrenzen um Kornwachstum zu inhibieren.

Infolge des Sinterprozesses wachsen auch die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner. Die aktive Platinoberfläche und 3PG-Länge wird dadurch reduziert. Allerdings wird dies bei den dafür zur Verfügung gestellten Oberflächen- und 3PG-Längen vernachlässigt. Die agglomerierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel in der Nano-Elektrode sind nach Sinterung mit REM (vgl. Abbildung 4.11) und EDX nicht nachweisbar und entfallen demzufolge auch für die 3D-Gefügerekonstruktion (vgl. Abbildung 4.12).

### 4.1.2.2 Elementare Elektrodenprozesse

Die Sauerstofftransportprozesse an einer Elektrode lassen sich durch EIS in Dreipunktmessung als bevorzugte Methode wiedergeben und interpretieren. Dabei besteht die Schwierigkeit bei der Interpretation und Evaluation der an realen, nicht-idealen Systemen aufgenommenen Spektren nicht nur in der korrekten Berücksichtigung aller messtechnischen Einflüsse, die bereits in Kapitel 3.5.2 aufgezählt wurden, sondern vor allem durch die Komplexität der ablaufenden Leitungsvorgänge. Die aus den EIS-Messungen extrahierten Resultate lassen sich oft nicht eindeutig zuordnen. Demgemäß werden sie mit zahlreichen unterschiedlichen ESB ausgewertet, die zu intensiven Diskussionen mit Zu- und Widersprüchen führen [119]. Das im Rahmen dieser Arbeit genutzte ESB wurde in Anlehnung an [42] und [148] so einfach wie möglich gewählt und hat nach Prüfen verschiedener möglicher Alternativen (Warburg und Gerischer Impedanz [42,149]) das vertrauenswürdigste Ergebnis geliefert (vgl. Abbildung 4.15)

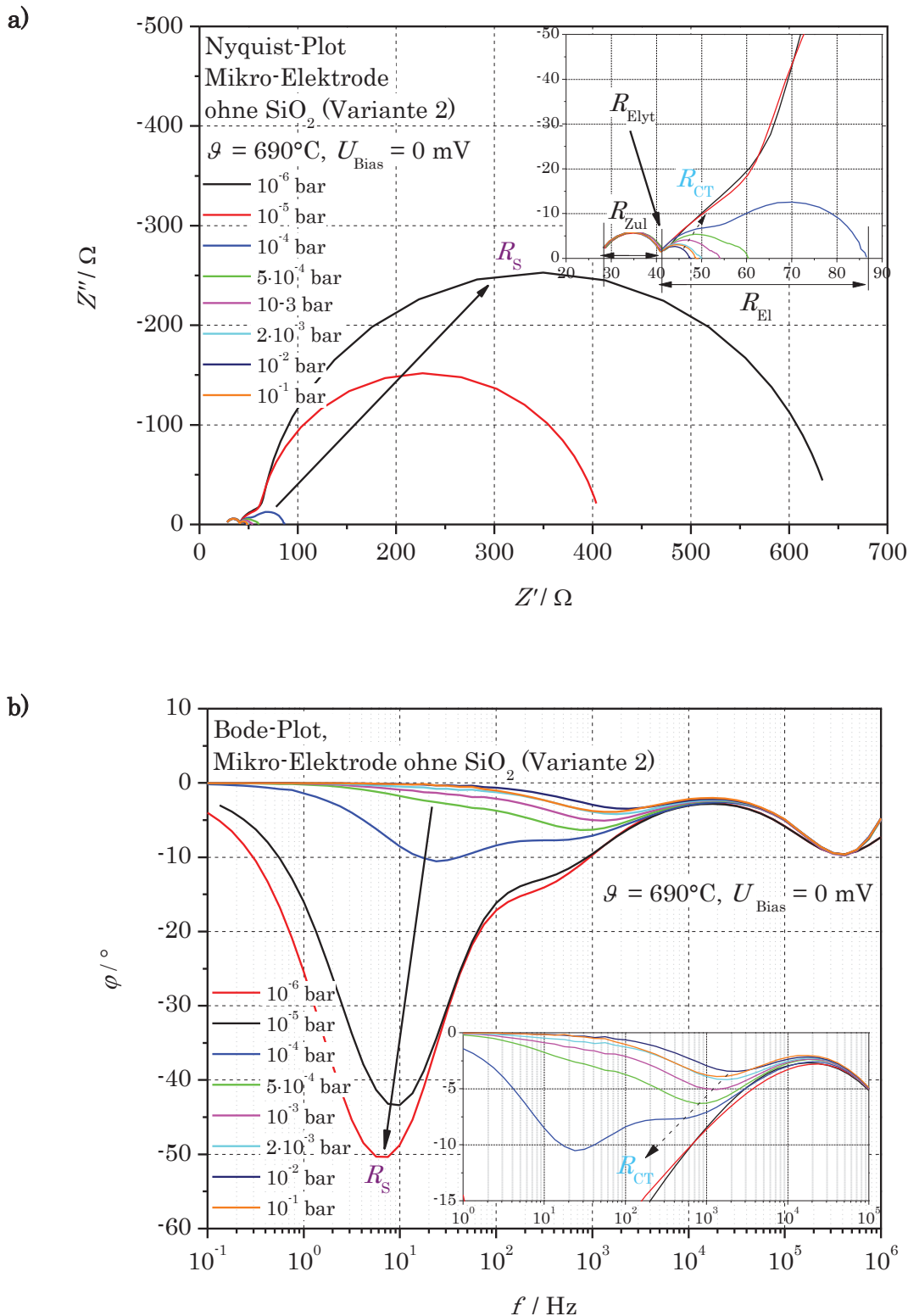


**Abbildung 4.15:** In dieser Arbeit genutztes ESB für die Anpassung der Messwerte der Impedanz in Dreipunktanordnung.

Darin sind neben den elementaren Reaktionsschritten des Sauerstofftransportes wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, auch ein nichtideales  $R_{Zul}CPE_{Zul}$ -Glied enthalten, das die Platinzuleitungen beschreibt.

Neben den mittels CNLS-Fit erhaltenen Ergebnissen für die Einzelwiderstände des Ladungsdurchtritts  $R_{CT}$  (*engl.* charge transfer, CT) und des den Oberflächenprozessen zugeordneten Widerstandes  $R_S$  (*engl.* surface, S), der die Sauerstofftransportmechanismen dissoziativer Adsorption, Desorption und Oberflächendiffusion vereint, wurde zusätzlich der Gesamtanteil der Elektrodenimpedanz  $R_{El} = R_{CT} + R_S$  betrachtet.

Durch die Untersuchung von temperatur- und sauerstoffpartialdruckabhängigen Kennfeldern lassen sich Aussagen über die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte am Elektrodensystem treffen. Abbildung 4.16 zeigt mehrere in Dreipunktanordnung aufgezeichnete EIS in Nyquist- (Abbildung 4.16 a)) und Bode-Plots (Abbildung 4.16 b)) einer Mikro-Elektrode in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  bei  $\vartheta = 690 \text{ °C}$ .



**Abbildung 4.16:** EIS einer Mikro-Elektrode ohne SiO<sub>2</sub> (Variante 2) bei  $\vartheta = 690^{\circ}\text{C}$  mit  $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ mV}$  in Abhängigkeit von  $p(\text{O}_2)$ , a) Nyquist-Plot, b) Bode-Plot.

Im hochfrequenten Teil der Messwerte wird stets ein durch die Elektrodenzuleitungen bedingter, nahezu idealer Halbkreis ( $R_{\text{Zul}} C_{\text{Zul}}$ -Glieder) wiedergegeben, auf

den im Folgenden nicht näher eingegangen wird. Das erste Minimum nach diesem Zuleitungswiderstand repräsentiert den Festelektrolytanteil des Elektrodensystems. In dem Temperaturbereich  $\vartheta > 690 \text{ }^\circ\text{C}$  wird dieser nicht mehr in Korn- und Korngrenzwiderstand  $R_K$  und  $R_{KG}$ , sondern nur noch als serieller Widerstand, der Summe beider Anteile entsprechend als  $R_{\text{Elyt}}$  aufgelöst. Im Bode-Diagramm (Abbildung 4.16 b) zeigt sich, dass der Durchtrittswiderstand  $R_{\text{CT}}$  im Frequenzbereich  $f > 100 \text{ Hz}$ , der den Oberflächenprozessen zugeordnete Widerstand  $R_S$  bei  $f < 100 \text{ Hz}$  aufgelöst wird.

Die aus den Kennfeldern erhaltenen Gesamtwiderstände der Elektrode  $R_{\text{El}}$  und die mittels CNLS-Fit erhaltenen Einzelwiderstände  $R_{\text{CT}}$  und  $R_S$  ermöglichen schließlich einen Vergleich verschiedener Elektrodensysteme und den Aufbau des Verständnisses einzelner Mechanismen.

### Gesamtwiderstand der Elektrode

In Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 sind die Elektrodenwiderstände  $R_{\text{El}}$  für Mikro- und Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  dargestellt.



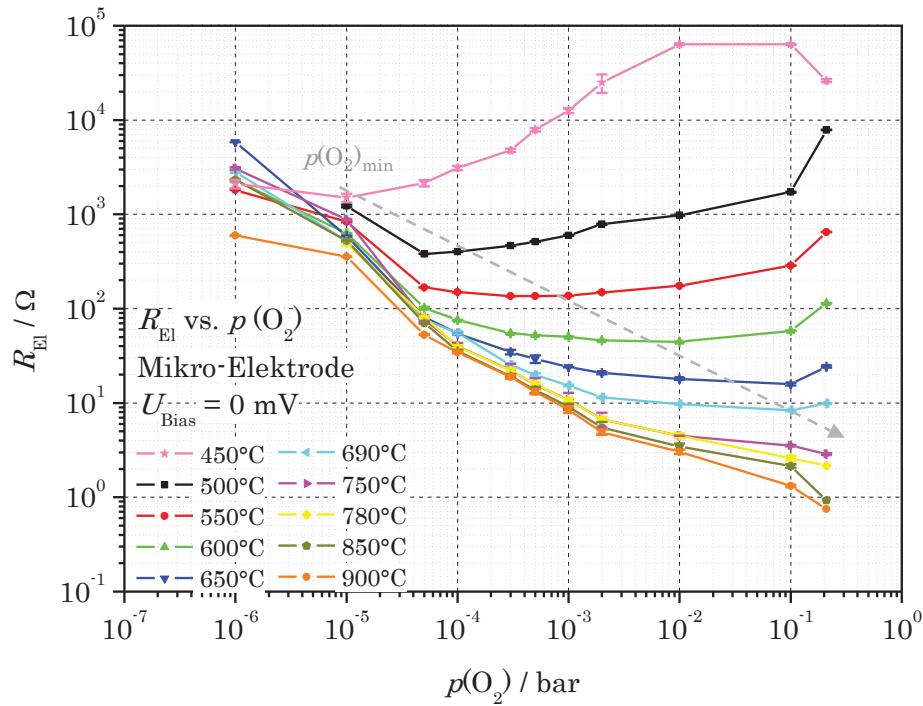


Abbildung 4.17: Elektrodenwiderstand  $R_{\text{El}}$  der Mikro-Elektrode als Funktion des  $p(\text{O}_2)$  bei  $\vartheta = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

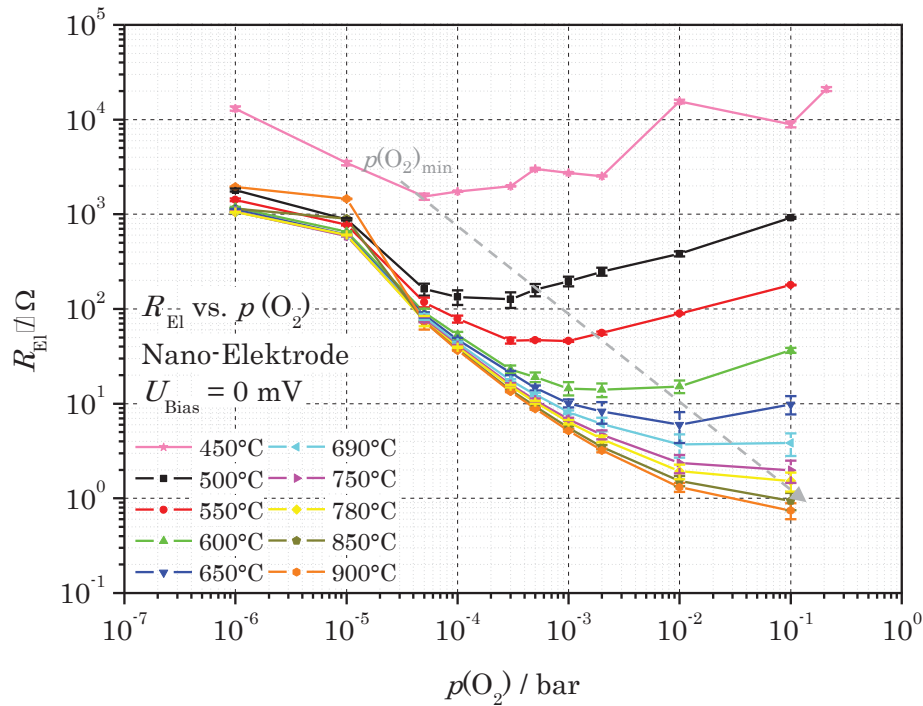


Abbildung 4.18: Elektrodenwiderstand  $R_{\text{El}}$  der Nano-Elektrode als Funktion des  $p(\text{O}_2)$  bei  $\vartheta = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die beiden Elektrodensysteme zeigen ähnliches Verhalten für den Elektrodenwiderstand  $R_{\text{El}}$ : mit größer werdendem Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  nimmt  $R_{\text{El}}$  zunächst ab, durchläuft ein Minimum bei  $p(\text{O}_2)_{\text{min}}$  und steigt dann wieder an. Das Minimum von  $R_{\text{El}}$  wird bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken  $p(\text{O}_2)$  für niedrige Temperaturen  $\vartheta$  erreicht; für die Mikro-Elektrode bei noch niedrigeren  $p(\text{O}_2)$  als für die Nano-Elektrode. Bei Temperaturen  $\vartheta > 690$  °C wird bei Einsatz der Mikro-Elektrode im gemessenen  $p(\text{O}_2)$ -Bereich kein Minimum mehr gefunden, für die Nano-Elektrode ist das erst ab  $\vartheta > 750$  °C der Fall.

Die absoluten  $R_{\text{El}}$ -Werte sind für die Nano-Elektrode kleiner als für die Mikro-Elektrode. Signifikant wird der Unterschied jedoch erst bei kleinen Temperaturen  $\vartheta$  und höheren Sauerstoffpartialdrücken  $p(\text{O}_2)$ .

Da alle elementaren Reaktionsschritte thermisch aktiviert sind, kann die Gesamtreaktion als aktivierter Prozess mit einer effektiven Aktivierungsenergie  $E_{\text{A}}^{\text{El}}$  beschrieben werden, die gerade dem Prozess entspricht, der die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt (geschwindigkeitsbestimmender bzw. limitierender Reaktionsschritt). Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 zeigen die sauerstoffpartialdruckabhängigen Arrhenius-Plots für die Mikro- und Nano-Elektrode.

Für den Temperaturbereich  $\vartheta = 450$  °C bis 900 °C werden bei beiden Elektrodensystemen unterschiedlich temperaturaktivierte Bereiche durchlaufen, die sich anhand unterschiedlicher Steigungen in den nach Arrhenius bestimmten Aktivierungsenergien  $E_{\text{A}}^{\text{El}}$  äußern. Ein flacher Anstieg bedeutet dabei, dass ein nicht oder kaum temperaturaktivierter Prozess vorliegt.

Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 zeigen die aus den Arrhenius-Plots (Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20) resultierenden Aktivierungsenergien  $E_{\text{A}}^{\text{El}}$  für Mikro- und Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  und den zwischen zwei Temperaturen  $\vartheta$  gemessenen Bereichen.

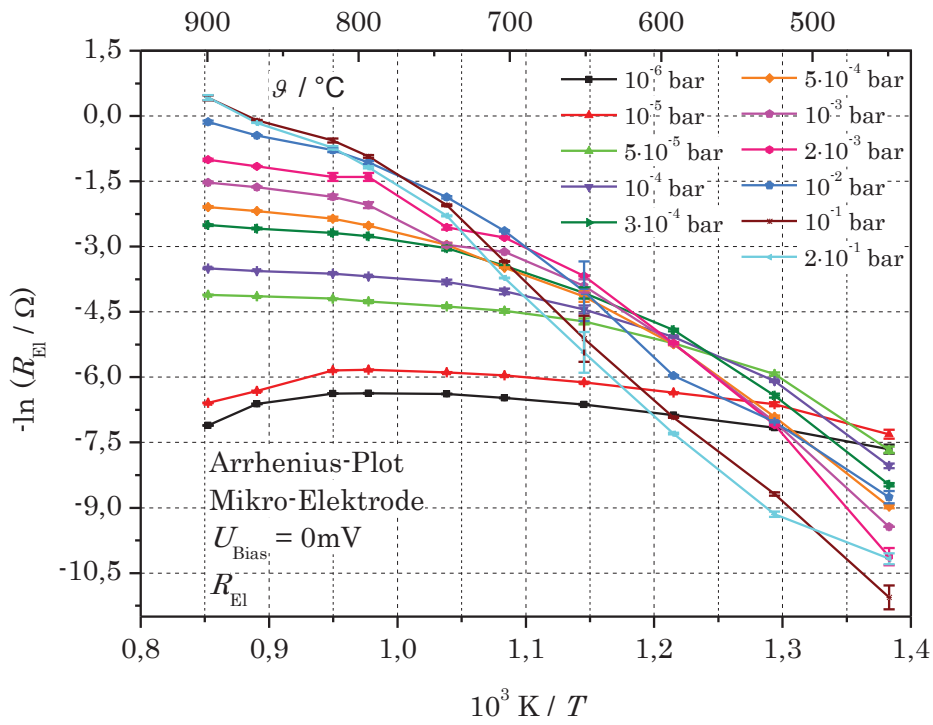


Abbildung 4.19: Arrhenius-Plot für dem  $R_{\text{El}}$  der Mikro-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(\text{O}_2)$ .

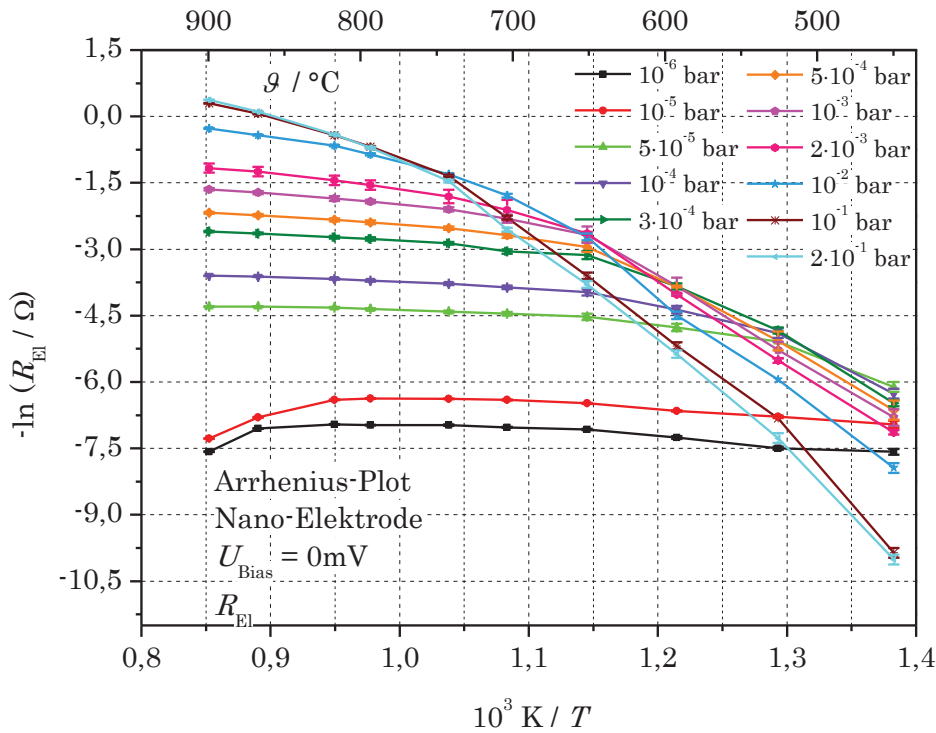


Abbildung 4.20: Arrhenius-Plot für den  $R_{\text{El}}$  der Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(\text{O}_2)$ .

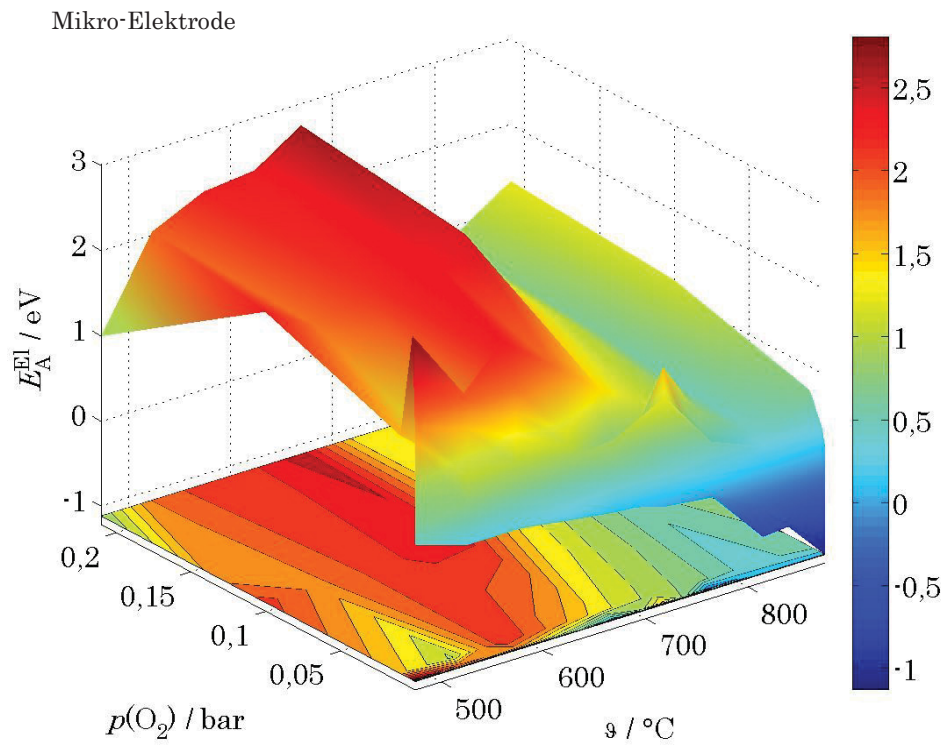


Abbildung 4.21:  $E_A^{\text{El}}$  für den  $R_{\text{El}}$  der Mikro-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(\text{O}_2)$  und zwischen jeder aus Abbildung 4.19 gemessenen Temperaturen  $\vartheta$ .

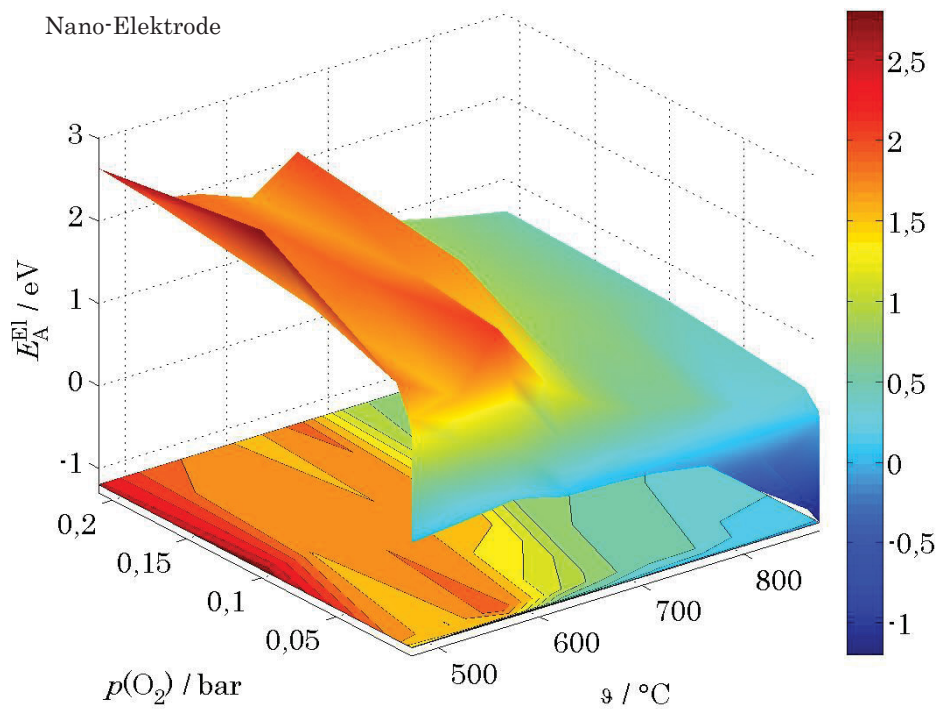
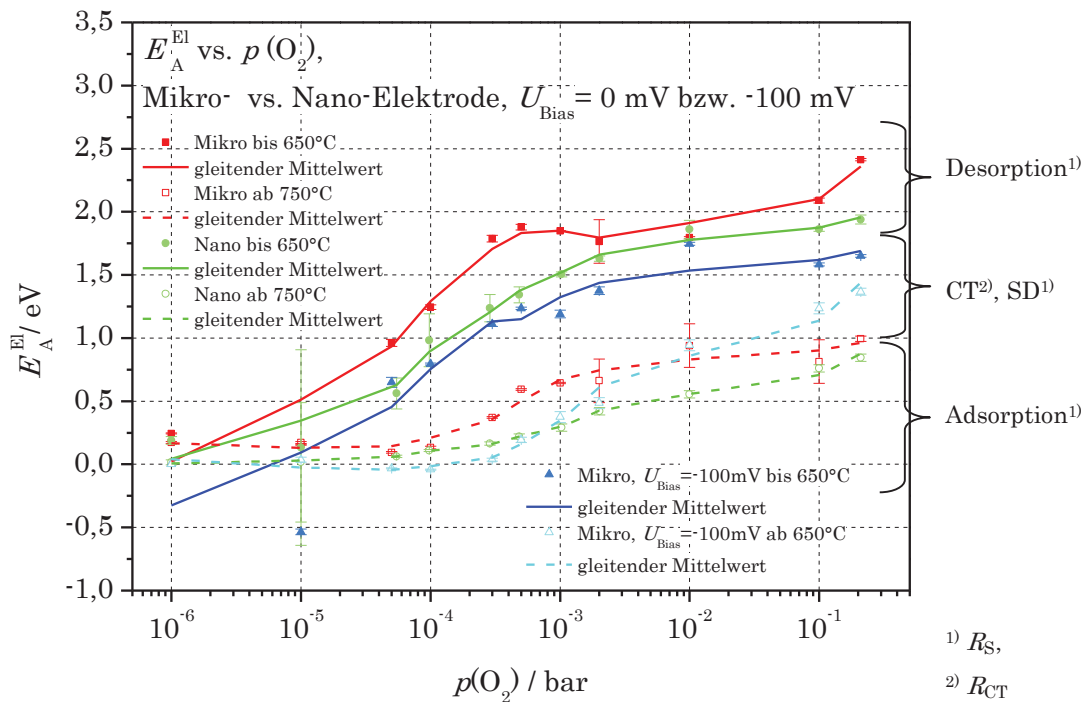


Abbildung 4.22:  $E_A^{\text{El}}$  für den  $R_{\text{El}}$  der Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(\text{O}_2)$  und zwischen jeder aus Abbildung 4.20 gemessenen Temperaturen  $\vartheta$ .

Für die Mikro-Elektrode erhält man für hohe Temperaturbereiche ( $\vartheta \geq 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) eine Aktivierungsenergie  $E_A^{\text{El}} \geq 2 \text{ eV}$ , für die Nano-Elektrode werden diese Werte dagegen nur für sehr kleine Temperaturen ( $\vartheta < 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und hohe  $p(\text{O}_2)$  gefunden. Der Elektrodenwiderstand der Nano-Elektrode zeigt bei Temperaturen  $\vartheta \geq 650 \text{ }^\circ\text{C}$  über alle  $p(\text{O}_2)$ -Bereiche stattdessen ein nur geringfügig temperaturaktiviertes Verhalten.

In Abbildung 4.23 sind die jeweiligen Aktivierungsenergien des Elektrodenwiderstandes  $E_A^{\text{El}}$  für die Temperaturbereiche  $\vartheta = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\vartheta = 750 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  für Mikro- und Nano-Elektrode sowie für die Mikro-Elektrode unter einem kathodischen Potenzial  $U_{\text{Bias}} = -100 \text{ mV}$  aufgetragen. Die Zuordnung der aktivierten Prozesse ist mit den in Kapitel 2.2.2 aufgelisteten Aktivierungsenergien  $E_A$  erfolgt.



**Abbildung 4.23:**  $E_A^{\text{El}}$  des  $R_{\text{El}}$  für Mikro- und Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(\text{O}_2)$  für  $\vartheta = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\vartheta = 750 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ mV}$  bzw.  $-100 \text{ mV}$ .

In Übereinstimmung mit Lewis und Gomer [81], die die Adsorption mit einer negativen Aktivierungsenergie  $E_A = -0,07 \text{ eV}$  angeben, kann der Elektrodenprozess

der Mikro-Elektrode bis  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$  bar als adsorptionslimitiert und daher mit negativer Enthalpiedifferenz betrachtet werden. Für die Nano-Elektrode bleibt der geschwindigkeitbestimmende Schritt noch bis  $p(\text{O}_2) > 10^{-4}$  bar adsorptionslimitiert, bevor dieser in einen stärker aktivierten Prozess wechselt.

Im Bereich niedriger Temperaturen ( $\vartheta < 650$  °C) spaltet sich das Verhalten von Mikro- und Nano-Elektrode vor allem für höhere Sauerstoffpartialdrücke  $p(\text{O}_2)$  auf. Die Steigung im Arrhenius-Plot ist für die Mikro-Elektrode steiler, was auf eine limitierende Desorption von  $\text{O}_{\text{ad}}$  zurückgeführt werden kann. Diese wird in der Literatur meist mit Aktivierungsenergien  $E_A \approx 2$  eV diskutiert [64,82–84] und kann für die Mikro-Elektrode bereits ab  $p(\text{O}_2) > 3 \cdot 10^{-4}$  bar, für die Nano-Elektrode ab  $p(\text{O}_2) > 10^{-2}$  bar als limitierend betrachtet werden. Daraus folgernd ist das Minimum des Elektrodenwiderstands  $R_{\text{El}}$  über  $p(\text{O}_2)$  (Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18) als Übergang in eine Desorptionslimitierung zu interpretieren. Nach [34] wird bei  $p(\text{O}_2) < p(\text{O}_2)_{\text{min}}$  der Sauerstoffeinbau an der Kathode, bei  $p(\text{O}_2) > p(\text{O}_2)_{\text{min}}$  der Sauerstoffausbau bzw. die Desorption an der Anode limitierend.

Das Minimum  $p(\text{O}_2)_{\text{min}}$  wird für die Nano-Elektrode bei niedrigeren  $p(\text{O}_2)$  durchlaufen als bei der Mikro-Elektrode. Unter der Annahme, dass die Desorption von  $\text{O}_{\text{ad}}$  auf Platin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der  $\text{O}_2$ , Pt|YSZ-Elektrodenreaktion für niedrige Temperatur- und hohe  $p(\text{O}_2)$ -Bereiche ist, kann eine Erklärung mit Hilfe der aktiven Platinfläche  $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$  geliefert werden. Gemäß Gleichung (4.5) ist  $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$  als Zweiphasengrenzfläche von Gas und Platin bzw. dem nicht an den Festelektrolyten angebundene Teil  $A_{\text{Pt}|YSZ}$  der gesamten Platinfläche  $A_{\text{Pt}}$  definiert, der vollständig zur 3PG zugänglich ist.

$$A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}} = A_{\text{Pt}} - A_{\text{Pt}|YSZ} \quad (4.5)$$

$A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$  ist demnach die Fläche, über die der Sauerstoff  $\text{O}_{\text{ad}}$  unter Zurücklegen der Diffusionslänge  $l_{\text{SD}}$  zur Dreiphasengrenze 3PG transportiert werden kann. Dar-

aus ergibt sich ein weiterer Parameter, der zentral für die Beschreibung der Elektrodenprozesse ist: die Ausdehnung des Einzugsgebiets eines Dreiphasengrenzpunktes, beschrieben als  $A^{\text{effektiv}}$  in Gleichung (4.6).

$$A^{\text{effektiv}} = \frac{A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}}{l_{\text{SD}}} \quad (4.6)$$

Je größer  $A^{\text{effektiv}}$ , desto weiter ist  $p(\text{O}_2)_{\text{min}}$  zu höheren  $p(\text{O}_2)$  verschoben, da adsorbierter Sauerstoff  $\text{O}_{\text{ad}}$  über große  $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$  mit kurzen Diffusionslängen  $l_{\text{SD}}$  zur 3PG abtransportiert werden kann. Dabei bleibt auch bei höheren  $p(\text{O}_2)$  der Nachtransport von Sauerstoff  $\text{O}_{\text{ad}}$  limitierend. Eine ausgedehnte Dreiphasengrenzlänge  $l_{3\text{PG}}$  korreliert im Fall der betrachteten Elektroden mit kurzen Diffusionslängen  $l_{\text{SD}}$  (vgl. Kapitel 4.1.2.1). Adsorbierter Sauerstoff  $\text{O}_{\text{ad}}$  wird bei der Nano-Elektrode demnach effektiver an der 3PG eingebaut als bei der Mikro-Elektrode, weshalb die Nano-Elektrode über einen größeren  $p(\text{O}_2)$ -Bereich adsorptionslimitiert ist. Umgekehrt wird die Oberfläche durch mehr Ausbaupositionen pro Fläche schneller vollständig bedeckt und gelangt in eine Desorptionslimitierung. Deshalb wird das Minimum  $p(\text{O}_2)_{\text{min}}$  bereits bei kleineren Sauerstoffpartialdrücken  $p(\text{O}_2)$  erreicht.

Der Limitierungsbereich durch Oberflächendiffusion und Ladungsdurchtritt kann im Elektrodenwiderstand  $R_{\text{El}}$  nicht aufgelöst werden. Um die überlagerte Desorptionslimitierung möglichst auszuschalten, wurden Impedanzen mit kathodischen Potenzialen  $U_{\text{Bias}} = -100$  mV gemessen. Durch den kathodischen Betrieb wird von der Elektrodenoberfläche kontinuierlich Sauerstoff abgeführt. Die daraus resultierenden Aktivierungsenergien  $E_{\text{A}}^{\text{El}}$  sind ebenfalls in Abbildung 4.23 dargestellt und sind vergleichbar mit denen für die Nano-Elektrode gemessenen. Dadurch sind die zu erwartenden Unterschiede in der Oberflächenmorphologie von Mikro- und Nano-Elektrode und deren Einfluss auf die einzelnen Transportreaktionen bestätigt. Die Bereiche, in denen Oberflächendiffusion, Ladungsdurchtritt und Desorption überlagert sind, lassen sich für Mikro- und Nano-Elektrode nicht einzeln auflösen.

Im Folgenden soll daher mit den Prozesswiderständen  $R_{\text{CT}}$  und  $R_{\text{S}}$  diskutiert werden.

### Ladungsdurchtritt

Der Ladungsdurchtritt (CT) beschreibt den Ein- bzw. Ausbau von adsorbiertem Sauerstoff  $O_{\text{ad}}$  an der 3PG unter Aufnahme bzw. Abgabe zweier Elektronen nach der Gleichung (4.7).



Der thermisch aktivierte Ladungsdurchtritt wird durch den zu überwindenden Widerstand  $R_{\text{CT}}$  wiedergegeben, der mittels EIS einzeln aufgelöst werden kann (vgl. Abbildung 4.16).

In Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 sind die für verschiedene  $p(\text{O}_2)$  resultierenden Arrhenius-Plots für Mikro- und Nano-Elektrode dargestellt.



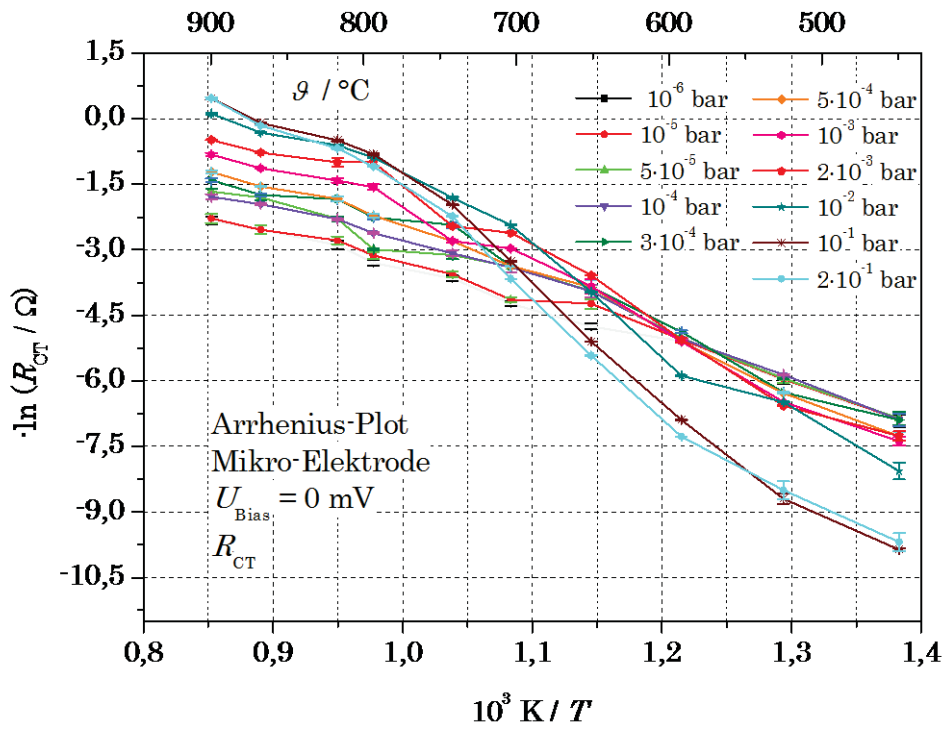


Abbildung 4.24: Arrhenius-Plot für den  $R_{\text{CT}}$  der Mikro-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(\text{O}_2)$ .

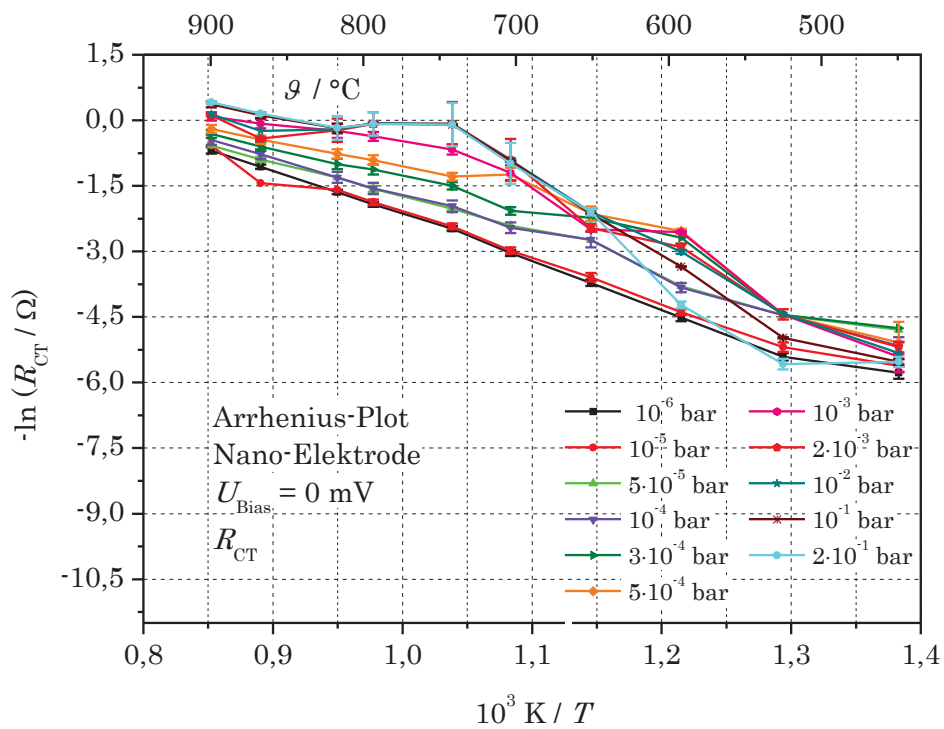
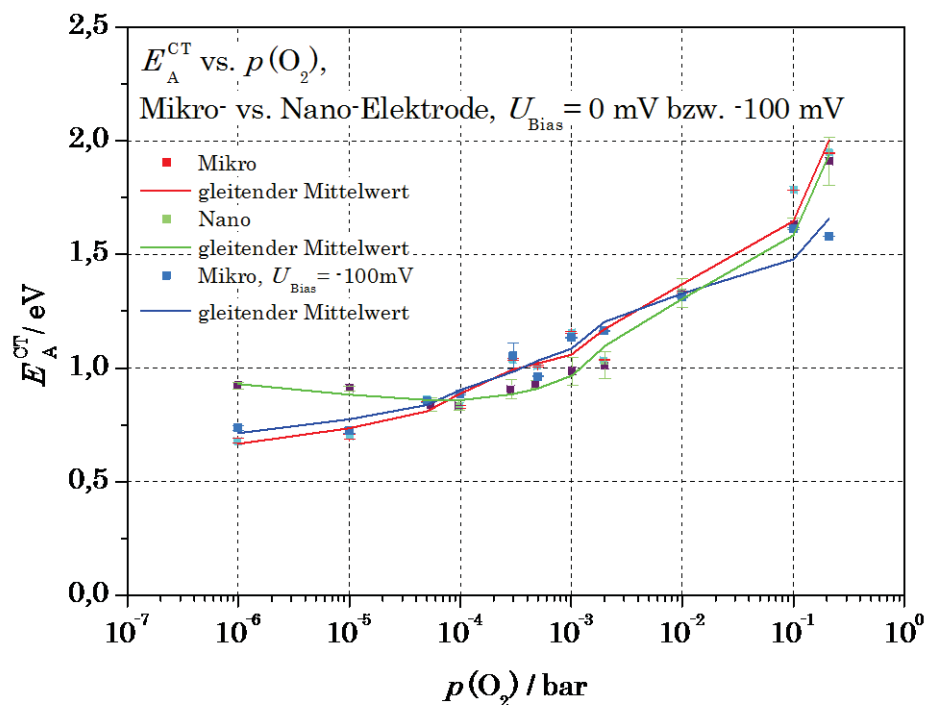


Abbildung 4.25: Arrhenius-Plot für den  $R_{\text{CT}}$  der Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(\text{O}_2)$ .

Die Steigungen in den Arrhenius-Plots sind für beide Elektrodensysteme vor allem für  $p(\text{O}_2) > 2 \cdot 10^{-3}$  bar nicht linear. Die Mikro-Elektrode zeigt für die verschiedenen  $p(\text{O}_2)$ -Bereiche eine größere Verteilung der  $R_{\text{CT}}$ -Werte als die Nano-Elektrode, besonders für  $\vartheta \leq 700$  °C und  $p(\text{O}_2) > 3 \cdot 10^{-3}$  bar. Folglich hat der  $R_{\text{CT}}$  bei konstanter Temperatur  $\vartheta$  ein Minimum im Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)_{\text{min}}$ .

Durch die 3D-Gefügerekonstruktion konnte eine um den Faktor vier längere 3PG für die Nano-Elektrode quantifiziert werden (vgl. Kapitel 4.1.2.1). Daraus resultiert, dass der Ladungsdurchtritt an mehreren Stellen erfolgen kann, wodurch geringere  $R_{\text{CT}}$ -Werte folgen. Für hohe Temperaturen  $\vartheta$  und große Sauerstoffpartialdrücke  $p(\text{O}_2)$  verläuft der Anstieg im Arrhenius-Plot flacher als bei der Mikro-Elektrode. Die jeweiligen  $E_{\text{A}}^{\text{CT}}$  der linearen Bereiche sind in Abbildung 4.26 gezeigt.

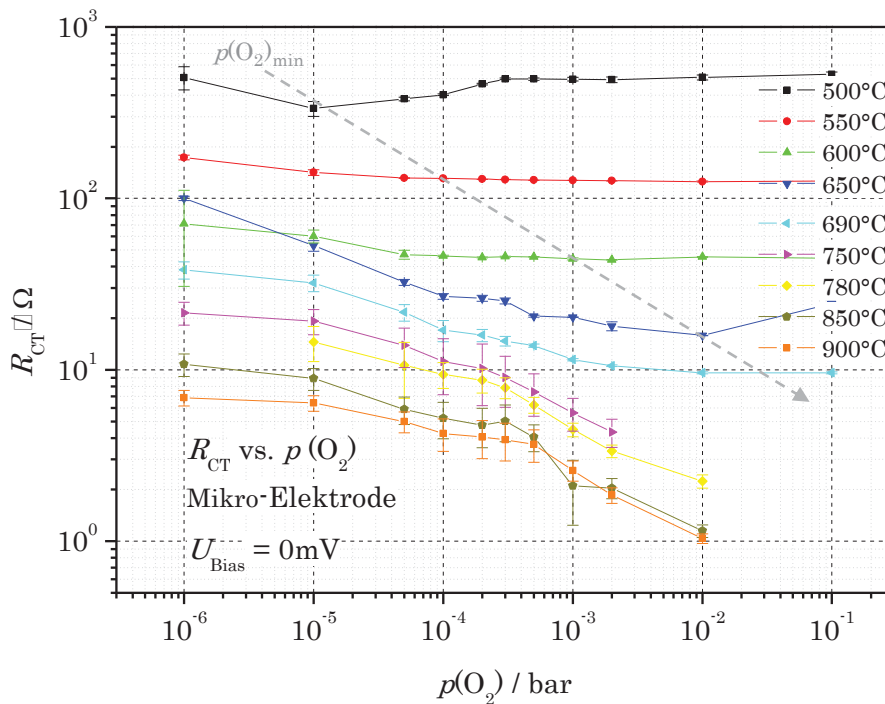


**Abbildung 4.26:** Aktivierungsenergien  $E_{\text{A}}^{\text{CT}}$  für den  $R_{\text{CT}}$  der Mikro- und Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(\text{O}_2)$ .

Die Aktivierungsenergien  $E_{\text{A}}^{\text{CT}}$  steigen mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$ . Das Verhalten für die Mikro-Elektrode ist unabhängig von der angelegten

Spannung  $U_{\text{Bias}}$  und entspricht dem in der Literatur beschriebenen [43]: im Bereich niedriger  $p(\text{O}_2)$  beträgt die  $E_{\text{A}}^{\text{CT}} \approx 0,7$  eV, mit steigendem  $p(\text{O}_2)$  nimmt sie bis zu einem Wert  $E_{\text{A}}^{\text{CT}} \approx 1,7$  eV zu. Die Nano-Elektrode zeigt vergleichbare Werte.

Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E_{\text{A}}^{\text{CT}}$  resultiert aus der bedeckungsgradabhängigen Austauschstromdichte  $i_0$ , der sauerstoffpartialdruckabhängigen Gleichgewichtsspannung  $U_{\text{GG}}$  sowie aus den Ladungstransferkoeffizienten  $\alpha_a$  und  $\alpha_k$ . Zum Verständnis soll die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit des  $R_{\text{CT}}$  herangezogen werden. Abbildung 4.27 zeigt den Verlauf des  $R_{\text{CT}}$  in Abhängigkeit des  $p(\text{O}_2)$  am Beispiel der Mikro-Elektrode.



**Abbildung 4.27:** Durchtrittswiderstand  $R_{\text{CT}}$  der Mikro-Elektrode als Funktion vom  $p(\text{O}_2)$  bei  $\vartheta = 500$  °C bis  $900$  °C.

Der Durchtrittswiderstand  $R_{\text{CT}}$  durchläuft ein Minimum  $p(\text{O}_2)_{\text{min}}$ , dass mit steigender Temperatur  $\vartheta$  zu höheren  $p(\text{O}_2)$  verschoben ist. Eine quantitative Beschreibung des Minimums erfolgt mit Hilfe der Annahme der Abhängigkeit (4.8) mit einem Exponenten  $n_{\text{CT}} = n_{\text{CT}}(T, p(\text{O}_2))$ , wobei gilt: je kleiner  $T$  und je größer  $p(\text{O}_2)$ , desto größer ist der Exponent  $n_{\text{CT}}$ .

$$R_{\text{CT}} = p(\text{O}_2)^{n_{\text{CT}}} \quad (4.8)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\text{r,CT}}$  ist in Gleichgewichtsnähe gleichermaßen durch den an der 3PG ein- und ausgebauten Sauerstoff bestimmt. Daraus ergibt sich der Ausdruck (4.9), wobei gilt  $\alpha_{\text{a}} = \alpha$  und  $\alpha_{\text{k}} = 1 - \alpha$ .

$$\begin{aligned} v_{\text{r,CT}} &\propto v_{\text{r, ein}} - v_{\text{r, aus}} \\ &= i_0 \cdot \left[ \frac{\theta}{\theta_{\text{GG}}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha A_{\text{Des}}}{2N_{\text{A}}k_{\text{B}}T} (\theta - \theta_{\text{GG}})\right) \cdot \exp\left(\frac{2F\alpha}{2N_{\text{A}}k_{\text{B}}T} \eta\right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_{\text{GG}}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha A_{\text{Des}}}{2N_{\text{A}}k_{\text{B}}T} (\theta - \theta_{\text{GG}})\right) \cdot \exp\left(-\frac{2F(1 - \alpha)}{N_{\text{A}}k_{\text{B}}T} \eta\right) \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die Konstante  $A_{\text{Des}}$  berücksichtigt eine bedeckungsgradabhängige Wechselwirkung des Sauerstoffs auf der Oberfläche und äußert sich in der Aktivierungsenergie für die Desorption  $E_{\text{A}}^{\text{Des}}$  nach der Gleichung (4.10), wobei gilt  $A_{\text{Des}} > 0$ .

$$E_{\text{A}}^{\text{Des}} = E_{\text{A},0}^{\text{Des}} - A_{\text{Des}} \cdot \theta \quad (4.10)$$

Für den betrachteten Fall soll die Wechselwirkung benachbarter Sauerstoffatome auf der Platinoberfläche vernachlässigt werden, sodass (4.9) vereinfacht werden kann zu:

$$v_{\text{r,CT}} = i_0 \cdot \left[ \frac{\theta}{\theta_{\text{GG}}} \cdot \exp\left(\frac{2F\alpha}{2N_{\text{A}}k_{\text{B}}T} \eta\right) - \frac{1 - \theta}{1 - \theta_{\text{GG}}} \cdot \exp\left(-\frac{2F(1 - \alpha)}{N_{\text{A}}k_{\text{B}}T} \eta\right) \right] \quad (4.11)$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten der Ein- und Ausbaureaktion gelten im Gleichgewicht ( $\eta = 0$ ):  $k_{\text{ein}} = k_{\text{aus}}$ . Daraus resultiert für  $i_0$ :

$$\begin{aligned} i_0 &= (k_{\text{ein}} - k_{\text{aus}})^{\frac{1}{2}} \cdot (\theta_{\text{GG}} \cdot (1 - \theta_{\text{GG}}))^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \cdot \exp\left(\frac{(2\alpha - 1)\Delta E_{\text{A}}^{\text{Des}}}{2N_{\text{A}}k_{\text{B}}T}\right) \cdot \exp\left(\frac{(2\alpha - 1)\Delta\varphi_{\text{GG}}}{2N_{\text{A}}k_{\text{B}}T}\right) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Der  $R_{CT}$  ergibt sich im Gleichgewicht ( $\eta = 0$ ) aus:

$$R_{CT} = \left( \frac{\partial v_{r,CT}}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} \right)^{-1} \quad (4.13)$$

Nach Ableitung resultiert:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_{r,CT}}{\partial \eta} \propto i_0 \cdot \left[ \frac{\theta}{\theta_{GG}} \cdot \exp\left(\frac{2Fa}{N_A k_B T} \cdot \exp\frac{2Fa}{N_A k_B T} \eta\right) \right. \\ \left. - \frac{1-\theta}{1-\theta_{GG}} \cdot \exp\left(-\frac{2F(1-a)}{N_A k_B T} \eta\right) \left(-\frac{2F(1-a)}{N_A k_B T}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.14)$$

Unter Berücksichtigung der Bedingung  $\eta = 0$  und  $\theta = \theta_{GG}$  folgt:

$$\frac{\partial v_{r,CT}}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} = i_0 \cdot \left[ \frac{2Fa}{N_A k_B T} + \frac{2F(1-a)}{N_A k_B T} \right] = i_0 \cdot \frac{2F}{2N_A k_B T} \quad (4.15)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (4.15) in (4.13) und durch Zuhilfenahme von (4.12) ergibt sich:

$$R_{CT} \propto \left( \frac{N_A k_B T}{2F} i_0 \right)^{-1} \propto (\theta_{GG} \cdot (1 - \theta_{GG}))^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{(2a-1)\Delta\phi_{GG}}{N_A k_B T}\right) \quad (4.16)$$

Für den bedeckungsgradabhängigen Term gilt:

$$(\theta_{GG} \cdot (1 - \theta_{GG}))^{-\frac{1}{2}} \approx \begin{cases} \theta_{GG}^{-\frac{1}{2}} & \text{für } \theta_{GG} \ll 1 \\ (1 - \theta_{GG})^{-\frac{1}{2}} & \text{für } \theta_{GG} \approx 1 \end{cases} \approx \begin{cases} p(O_2)^{-\frac{1}{4}} & \text{für } \theta_{GG} \ll 1 \\ p(O_2)^{\frac{1}{4}} & \text{für } \theta_{GG} \approx 1 \end{cases} \quad (4.17)$$

Um die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit darzustellen, soll eine Betrachtung der Nernst-Gleichung erfolgen:

$$\begin{aligned}
 \Delta U_{\text{GG}} &= \text{const.} - \frac{N_{\text{A}}k_{\text{B}}T}{2Fa} \ln p(\text{O}_2) \\
 &\Rightarrow \exp\left(-\frac{(2\alpha-1)F\Delta U_{\text{GG}}}{N_{\text{A}}k_{\text{B}}T}\right) \\
 &= \exp\left(-\frac{(2\alpha-1)F}{N_{\text{A}}k_{\text{B}}T}\right) \cdot \text{const.} \cdot \exp\left(-\frac{(2\alpha-1)F}{N_{\text{A}}k_{\text{B}}T} \cdot \frac{N_{\text{A}}k_{\text{B}}T}{4F} \ln p(\text{O}_2)\right) \\
 &= X \cdot \exp\left(-\frac{(2\alpha-1)F}{N_{\text{A}}k_{\text{B}}T} \cdot \frac{N_{\text{A}}k_{\text{B}}T}{4F} \ln p(\text{O}_2)\right) = X \cdot p(\text{O}_2)^{\frac{(2\alpha-1)}{4}}
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

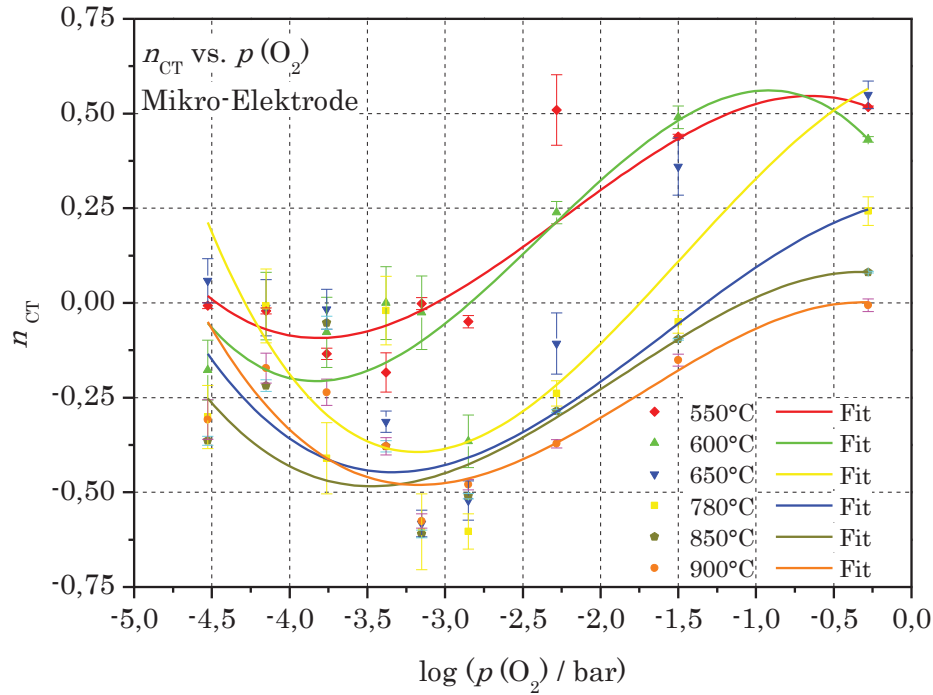
Durch Einsetzen von (4.17) und (4.18) in (4.16) ergibt sich schließlich:

$$R_{\text{CT}} \propto \begin{cases} p(\text{O}_2)^{\frac{1}{4} + \frac{(2\alpha-1)}{4}} & \text{für } \theta_{\text{GG}} \ll 1 \text{ (} T \uparrow, p(\text{O}_2) \downarrow \text{)} \\ p(\text{O}_2)^{\frac{1}{4} + \frac{(2\alpha-1)}{4}} & \text{für } \theta_{\text{GG}} \approx 1 \text{ (} T \downarrow, p(\text{O}_2) \uparrow \text{)} \end{cases} \tag{4.19}$$

Für kleine Oberflächenbedeckungen  $\theta_{\text{GG}} \ll 1$ , die bei hohen  $T$  und niedrigen  $p(\text{O}_2)$  eintreten, sinkt der  $R_{\text{CT}}$  mit zunehmendem  $p(\text{O}_2)$  ( $n_{\text{CT}} < 0$ ). Für hohe Oberflächenbedeckungen  $\theta_{\text{GG}} \approx 1$ , die bei tiefen  $T$  und hohen  $p(\text{O}_2)$  erreicht werden, steigt der  $R_{\text{CT}}$  mit zunehmendem  $p(\text{O}_2)$  ( $n_{\text{CT}} > 0$ ).

Mitterdorfer berechnet ebenfalls einen Exponenten, der zwischen  $-0,25 < n_{\text{CT}} < 0,25$  liegt [148]. Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen auf der Oberfläche ähnlich zu Gleichung (4.10) für die Aktivierungsenergien der Reaktionsschritte berücksichtigt, allerdings für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{\text{r,CT}}$  wie in Gleichung (4.11) vernachlässigt. Eine Betrachtung der abstoßenden Wechselwirkung von Sauerstoff auf der Oberfläche führt zur Änderung der Oberflächenbedeckungen  $\theta_{\text{GG}}$ . Daraus resultiert eine Verschiebung des Exponenten  $n_{\text{CT}}$  im Ausdruck (4.17).

Abbildung 4.28 zeigt den Exponenten  $n_{\text{CT}}$  für die in Abbildung 4.27 gezeigten Daten in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$ .



**Abbildung 4.28:** Exponent  $n_{CT}$  des  $R_{CT}$  (Mikro-Elektrode) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes  $p(O_2)$  für verschiedene Temperaturen  $\vartheta$ .

Der Exponent  $n_{CT}$  zeigt entsprechend den in Ausdruck (4.19) bestimmten Abhängigkeiten negative bzw. positive Werte für niedrige bzw. hohe Sauerstoffpartialdrücke  $p(O_2)$ . Dabei verschiebt sich der Übergang mit zunehmender Temperatur erwartungsgemäß zu höheren  $p(O_2)$ . Große Messunsicherheiten führen zu Exponenten, die zwischen  $-0,5 < n_{CT} < 0,5$  liegen. Die Annahme, dass eine Wechselwirkung des Sauerstoffs zu einer Verschiebung der Grenzwerte führt, kann damit nicht bestätigt werden.

Für  $p(O_2)_{\min}$  (vgl. Abbildung 4.27) sind Ein- und Ausbaureaktion an der 3PG im Gleichgewicht, für  $p(O_2) < p(O_2)_{\min}$  ist demnach der Sauerstoffeinbau an der Kathode und für  $p(O_2) > p(O_2)_{\min}$  der Sauerstoffausbau an der Anode limitierend.

Die Austauschstromdichte  $i_0$  entspricht bei  $p(O_2)_{\min}$  nach Gleichung (4.15) für  $\eta = 0$  und  $\theta = \theta_{GG}$  der Gleichung (4.20).

$$i_0 = \frac{N_A k_B T}{2F \cdot R_{CT}} \quad (4.20)$$

Die berechnete Aktivierungsenergie des  $R_{CT}$ -Minimums beträgt:

$$E_A^{CT, \min} = 1,23 \pm 0,01 \text{ eV}$$

Daraus resultiert für die Aktivierungsenergie der Austauschstromdichte in Übereinstimmung mit [38]:  $E_A^{i_0} = 1,31 \pm 0,05 \text{ eV}$

Für  $E_A^{CT} > E_A^{CT, \min}$  gilt demzufolge eine Ausbaulimitierung, deren anodischer Teilstrom  $I_a$  für den  $R_{CT}$  bestimmend ist. Für  $E_A^{CT} < E_A^{CT, \min}$  ist der Einbau für den  $R_{CT}$  und den kathodischen Teilstrom  $I_k$  bestimmend.

Daraus lässt sich für jede Betriebsweise eine  $I_{3PG}$  wählen, deren Betriebspunkt bei  $p(O_2)_{\min}$  bzw. im Leitfähigkeitsmaximum liegt. Die zusätzlich wirkenden Einflüsse der Oberflächenprozesse sind dabei noch nicht betrachtet und sollen im Folgenden diskutiert werden.

### **Adsorption, Oberflächendiffusion, Desorption**

Die Prozesse der Sauerstoffadsorption, Oberflächendiffusion und Desorption lassen sich elektrochemisch nicht voneinander getrennt auflösen. Eine Erklärung kann mit Hilfe des Ersatzschaltbilds aus Abbildung 4.15 erfolgen. Darin werden die Adsorption bzw. Desorption, aber auch die durch Platzwechselvorgänge des adsorbierten Sauerstoffs ablaufende Oberflächendiffusion als zu überwindender Widerstand  $R_S$  dargestellt. Die Oberflächendiffusion wird zusätzlich durch die nichtideale Kapazität  $CPE_S$  beschrieben. Dadurch wird die Speicherfähigkeit des Sauerstoffs auf der Elektrodenoberfläche berücksichtigt, die für die Platzwechselvorgänge relevant ist.

Die jeweiligen Arrhenius-Plots für den Widerstand  $R_S$ , der die drei Transportprozesse in Summe berücksichtigt, sind in Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30 für Mikro- und Nano-Elektrode gezeigt.



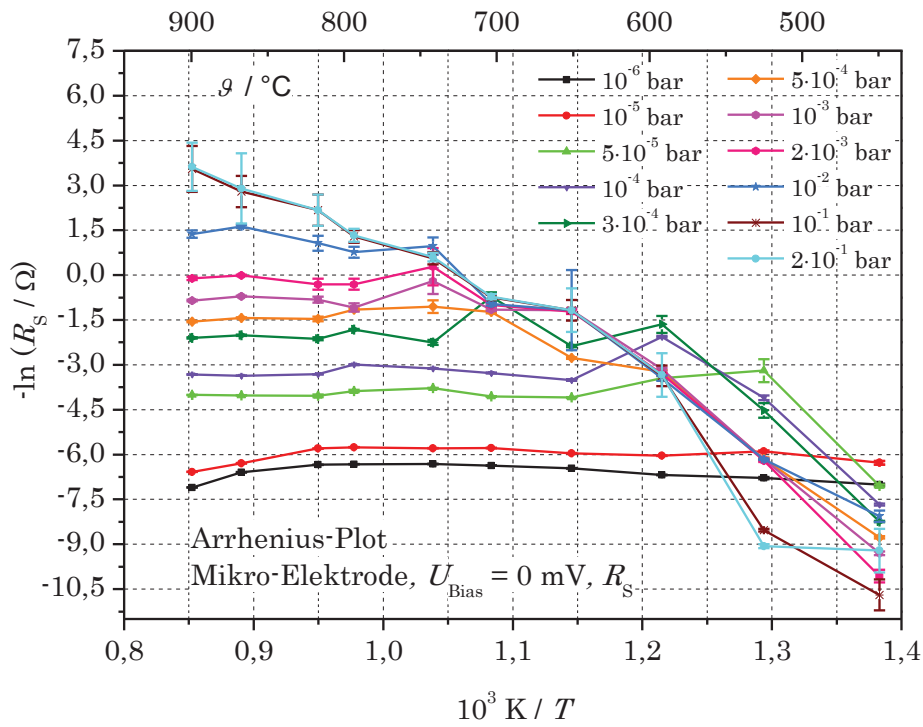


Abbildung 4.29: Arrhenius-Plot für den  $R_S$  für die Mikro-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(\text{O}_2)$ .

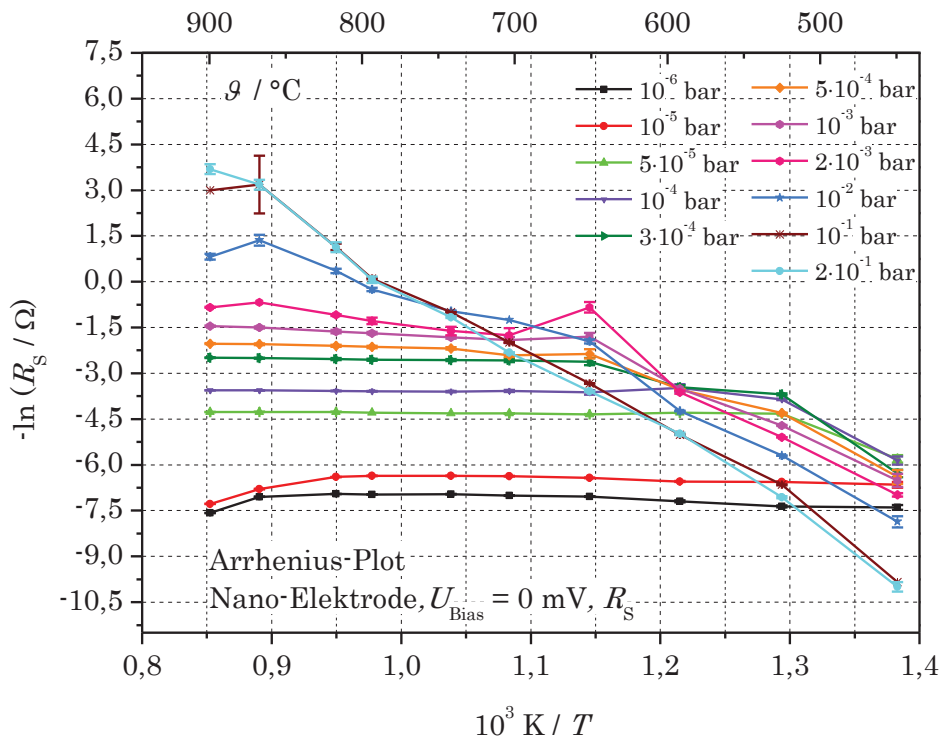


Abbildung 4.30: Arrhenius-Plot für den  $R_S$  für die Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(\text{O}_2)$ .

Beide Elektroden zeigen größere Übergangsbereiche, die den verschiedenen limitierenden Transportmechanismen zugeordnet werden können. Wie bereits aus der Diskussion für den Gesamtwiderstand  $R_{\text{El}}$  (vgl. Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20) bekannt, tritt in den niedrigen  $p(\text{O}_2)$ -Bereichen keine Steigung auf, was auf die limitierende Adsorption zurückzuführen ist. Für hohe Sauerstoffpartialdrücke  $p(\text{O}_2)$  bleibt die Adsorption an der Nano-Elektrode auch über weitere Temperaturbereiche limitierend. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken  $p(\text{O}_2)$  und tiefen Temperaturen  $\vartheta$  treten für beide Elektrodensysteme große Steigungen auf, allerdings sind die Steigungen der Mikro-Elektrode für die betrachteten Sauerstoffpartialdrücke  $p(\text{O}_2)$  steiler und zu höheren  $R_{\text{S}}$ -Werten verschoben. Die resultierenden Aktivierungsenergien  $E_{\text{A}}^{\text{S}}$  für Mikro- und Nano-Elektrode sind in Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32 dargestellt. Für beide Systeme steigt die Aktivierungsenergie  $E_{\text{A}}^{\text{S}}$  mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$ . Für hohe Temperaturen  $\vartheta$  bleibt die Nano- im Vergleich zur Mikro-Elektrode auch bei größeren Sauerstoffpartialdrücken  $p(\text{O}_2)$  im unaktivierten Bereich der Adsorptionslimitierung, der in der Literatur mit negativen Werten um  $E_{\text{A}}^{\text{Ad}} \approx -0,07$  eV diskutiert wird [81]. Negative Aktivierungsenergien sind physikochemisch für den Fall der Adsorption nur als Adsorptionseenthalpie verständlich, da die Haftung von Sauerstoff auf der Elektrodenoberfläche bei niedrigeren Temperaturen  $\vartheta$  wahrscheinlicher ist als bei höheren  $\vartheta$ .

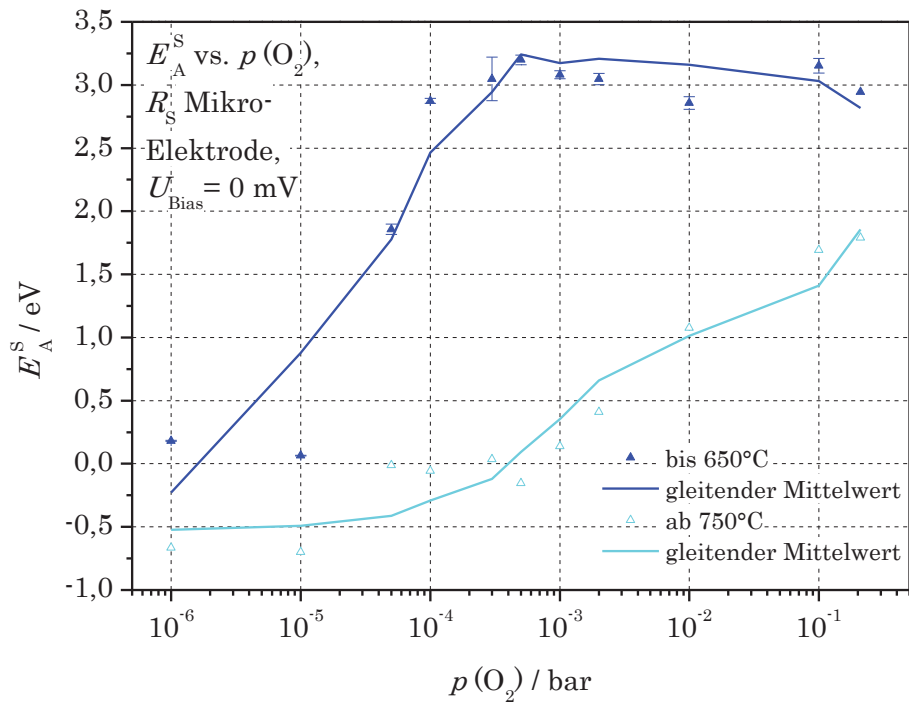


Abbildung 4.31: Aktivierungsenergien  $E_A^S$  für den  $R_S$  der Mikro-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(O_2)$ .

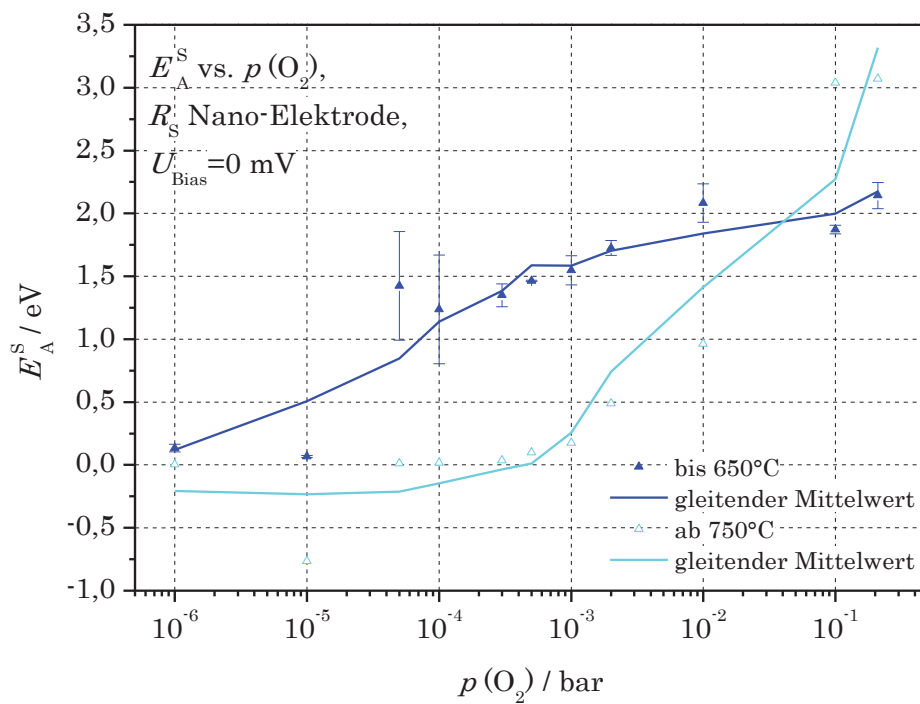
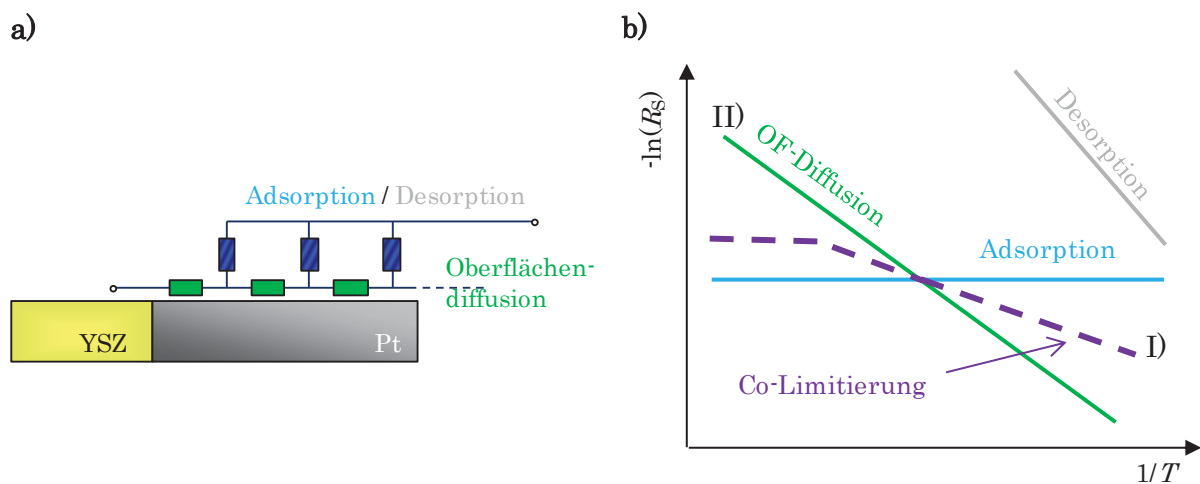


Abbildung 4.32: Aktivierungsenergien  $E_A^S$  für den  $R_S$  der Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom  $p(O_2)$ .

Während für die Mikro-Elektrode bei den niedrigen Temperaturen  $\vartheta$  schon ab  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$  bar Aktivierungsenergien bestimmt werden können, die über den Bereich der Desorptionslimitierung mit  $E_A^{\text{Des}} \approx 2,2$  bis  $2,6$  eV [64,82–84] steigen, bleibt die der Nano-Elektrode bei  $E_A^{\text{Des}} \approx 2$  eV. Eine Ursache für die hohen  $E_A^{\text{S}}$  der Mikro-Elektrode wird in der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Platin vermutet, auf die in Kapitel 4.1.2.3 noch näher eingegangen wird.

Schließlich lassen sich weder für Mikro- noch für Nano-Elektrode Bereiche zwischen der Adsorptions- und Desorptionslimitierung auflösen. Eine Erklärung kann durch die Co-Limitierung von Adsorption und Oberflächendiffusion gegeben werden [42,47]. Danach sind die Prozesse im ESB unter Vernachlässigung kapazitiver Effekte als Netzwerk von Widerständen miteinander verknüpft wie in Abbildung 4.33 a) dargestellt. Die Co-Limitierung äußert sich im Arrhenius-Plot in einem Übergangsbereich, der genau zwischen Adsorption und Oberflächendiffusion liegt (Abbildung 4.33 b)). Desorption und Oberflächendiffusion sind ebenfalls co-limitiert, der Einfachheit halber aber in dieser Betrachtung nicht dargestellt (Annahme des kathodischen Betriebs).



**Abbildung 4.33:** Co-Limitierung von Adsorption und Oberflächendiffusion (und Desorption). a) Modellvorstellung als ESB, b) Arrhenius-Plot nach [47].

Für die Betrachtung von Adsorption (Ad) und Oberflächendiffusion (SD) sind zwei Fälle zu unterscheiden.

Fall I:

$$R_{SD} \gg R_{Ad} \quad (4.21)$$

Bietet die Oberflächendiffusion im Vergleich zur Adsorption einen sehr großen Widerstand (z.B. für tiefe Temperaturen  $\vartheta$  und hohe Sauerstoffpartialdrücke  $p(\text{O}_2)$ ), so wird nur die Oberfläche nahe der 3PG für den Antransport von Sauerstoff zur 3PG genutzt. Daraus resultiert ein kleinstmöglicher Gesamtwiderstand der Oberflächenprozesse durch eine entsprechend kleine Ausdehnung der genutzten Oberfläche. Da der Oberflächendiffusionswiderstand  $R_{SD}$  umso kleiner, der Adsorptionswiderstand  $R_{Ad}$  jedoch umso größer ist, je kleiner der für den Antransport genutzte Bereich der Oberfläche ist, sind in diesem Temperaturbereich Adsorption und Oberflächendiffusion co-limitiert. Die effektive Aktivierungsenergie ist dann genau der Mittelwert der Aktivierungsenergien von Adsorption und Oberflächendiffusion. Die Bedeckung  $\theta$  der Platinoberfläche mit Sauerstoff erreicht dann in ausreichender Entfernung zur 3PG die Gleichgewichtsbedeckung  $\theta_{GG}$  (hier gilt Adsorptionsgeschwindigkeit = Desorptionsgeschwindigkeit). Bei einer Co-Limitierung zwischen Oberflächendiffusion und Reaktion senkrecht zur Oberfläche ist der Grenzstrom der Elektrode  $I_{Grenz}$  proportional zur Länge der 3PG  $l_{3PG}$ :

$$I_{Grenz} \propto l_{3PG} \quad (4.22)$$

Insbesondere kann der Grenzstrom  $I_{Grenz}$  durch eine Vergrößerung der Dreiphasengrenzlänge  $l_{3PG}$  erhöht werden.

Fall II:

$$R_{SD} \ll R_{Ad} \quad (4.23)$$

Über die Maximierung der Fläche für die Adsorption kann der  $R_{Ad}$  minimiert werden. Für hohe Temperaturen  $\vartheta$ , bei denen die Oberflächendiffusion im Vergleich zur Adsorption einen sehr kleinen Widerstand bietet, wird die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche für die Adsorption und den Antransport von Sauerstoff

genutzt. In diesem Bereich ist die Elektrodenreaktion adsorptionslimitiert und die effektive Aktivierungsenergie entspricht folglich der Aktivierungsenergie der Adsorption  $E_A^{\text{Ad}}$ . Im Arrheniusplot in Abbildung 4.33 b) erkennt man im Übergang der Co-Limitierung in den adsorptionslimitierten Bereich eine Verschiebung zu höheren Temperaturen im Vergleich zum Schnittpunkt der Geraden für Oberflächendiffusion und Adsorption. Diese ist durch die Oberflächendiffusion begründet, die durch die Co-Limitierung auch noch bei hohen Temperaturen Einfluss auf den Sauerstofftransport nimmt.

Abweichungen von den aus der Literatur bekannten Werten ( $E_A^{\text{Ad}} \approx -0,07 \text{ eV}$  [81]) werden auf die Nichtidealität des Systems zurückgeführt. Beispielsweise können Verunreinigungen [150] oder eine der Polykristallinität der Elektrode geschuldete statistische Verteilung von Orientierungen der Platinoberfläche ebenfalls Einfluss auf die bedeckungsgradabhängige Adsorptionsfähigkeit nehmen [151]. Bei einer Adsorptionslimitierung ist der Grenzstrom  $I_{\text{Grenz}}$  gemäß dem Term (4.24) proportional zur aktiven Platinoberfläche  $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$ .

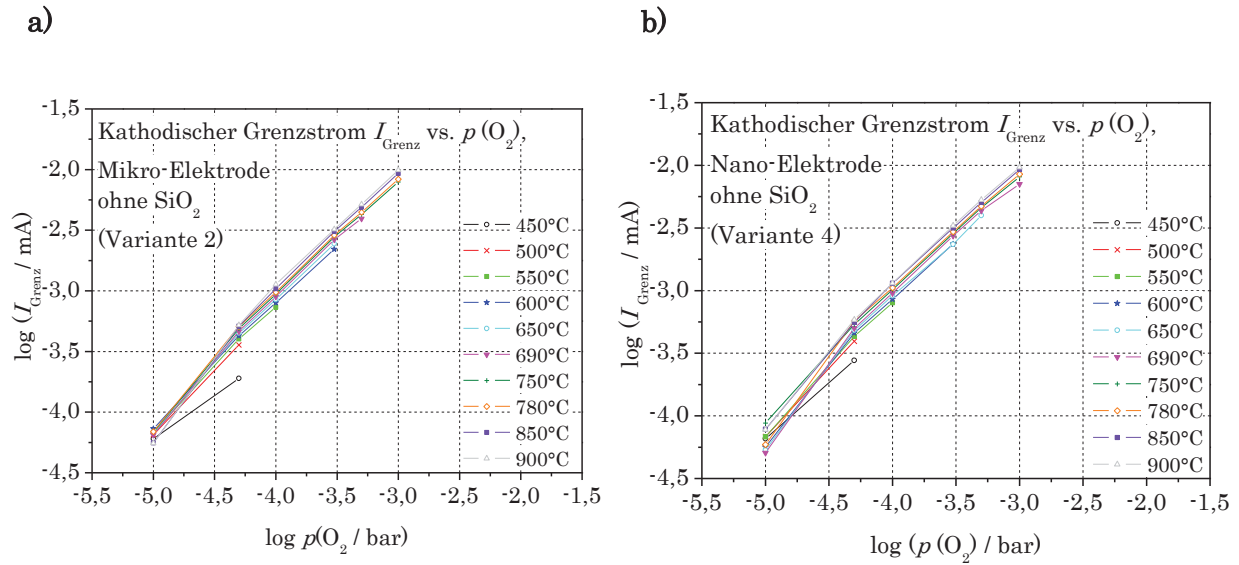
$$I_{\text{Grenz}} \propto A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}} \quad (4.24)$$

Insbesondere kann der Grenzstrom  $I_{\text{Grenz}}$  der Elektrode durch eine Vergrößerung von  $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$  erhöht werden. Für einen adsorptionslimitierten Grenzstrom  $I_{\text{Grenz}}$  gilt die Beziehung (4.25) mit  $n = 1$ , da die Reaktionsgeschwindigkeit der Adsorption  $v_{\text{r, ad}}$  nach Gleichung (4.26) linear vom Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$ , der Geschwindigkeitskonstante der Adsorption  $k_{\text{Ad}}$  und der durch die Bedeckung  $\theta$  gegebenen freien Adsorptionsplätze abhängt [41].

$$I_{\text{Grenz}} \propto p(\text{O}_2)^{n_{\text{Grenz}}} \quad (4.25)$$

$$v_{\text{r, ad}} = k_{\text{Ad}} \cdot p(\text{O}_2) \cdot (1 - \theta) \quad (4.26)$$

In Abbildung 4.34 a) und b) ist der Grenzstrom  $I_{\text{Grenz}}$  in Abhängigkeit von  $p(\text{O}_2)$  für Mikro- und Nano-Elektrode ohne  $\text{SiO}_2$  (Variante 2 und 4) dargestellt.



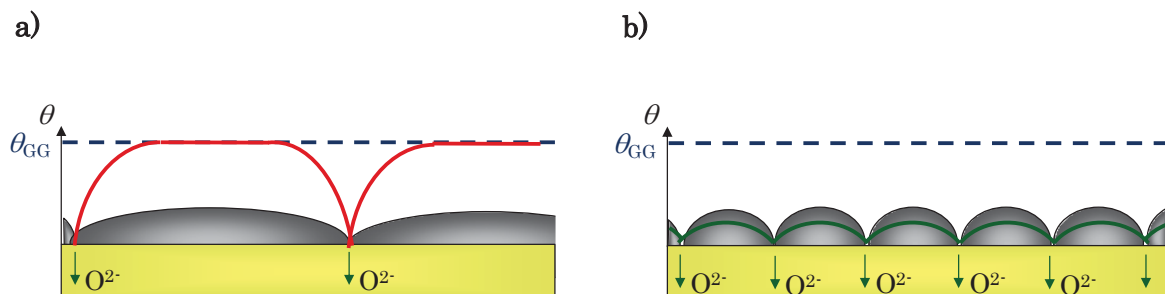
**Abbildung 4.34:** Kathodischer  $I_{\text{Grenz}}$  für a) Mikro- und b) Nano-Elektrode ohne  $\text{SiO}_2$  (Variante 2 und 4) in Abhängigkeit vom  $p(\text{O}_2)$ .

Für beide Elektrodensysteme wird der Exponent  $n_{\text{Grenz}} = 1$  von dem Grenzstrom  $I_{\text{Grenz}}$  aus Gleichung (4.25) und die Adsorptionslimitierung bestätigt. Ein Vergleich zeigt, dass sich die Grenzströme  $I_{\text{Grenz}}$  in ihren absoluten Werten als auch in ihrer Temperaturabhängigkeit kaum voneinander unterscheiden. Daraus folgt, dass die aktive, zur Adsorption vorhandene Platinoberfläche  $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$  und die daraus resultierenden Adsorptionsplätze für beide Elektrodensysteme ähnlich sein müssen. Der Unterschied um den Faktor neun konnte mit Hilfe der quantitativen Gefügerekonstruktion (vgl. Kapitel 4.1.2.1) verifiziert werden.

Die nicht vorhandene Temperaturabhängigkeit bestätigt die Annahme einer reinen Adsorptionslimitierung für den Grenzstrom  $I_{\text{Grenz}}$ . Eine Limitierung durch Gasphasendiffusion kann aufgrund des in Kapitel 4.1.2.1 bestätigten, perkolierenden Porennetzwerkes und einer Tortuosität um  $\zeta \approx 1$  (vgl. Tabelle 4-7) ausgeschlossen werden [152]. Für einen signifikanten Einfluss der Gasphasendiffusion müssen kleinere Porenvolumina als in Kapitel 4.1.2.1 gezeigt sowie geringeren Zeitkonstanten als in den Impedanzuntersuchungen beobachtet zugrunde liegen [152–158].

Der reine Adsorptionslimitierungsbereich geht in den Co-Limitierungsbereich über, der für die Mikro-Elektrode bereits bei kleineren  $p(\text{O}_2)$  erreicht wird als für

die Nano-Elektrode (vgl. Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30). Der unterschiedliche  $p(\text{O}_2)$ -Übergang kann durch die kürzeren Diffusionswege zu den 3PG bzw. mit dem kleineren  $A^{\text{effektiv}}$  aus Gleichung (4.6) begründet werden, durch das der adsorbierte Sauerstoff schneller zur 3PG transportiert und weggepumpt werden kann. Die Sauerstoffbedeckung  $\theta$  an der Platinoberfläche bleibt für die Nano-Elektrode länger unterhalb der Gleichgewichtsbedeckung  $\theta_{\text{GG}}$  als für die Mikro-Elektrode. Abbildung 4.35 verdeutlicht den Unterschied: a) die langen Diffusionswege der Mikro-Elektrode führen bereits bei kleinen  $p(\text{O}_2)$  zu  $\theta = \theta_{\text{GG}}$ . Abbildung 4.35 b): durch die kurzen Diffusionswege der Nano-Elektrode gilt  $\theta < \theta_{\text{GG}}$  auch für große  $p(\text{O}_2)$ , wodurch auch noch für größere  $p(\text{O}_2)$  eine Adsorptionslimitierung resultiert.



**Abbildung 4.35:** Sauerstoffbedeckung auf der Elektrodenfläche für a) Mikro- und b) Nano-Elektrode.

In Korrelation zur limitierenden Adsorption bzw. Entleerung von Sauerstoff auf der Elektrodenoberfläche durch kleinere  $A^{\text{effektiv}}$  kann die Oberfläche der Nano-Elektrode bereits bei kleineren  $p(\text{O}_2)$  eine vollständige Bedeckung  $\theta_{\text{GG}}$  bzw. limitierenden Desorptionsbereich erreichen. Elektroden mit größerer aktiver Platinoberfläche gelangen demzufolge erst bei größeren  $p(\text{O}_2)$  in eine Desorptionslimitierung, wodurch der Bereich zwischen Adsorption und Desorption noch relevanter wird.

Gemäß dem  $R_{\text{CT}}$  und dem  $I_{\text{Grenz}}$  lässt sich auch für den  $R_{\text{S}}$  eine Abhängigkeit nach (4.27) aufstellen, die je nach dominierendem Prozess einen Exponenten  $n_{\text{S}} = 0 \dots 1$  aufweist.

$$R_{\text{S}} \propto p(\text{O}_2)^{n_{\text{S}}} \quad (4.27)$$

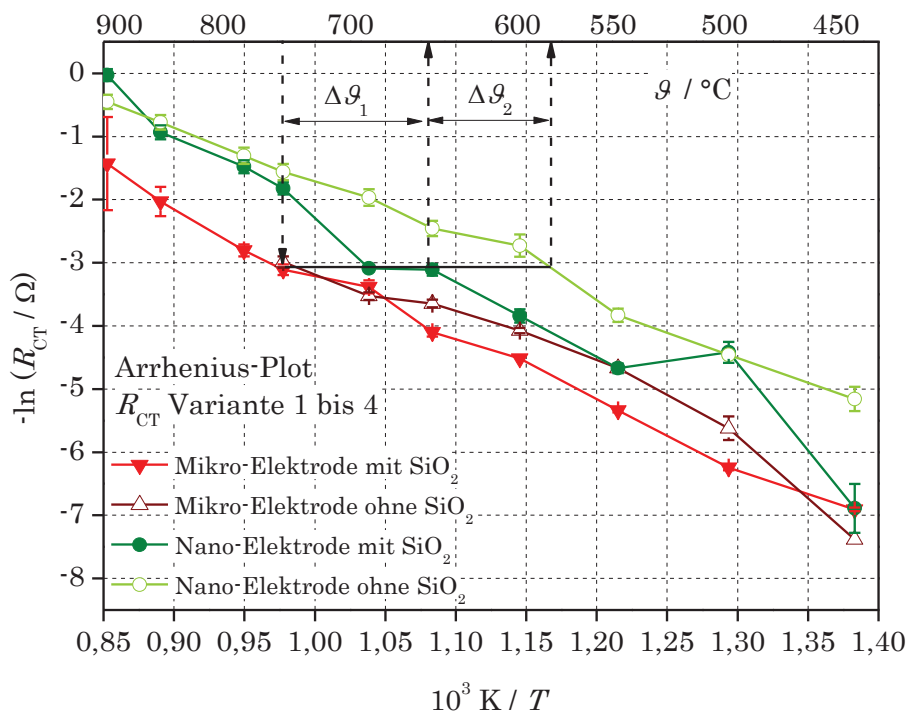


Mitterdorfer geht für diesen Bereich von  $n_S = 0,5$  aus [148]. Eine reine Adsorptionslimitierung, in der die Bedeckung  $\theta < \theta_{GG}$  auf der Platinoberfläche vorliegt, wird dabei allerdings nicht betrachtet. Mitterdorfers Hypothese ist dadurch nur bei niedrigem  $U_{Bias}$  bzw. hohem  $p(O_2)$  zulässig. Steigt die Potenzialbelastung an, so kann sich der Gradient der Oberflächenbedeckung bis ins letzte Element ausdehnen. In diesem Fall unterscheidet sich die potenzialabhängige Oberflächenbedeckung von der Gleichgewichtsbedeckung nach Langmuir (nur Abhängigkeit von  $p(O_2)$ ,  $\vartheta$  und Adsorptionsparametern).

Die Theorie der Adsorption nach Langmuir hat als Voraussetzung, dass alle Oberflächenplätze gleichwertig sind und keine Wechselwirkungen zwischen benachbarten Sorptionsplätzen auftreten. Diese Annahmen sind besonders für sehr niedrige Oberflächenbedeckungen erfüllt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen  $\vartheta$  und Sauerstoffpartialdrücken  $p(O_2)$  muss hingegen von einem mittleren Bedeckungsgrad ausgegangen werden, so dass die Adsorption nicht zwangsläufig limitierend ist. Daraus resultiert eine Verschiebung des Exponenten  $n_S$  für den Co-Limitierungsbereich, der in Kapitel 4.2.2.4 mit  $n_S \approx 0,7$  bestätigt wird.

#### 4.1.2.3 Niedertemperaturverhalten

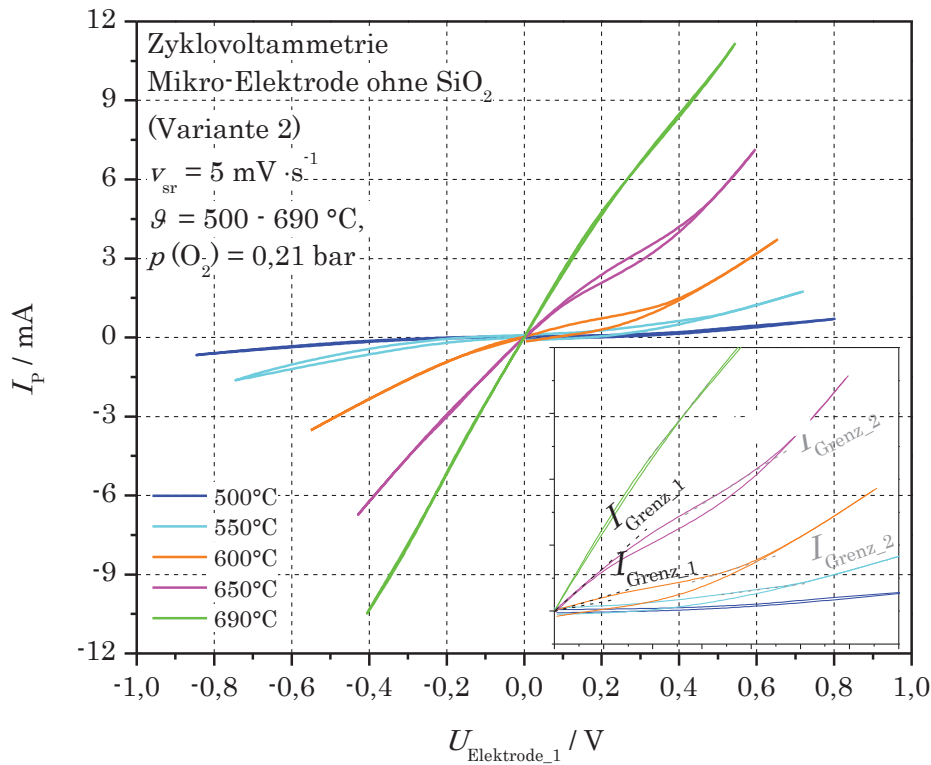
Eine wesentliche Anforderung an neuartige Elektrodenmaterialien bezieht sich auf deren Einsatz in niedrigeren Temperaturbereichen, um kürzere Ansprechzeiten zu ermöglichen. Voraussetzung ist ein ausreichend geringer Elektrodenwiderstand. In Abbildung 4.36 ist der Durchtrittswiderstand  $R_{CT}$  der Varianten 1 bis 4 im Vergleich bei  $p(O_2) = 10^{-4}$  bar im Gleichgewicht ( $U_{Bias} = 0$  mV) dargestellt. Die Nano-Elektrode ohne  $SiO_2$  (Variante 1) zeigt den kleinsten  $R_{CT}$ , der Einfluss von  $SiO_2$  führt bei Nano- und Mikro-Elektrode zu einer Vergrößerung des  $R_{CT}$ . Die resultierende Aktivierungsenergie  $E_A^{CT}$  beträgt bei  $p(O_2) = 10^{-4}$  bar für alle Varianten um 1 eV, was in Übereinstimmung mit den in Abbildung 4.26 dargestellten Werten am Beispiel der Variante 2 ist.



**Abbildung 4.36:** Arrhenius-Plot des  $R_{CT}$  von Mikro- und Nano-Elektrode mit und ohne  $\text{SiO}_2$  (Varianten 1 bis 4) bei  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$  bar und  $\vartheta = 500$  °C bis 900 °C.

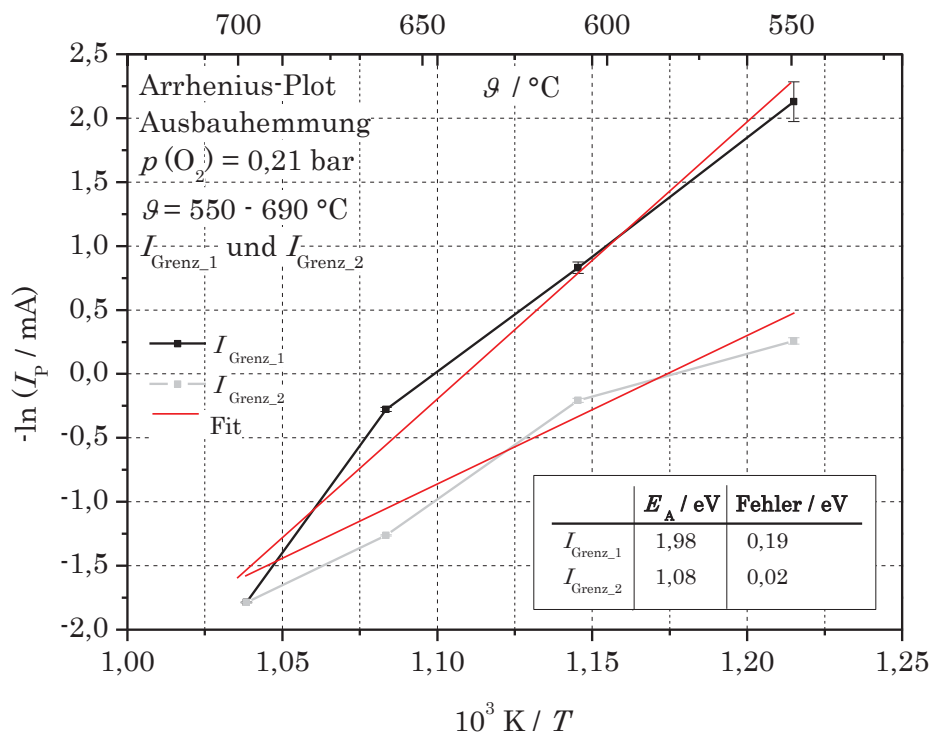
Aus Abbildung 4.36 lässt sich ablesen, dass bei Übergang von Variante 1 auf Variante 3 eine Temperaturerniedrigung um  $\Delta\vartheta_1 = 140$  °C und bei Wechsel von Variante 1 auf Variante 4 sogar um  $\Delta\vartheta_2 = 200$  °C ohne Änderung des Durchtrittswiderstandes  $R_{CT}$  möglich ist.

Abbildung 4.37 zeigt am Beispiel der Mikro-Elektrode ohne  $\text{SiO}_2$  (Variante 2), dass in Bereichen von erhöhtem Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  ein anodischer Grenzstromeffekt auftritt, der mit tiefen Temperaturen  $\vartheta$  zu kleineren Elektrodenpotenzialen verschoben ist. Im Temperaturbereich  $\vartheta = 690$  °C deutet sich der Effekt nur noch an, wohingegen er bei  $\vartheta = 500$  °C nicht mehr aufzulösen ist.



**Abbildung 4.37:** CV der Mikro-Elektrode (Variante 2) bei  $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$  und  $\vartheta = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $690 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Im Grenzstrom erhöht sich der Elektrodenwiderstand bzw. das Elektrodenpotential  $U_{\text{Elektrode}_1}$  unproportional zum Strom  $I_p$ , sodass sich dessen Verhalten in zwei Bereiche  $I_{\text{Grenz}_1}$  und  $I_{\text{Grenz}_2}$  einteilen lässt (vgl. Abbildung 4.37). Bei  $I_{\text{Grenz}_1}$  tritt das Grenzstromverhalten ein, nach Erreichen von  $I_{\text{Grenz}_2}$  wird der Grenzstrom bei weiterer Erhöhung der Spannung überwunden. Abbildung 4.38 zeigt die Arrhenius-Plots und die daraus berechneten Aktivierungsenergien  $E_A^{I_{\text{Grenz}}}$  für die jeweiligen Grenzströme.



**Abbildung 4.38:** Arrhenius-Plot der Grenzströme  $I_{\text{Grenz}_1}$  und  $I_{\text{Grenz}_2}$  bei  $p(\text{O}_2) = 0,2$  bar und  $\vartheta = 550$  °C bis 690 °C.

### Grenzstrom $I_{\text{Grenz}_1}$

Mit einer  $E_A^{I_{\text{Grenz}_1}} = 1,98 \pm 0,19$  eV für  $I_{\text{Grenz}_1}$  kann von einem desorptionslimitierenden Prozess ausgegangen werden. Dieser wird im Folgenden als „Ausbauhemmung“ bezeichnet. Die Interpretation dahinter beschreibt ein Beladen der Platinoberfläche mit aus dem YSZ ausgebautem Sauerstoff  $\text{O}_{\text{ad}}$  bis zu einer maximal möglichen Bedeckung  $\theta = \theta_{\text{max}}$ . Nach Erreichen von  $\theta_{\text{max}}$  kann kein Ladungsdurchtritt mehr stattfinden. Mit sinkender Temperatur und  $I_p$  oder steigendem  $p(\text{O}_2)$  steigt die Bedeckung im Gleichgewichtszustand  $\theta_{\text{GG}}$ , weshalb  $\theta_{\text{max}}$  bereits bei kleinen anodischen Elektrodenpotenzialen erreicht wird.

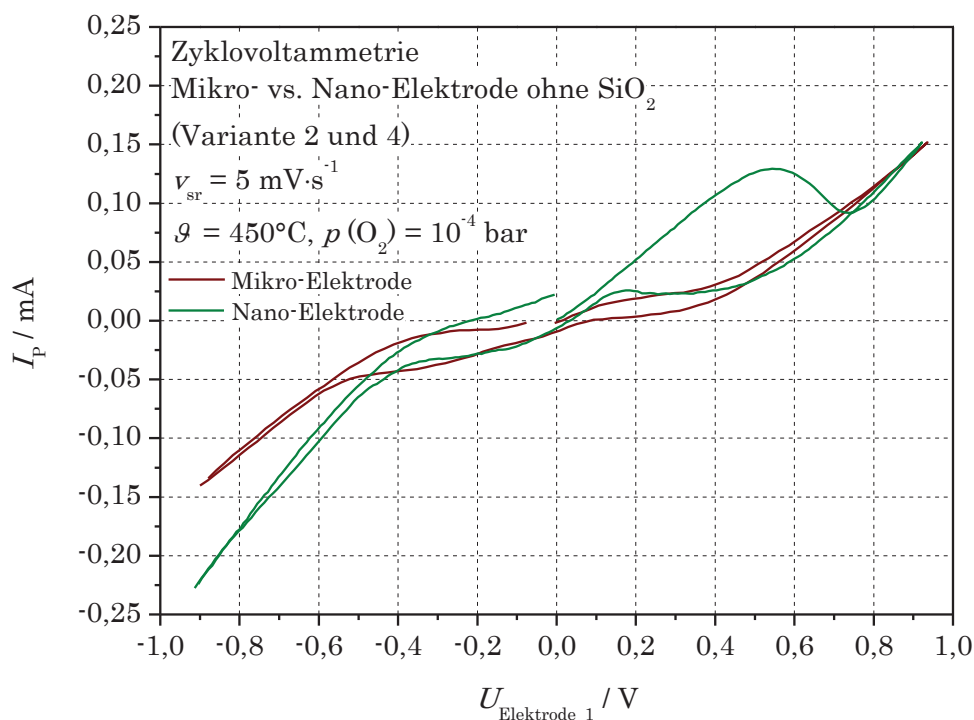
Eine weitere zu diskutierende Ursache für  $I_{\text{Grenz}_1}$  ist die Bildung von nichtstöchiometrischen Platinoxiden  $\text{PtO}_x$  [23,26,46,116,159]. Demnach tritt eine Oxidation auf der Platinoberfläche oder an dem Pt|YSZ-Interface nach der Gleichung (4.28) ein.



Die Reduktion des gebildeten Oxids ist mit mindestens einem Peak im kathodischen Bereich bekannt [113–115,160,161]. An den untersuchten Elektrodensystemen wurde kein Peak im kathodischen Potenzialbereich beobachtet, weshalb jegliche Form einer in das Volumen eindringenden Oxidbildung, die über eine Monoschicht von Sauerstoff an Platin hinaus geht als Ursache für  $I_{\text{Grenz}_1}$  ausgeschlossen wird. Eine über „buckling“ von Sauerstoff in die erste Monolage des Platins eindringende Spezies, wie in [162] beschrieben, wird im Gegensatz dazu nicht ausgeschlossen. Die Bildung dieser Spezies würde nicht zu Reduktionspeaks im Zyklovoltammogramm führen. Stattdessen verkleinert sie die Bindungsenergie von Sauerstoff auf Platin, weshalb eine Adsorption erschwert oder gar gehindert wird.

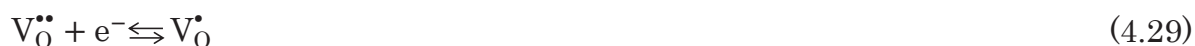
Für die Nano-Elektroden der Varianten 3 und 4 tritt ein solches Grenzstromverhalten erst ab  $\vartheta < 600$  °C auf. Eine Begründung dafür kann durch die kürzeren Diffusionswege und die längere 3PG geliefert werden. Dadurch kann im Vergleich zur Mikro-Elektrode ein besserer Abtransport von Sauerstoff erfolgen, wodurch mehr Bucklingstellen für Sauerstoff zur Verfügung stehen.

Der Unterschied der beiden Elektrodensysteme ist in Abbildung 4.39 für eine Untersuchung bei  $\vartheta = 450$  °C und  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$  bar dargestellt. Während die Mikro-Elektrode sofort in einen anodischen Grenzstrombereich übergeht, verhält sich die Nano-Elektrode zunächst linear. Schließlich durchläuft sie ein Maximum, das dem Erreichen der maximalen Bedeckung  $\theta = \theta_{\text{max}}$  zugeschrieben wird.



**Abbildung 4.39:** CV von Mikro- und Nano-Elektrode (Variante 2 und 4) bei  $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$  und  $\vartheta = 450^\circ\text{C}$ .

Ein anodischer Strom wird für die Nano-Elektrode bereits bei kleineren Elektrodenpotenzialen generiert, was dem geringeren  $R_{CT}$  der Nano-Elektrode zugeschrieben wird, der überwunden werden muss. Unter kathodischer Belastung ist der Unterschied für Mikro- und Nano-Elektrode bei kleinen Überspannungen signifikant. Allerdings zeigt sich für die Nano-Elektrode ein früheres Abknicken, das zu höheren Strömen  $I_p$  führt als für die Mikro-Elektrode. Dieses wird nach Yanagida *et al.* [68] der Elektronenleitfähigkeit des YSZ zugesprochen, wonach Elektronen  $e^-$  bei ausreichend hohen Überspannungen in Leerstellen  $V_O^\bullet$  und  $V_O^\bullet$  getrappt werden:



Die getrappten Elektronen können an auf dem YSZ adsorbierten Sauerstoffatomen  $\text{O}_{\text{ad, YSZ}}$  abgegeben werden:



Ein solcher Sauerstoffeinbau nahe der 3PG ist mittels ToF-SIMS bereits bestätigt worden [47,74,75].

Der Einfluss von  $\text{SiO}_2$  auf die Ausbauhemmung ist für beide Elektrodensysteme dahingehend gleich, dass  $I_{\text{Grenz}_1}$  geringer ist und bei niedrigeren Elektrodenpotenzialen erreicht wird. Daher kann diskutiert werden, ob durch  $\text{SiO}_2$  bereits im Ausgangszustand weniger Adsorptionsplätze auf der Elektrodenoberfläche zur Verfügung stehen, die den Ausbau von Sauerstoff durch frühzeitiges Erreichen von  $\theta_{\text{max}}$  limitieren.

### Grenzstrom $I_{\text{Grenz}_2}$

Die Aktivierungsenergie für  $I_{\text{Grenz}_2}$  kann mit  $E_{\text{A}}^{I_{\text{Grenz}_2}} = 1,08 \pm 0,02 \text{ eV}$  dem Ladungstransport im YSZ zugeschrieben werden, der bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert wurde. Im Falle der Ausbauhemmung wird daraus resultierend von einer Rekombination von Sauerstoffionen  $\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}$  aus dem YSZ nahe der Zweiphasengrenze Pt|YSZ ausgegangen. Als Gegenreaktion zu (4.31) verbleiben zwei getrappte Elektronen auf der Leerstelle:



Eine Rekombination der Leerstelle erfolgt analog zu den Reaktionen (4.29) und (4.30) [68].

### 4.1.2.4 Zusammenfassung der Resultate, gewonnen an der porösen Cermet-Elektrode

Die Mikro- und Nano-Elektroden unterscheiden sich maßgeblich durch ihre Porositäten sowie die Phasenanteile von Platin und YSZ. Eine Quantifizierung durch 3D-Gefügerekonstruktion mittels FIB/ SEM-Analyse ermöglicht den Vergleich der aktiven Platinoberfläche  $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$ , extrapolierten Länge der 3PG  $l_{3\text{PG}}$  und die daraus resultierenden effektiven Platinoberflächen  $A^{\text{effektiv}}$  (vgl. Kapitel 4.1.2.1). Zur quantitativen Auswertung von Dreiphasengrenzen aus 3D Daten existieren bereits Ansätze [163,164], deren zugrunde liegende, selbstentwickelte bzw. programmierte Auswerteverfahren zur tieferen Betrachtung weiterverfolgt werden sollten.

Es konnten elektrochemische Parameter der Sauerstofftransportreaktion in Abhängigkeit morphologischer Einflüsse auf das Elektrodensystem bestimmt und interpretiert werden (vgl. Kapitel 4.1.2.2).

Wie in Kapitel 4.1.2.3 gezeigt, unterscheiden sich die Elektroden des Weiteren in tieferen Temperaturbereichen: die Nano-Elektrode ohne  $\text{SiO}_2$  ist elektrochemisch wesentlich aktiver als die Mikro-Elektrode ohne  $\text{SiO}_2$ , denn sie erreicht den gleichen  $R_{\text{CT}}$  bei 200 °C tieferen Arbeitstemperaturen. Daraus ergeben sich tendenziell kürzere Ansprechzeiten für Lambdasonden. Bei Temperaturen unter  $\vartheta = 690$  °C treten Effekte an der Elektrode auf, die der gehemmten Desorption von Sauerstoff zugeschrieben werden können und in erster Linie die Kinetik der Anodenfunktion beeinträchtigen. Aufgrund der längeren Diffusionswege ist die Mikro-Elektrode davon stärker betroffen als die Nano-Elektrode. Ein Sauerstoffabtransport bei  $\vartheta = 450$  °C ist für die Mikro-Elektrode nur noch über die freie YSZ-Oberfläche möglich, wohingegen der Sauerstoff an der Nano-Elektrode noch über ihre Platinoberfläche desorbieren kann.



## 4.2 Degradation der Elektrodensysteme

Im Betrieb des Elektrodensystems äußert sich Degradation durch sinkende Leistungsfähigkeit, d.h. ein sinkendes Vermögen, möglichst schnell das Gleichgewicht in der Gasphase einzustellen, aber auch die maximal mögliche Stromdichte zu erreichen. Die Sauerstofftransportprozesse an geschädigten Elektroden können durch Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten quantifiziert werden, eine Interpretation der ablaufenden Mechanismen gelingt durch elektrochemischen Untersuchungen.

Unter realen Bedingungen sind für die Schädigung von Lambdasonden vor allem Siliciumoxide, Wasserdampf und phosphorhaltige Verbindungen relevant, deren Einfluss im Folgenden näher untersucht werden soll. Die Degradation durch Silicium wird dabei als intrinsische Vergiftung stets in Wechselwirkung zu den weiteren Mechanismen interpretiert und daher nur kurz in Kapitel 4.2.1 vorgestellt. Eine weitere, ausführliche Betrachtung erfolgt in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3.

### 4.2.1 Einfluss von Siliciumdioxid

Die Wechselwirkung von  $\text{SiO}_2$  im Festelektrolyt wurde bereits ausführlich in Kapitel 4.1.1 diskutiert. Danach liegt bei den  $\text{SiO}_2$ -haltigen Systemen der Varianten 1 und 3 eine Si-haltige Glasphase entlang der YSZ-Korngrenzen vor, die die Leitfähigkeit des Festelektrolyten senkt.

Bereits in Abbildung 4.36 ist der Einfluss einer intrinsischen  $\text{SiO}_2$ -Vergiftung auf den Durchtrittswiderstand  $R_{\text{CT}}$  gezeigt. Durch Polarisation des Elektrodensystems lässt sich diese Glasphase bewegen, wobei der genaue Mechanismus noch diskutiert wird [24–26,84,165]. Eine Vermutung richtet sich auf bewegliche  $\text{Na}^+$ -Ionen, die Si-O-Si-Bindungen aufbrechen und dann als Si-O-Na-Verbindungen vorliegen (vgl. Kapitel 4.1.1.2). Diese positiv polarisierbaren Makromoleküle wandern im elektrischen Feld zur Kathode und blockieren dort das Pt|YSZ-Interface sowie die 3PG wie bereits in [26] diskutiert. Mit Hilfe der bildgebenden Verfahren

REM, STEM und ToF-SIMS konnte eine solche Anreicherung nahe der 3PG nicht nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 4.41 im folgenden Kapitel 4.2.2). Bestätigt werden kann der Einfluss von Si-haltigen Verbindungen durch elektrochemische Impedanzuntersuchungen, die höhere Prozesswiderstände  $R_{CT}$  und  $R_S$  für  $\text{SiO}_2$ -haltige Elektrodensysteme identifizieren (vgl. Abbildung 4.46 in Kapitel 4.2.2.3).

Abbildung 4.40 zeigt schematisch mögliche Wirkmechanismen von  $\text{SiO}_2$  im Pt|YSZ-Elektrodensystem. Darin sind die durch Temperatur  $\vartheta$  und kathodisches Potenzial  $U_{\text{Bias}}$  aktivierten Prozesse dargestellt, die zur Anlagerung Si-haltiger Verbindungen und zur Änderung der chemischen Zusammensetzung bzw. Morphologie führen können wie teilweise bereits von Mutoro [166] zusammengefasst wurde.

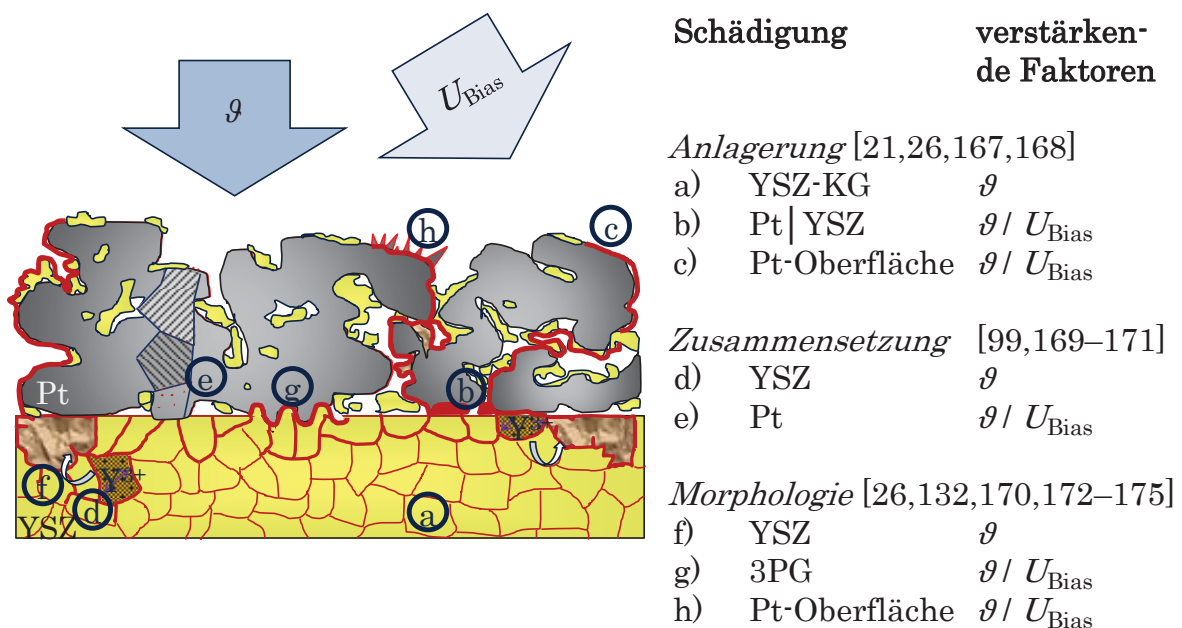


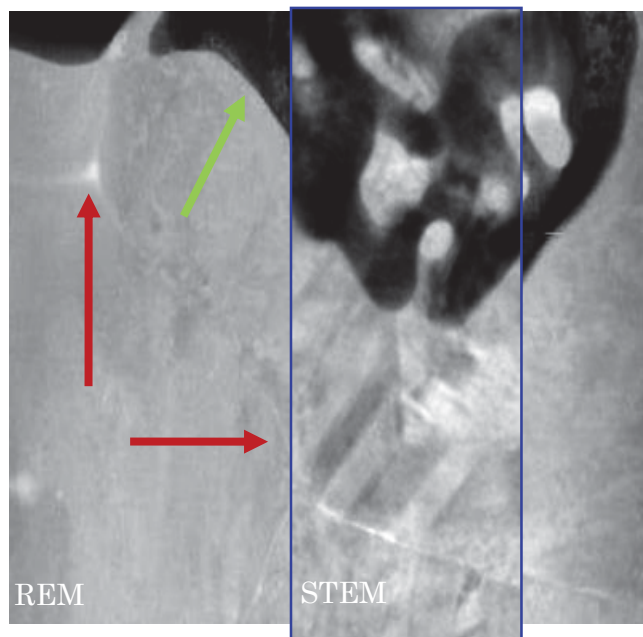
Abbildung 4.40: Schematische Zusammenfassung möglicher  $\text{SiO}_2$ -Wirkmechanismen.

Die temperaturaktivierten Prozesse treten an Anode und Kathode auf, die potenzialinduzierten hingegen nur an der Kathode. Eine Bestätigung folgt durch ToF-SIMS-Untersuchungen an Anode und Kathode des  $\text{SiO}_2$ -haltigen Mikro-Elektrodensystems der Variante 1 in paralleler Betrachtung zur Wechselwirkung mit  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  in Kapitel 4.2.2.5 und mit  $\text{P}_2\text{O}_{5(g)}$  in Kapitel 4.2.3.1.

## 4.2.2 Einfluss von Wasserdampf

### 4.2.2.1 Motivation

Die Motivation zum Verständnis der wasserdampfgetriebenen Degradation liefert Abbildung 4.41, in der das Interface eines  $\text{SiO}_2$ -haltigen, degradierten Elektroden-systems aus Pt (schwarz) und YSZ (grau) gezeigt ist.



**Abbildung 4.41:** REM/STEM Aufnahme einer  $\text{SiO}_2$ -haltigen, gealterten Mikro-Elektrode (Variante 1).

Im Elektroden-system isoliert eine Si-haltige Phase die YSZ-Körner (roter Pfeil), wodurch eine monokline Transformation durch Zwillingsbildung von tetragonalen  $\text{ZrO}_2$ -Körnern induziert wird. Am Pt|YSZ-Interface ist keine Si-haltige Verbindung zu finden (grüner Pfeil).

Die Untersuchungen der durch Wasserdampf provozierten Degradationsmechanismen für Festelektrolyt und Elektroden werden im Folgenden diskutiert.

### 4.2.2.2 Festelektrolyt

Für den Mechanismus hydrothermalen Alterung von YSZ existieren verschiedene Modelle, die ausführlich in der Literatur [11,12,15,54] beschrieben werden. Demnach beschleunigt die hydrothermale Alterung die monokline Umwandlung der tetragonalen Kristallstruktur des  $\text{ZrO}_2$  durch einen forcierten Einbau von  $\text{OH}^-$ -Ionen auf freie Leerstellen im Kristallgitter. Die monokline Struktur behindert die Oxidionenleitfähigkeit des Festelektrolyten und damit die elektrochemische Aktivität des gesamten Elektrodensystems. Zur Bewertung der Degradation an den gegebenen Systemen wird ein zeitlich geraffter Test genutzt, der die Degradation einer Lambdasonde nach mehreren hunderttausend Betriebsstunden im Motor nachstellen soll, wobei mit und ohne  $\text{SiO}_2$  versetztes YSZ einer zeitlich variierten Alterung unterzogen wird.

In Übereinstimmung mit der Literatur [12] wird davon ausgegangen, dass  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  auf freien Leerstellen  $V_{\text{ad}}$  der YSZ-Oberfläche gemäß Gleichung (4.33) adsorbiert wird.



Mit einem Oxidion aus dem Festelektrolyt  $\text{O}_\text{O}^{\text{X}}$  findet die Reaktion zu einem Hydroxidion statt und das gebildete  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$  besetzt remanent eine Leerstelle im YSZ-Gitter:



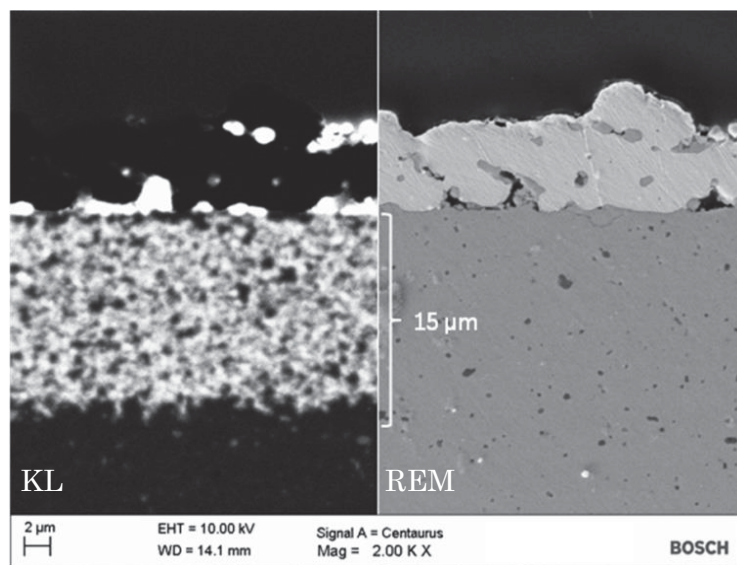
Eine darauf zurückzuführende Protonenleitfähigkeit wie in [17,176–179] diskutiert, ist für YSZ auszuschließen, da diese analog zu der in Kapitel 4.1.1 bestimmten Aktivierungsenergien  $E_A$  in  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert bleibt. Aus dem Massenwirkungsgesetz (4.35) resultiert die Anzahl  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ , die gebildet werden können.

$$K_3 = \frac{[\text{OH}_\text{O}^\bullet]^2}{[V_\text{O}^{\bullet\bullet}] \cdot p(\text{H}_2\text{O})} \quad (4.35)$$

Bei  $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \text{const.}$  ist  $[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}] = \text{const.} \cdot p(\text{H}_2\text{O})^{\frac{1}{2}}$ . Bei Überschreitung einer kritischen Konzentration an  $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$  wandelt sich das teilstabilisierte YSZ unter Verlust seiner Ionenleitfähigkeit in die monokline Form um. Die Umwandlung erfolgt durch die Besetzung von Leerstellen von der äußeren Oberfläche des Festelektrolyten ausgehend in dessen Volumenphase sowie von den Korngrenzen in das Innere des YSZ-Korns hinein [11,54].

Monoklines  $\text{ZrO}_2$  kann mittels Kathodolumineszenz (KL) nachgewiesen werden, da dieses, im Gegensatz zu seiner tetragonalen oder kubischen Form, durch Auftreffen eines Elektronenstrahls angeregt wird und elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich emittiert.

Nach Autoklavieren zeigen die YSZ-Substrate monokline Umwandlungsschichten an den äußeren Rändern des YSZ, wobei die Dicke der Umwandlungsschichten linear abhängig von der Autoklavierzeit [97] und dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im YSZ-Substrat ist. Abbildung 1.1 zeigt eine solche Umwandlungsschicht an einem 18h autoklavierten,  $\text{SiO}_2$ -freien Sensorelement (Variante 2), deren Dicke  $\delta = 15 \mu\text{m}$  beträgt.  $\text{SiO}_2$ -haltige Substrate zeigen zwei bis drei Mal dickere monokline Umwandlungsschichten als  $\text{SiO}_2$ -freie.



**Abbildung 4.42:** REM/ KL-Aufnahme eines 18h autoklavierten  $\text{SiO}_2$  freien Substrates. Eine  $15 \mu\text{m}$  dicke, monokline Schicht ist durch intensives Leuchten im KL-Bild sichtbar.

Mittels XRD-Untersuchungen konnte monoklines  $\text{ZrO}_2$  in einem Anteil von 33 Masse-% in diesen Umwandlungsschichten nachgewiesen werden. Der restliche Anteil besteht aus kubischem/ tetragonalem YSZ bzw.  $\text{ZrSiO}_4$  in den  $\text{SiO}_2$ -haltigen Substraten. Es wird vermutet, dass das monokline  $\text{ZrO}_2$  in der autoklavierten Reaktionszone als sehr feinlamellares Gefüge vorliegt, das von den Korngrenzen beginnend in die einzelnen Körner eindringt.

Abbildung 4.43 und Abbildung 4.44 zeigen die Impedanzkurven und resultierenden Arrhenius-Plots für  $\text{SiO}_2$ -freie und -haltige Sensorelemente in Abhängigkeit ihrer Autoklavierzeiten. Während der Kornwiderstand  $R_K$  nicht von der hydrothermalen Alterung betroffen ist, steigt demgegenüber der Korngrenzwiderstand  $R_{KG}$  mit steigender Autoklavierzeit. Die resultierenden Aktivierungsenergien  $E_A$  sind in Tabelle 4-8 zusammengefasst.

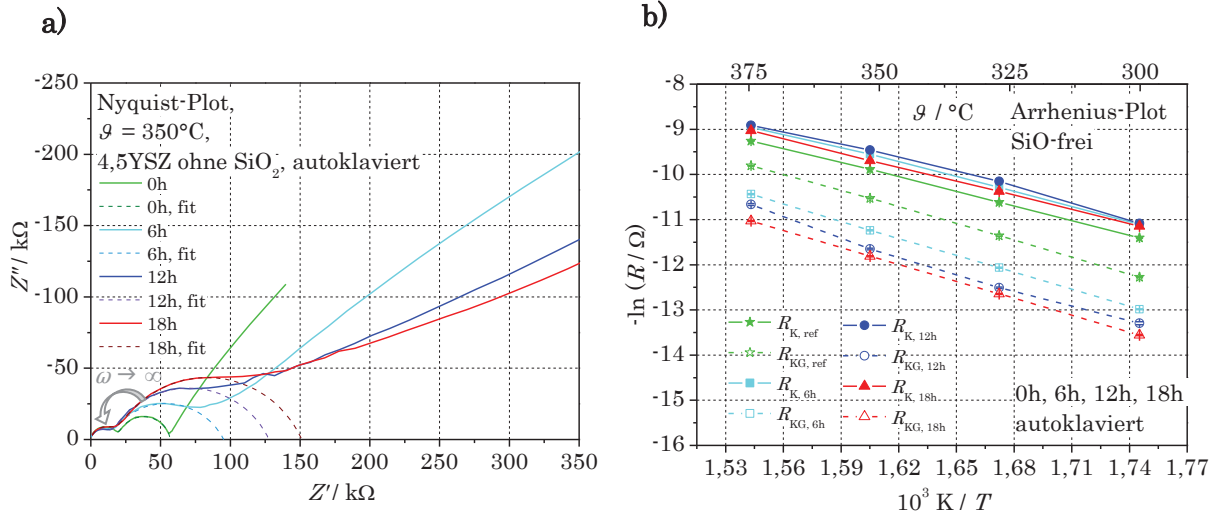


Abbildung 4.43: a) EIS von YSZ ohne SiO<sub>2</sub> bei  $\vartheta = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  nach 0, 6, 12 bzw. 18 h Autoklavierung (Nyquist-Plot), b) Arrhenius-Plot von  $R_K$  und  $R_{KG}$ .

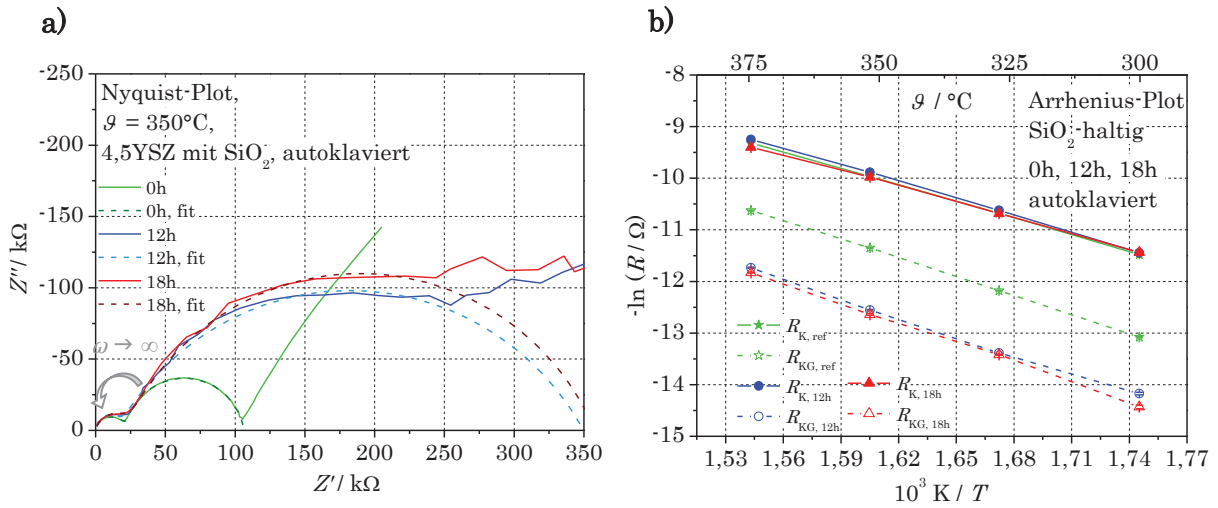


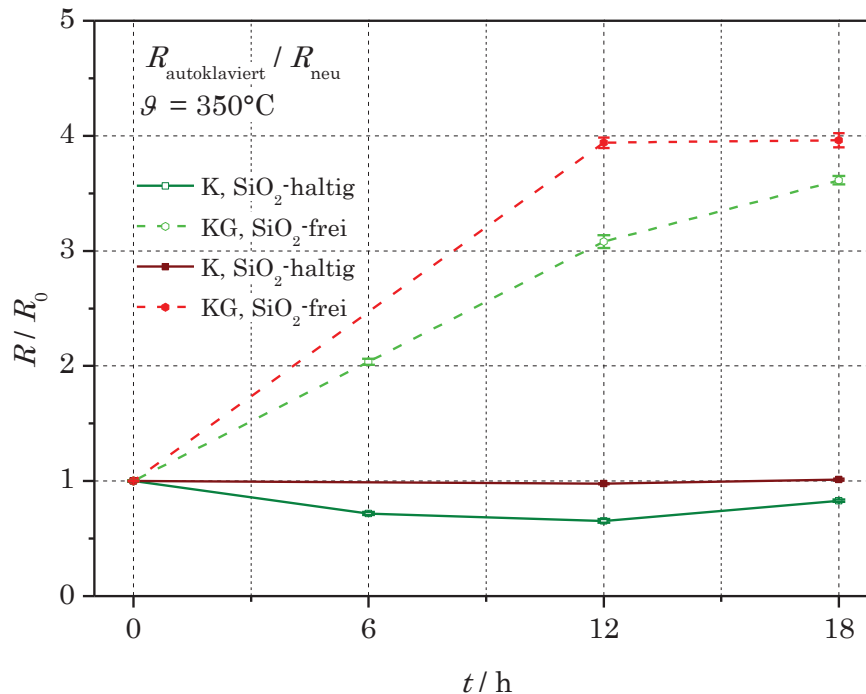
Abbildung 4.44: a) EIS von YSZ mit SiO<sub>2</sub> bei  $\vartheta = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  nach 0, 12 bzw. 18 h Autoklavierung (Nyquist-Plot), b) Arrhenius-Plot von  $R_K$  und  $R_{KG}$ .

Tabelle 4-8: Aktivierungsenergie  $E_A$  SiO<sub>2</sub>-freier und -haltiger  $R_K$  und  $R_{KG}$  in Abhängigkeit der Autoklavierzeit.

	Autoklavierzeit / h	SiO <sub>2</sub> -frei	SiO <sub>2</sub> -haltig
$E_A^K / \text{eV}$	0	$0,92 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,01$
	6	$0,91 \pm 0,01$	-
	12	$0,89 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,01$
	18	$0,90 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,01$
$E_A^{KG} / \text{eV}$	0	$1,05 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,01$
	6	$1,09 \pm 0,01$	-
	12	$1,15 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,01$

Während sich die Aktivierungsenergien  $E_A^K$  für  $R_K$  der verschieden gealterten Proben nicht ändern, steigen die  $E_A^{KG}$  für  $R_{KG}$  an. Aus den absoluten Widerständen und den resultierenden  $E_A$  wird abgeleitet, dass nur die Korngrenzen von der Alterung betroffen sind, die Körner bleiben unverändert. Abbildung 4.45 und Tabelle 4-9 zeigen die Zunahme des Verhältnisses von neuem und gealtertem  $R_{KG}$  in Abhängigkeit von der Autoklavierzeit.

Durch Einbeziehung des Brick-Layer-Modells wird der Einfluss der Korngrenzen deutlich [136]. Die monokline Umwandlung beginnt an den Korngrenzen der YSZ-Körner und lockert das Gefüge durch die mit der Umwandlung verbundene 3 %ige Volumenzunahme auf [54]. Dadurch wird die  $O^{2-}$ -Beweglichkeit entlang der Korngrenzen gehemmt bzw. der  $R_{KG}$  erhöht. Der Anteil der reduzierten tetragonalen bzw. kubischen ionenleitfähigen YSZ-Körner bleibt im Gesamtanteil des  $R_K$  unaufgelöst.



**Abbildung 4.45:** Grafische Darstellung des Verhältnisses  $R_{\text{autoklaviert}} / R_{\text{neu}}$  von  $R_K$  und  $R_{KG}$  in Abhängigkeit der Autoklavierzeit.



**Tabelle 4-9:** Verhältnis gealterter  $R_{\text{KG}} / R_{\text{KG, Ref}}$ .

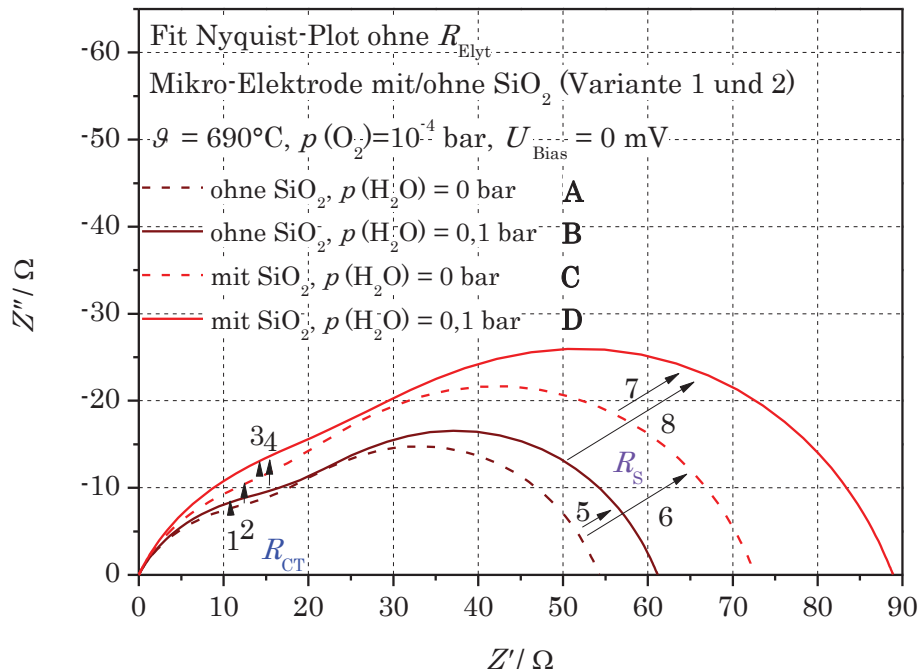
	$R / R_0$	Faktor
<b>SiO<sub>2</sub>-frei</b>	$R_{\text{KG, 6h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	2,0
	$R_{\text{KG, 12h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	3,0
	$R_{\text{KG, 18h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	3,6
<b>SiO<sub>2</sub>-haltig</b>	$R_{\text{KG, 12h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	3,9
	$R_{\text{KG, 18h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	4,0

Der Korngrenzwiderstand  $R_{\text{KG}}$  nimmt bei SiO<sub>2</sub>-haltigen Substraten unter hydrothermalen Alterung in höherem Maß zu als bei SiO<sub>2</sub>-freien. Die verminderte hydrothermale Beständigkeit SiO<sub>2</sub>-haltiger Festelektrolyte ist auf tiefer eindringende, monokline Umwandlungsschichten zurückzuführen, wobei die o.g. Si-haltigen Glasphasen zu einer Abreicherung des Yttriums und einer damit verbundenen Destabilisierung der Kristallstruktur führen und letztlich in einer herabgesetzten Ionenleitfähigkeit resultieren (vgl. Kapitel 4.1.1).

#### 4.2.2.3 Alterung von Cermet-Elektroden in Wasserdampf-haltigen Gasen

Der Einfluss von Wasserdampf auf die Elektrodenfunktion wird in der Literatur auf verschiedene Wirkmechanismen zurückgeführt, wobei eine Degradation der Elektrodensysteme bekannt, der Wirkzusammenhang jedoch unaufgeklärt ist [21,180]. Die Bedeckung von Platin mit adsorbiertem H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub> ist nach [17] mit 0,25 Monolagen für die betrachtete Temperatur  $\vartheta = 690$  °C zu erwarten. In Abbildung 4.46 sind die Nyquist-Plots der EIS der Mikro-Elektrode mit und ohne SiO<sub>2</sub> in  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0$  bar bzw.  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1$  bar bei  $\vartheta = 690$  °C und  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$  bar dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Festelektrolytanteil abgezogen, da  $R_{\text{Elyt}}$  für SiO<sub>2</sub>-haltige Systeme größer ist als für SiO<sub>2</sub>-freie (vgl. Kapitel 4.1.1.1). Das Verhältnis der jeweiligen, mittels CNLS-Fit erhaltenen Teilwiderstände  $R_{\text{CT}}$  und  $R_{\text{S}}$  ist in Tabelle 4-10 zusammengefasst. Daraus resultiert, dass bereits das Auslagern der Elektrodensysteme einen Einfluss auf die Sauerstofftransportreaktion hat, die sich bei SiO<sub>2</sub>-freien Mikro-Elektroden in einer Erhöhung des  $R_{\text{CT}}$  und  $R_{\text{S}}$  um einen Faktor 1,2 bzw. 1,1 äußert; bei SiO<sub>2</sub>-haltigen beträgt der Faktor 1,2. SiO<sub>2</sub> wirkt sich auch hier beschleunigend auf die Alterung

aus (fett markiert in Tabelle 4-10), wodurch der  $R_{CT}$  in  $H_2O_{(g)}$  um den Faktor 1,3 und  $R_S$  sogar um den Faktor 1,5 erhöht wird.

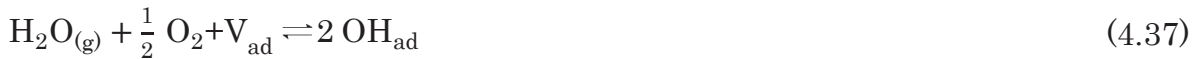


**Abbildung 4.46:** EIS  $SiO_2$ -haltiger/-freier Mikro-Elektroden (Variante 1 und 2) bei  $\vartheta = 690^\circ C$ ,  $p(O_2) = 10^{-4}$  bar,  $U_{Bias} = 0$  mV in Abhängigkeit von  $p(H_2O)$ .

**Tabelle 4-10:**  $R$ -Verhältnis für  $SiO_2$ -freie/-haltige Mikro-Elektroden (Variante 1 und 2) in  $H_2O_{(g)}$ -freier/-haltiger Atmosphäre.

	Nr.	$R_x / R_y$	Faktor
$R_{CT}$	1	$R_A / R_B$	1,2
	2	$R_A / R_C$	<b>1,3</b>
	3	$R_C / R_D$	1,2
	4	$R_B / R_D$	<b>1,3</b>
$R_S$	5	$R_A / R_B$	1,1
	6	$R_A / R_C$	<b>1,4</b>
	7	$R_C / R_D$	1,2
	8	$R_B / R_D$	<b>1,5</b>

Die Wirkung des Auslagerns ist ein vollständig reversibler Effekt, der sich durch assoziative (Gln. (4.36)) bzw. dissoziative Anlagerung (Gln. (4.37)) von  $H_2O_{(g)}$  auf der Elektrodenoberfläche erklären lässt.



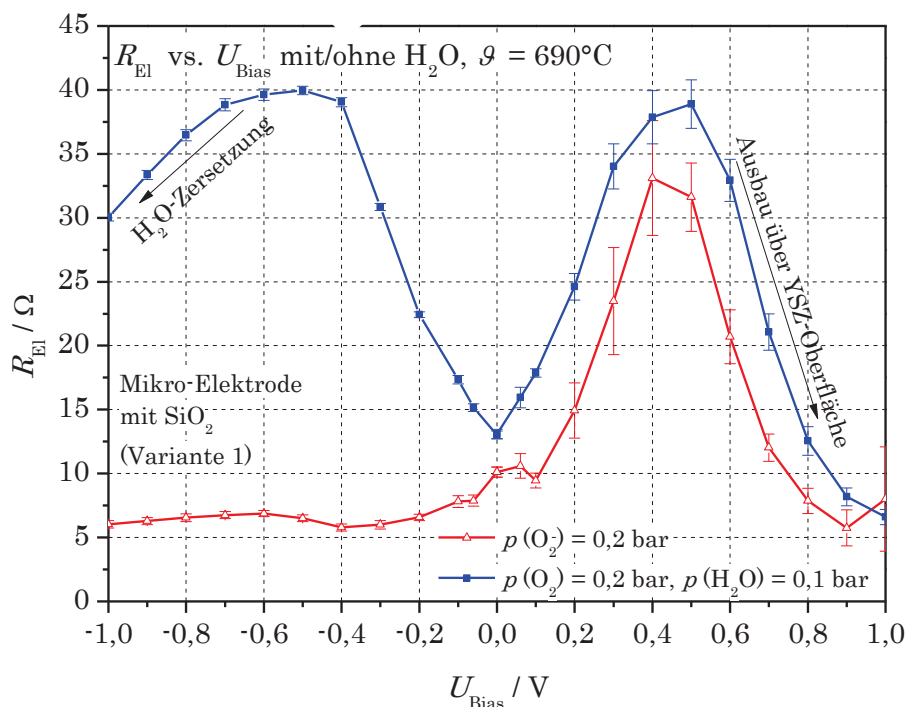
Durch das Anlagern auf der Elektrodenoberfläche und an der 3PG werden Adsorptionsplätze  $\text{V}_{\text{ad}}$  für die Sauerstoffadsorption und den Ladungsdurchtritt blockiert und somit  $R_{\text{CT}}$  als auch  $R_{\text{S}}$  erhöht [16,181,182]. Durch mögliche Transportmechanismen von  $\text{SiO}_2$  wie in [25,26] diskutiert, wird die Elektrodenkinetik beeinflusst, gegebenenfalls sogar die Elektrodenmorphologie verändert und dadurch die Anzahl der  $\text{V}_{\text{ad}}$  reduziert. Eine Protonenleitfähigkeit Si-haltiger Phasen wird in der Literatur kaum beschrieben. Mogensen *et al.* [21] gehen davon aus, dass sie bei niedrigen  $p(\text{H}_2\text{O})$  nicht zu einer geringeren Elektrodenimpedanz beiträgt, was durch die Impedanzen aus Abbildung 4.46 bestätigt wird.

Um die Mechanismen aufzuklären und mögliche geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritte zu identifizieren, sollten sauerstoffpartialdruck- und temperaturabhängige Kennfelder in  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ -Atmosphäre aufgenommen werden. Durch sauerstoffpartialdruck- und temperaturabhängige Bedeckung mit  $\text{OH}_{\text{ad}}$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$  konnte allerdings kein Gleichgewichtszustand erreicht werden, dessen Korrelation auswertbar gewesen wäre.

#### 4.2.2.4 Elektrochemisch provozierte Reaktionen

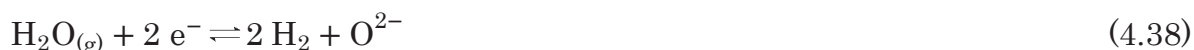
Abbildung 4.47 zeigt den mittels EIS bestimmten Elektrodenwiderstand  $R_{\text{El}}$  einer Mikro-Elektrode mit  $\text{SiO}_2$  (Variante 1) für variierte elektrische Potenziale  $U_{\text{Bias}} = -1 \dots 1\text{V}$  mit und ohne  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ . Im anodischen Bereich  $U_{\text{Bias}} > 0\text{V}$  tritt die in Kapitel 4.1.2.3 diskutierte Ausbauehemmung auf, die eine Erhöhung des  $R_{\text{El}}$  zur Folge hat und ab einer Spannung  $U_{\text{Bias}} > 0,5\text{V}$  durch Ausbau über die YSZ-Oberfläche nicht mehr limitierend ist. Im kathodischen Bereich  $U_{\text{Bias}} < 0\text{V}$  ist keine Hemmung sichtbar. Für die in  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  bestimmten  $R_{\text{El}}$  wird auch im kathodischen Bereich  $U_{\text{Bias}} < 0\text{V}$  ein Maximum beobachtet, das auf einen gehemmten

Einbaumechanismus von Sauerstoff schließen lässt. Durch kontinuierliches Abpumpen des Sauerstoffs von der Oberfläche werden Adsorptionsplätze frei, die nach den Gleichungen (4.36) und (4.37) besetzt werden können und somit für die Sauerstoffadsorption solange blockiert sind, bis sie durch Regeneration freigegeben werden. Daraus resultiert, dass sich die Anlagerung von  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  durch das Anlegen eines elektrischen Potentials beeinflussen lässt.



**Abbildung 4.47:** Elektrodenwiderstand  $R_{\text{El}}$  einer Mikro-Elektrode mit  $\text{SiO}_2$  (Variante 1) in Abhängigkeit von  $p(\text{H}_2\text{O})$  und  $U_{\text{Bias}}$  bei  $\vartheta = 690^\circ\text{C}$  und  $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$ .

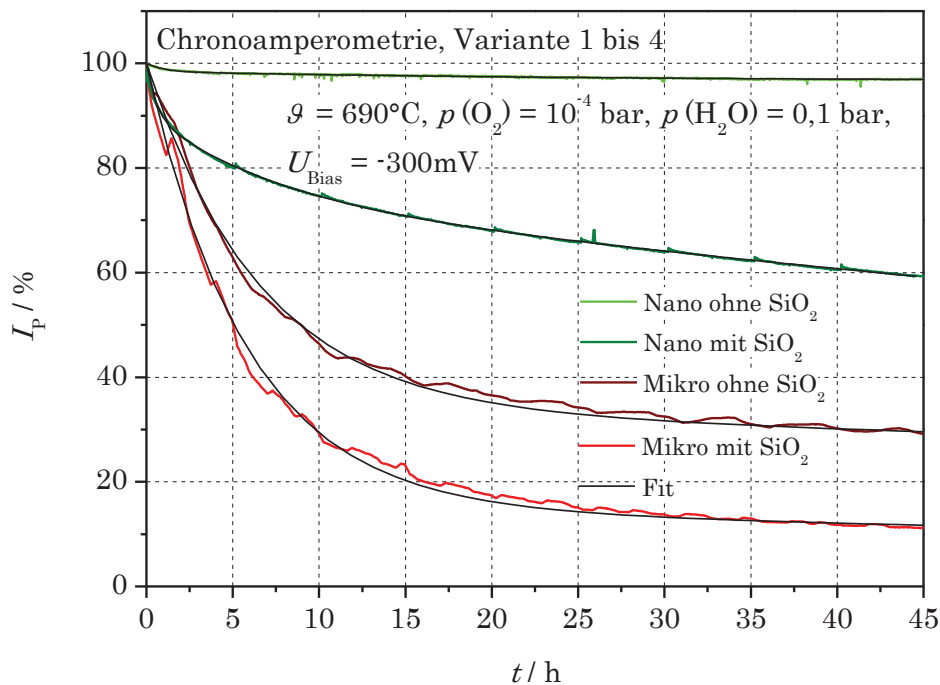
Ab einem Potenzial von  $U_{\text{Bias}} < -0,6 \text{ V}$  tritt eine Wasserzersetzung nach der Reaktion (4.38) ein, die Sauerstoffionen aus  $\text{H}_2\text{O}$  generiert und für den Sauerstoffionentransport bereitstellt.



Um den Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  zu maximieren, wurde eine nahezu  $\text{O}_2$ -freie Atmosphäre gewählt, die durch einen Pumpbetrieb im Grenzstrom der  $U/I$ -Kennlinie erreicht werden kann. Dabei muss ein elektrisches Potenzial unterhalb des  $\text{H}_2\text{O}$ -

Zersetzungsbereichs gewählt werden, sodass adsorbierter Sauerstoff  $O_{ad}$  vollständig an der Kathode umgesetzt wird und ausschließlich  $H_2O_{(g)}$  in Form von  $H_2O_{ad}$  bzw.  $OH_{ad}$  an der Elektrodenoberfläche zur Verfügung steht. Eine Degradation in trockenem Gas wurde nicht beobachtet, weshalb ein Schädigungsmechanismus durch  $H_2O_{ad}$  bzw.  $OH_{ad}$  als Ursache diskutiert werden muss.

Abbildung 4.48 zeigt die Degradation der vier untersuchten Varianten 1 bis 4 anhand des Verlaufs des normierten Pumpstromes  $I_P$  über der Zeit  $t$  unter Standardbedingungen (vgl. Kapitel 3.4.4).



**Abbildung 4.48:** Zeitlicher Verlauf des normierten Pumpstroms  $I_P$  der Mikro- und Nano-Elektroden mit und ohne  $\text{SiO}_2$  (Varianten 1 bis 4) bei Standarddegradationsbedingungen ( $p(\text{H}_2\text{O})=0,1$  bar,  $\vartheta = 690$  °C,  $U_{\text{Bias}} = -300$  mV,  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$  bar)

Das Verhalten der Elektrodensysteme sortiert sich nach Morphologie und  $\text{SiO}_2$ -Gehalt. Den geringsten Pumpstrom  $I_P$  zeigt die am stärksten geschädigte  $\text{SiO}_2$ -haltige Mikro-Elektrode der Variante 1. Die Nano-Elektroden weisen im Vergleich zu den Mikro-Elektroden nur eine geringe Schädigung auf, die Variante 3 (mit

SiO<sub>2</sub>) unterliegt aber einer stärkeren Beeinträchtigung als die Variante 4 (ohne SiO<sub>2</sub>).

Die  $I_P$ -Verläufe erlauben eine biexponentielle Kurvenannäherung mit linearem Anteil, die nach der Gleichung (4.39) beschrieben werden kann.

$$f(x) = A_1 \cdot \left(1 - e^{-\frac{x}{t_1}}\right) + A_2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{x}{t_2}}\right) + m \cdot x + y_0 \quad (4.39)$$

Die einzelnen Parameter der in Abbildung 4.48 gezeigten Kurvenverläufe sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst.

**Tabelle 4-11:** Parameter aus Gln. (4.39) für die in Abbildung 4.48 dargestellten Verläufe.

Variante	$y_0$	$A_1$	$t_1 / h$	$A_2$	$t_2 / h$	$m$
1	100	-74,60	4,90	-14,72	23,19	-0,03
2	100	-60,09	5,62	-47,12	111,30	0,12
3	100	-9,49	0,53	-17,21	7,40	-0,32
4	100	-1,55	0,97	-2,92	35,89	0,01

Der erste exponentielle Term wird einem Prozess zugeordnet, der mit einer kleinen Zeitkonstante  $t_1$  für die Varianten 1 und 2 der Nano-Elektrode im Vergleich zu den Varianten 3 und 4 der Mikro-Elektrode und geringen  $I_P$ -Anteilen  $A_1$  abgeschlossen ist. Der zweite Prozess mit der Zeitkonstante  $t_2$  und dem Anteil  $A_2$  unterscheidet sich signifikant für die verschiedenen Elektrodensysteme.

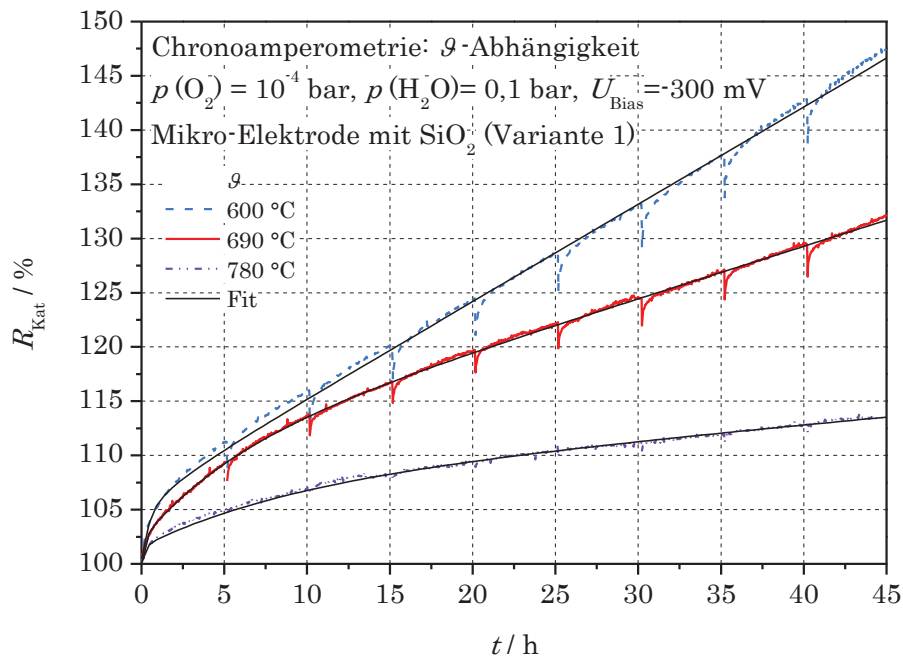
Eine Bewertung der einzelnen Elektrodenwiderstände von Kathode und Anode bestätigt, dass maßgeblich die Kathode von der Degradation betroffen ist. Daher ist der zeitliche Verlauf des Kathodenwiderstandes  $R_{Kat}$  ein Bewertungskriterium für die Alterungsresistenz der Elektrodensysteme. Der  $R_{Kat}$ -Verlauf wird in Abhängigkeit von Temperatur  $\vartheta$  (Abbildung 4.49), elektrischem Potenzial  $U_{Bias}$  (Abbildung 4.50), Sauerstoffpartialdruck  $p(O_2)$  (Abbildung 4.51) und Wasserpartialdruck  $p(H_2O)$  (Abbildung 4.52) im Folgenden vorgestellt. Da sich an SiO<sub>2</sub>-freien und -haltigen Systemen ähnliche Tendenzen für die Variation von  $\vartheta$ ,  $U_{Bias}$ ,  $p(O_2)$

und  $p(\text{H}_2\text{O})$  zeigen, werden diese beispielhaft am Mikro-Elektrodensystem mit  $\text{SiO}_2$  (Variante 1) diskutiert.

Die nach fünf Stunden auftretenden Widerstandseinbrüche in den  $R_{\text{Kat}}$ -Verläufen resultieren aus den Belastungen durch Zwischenmessungen mit EIS und CV. Nach kurzer Zeit gelangt der Widerstand  $R_{\text{Kat}}$  wieder auf ein vergleichbares Niveau, sodass eine dauerhafte Veränderung oder Regeneration ausgeschlossen wird. Im Wesentlichen verhält sich der Kurvenverlauf nach einer Zwischenmessung wie die Einhüllende des Gesamtverlaufs. Daraus resultiert die Annahme, dass der erste, schnelle Prozess, beschrieben durch  $A_1$  und  $t_1$ , demselben Mechanismus zugrunde liegt wie der nach einer Zwischenmessung.

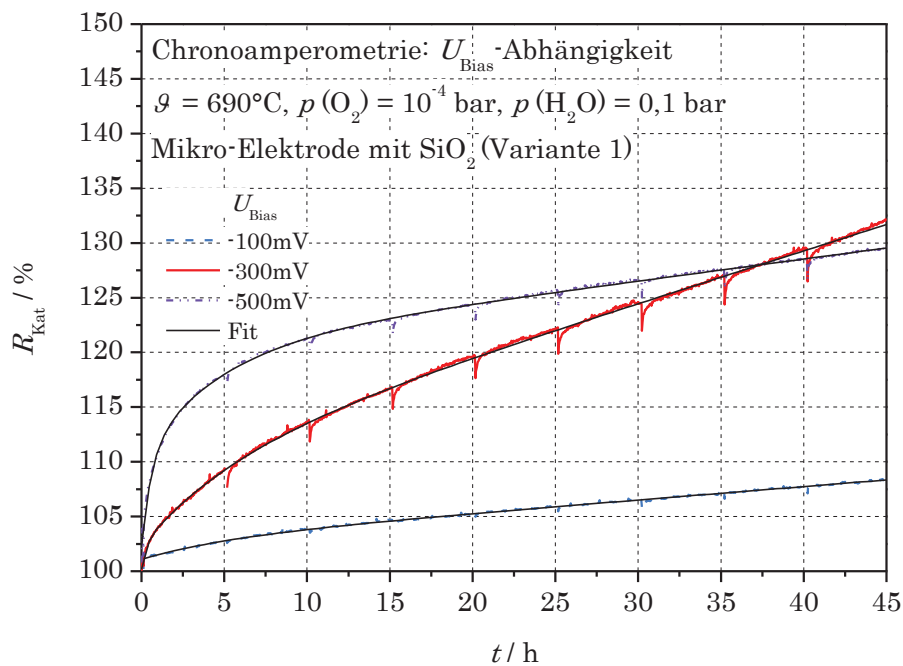
Dieser wird einer Beeinflussung der elektrochemischen Doppelschichtkapazität  $C_{\text{DL}}$  zugeschrieben, die im ESB parallel zu  $R_{\text{CT}}$  und  $R_{\text{S}}$  geschaltet ist und ein Maß für die Ladungen am  $\text{Pt} | \text{YSZ}$ -Interface bildet. Durch die Zwischenmessungen werden die Beladungen zwar geringfügig verschoben, die Degradation durch den zweiten Prozess aber nicht gestoppt, weshalb deren Einfluss im Folgenden vernachlässigt wird.

***$\vartheta$ -Abhängigkeit***



**Abbildung 4.49:** Zeitlicher Verlauf des Kathodenwiderstands  $R_{\text{Kat}}$  (Variante 1) bei  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$  bar,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1$  bar,  $U_{\text{Bias}} = -300$  mV und variierten  $\vartheta$ .

**$U_{\text{Bias}}$ -Abhängigkeit**



**Abbildung 4.50:** Zeitlicher Verlauf des Kathodenwiderstands  $R_{\text{Kat}}$  (Variante 1) bei  $\vartheta = 690$  °C,  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$  bar,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1$  bar und variierten  $U_{\text{Bias}}$ .



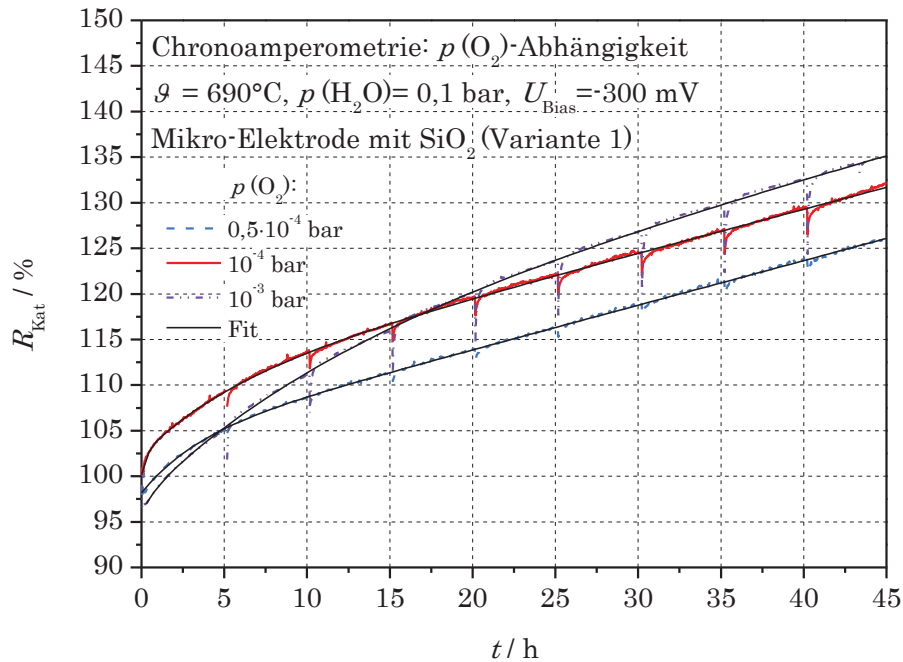
$p(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit

Abbildung 4.51: Zeitlicher Verlauf des Kathodenwiderstands  $R_{\text{Kat}}$  (Variante 1) bei  $\vartheta = 690^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ bar}$ ,  $U_{\text{Bias}} = -300 \text{ mV}$  und variierten  $p(\text{O}_2)$ .

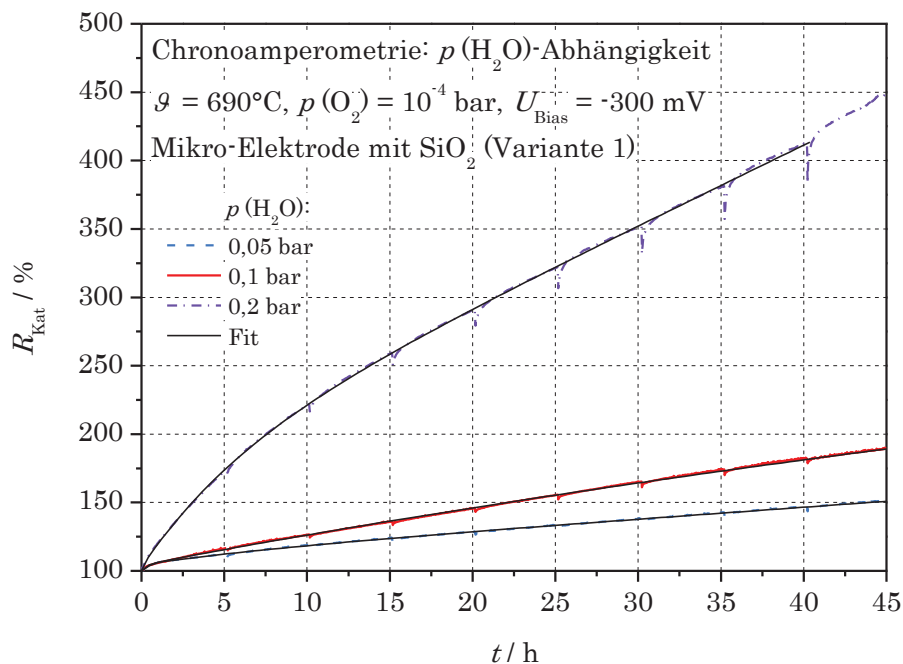
 $p(\text{H}_2\text{O})$ -Abhängigkeit

Abbildung 4.52: Zeitlicher Verlauf des Kathodenwiderstands  $R_{\text{Kat}}$  (Variante 1) bei  $\vartheta = 690^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$ ,  $U_{\text{Bias}} = -300 \text{ mV}$  und variierten  $p(\text{H}_2\text{O})$

Mit abnehmender Temperatur  $\vartheta$ , zunehmendem kathodischen Potenzial  $U_{\text{Bias}}$  und steigendem Wasserpartialdruck  $p(\text{H}_2\text{O})$  ist eine eindeutige Zunahme des Kathodenwiderstandes  $R_{\text{Kat}}$  im Vergleich zu den Standardbedingungen bei  $\vartheta = 690\text{ °C}$ ,  $U_{\text{Bias}} = -300\text{ mV}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1\text{ bar}$  und  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}\text{ bar}$  ersichtlich. Die  $R_{\text{Kat}}$ -Verläufe erlauben eine analog zum Pumpstrom  $I_{\text{P}}$  (vgl. Abbildung 4.48) angepasste, biexponentielle Kurvenannäherung mit linearem Anteil gemäß Gleichung (4.39), deren einzelne Parameter in Tabelle 4-12 zusammengefasst sind.

**Tabelle 4-12:** Parameter aus Gln. (4.39) für die in Abbildung 4.49 bis Abbildung 4.52 dargestellten Abhängigkeiten im Vergleich zur Standardalterung bei  $\vartheta = 690\text{ °C}$ ,  $U_{\text{Bias}} = -300\text{ mV}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1\text{ bar}$  und  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}\text{ bar}$ .

	$y_0$	$A_1$	$t_1 / \text{h}$	$A_2$	$t_2 / \text{h}$	$m$
<b>Standardalterung</b>	100	2,4	0,28	7,81	5,68	0,48
<b><math>\vartheta</math>-Variation</b>						
600°C	100	<b>4,31</b>	<b>0,47</b>	1,53	2,80	<b>0,90</b>
780°C	100	1,50	0,21	5,69	9,14	0,14
<b><math>U_{\text{Bias}}</math>-Variation</b>						
-100 mV	100	1,07	0,05	1,78	5,35	0,12
-500 mV	102	<b>8,10</b>	<b>0,59</b>	10,11	4,73	0,20
<b><math>p(\text{H}_2\text{O})</math>-Variation</b>						
0,05 bar	100	0	0,20	5,93	3,37	0,49
0,2 bar	100	2,42	0,08	<b>73,50</b>	<b>5,93</b>	<b>5,88</b>
<b><math>p(\text{O}_2)</math>-Variation</b>						
$5 \cdot 10^{-4}\text{ bar}$	100	0	0,20	5,93	3,37	0,49
$10^{-3}\text{ bar}$	100	1,47	0,80	<b>16,03</b>	<b>12,22</b>	0,49

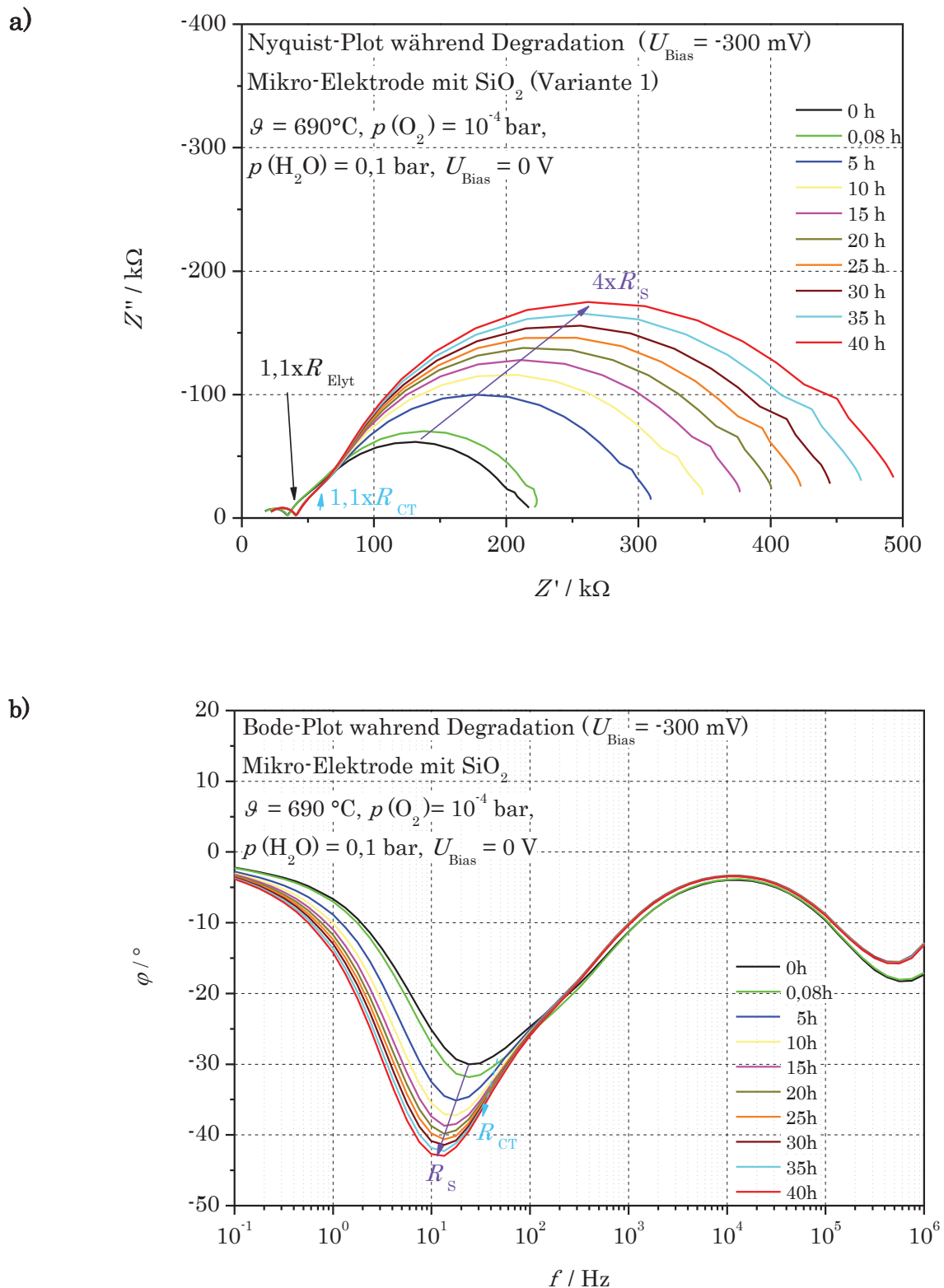
Der reversible Degradationsanteil  $A_1$  sowie die zugehörige Zeitkonstante  $t_1$  im ersten exponentiellen Term sind vor allem für hohe Potenziale  $U_{\text{Bias}}$  und niedrige Temperaturen  $\vartheta$  signifikant. Demzufolge kann der Prozess der Wasserbeladung der Platinoberfläche zugeschrieben werden, wodurch Adsorption und Oberflächendiffusion von Sauerstoff auf Platin beeinträchtigt werden und der Kathodenwiderstand  $R_{\text{Kat}}$  steigt. Durch erhöhtes kathodisches Potenzial  $U_{\text{Bias}}$  wird der Restsauerstoff auf Platin entsprechend schnell abgepumpt, sodass freie Adsorptionsplätze zur Wasseradsorption generiert werden.

Der zweite exponentielle Term beschreibt eine remanente Degradation mit dem Anteil  $A_2$  und der Zeitkonstanten  $t_2$ , die vor allem für hohe Wasserpartialdrücke

$p(\text{H}_2\text{O})$  wesentlichen Einfluss auf den Kathodenwiderstand  $R_{\text{Kat}}$  nehmen. Daraus resultiert die Annahme, dass der Degradationsprozess maßgeblich durch die Konzentration des Wassers bedingt wird. Außerdem steigt  $A_2$  mit größer werdendem Potenzial  $U_{\text{Bias}}$ , sodass der Einfluss des elektrischen Potentials ebenfalls bestätigt ist.

Der lineare Anstieg  $m$  wird analog zum ersten exponentiellen Prozess (vgl. Gleichung (4.39)) durch den Wasserpartialdruck  $p(\text{H}_2\text{O})$ , aber auch durch die Temperatur  $\vartheta$  vergrößert. Dies legt nahe, dass der lineare Anteil  $m$  mit der Wasserbelegung der Platinoberfläche korreliert.

Die Betrachtung des Kathodenwiderstands  $R_{\text{Kat}}$  liefert demnach zwar einen qualitativen Vergleich, aber keine Aussage zu den Wirkmechanismen des zweiten Prozesses an dem Elektrodensystem. Eine Auflösung der geschädigten Transportprozesse kann durch EIS erfolgen. Abbildung 4.53 zeigt die *in-situ* gemessenen Impedanzen einer Mikro-Elektrode mit  $\text{SiO}_2$  während der Alterung bei Standardbedingungen in a) Nyquist- und b) Bode-Darstellung.



**Abbildung 4.53:** EIS der Kathode einer Mikro-Elektrode mit  $\text{SiO}_2$  (Variante 1) während Degradation unter Standardbedingungen bei  $\vartheta = 690^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ bar}$  mit  $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$  in a) Nyquist-Plot, b) Bode-Plot.

In Korrelation mit dem exponentiellen Verhalten der potenzialinduzierten Alterung (vgl. Abbildung 4.49 bis Abbildung 4.52) nimmt die Elektrodenimpedanz mit der Zeit zu, wobei die Zunahme des  $R_S$  vier Mal größer ist als die des  $R_{CT}$ . Die Zunahme von  $R_S$  ist teilweise reversibel und kann durch eine Umkehr des Potentials verkleinert werden.

Der Festelektrolytwiderstand  $R_{Elyt}$  erhöht sich während der Degradation geringfügig, weshalb der in Kapitel 4.2.2.2 vorgestellte Mechanismus für den Festelektrolyten plausibel ist. Einer Einlagerung von  $OH^-$ -Ionen auf Leerstellen im YSZ nahe der 3PG hat eine Vergrößerung des  $R_{Elyt}$  zur Folge. Die Leerstellen an der 3PG machen im Gesamtsystem nur einen geringen Anteil aus, sodass sich deren Blockierung nicht zwingend auf den  $R_{Elyt}$  auswirken muss. Der Unterschied zu dem in Kapitel 4.2.2.2 diskutierten Mechanismus liegt demnach vor allem in der Menge an blockierten Leerstellen, die für den Betrieb in den untersuchten Temperaturbereichen  $\vartheta \geq 600$  °C nur unwesentlich zu monokliner Umwandlung des YSZ führen. Relevanter ist der Einfluss auf die Oberflächenprozesse. Abbildung 4.54 zeigt die Zyklovoltammogramme der kathodisch gealterten Elektroden der Varianten 1 und 4 vor und nach Alterung. Daraus geht hervor, dass die Mikro-Elektrode nach Alterung einen geringeren kathodischen Grenzstrom liefert, der außerdem eine Reststeigung zeigt. Die Funktion der Nano-Elektrode ist im Vergleich und in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus Abbildung 4.48 nicht beeinträchtigt (vgl. Abbildung 4.55).

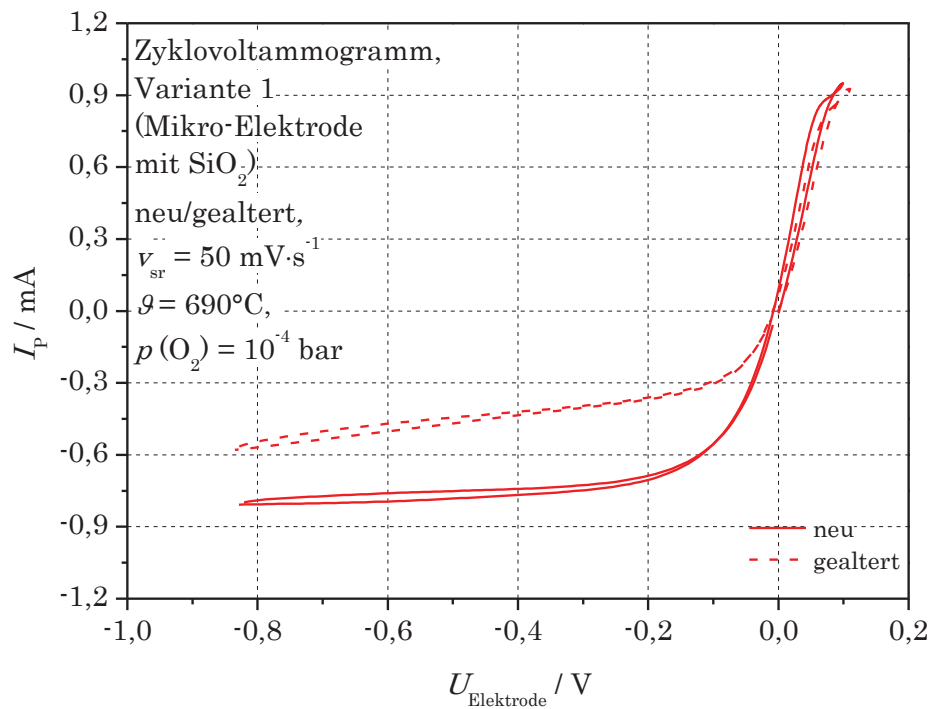


Abbildung 4.54: CV der Kathode vor und nach Alterung bei  $\vartheta = 690^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$  der Mikro-Elektrode mit  $\text{SiO}_2$  (Variante 1)

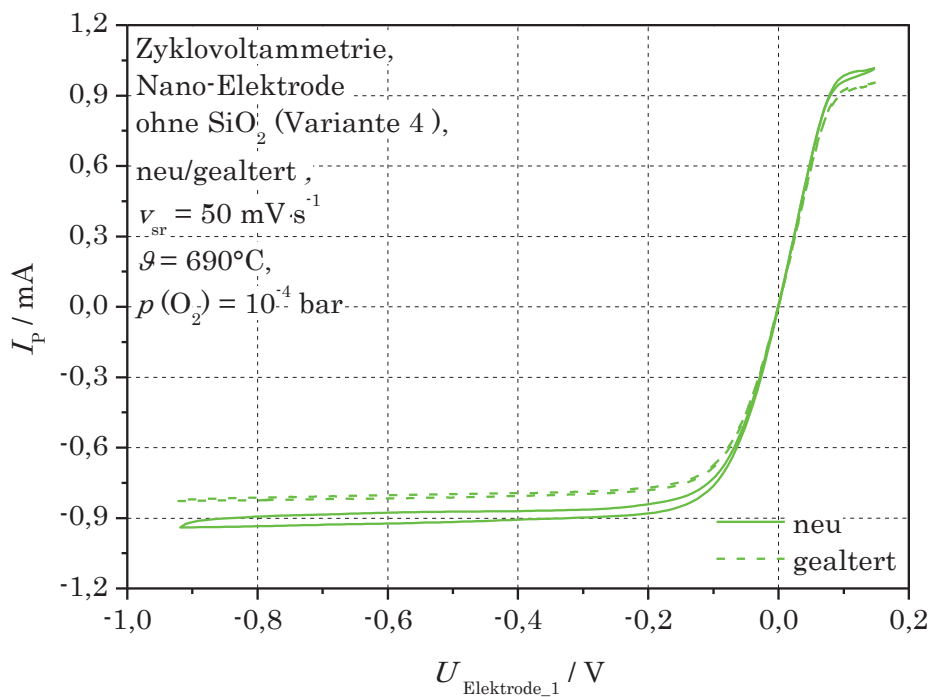
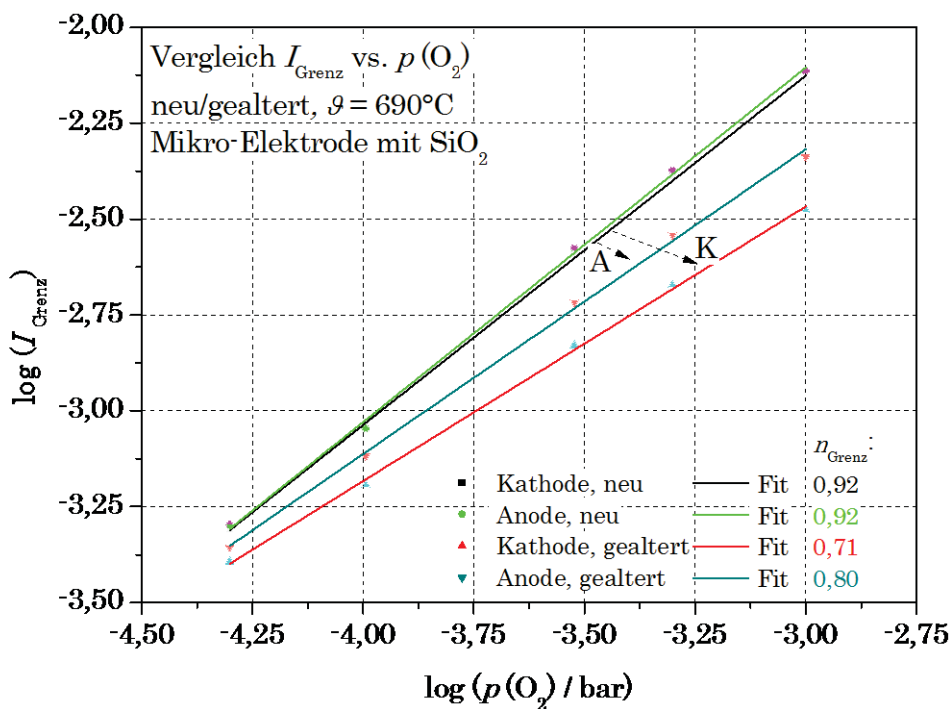


Abbildung 4.55: CV der Kathode vor und nach Alterung bei  $\vartheta = 690^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$  der Nano-Elektrode ohne  $\text{SiO}_2$  (Variante 4).

Die Betrachtung des Grenzstromes  $I_{\text{Grenz}}$  bei niedrigen  $p(\text{O}_2)$  führte in Kapitel 4.1.2.2 mit dem Exponenten  $n_{\text{Grenz}} = 1$  zu der Bestätigung einer Adsorptionslimitierung der Elektroden (vgl. Abbildung 4.34, Seite 103 und Beziehung (4.25)). Abbildung 4.56 zeigt den  $I_{\text{Grenz}}$  einer Mikro-Elektrode mit  $\text{SiO}_2$  (Variante 1) bei  $\vartheta = 690^\circ\text{C}$  und verschiedenen  $p(\text{O}_2)$  vor und nach Alterung. Die während der Alterung als Kathode und Anode betriebenen Elektroden werden dabei getrennt voneinander betrachtet.



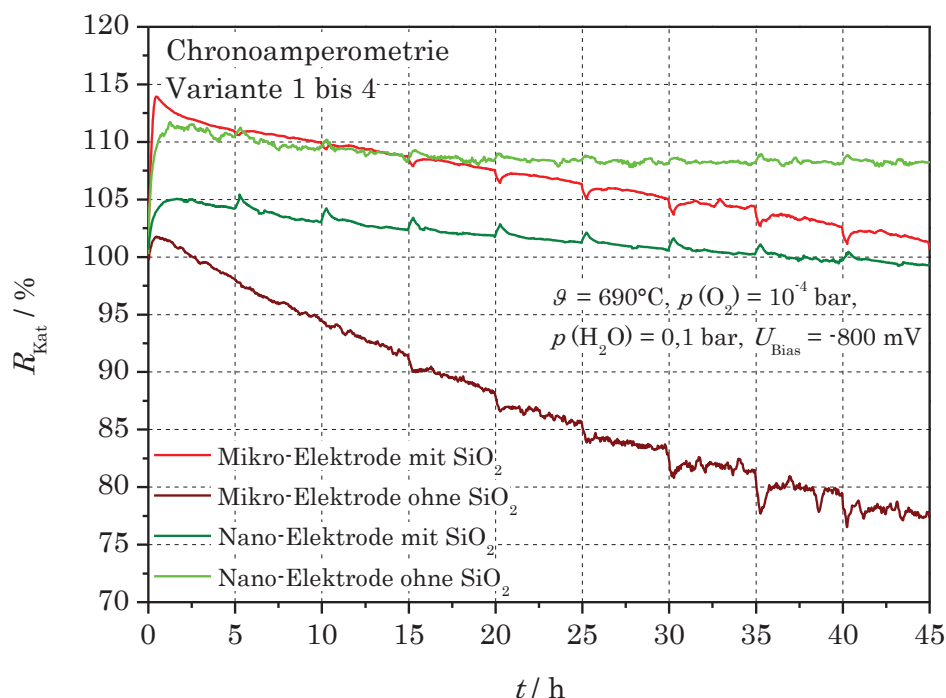
**Abbildung 4.56:** Kathodischer  $I_{\text{Grenz}}$  in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  einer gealterten Mikro-Elektrode (Variante 1).

Der Exponent  $n_{\text{Grenz}}$  sinkt durch die Alterung, wobei die Kathode mit  $n_{\text{Grenz}} = 0,71$  eine größere Abweichung vom Neuzustand aufweist als die Anode mit  $n_{\text{Grenz}} = 0,8$ . Daraus resultiert, dass die Elektroden keinen adsorptionslimitierten Grenzstrom mehr aufweisen, sondern einen co-limitierten zwischen Adsorption und Oberflächendiffusion.

Die Variation der äußeren Parameter  $\vartheta$ ,  $U_{\text{Bias}}$ ,  $p(\text{O}_2)$ ,  $p(\text{H}_2\text{O})$  (vgl. Abbildung 4.49 bis Abbildung 4.52) führen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass maßgeblich die Kathode in  $n_{\text{Grenz}}$  geschädigt wird. Dabei gilt stets  $n_{\text{Grenz}} \geq 0,7$ , sodass daraus abgeleitet werden kann, dass maßgeblich der Transportmechanismus auf der Oberfläche dominierend bleibt und nicht der Ladungsdurchtritt, für den ein Exponent  $-0,25 \leq n_{\text{CT}} \leq 0,25$  zu erwarten ist (vgl. Kapitel 4.1.2.2).

### Wasserzersetzungsbereich

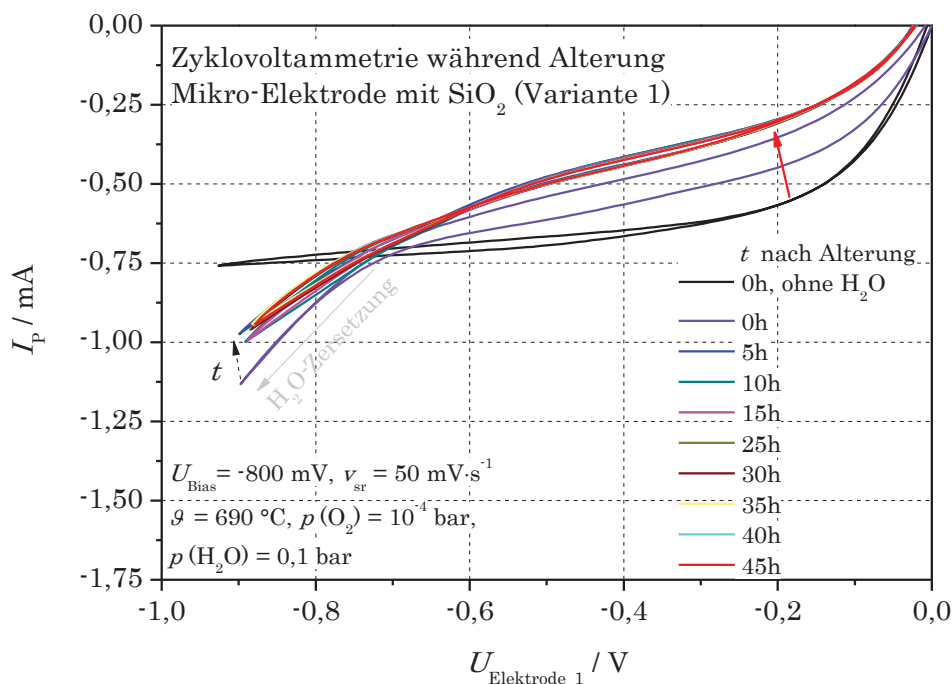
Bei elektrischen Potenzialen, die zur Zersetzung des Wassers an der Elektrode führen (vgl. Reaktion (4.38)), werden keine  $\text{OH}^-$ -Ionen generiert. Eine Bedeckung der Elektrodenoberfläche wird durch kontinuierlichen Umsatz des  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  unterbunden. Abbildung 4.57 zeigt den Verlauf des Kathodenwiderstands  $R_{\text{Kat}}$  bei Standardbedingungen und  $U_{\text{Bias}} = -800$  mV für die Varianten 1 bis 4.



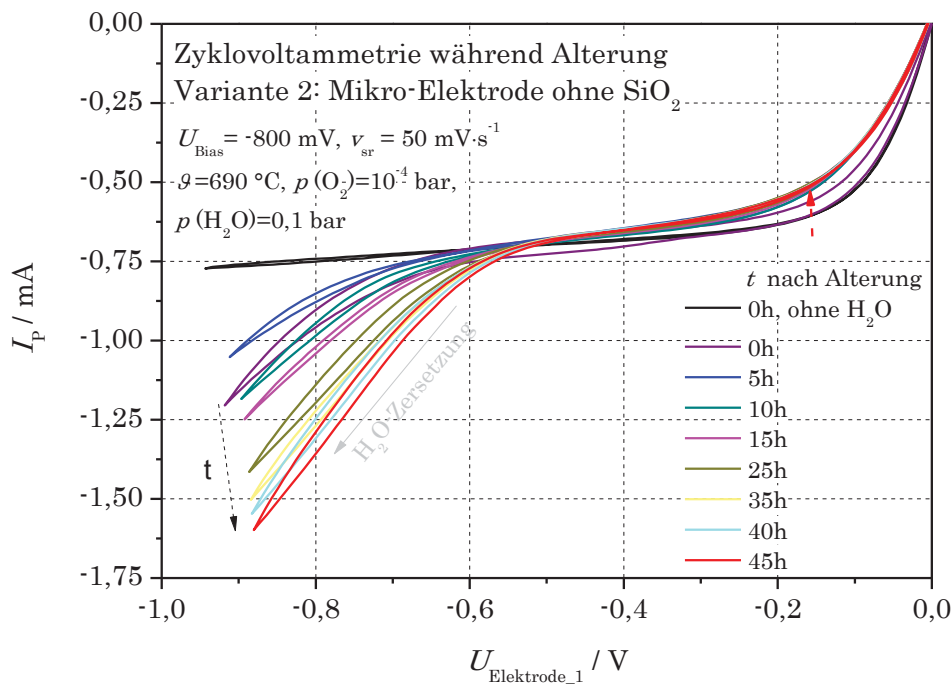
**Abbildung 4.57:** Zeitlicher Verlauf des  $R_{\text{Kat}}$  von Mikro- und Nano-Elektrode mit und ohne  $\text{SiO}_2$  (Variante 1 bis 4) bei  $\vartheta = 690$  °C,  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$  bar,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1$  bar und  $U_{\text{Bias}} = -800$  mV.



Aus dem Vergleich geht hervor, dass  $R_{\text{Kat}}$  der  $\text{SiO}_2$ -freien Elektrodensysteme (Variante 2 und 4) sinkt, aber für die  $\text{SiO}_2$ -haltigen (Variante 1 und 3) nahezu konstant bleibt. Ein Vergleich der Zyklovoltammogramme, die nach jeweils fünf Stunden aufgezeichnet wurden, ist in Abbildung 4.58 und Abbildung 4.59 für die Elektrodensysteme der Varianten 1 und 2 dargestellt. Das  $\text{SiO}_2$ -haltige Elektrodensystem in Abbildung 4.58 zeigt eine mit der Zeit korrelierende Absenkung im Anstieg der Zyklovoltammogramme, die auf einen ansteigenden Elektrodenwiderstand  $R_{\text{El}}$  zurückgeführt wird. Die an der Kathode bei Spannungen  $U_{\text{Elektrode}_1} < -0,6 \text{ V}$  eintretende Wasserzersetzung wird nicht signifikant beeinträchtigt. Für  $\text{SiO}_2$ -freie Elektrodensysteme wird kein signifikanter Einfluss auf den  $R_{\text{El}}$  und einen mit der Zeit korrelierenden Anstieg des Zersetzungsstromes beobachtet (vgl. Abbildung 4.59). Daraus geht hervor, dass der in Abbildung 4.57 betrachtete  $R_{\text{Kat}}$  lediglich eine Aussage über die Wasserzersetzungsfähigkeit ermöglicht, aber nicht über die Elektrodenrobustheit.



**Abbildung 4.58:** CV während Alterung ( $U_{\text{Bias}} = -800 \text{ mV}$ ) bei  $\vartheta = 690 \text{ °C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ bar}$  der Mikro-Elektrode mit  $\text{SiO}_2$  (Variante 1).



**Abbildung 4.59:** CV während Alterung ( $U_{\text{Bias}} = -800 \text{ mV}$ ) bei  $\vartheta = 690 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ bar}$  der Mikro-Elektrode ohne SiO<sub>2</sub> (Variante 2).

Aus der kontinuierlichen Wasserspaltung resultiert eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften der SiO<sub>2</sub>-freien Systeme, aber eine Alterung der SiO<sub>2</sub>-haltigen. Durch die H<sub>2</sub>-Entwicklung können oxidische Verunreinigungen auf der Platinoberfläche reduziert und abtransportiert werden, sodass mehr  $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$  zur Verfügung gestellt wird [183]. Für eine merkliche Verbesserung der Adsorptionsfähigkeit wie in Kapitel 4.1.2.2 diskutiert, reicht die Vergrößerung von  $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$  allerdings nicht aus. Eine fehlende Verbesserung bei SiO<sub>2</sub>-haltigen Elektroden wird auf den Transport von Si-haltigen Verbindungen zurückgeführt (vgl. Kapitel 4.1.1), die die Elektrodenoberfläche bedecken und die Elektrode in ihrer Adsorptions- als auch Pumpfähigkeit inhibieren. Damit wird eine schädigende Wirkung von SiO<sub>2</sub> auch unter reduzierenden Bedingungen bestätigt.

Eine Zuordnung von Elektrodenprozessen während der Degradation soll im Weiteren diskutiert werden.

#### 4.2.2.5 Degradationsmechanismen

Unter der Betrachtung des in Kapitel 4.2.2.4 beschriebenen biexponentiellen Verhaltens der potenzialinduzierten Degradation unter Wasserdampf gemäß Gleichung (4.39) wird von einem zweistufigen Mechanismus ausgegangen, beginnend mit einer teilreversiblen Schädigung der Elektrodenoberfläche, gefolgt von einer Beeinträchtigung der Durchtrittsreaktion an der 3PG.

Im ersten Schritt der Degradation wird eine reversible Bedeckung der Elektrodenoberfläche angenommen wie bereits in Kapitel 4.2.2.3 für den ersten exponentiellen Term aus Gleichung (4.39) bestätigt wurde. Demnach werden freie Adsorptionsplätze für Sauerstoff blockiert und die Oberflächendiffusion wird erschwert. Über Dauer und Umlagerung führt die Bedeckung zu einer remanenten Schädigung, die einem zweiten exponentiellen Prozess zugeschrieben wird (vgl. Gleichung (4.39)) und zu einer Änderung der Morphologie oder chemischen Zusammensetzung führen kann [166,171,174,175]. Die beeinträchtigten Adsorptionsplätze auf der Oberfläche lassen sich durch Umkehrung des elektrischen Potentials teilweise regenerieren. Es wird angenommen, dass dabei Restadsorbate von  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$  bzw.  $\text{OH}_{\text{ad}}$  desorbiert werden.

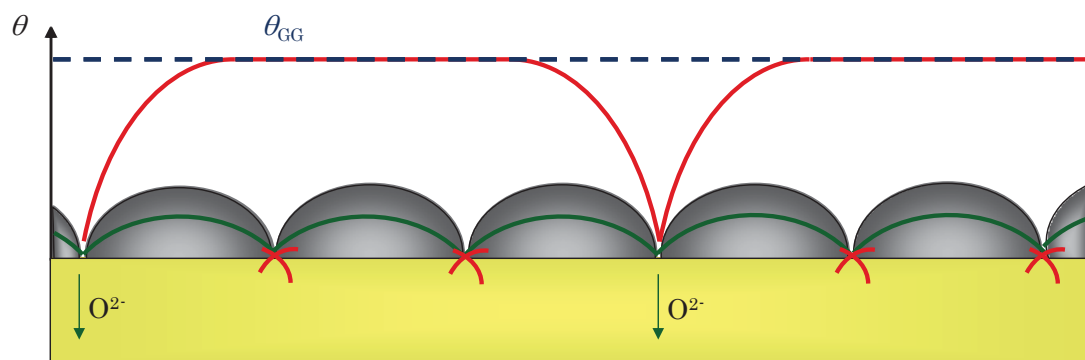
Die einzige bekannte Reaktion, die einer linear mit der Zeit korrelierenden Abhängigkeit unterliegt, ist die monokline Umwandlung des YSZ nach Reaktion (4.34) (vgl. Kapitel 4.2.2.2). Daraus resultiert die Annahme, dass der lineare Anteil  $m$  aus Gleichung (4.39) eine beginnende monokline Umwandlung widerspiegelt, die durch die potenzialgetriebene Besetzung der Leerstellen im YSZ durch Hydroxidionen nach Reaktion (4.40) hervorgeht.



Durch Variation der Temperatur  $\vartheta$  wird vor allem die Bedeckung von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf Platin, vergrößert (tiefe  $\vartheta$ ) bzw. verkleinert (hohe  $\vartheta$ ). Eine stärkere Degradation

tion bei tieferen Temperaturen  $\vartheta$  kann demzufolge auf einen höheren Bedeckungsgrad zurückgeführt werden, der bei  $\vartheta = 690\text{ °C}$  bei ca. 0,3 Monolagen, für  $\vartheta = 600\text{ °C}$  schon bei ca. 0,6 Monolagen  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$  bzw.  $\text{OH}_{\text{ad}}$  liegt [17].

Das Blockieren der Leerstellen nach der Reaktion (4.40) hat einen gehemmten Ladungsdurchtritt an der 3PG zur Folge. Außerdem wird die Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit  $\text{O}_{\text{ad}}$  beeinträchtigt. Abbildung 4.60 zeigt den schematischen Verlauf des Bedeckungsgrades  $\theta$  durch das Reduzieren von Einbaupositionen für Sauerstoff (rot) im Vergleich zum Neuzustand (grün).



**Abbildung 4.60:** Schema zur Änderung des Bedeckungsgrades  $\theta$  durch Blockieren der 3PG.

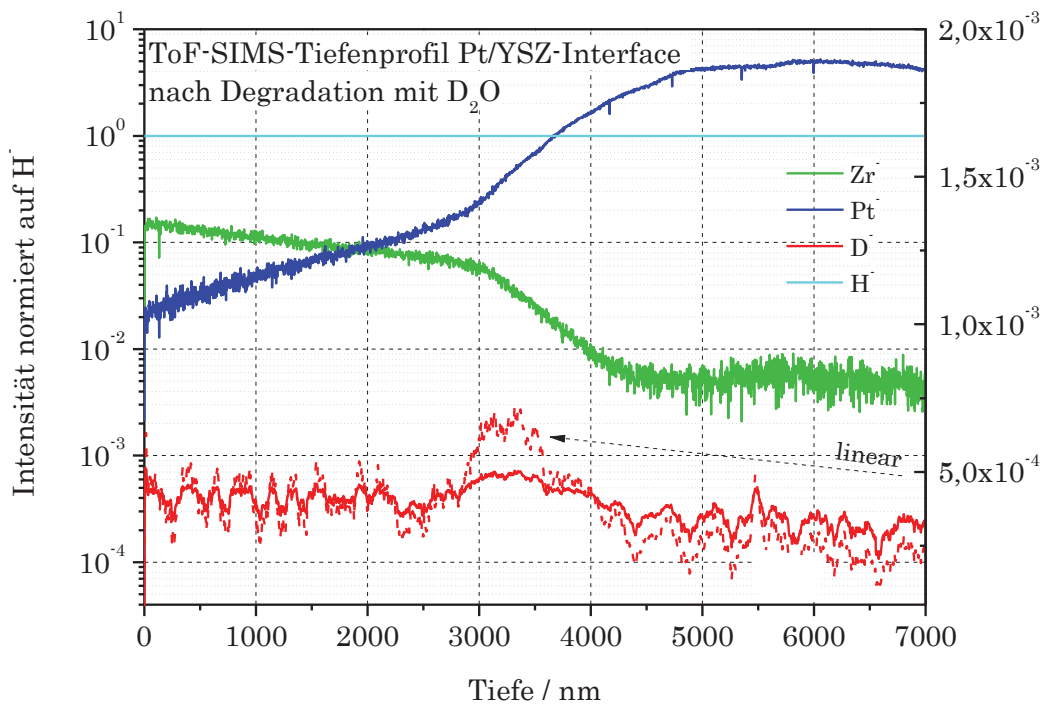
Ist eine ausreichende Menge an Einbaupositionen blockiert, erreicht der Bedeckungsgrad auf der Platinoberfläche die Gleichgewichtsbedeckung  $\theta_{\text{GG}}$ . Daraus resultiert ein für den Sauerstofftransportmechanismus inaktiver Bereich, der sich vor allem in dem Elektrodenwiderstand  $R_{\text{S}}$  äußert (vgl. Abbildung 4.53). Das Elektrodenverhalten wird nicht mehr durch die Adsorptionslimitierung bestimmt, da der Gleichgewichtszustand auf der Oberfläche nicht mehr unterschritten werden kann. Stattdessen wird eine Co-Limitierung beobachtet wie in Kapitel 4.2.2.4 gezeigt wurde. Der Unterschied des Degradationsverhaltens zwischen Mikro- und Nano-Elektrode bestätigt diesen Mechanismus (vgl. Abbildung 4.48). Durch eine ausreichend dichte Verteilung aktiver 3PG bzw. größerem  $A^{\text{effektiv}}$  bei ausreichend langen 3PG (vgl. Kapitel 4.1.2.2) kann vermieden werden, dass inaktive Elektrodenbereiche auftreten, deren Bedeckungsgrad  $\theta = \theta_{\text{GG}}$  entspricht. Daraus resultiert für den ersten exponentiellen Term der nicht-linearen Kurvenannäherung aus Gleichung (4.39) ein geringer Degradationsanteil  $A_1$  für die Nano-Elektroden

im Vergleich zu den Mikro-Elektroden. Durch die unvollständige Wasserbeladung der Platinoberfläche werden weniger Einbaupositionen beeinträchtigt, sodass auch der zweite exponentielle Term der Gleichung (4.39) einen geringeren Degradationsanteil  $A_2$  aufweist.

Inwiefern die nach Gleichung (4.40) ablaufende Besetzung der Leerstellen in YSZ erfolgt, sollte mit Hilfe von Tracerexperimenten bestätigt werden. Dazu wird deuteriertes Wasser  $D_2O$  verwendet, das durch ToF-SIMS-Analyse ortaufgelöst nachgewiesen werden kann. Außerdem sollen die aktiven 3PG mit  $^{18}O_2$  an neuen und degradierten Elektroden verglichen werden. Die Unterschiede in der Verteilung der glasphasenbedingenden Elemente Silicium, Natrium, Aluminium und Yttrium soll ebenfalls analysiert werden.

### ToF-SIMS-Analyse

Abbildung 4.61 zeigt das ToF-SIMS-Tiefenprofil eines in  $D_2O_{(g)}$  degradierten Elektrodensystems mit Mikro-Elektrode (Variante 1). Die Signale negativer Ionen von Platin ( $Pt^-$ ), Wasserstoff ( $H^-$ ), Zirkonium ( $Zr^-$ ) und Deuterium ( $D^-$ ) wurden auf Wasserstoff normiert. Im Bereich des  $Pt|YSZ$ -Interfaces ist ein  $D^-$ -Signal zu sehen (zur Visualisierung ist die lineare Auftragung (rot) zusätzlich überlagert), dass den vorgeschlagenen Hydroxidionen-Einbau auf freie Leerstellen in YSZ bestätigt.

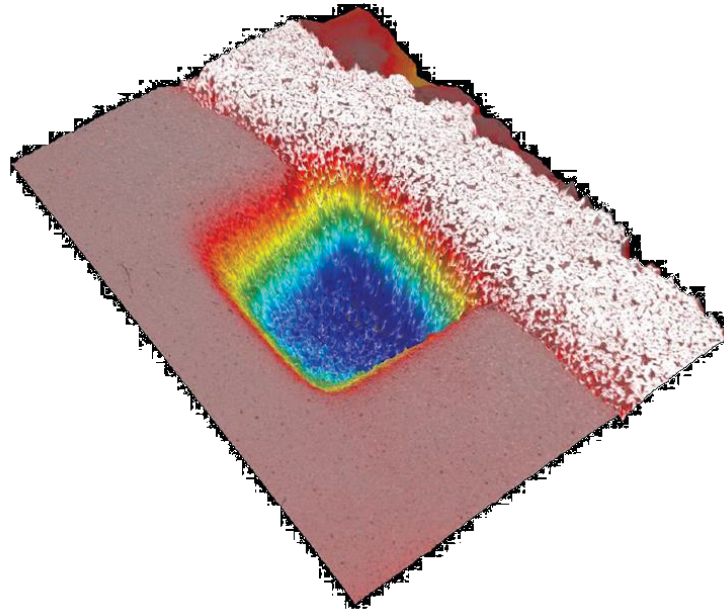


**Abbildung 4.61:** ToF-SIMS-Tiefenprofil eines mit D<sub>2</sub>O gealterten Elektrodensystems mit SiO<sub>2</sub> (Variante 1), D<sup>-</sup>, Zr<sup>-</sup> und Pt<sup>-</sup>-Signal auf H<sup>-</sup> normiert, Sputterzeit auf Tiefe umgerechnet.

In dem Bereich des Festelektrolyten und der Elektrode zeigt das D<sup>-</sup>-Signal ein relativ starkes Rauschen, was auf die niedrige Konzentration bzw. relative Häufigkeit von Deuterium zurückzuführen ist. Bei dem seltenen Isotop kann es sein, dass in einem betrachteten Image nur ein Zählereignis, im darauffolgenden jedoch drei Zählereignisse auftreten, was einer Verdreifachung der Häufigkeit entspricht. Der Mittelwert der beiden Images, zwei Zählereignisse, entspricht dem statistischen Mittelwert des tatsächlichen Vorkommens. Somit ist allein die Tatsache, dass im Bereich des Elektrode/ Elektrolyt-Überganges neben einer deutlich sichtbaren Konzentrationserhöhung auch eine Verminderung des Rauschens eintritt, bereits ein starkes Indiz für eine D-Anreicherung.

Die Problematik der Analyse besteht darin, dass das relevante und zu untersuchende Pt|YSZ-Interface so verzahnt ist, dass eine senkrechte Präparation von außen nicht möglich ist. Daher wurde der Ansatz eines Schrägschliffes gewählt, der in einem 3°-Winkel über das Interface präpariert wird, sodass ein Graben

durch das unberührte Interface gesputtert werden kann wie in Abbildung 4.62 gezeigt. Eine übliche Kratertiefe beträgt 7 - 8  $\mu\text{m}$ , sodass der zu analysierende 100 x 100  $\mu\text{m}$  Bereich vollständig im Platin liegt.



**Abbildung 4.62:** ToF-SIMS-Sputtergraben durch einen Schrägschliff YSZ und darunter liegendem Pt.

Das Resultat einer solchen Analyse ist ein verbreitertes Interface, in dem parallel Bereiche von Platin und YSZ analysiert werden, woraus sich deren Anteile abschätzen lassen. Eine Aussage zur  $\text{D}^-$ -Anreicherung kann relativ zu den Intensitäten von  $\text{Pt}^-$  und  $\text{Zr}^-$  getroffen werden, wonach es im Bereich des Festelektrolyten angelagert ist, da das Maximum in der zum Zr-Signal gerichteten Hälfte liegt. Durch Ausmessen der gesputterten Kratertiefe kann die Sputterzeit auf die entsprechende Sputtertiefe zurückgerechnet werden. Daraus lässt sich das Plateau des Maximums mit einer Ausdehnung von etwa 500 nm auf die erste Kornlage des YSZ reduzieren. Der Vergleich des Maximalwertes der D-Konzentration mit der im Elektrolyten oder in der Elektrode vorkommenden Häufigkeit ergibt eine ca. vier- bis achtfache Erhöhung am Pt|YSZ-Interface.

Eine Analyse der Anode ergab ebenfalls einen positiven D-Nachweis, allerdings in geringerer Intensität als auf der Kathodenseite. Eine mögliche Erklärung ist die

Einlagerung von  $H^+$ - bzw.  $D^+$ -Ionen auf besetzte Leerstellen nach der Reaktion (4.41).

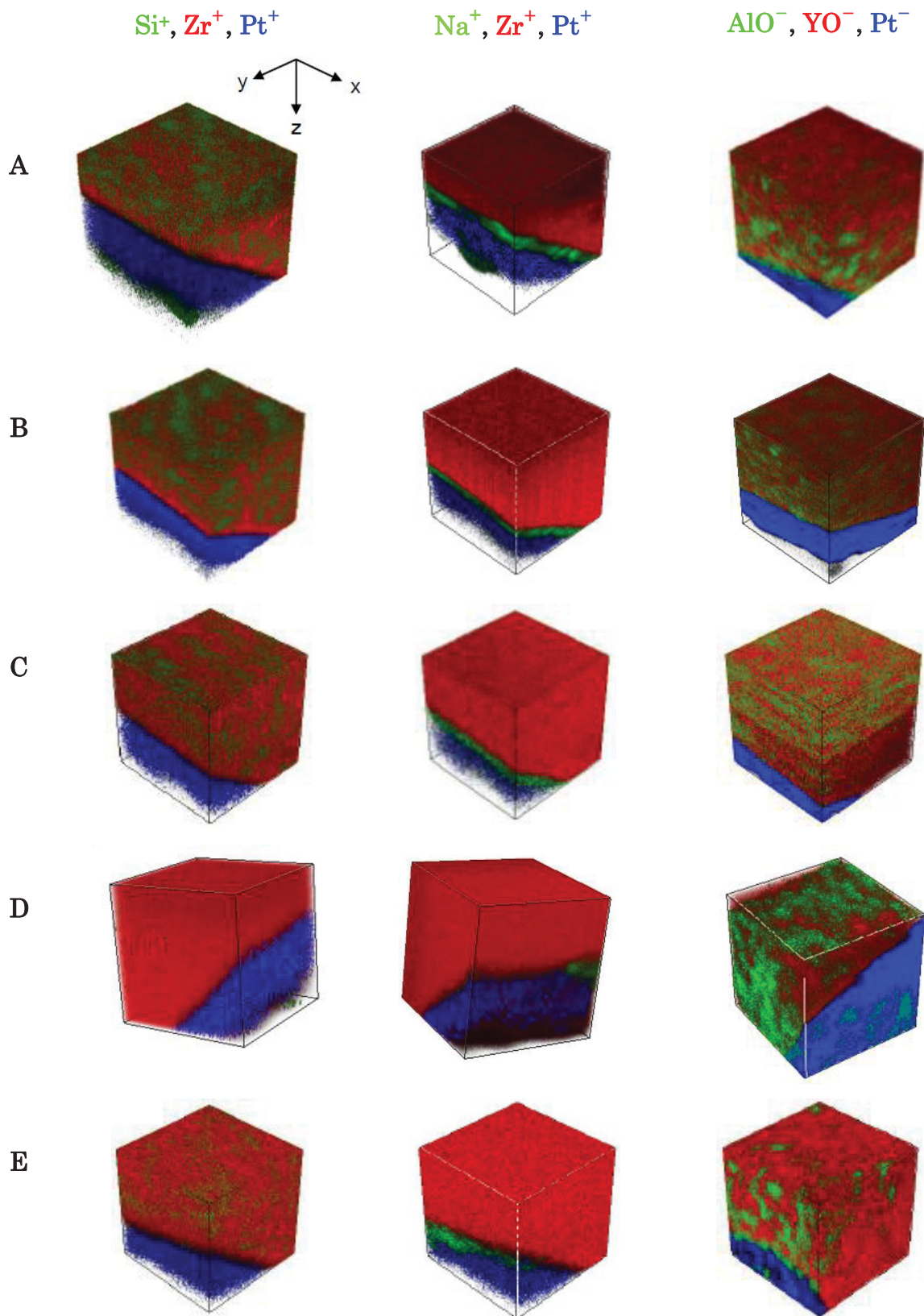


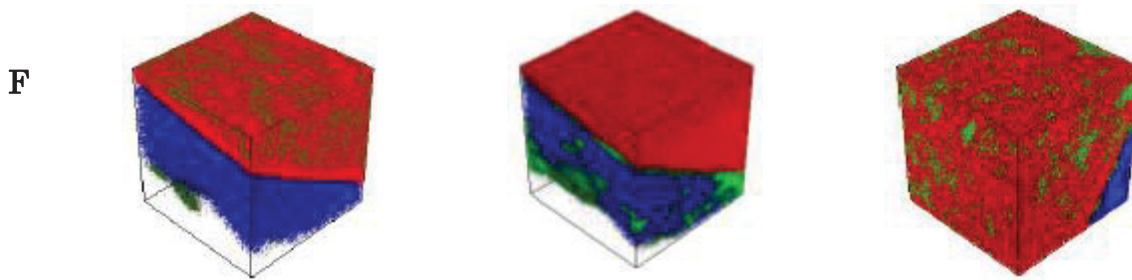
Eine gute Möglichkeit zum Vergleich der Elementverteilung liefern entsprechende RGB-Overlays, die die jeweils interessanten Elemente in ihrer Matrix darstellen. Ein Overlay für  $Si^+$ ,  $Na^+$  und  $AlO^-$  (grün) in  $Zr^+$  und  $Pt^+$  bzw.  $YO^-$  und  $Pt^-$  (grün und blau) ist in Abbildung 4.63 für verschiedene Elektrodensysteme der Varianten 1 und 2 als 3D-Würfel dargestellt, wobei die Tiefenprofilierung entlang der z-Achse um das Zehnfache gestreckt ist.

Daraus wird eine Anreicherung von Silicium nach Feuchtealterung an Kathode und Anode (Probe A und B in Vergleich zu Referenz-Probe F) deutlich, wobei die detektierten  $Si^+$ -Spots auf der Anodenseite mit  $d_{Si^+} \geq 10 \mu m$  größer sind als auf der Kathodenseite, auf der  $Si^+$  feinverteilter vorliegt ( $d_{Si^+} \leq 10 \mu m$ ). Die regenerierte Probe C zeigt wie A nur feinverteiltes  $Si^+$ , die ausgelagerte Probe C zeigt wie die Referenzprobe F eine gleichmäßige  $Si^+$ -Verteilung, die  $SiO_2$ -freie Probe D ist wie zu erwarten frei von  $Si^+$ . Das in den Proben A und F nachgewiesene  $Si^+$  auf der Platinelektrode ist auf das Einbettmaterial zur Schliffpräparation zurückzuführen. In allen Proben lässt sich im  $Pt|YSZ$ -Interface kein  $Si^+$  nachweisen, im Gegensatz zu  $Na^+$ , das als Anlagerung in den Proben A, B, C, E und F nachgewiesen wurde. In der Si-freien Probe D findet sich nur wenig  $Na^+$  am Interface; in der Probe F wird  $Na^+$  auch innerhalb der Elektrode gefunden.

Die  $YO^-$ - und  $AlO^-$ -Verteilung der Proben A bis E unterscheidet sich in ihrer Homogenität, die in der Referenz-Probe F vorhanden ist. So sind vor allem die Proben A und B durch eine Verarmung an Yttrium bzw. erhöhte Mengen an  $AlO^-$  nahe dem Interface auffällig. Die Proben C, D und E zeigen im Vergleich zur Referenz F ebenfalls eine erhöhte  $AlO^-$ -Konzentration nahe dem  $Pt|YSZ$ -Interface.







**Abbildung 4.63:** ToF-SIMS-Tiefenprofile: RGB-Overlay von  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{AlO}^-$  in  $\text{Pt}^+$  bzw.  $\text{Pt}^-$  und  $\text{Zr}^+$  bzw.  $\text{YO}^-$  von der Proben A bis F. A: Kathode nach Degradation, B: Anode nach Degradation, C: Kathode nach Regeneration, D: Kathode ohne  $\text{SiO}_2$  nach Degradation, E: nach Auslagerung an Feuchte, F: Neuzustand. Koordinatenlänge: x- und y-Richtung: 100  $\mu\text{m}$ , z-Richtung: 7 - 8  $\mu\text{m}$ .

Die elektrochemische Triebkraft der Umlagerung von  $\text{Si}^+$  in YSZ ist durch den Vergleich der Proben A und B eindeutig belegt. Die Feinverteilung an der Kathode lässt auf eine Wanderung der Glasphase entlang der YSZ-Körner schließen. Ein Austreten von  $\text{Si}^+$  als Glasphase nach kathodischer Polarisierung an der 3PG eines  $\text{Pt}|\text{YSZ}$ -Systems wurde bereits in [47] gezeigt. Ein möglicher Transportmechanismus kann durch positive Ionen, die Richtung Kathode wandern, erklärt werden. Die anodenseitig etwas größeren  $\text{Si}^+$ -Spots können zu diesem Zeitpunkt noch keinem Wirkmodell zugeschrieben werden. Es sei an dieser Stelle aber darauf hingewiesen, dass es sich bei der analysierten Folienseite im Gegensatz zu allen anderen Proben um die während des Gießprozesses der YSZ-Folie nach oben gerichtete Seite handelt. Möglicherweise ist die Morphologie der Ober- unterschiedlich zur Unterseite, wodurch ein größeres Volumen zur Anlagerung von  $\text{Si}^+$  gegeben ist. Die regenerierte Probe C zeigt eine geringfügigere Anlagerung von Silicium als Probe A, d.h. eine Umkehr der Pumpspannung verdrängt  $\text{Si}^+$  aus dem betrachteten Bereich. Die an Feuchte ausgelagerte Probe C unterscheidet sich kaum zum Referenzteil F, d.h. eine thermische Triebkraft kann lediglich in geringem Maß bestätigt werden. Das Interface ist entgegen den Erwartungen [21,167,168] in allen untersuchten Proben frei von  $\text{Si}^+$ , wodurch eine kinetisch günstige Abreaktion von  $\text{Si}^+$ , beispielweise zu  $\text{SiO}$  an  $\text{Pt}|\text{YSZ}$  postuliert werden kann. An der 3PG selbst konnte wie auch in den vorangegangenen TEM-Untersuchungen kein  $\text{Si}^+$  detektiert werden.

Eine Korrelation zur  $\text{Na}^+$ -Verteilung lässt sich im Gegensatz zu diesen TEM-Untersuchungen und der in [47] nachgewiesenen Phase nicht bestätigen.  $\text{Na}^+$  wurde in allen untersuchten ToF-SIMS-Proben hauptsächlich am Pt|YSZ-Interface nachgewiesen, jedoch nicht im YSZ selbst. Eine Wanderung als  $\text{Na}^+$ -haltige Glasphase ist unter der Annahme denkbar, dass die geringe Konzentration von  $\text{Na}^+$  unterhalb der Detektionsgrenze liegt oder dass eine Anlagerung der Glasphase am Interface unter Zurückbleiben von  $\text{Na}^+$  und Verschwinden von  $\text{Si}^+$  abläuft. Probe A zeigt eine dichtere, dickere  $\text{Na}^+$ -Schicht am Interface, sodass die Migration einer Glasphase durch das Interface unter Zurückbleiben von  $\text{Na}^+$  auf eine stärkere Triebkraft der kathodischen Polarisierung deutet. In Korrelation zur alternden Kathode während der Degradation unter Feuchte ist der zusätzlich schädigende Einfluss durch  $\text{Si}^+$  bestätigt.

Die in der Referenz F gezeigte  $\text{Na}^+$ -Verteilung in der Elektrode ist in der ausgelagerten Probe E nicht zu sehen, weshalb auch ein Auswaschen von  $\text{Na}^+$  durch Wasserdampf denkbar ist. Da dennoch eine Verteilung entlang des Interface sichtbar ist, wird von einer energetisch günstigen Position entlang der Pt|YSZ-Zweiphasengrenze ausgegangen.

Die  $\text{SiO}_2$ -freie Probe D zeigt eine deutlich geringere Anlagerung von  $\text{Na}^+$ , d.h. die Bindungsenergie von  $\text{Na}^+$  wird, wenn auch nicht eindeutig nachweisbar, durch  $\text{SiO}_2$  in YSZ erhöht.

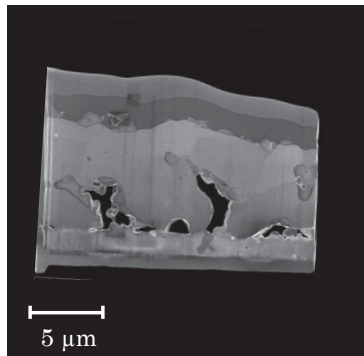
Der Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  führt zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung des YSZ, wie im Vergleich der Referenz F zu allen Proben A bis E durch die Abreicherung an  $\text{YO}^-$  bzw. Anreicherung an  $\text{AlO}^-$  deutlich wird. Zum einen kann von einem  $\text{Y}^{3+}$ -Auslaugen aus YSZ ausgegangen werden [99], das zu einer Destabilisierung des YSZ führt und damit eine Degradation hervorruft. Zum anderen wird die Abreicherung von  $\text{Y}^{3+}$  durch Polarisierung zusätzlich verstärkt wie der Vergleich von Probe A und B zu E zeigt. Vor allem die anodisch polarisierte Probe B zeigt eine deutlich verminderte  $\text{YO}^-$ -Verteilung, was möglicherweise wieder auf Unterschiede der Ober- und Unterseite der YSZ-Folie zurückgeführt werden kann. Auch die  $\text{SiO}_2$ -freie Probe D und die ausgelagerte Probe E zeigen eine Abreicherung von  $\text{YO}^-$ . Eine Inhomogenität der  $\text{YO}^-$ -Verteilung an der 3PG kann vor allem

durch Auswaschen begründet werden. Die Inhomogenität im Volumen der Proben A bis C kann durch die elektrochemische Triebkraft der Wanderung der Glasphase begründet werden, die zusätzlich  $Y^{3+}$ -Ionen aus YSZ lösen kann.

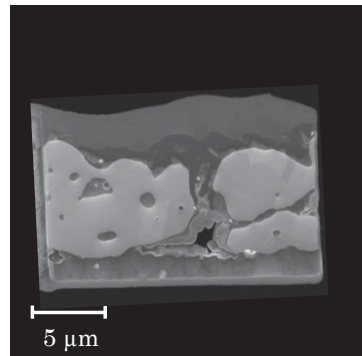
Der verminderte Ladungsdurchtritt an den 3PG durch  $H_2O_{(g)}$  sollte durch  $^{18}O_2$  als Tracer bestätigt werden. Abbildung 4.66 zeigt ein TEM-Übersichtsbild und die Lateralverteilungsbilder der ToF-SIMS-Analyse an einer mittels FIB-Technik präparierten Lamelle bzgl.  $Pt^-$ ,  $YO^-$ , der Summe aus  $ZrO^- + ZrO^{2-}$ ,  $^{18}O^-$ ,  $^{16}O^-$  und  $OH^-$  für eine degradierte Kathode A und die Referenz F (vgl. Abbildung 4.63). Die Proben wurden für  $t = 1$  min mit  $U_{Bias} = -1$  V bei  $p(^{18}O_2) = 0,2$  bar und  $\vartheta = 400$  °C betrieben.

Sowohl die  $^{18}O^-$ -Verteilung der degradierten Probe A als auch die auf das  $O_2$ -Signal bezogene  $^{18}O^-$ -Intensität ist mit einem Faktor 3,5 deutlich geringer als die der Referenz F, wodurch die verminderte Pumpfähigkeit bzw. die Blockierung der 3PG nach elektrochemisch provozierter Degradation in  $H_2O_{(g)}$  bestätigt wird. Ebenso ist die  $OH^-$ -Verteilung in der degradierten Probe deutlich ausgeprägter als in der Referenz F. Über die Verteilung von  $SiO_2$  vor und nach Degradation ist keine eindeutige Aussage möglich, da die jeweiligen Zählraten an den untersuchten Proben durch eine Verunreinigung der im FIB-gesputterten Schicht auf die Elektroden zu stark beeinflusst wurden.

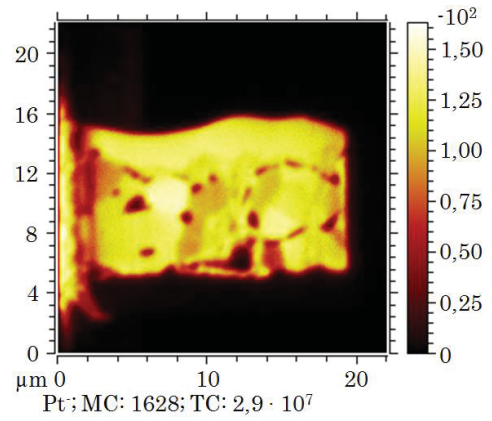
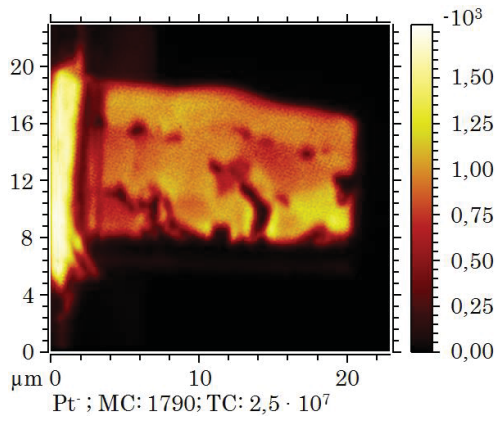
Probe A



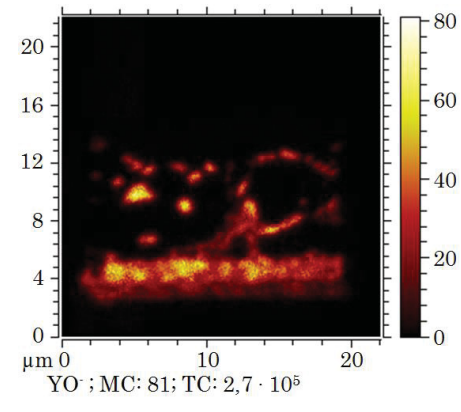
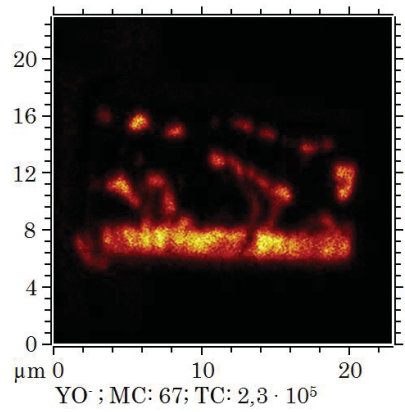
Probe F



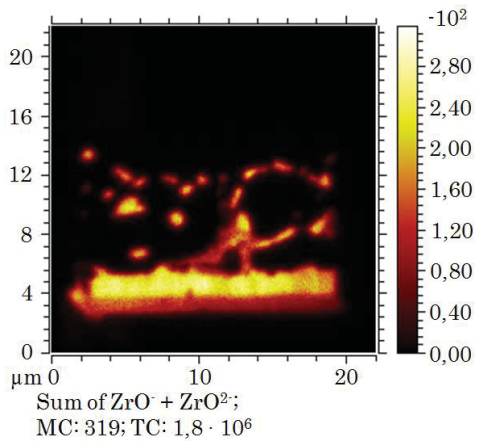
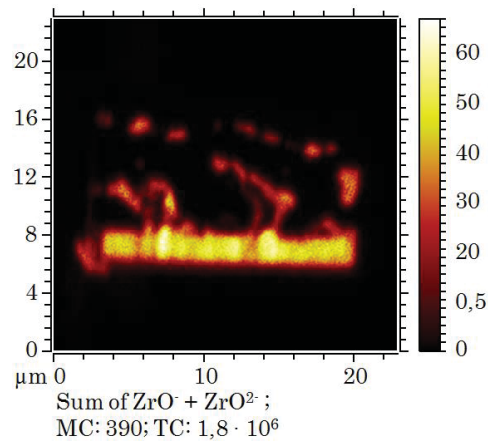
Pt<sup>-</sup>



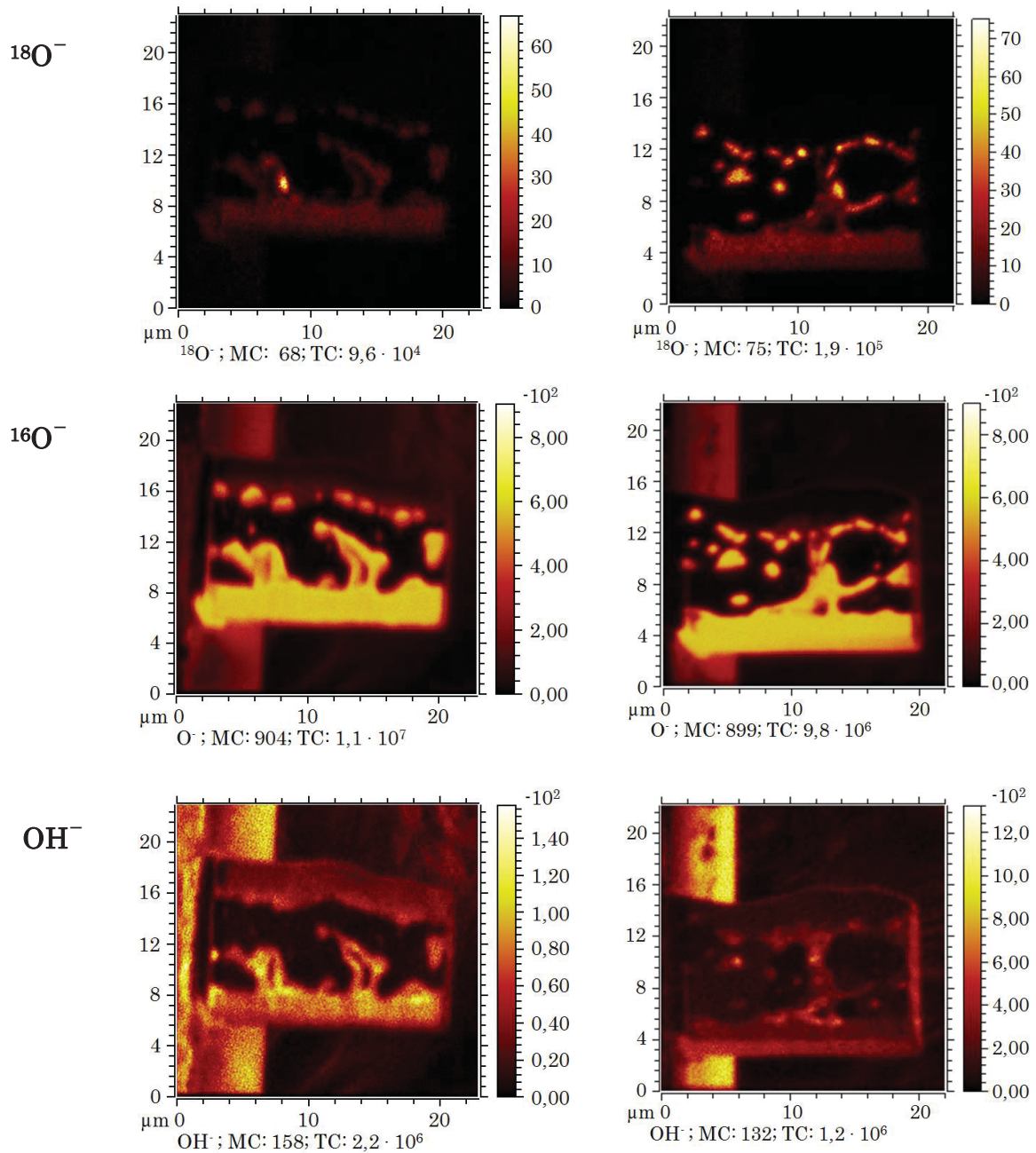
YO<sup>-</sup>



ZrO<sup>-</sup>  
+  
ZrO<sup>2-</sup>



## 4.2 Degradation der Elektrodensysteme



**Abbildung 4.64:** TEM-Übersichtsbild und Lateralverteilungsbilder der ToF-SIMS-Analyse für  $\text{Pt}^-$ ,  $\text{YO}^-$ ,  $\text{ZrO}^- + \text{ZrO}^{2-}$ ,  $^{18}\text{O}^-$ ,  $^{16}\text{O}^-$  und  $\text{OH}^-$  für Referenz (links) und degradierte (rechts) Mikro-Elektrode mit  $\text{SiO}_2$  (Variante 1) nach der Behandlung mit  $^{18}\text{O}_2$  ( $\vartheta = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(^{18}\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ ,  $U_{\text{Bias}} = -1 \text{ V}$ ,  $t = 1 \text{ min}$ ).

4.2.2.6 Zusammenfassung  $\text{H}_2\text{O}$ 

Die hydrothermale Alterung des YSZ erfolgt durch temperaturgetriebene Hydroxidionen-Einlagerung in die Oxidionenleerstellen des YSZ. Dabei erfolgt eine Änderung der Morphologie durch gitterspannungsgetriebene, mit Volumenzunahme verbundene Transformation des Kristallgitters in eine nicht-ionenleitfähige, monokline Form des  $\text{ZrO}_2$ . Der Kornanteil des Festelektrolytwiderstands wird dabei nicht beeinflusst; der Korngrenzanteil dagegen in hohem Maß. Durch Zugabe von  $\text{SiO}_2$  und damit verbundene segregierende Glasphasen entlang der Korngrenzen wird die Korngrenzleitfähigkeit zusätzlich verkleinert. Nach hydrothormaler Alterung wird der destabilisierende Einfluss  $\text{Si}^+$ -haltiger Glasphasen auf den Festelektrolyten anhand eines erhöhten Korngrenz Widerstands  $R_{\text{KG}}$  bestätigt.

Die Wirkung von  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  auf ein Elektrodensystem führt sowohl zu reversiblen als auch zu remanenten Schädigungen. Eine Übersicht der möglichen temperatur- und potenzialinduzierten Degradationsursachen ist in Abbildung 4.65 dargestellt.

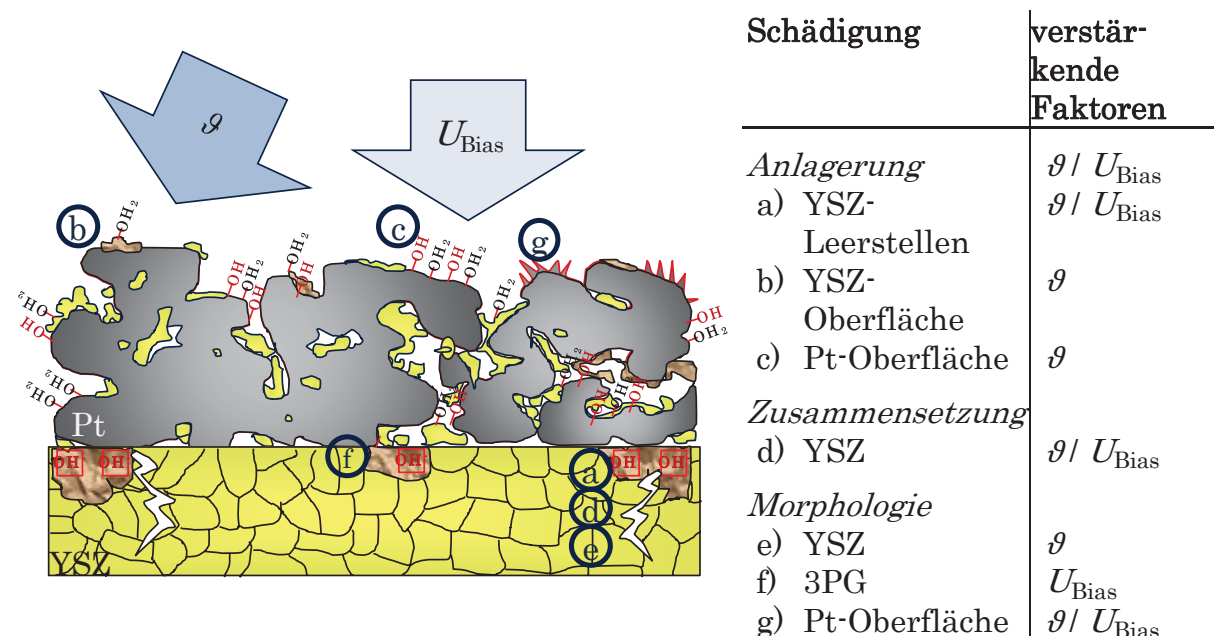
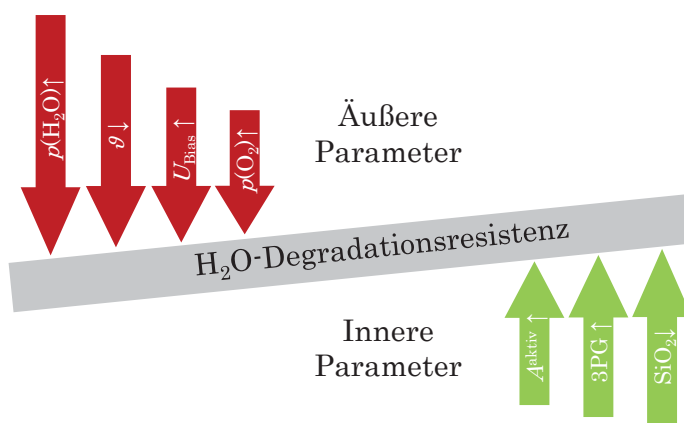


Abbildung 4.65: Schematische Zusammenfassung möglicher  $\text{H}_2\text{O}$ -Schädigungsmechanismen.

Der Einfluss auf die Elektrodenfunktion lässt sich auf zwei Schädigungsmechanismen zurückführen, deren Wirkung vor allem durch niedrige Temperaturen  $\vartheta$ , hohe Wasserpartialdrücke  $p(\text{H}_2\text{O})$  und kathodische Potentiale  $U_{\text{Bias}}$  verstärkt wird. Durch elektrochemische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass in einem ersten Schritt eine reversible Belegung der Elektrodenoberfläche erfolgt, die im zweiten Schritt zu einer remanenten Schädigung des Ladungsdurchtritts bzw. der Elektrodenoberfläche führt. Die Beeinträchtigung tritt durch potenzialgetriebene Einlagerung von Hydroxidionen auf Leerstellen in YSZ auf, die ähnlich dem Mechanismus der hydrothermalen Alterung von YSZ abläuft. Der Einbau von  $\text{OH}^-$ -Ionen erfolgt in der ersten Monolage des YSZ wie mit Hilfe von ToF-SIMS-Analysen mit  $\text{D}_2\text{O}$  nachgewiesen werden konnte. Sowohl die Besetzung der Leerstellen als auch die Transformation des Kristallgitters schädigen den Ladungsdurchtritt an der Dreiphasengrenze. Das Resultat ist mit einer Reduktion der aktiven Platinfläche gleichzusetzen, da die verbleibende Dreiphasengrenze nur einen Teil der Oberfläche zum Sauerstoffantransport nutzen kann.

Eine Übersicht der Einflüsse und deren Wichtung auf das Elektrodensystem hinsichtlich der Degradationsresistenz gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$  ist in Abbildung 4.66 dargestellt.



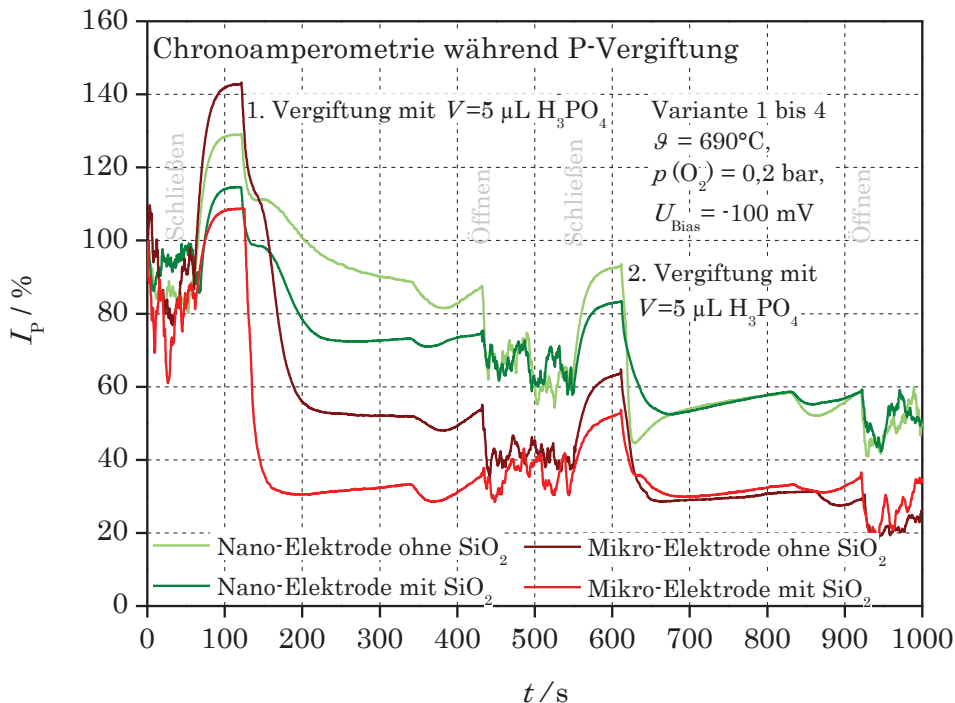
**Abbildung 4.66:** Schema des Einflusses äußerer und innerer Parameter auf die  $\text{H}_2\text{O}$ -Degradationsresistenz.



### 4.2.3 Einfluss von Phosphorpentoxid

#### 4.2.3.1 Elektrochemisch provozierte Reaktion

Die Pumpstromverlauf unter phosphorhaltiger Atmosphäre ist in Abbildung 4.67 für die vereinfachten Sensorelemente der Varianten 1 bis 4 mit einer Pumpspannung von  $U_{\text{Bias}} = -100 \text{ mV}$  bei  $\vartheta = 690 \text{ °C}$  und  $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$  dargestellt.



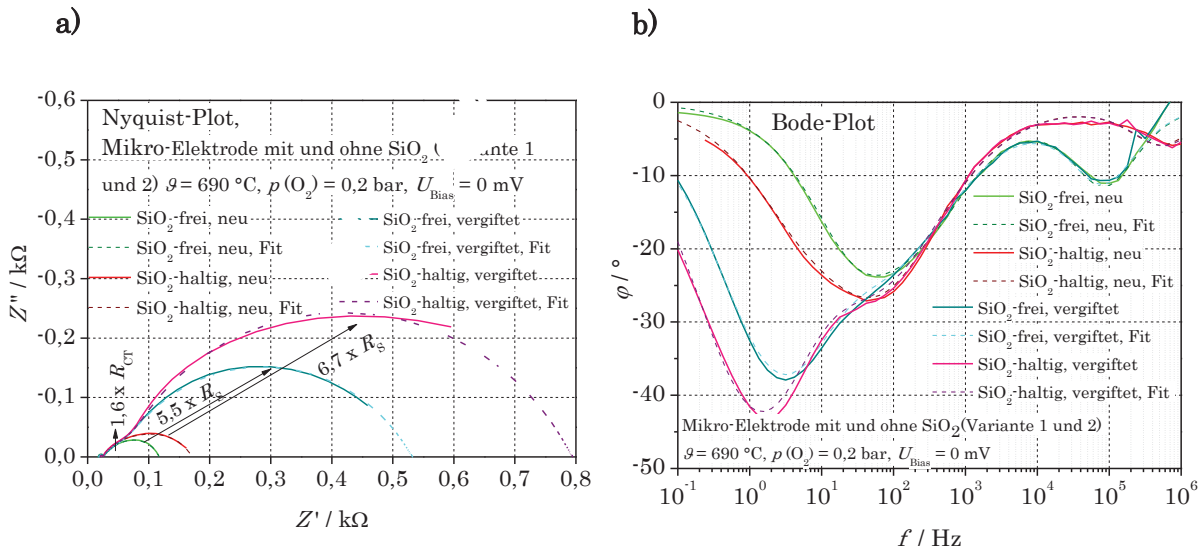
**Abbildung 4.67:** Zeitlicher Verlauf des Pumpstroms  $I_p$  während für P-Vergiftung mit  $U_{\text{Bias}} = -100 \text{ mV}$  für vereinfachte Sensorelemente mit Mikro- und Nano-Elektrode mit und ohne  $\text{SiO}_2$  (Varianten 1 bis 4) bei  $\vartheta = 690 \text{ °C}$  und  $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ .

Um die Vergleichbarkeit der Elektrodensysteme zu gewährleisten, ist der relative Pumpstrom  $I_p$  aufgetragen. Zu Beginn der Messung steigt  $I_p$ , was dem Schließen des Reaktors und dem Einregeln auf die Temperatur geschuldet ist.

Nach Verdampfen der Phosphorsäure gelangt das als Dimer stabilere Phosphorpentoxid durch die Aufkonzentration und anschließende Verdampfung nach der

Reaktion (3.2) über die Gasphase zur Elektrode und ruft ein Absinken des Stroms  $I_p$  hervor.

Ein Absinken tritt für alle Elektrodensysteme ein, wobei eine Sortierung nach Morphologie (Nano/ Standard) und  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zu bemerken ist. Der Strom  $I_p$  der Mikro-Elektrode mit  $\text{SiO}_2$  (Variante 1) sinkt schneller und stärker, der Strom  $I_p$  der Nano-Elektrode ohne  $\text{SiO}_2$  (Variante 4) langsamer und geringfügiger als bei den anderen Varianten ab. Nach Öffnen des Reaktors bei  $t = 430$  s sinkt  $I_p$  für die Varianten 1 und 2 bzw. 3 und 4 auf das gleiche Niveau, nach Schließen bei  $t = 550$  s sortieren sich die Systeme wieder auf den Stand nach der ersten Vergiftung. Nach der zweiten Vergiftung erreichen die Elektrodensysteme von Variante 1 und 2 bzw. 3 und 4 das gleiche Niveau, wobei die Restpumpfähigkeit der Nano-Elektroden noch etwa  $0,6 \cdot I_{p, t=0}$ , die der Mikro-Elektroden um  $0,3 \cdot I_{p, t=0}$  betragen. Außer einem qualitativen Vergleich liefert die Betrachtung der zeitlichen  $I_p$ -Änderung keine Aussagen über den geschädigten Sauerstofftransport, weshalb Impedanzspektren an der Kathode vor und nach der Vergiftung aufgenommen und die jeweiligen Widerstandszunahmen für Durchtritt- und Oberflächenwiderstand  $R_{CT}$  und  $R_S$  verglichen wurden (vgl. Abbildung 4.68 für die Kathoden der Varianten 1 und 2).



**Abbildung 4.68:** EIS der Kathode der Varianten 1 bis 4 vor und nach P-Vergiftung bei  $\vartheta = 690\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $p(\text{O}_2) = 0,2\text{ bar}$ , a) Nyquist- und b) Bode-Plot.

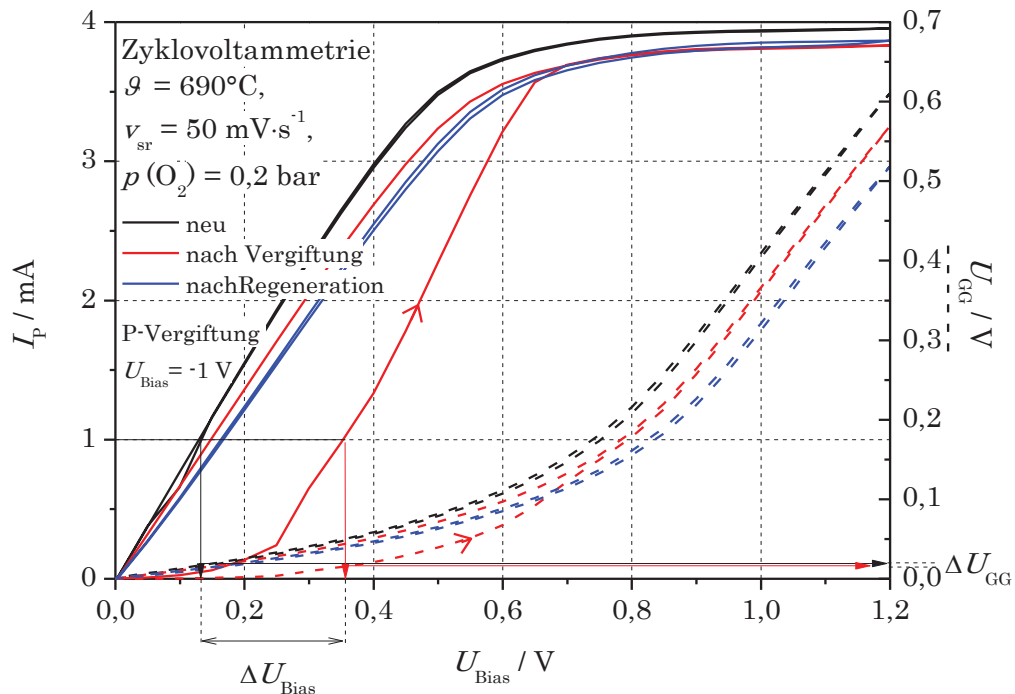
Der  $R_{\text{CT}}$  ist für beide Elektrodensysteme um das 1,6-fache angestiegen, der  $R_{\text{S}}$  um einen Faktor 5,5 für das SiO<sub>2</sub>-freie System bzw. Faktor 6,7 für das SiO<sub>2</sub>-haltige System. Die Wechselwirkung mit SiO<sub>2</sub> ist dadurch bestätigt. Die Schädigung für den  $R_{\text{CT}}$  ist ebenso für die Anode zu sehen, der  $R_{\text{S}}$  steigt dabei für SiO<sub>2</sub>-freie und SiO<sub>2</sub>-haltige Elektroden geringfügig und in ähnlicher Quantität an.

Eine Quantifizierung der Schädigung ist an dem offenen Elektrodenlayout nicht in ausreichendem Maß möglich, da der phosphorhaltige Dampf stets Einfluss auf Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode nimmt.

Für die folgenden Untersuchungen wurde daher eine Breitbandsonde (LSU4.9®) gewählt, deren Innenpump- und Referenzelektrode IPE und RE durch die Diffusionsbarriere (DB) vor Phosphor geschützt sind.

Impedanzuntersuchungen der vergiftenden Außenpumpelektrode APE sind aufgrund unsymmetrischer Designeffekte im Layout der Elektrodenanordnung quantitativ nicht auswertbar, weshalb zur Auswertung bei  $p(\text{O}_2) = 0,2\text{ bar}$  aufgenommene Zyklovoltammogramme vor und nach der Vergiftung sowie nach der Regeneration herangezogen werden. Ein Beispiel für die jeweiligen Zyklovoltammogramme für den Pumpstrom  $I_{\text{P}}$  und die Nernstspannung  $U_{\text{GG}}$  ist in Abbildung 4.69

für eine mit  $U_{\text{Bias}} = -1 \text{ V}$  vergiftete Breitbandlambdasonde dargestellt (Sauerstofftransport von APE zu IPE).



**Abbildung 4.69:** CV einer LSU (nach Variante 1) vor/ nach der P-Vergiftung mit  $U_{\text{Bias}} = 1 \text{ V}$  bzw. nach Regeneration bei  $\vartheta = 690 \text{ °C}$  und  $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ .

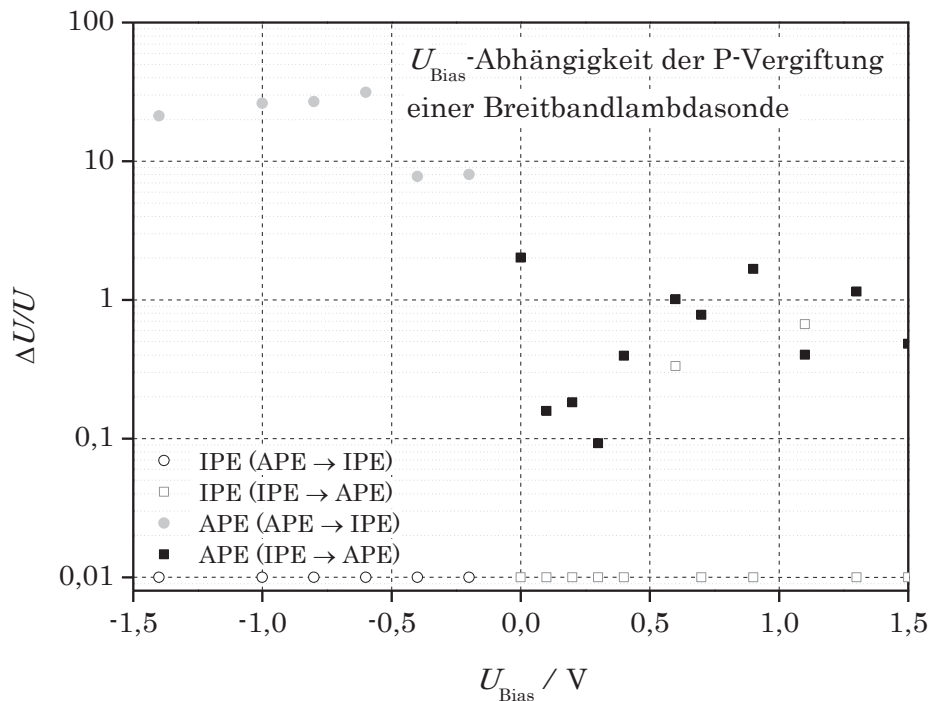
Nach der Vergiftung sinken  $I_p$  und  $U_{\text{GG}}$  drastisch ab, nach Überwinden eines kritischen Potentials  $U_{\text{Bias}}$  steigen  $I_p$  und  $U_{\text{GG}}$  stark an. Der durch die DB limitierte Grenzstrom bleibt jedoch unterhalb des im Neuzustand gefundenen Wertes.

Das Überwinden der kritischen  $U_{\text{Bias}}$  beschreibt ein Teilregenerationsverhalten. Ein Regenerationszyklus, der durch ein Zyklovoltammogramm mit den Grenzspannungen  $U_{\text{Bias}} = \pm 1 \text{ V}$  erfolgt, führt zu einer Verbesserung im Anstieg der Kennlinie. Durch Aufzeichnen der Nernst-Spannung  $U_{\text{GG}}$  zwischen IPE und RE kann der Spannungsabfall der APE nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$U_{\text{APE}} = U_{\text{Bias}} - U_{\text{GG}} \quad (4.42)$$

Eine Zunahme von  $U_{GG}$  ist demnach mit einer Zunahme des Spannungsabfalls an der IPE verbunden, eine Zunahme von  $U_{Bias}$  mit dem zunehmenden Spannungsabfall an der APE. Je größer die relative Spannungszunahme, desto größer ist die Schädigung.

Die jeweiligen Änderungen der Spannung  $\Delta U_{Bias}$  bzw.  $\Delta U_{GG}$  bei  $I_p = 1$  mA werden in Bezug zur Spannung im Neuzustand als relative Größe  $\frac{\Delta U}{U}$  zur Auswertung der Schädigung herangezogen. Die jeweilige Schädigung für verschiedene  $U_{Bias}$  während der Vergiftung ist in Abbildung 4.70 dargestellt.



**Abbildung 4.70:** Relative Spannungsänderung der APE und IPE in Abhängigkeit von  $U_{Bias}$  während P-Vergiftung eine LSU (nach Variante 1).

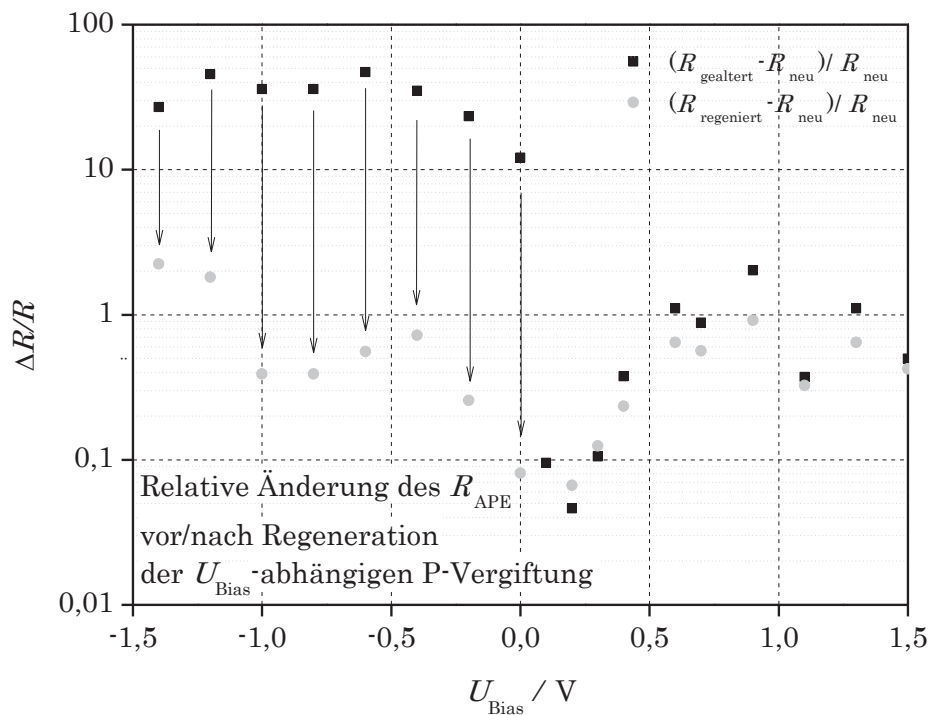
Für die IPE tritt unabhängig vom angelegten Potenzial  $U_{Bias}$  keine relative Spannungszunahme auf. Als Ursache wird angenommen, dass kein phosphorhaltiges Gas durch die DB zur Elektrode gelangt. Die APE zeigt eine relative Spannungszunahme für positive und negative Potentiale  $U_{Bias}$ , die in einem Plateau enden. Für negative Potentiale  $U_{Bias}$  liegt das Plateau höher als für positive, was mit einer stärkeren Schädigung interpretiert werden kann. Durch die Potenzialabhängigkeit ist eine elektrochemische getriebene Phosphorvergiftung bestätigt.

## 4.2 Degradation der Elektrodensysteme

Durch Anwenden des Ohm'schen Gesetzes und in Bezugnahme auf den  $I_P$  vor der Vergiftung kann auf die Elektrodenwiderstandsänderung der APE geschlossen werden:

$$\Delta R = \frac{\Delta U_{\text{Bias}}}{I_P} \quad (4.43)$$

Die potenzialabhängige Änderung von  $\frac{\Delta R}{R}$  vor und nach der Regeneration ist in Abbildung 4.71 dargestellt.



**Abbildung 4.71:** Relative Widerstandsänderung der APE vor und nach Regeneration in Abhängigkeit von  $U_{\text{Bias}}$  während P-Vergiftung.

### 4.2.3.2 Degradationsmechanismen

Die durch anodische Polarisation der Elektrode hervorgerufene Widerstandszunahme kann nicht regeneriert werden. Die deutlich stärkere, durch kathodische Polarisation hervorgerufene Widerstandszunahme ist auf das Niveau der anodi-

schen Schädigung regenerierbar. Um  $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$  bleibt eine geringe Widerstandsänderung vorhanden, der keine Potenzialabhängigkeit zugeschrieben wird. Wird das Elektrodensystem im kalten Zustand mit Phosphor beaufschlagt, tritt keine Schädigung ein. Demnach können für die Phosphor-Vergiftung ein chemischer und ein elektrochemischer Degradationsmechanismus postuliert werden.

Die elektrochemisch provozierte Degradation wird unter kathodischen Bedingungen, die durch einen Elektronenüberschuss gekennzeichnet sind, aktiv. Unter der Annahme eines nach [184] stabilen  $\text{Pt}_5\text{P}_2$ - bzw.  $\text{Pt}_{20}\text{P}_7$ -Eutektikums kann folgende Reaktionsgleichung vorgeschlagen werden:



Sobald Phosphor an der 3PG adsorbiert und elektrochemisch reduziert wird, bildet sich das Eutektikum. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt um  $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ , weshalb die 3PG verschmiert und blockiert wird, was sich in einer Widerstandszunahme widerspiegelt. Durch die Regenerationsfähigkeit ist bestätigt, dass die Phase unter oxidierenden Bedingungen in die Ausgangsstoffe rückreagiert.

Die verbleibende Restschädigung ist nicht elektrochemisch, aber thermisch aktiviert und kann auf eine Reaktion der in der Elektrode enthaltenen Anteile  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zurückgeführt werden, die nach einer Säure-Base-Gleichung (4.45) zu  $\text{YPO}_4$  reagieren:



Die Bildung von  $\text{YPO}_4$  zerstört das Gefüge und führt zu einem gehemmten Sauerstoffionentransport durch das ursprünglich perkolierende YSZ in der Elektrode. Durch XRD konnte  $\text{YPO}_4$  in der Keramik der APE nachgewiesen werden.

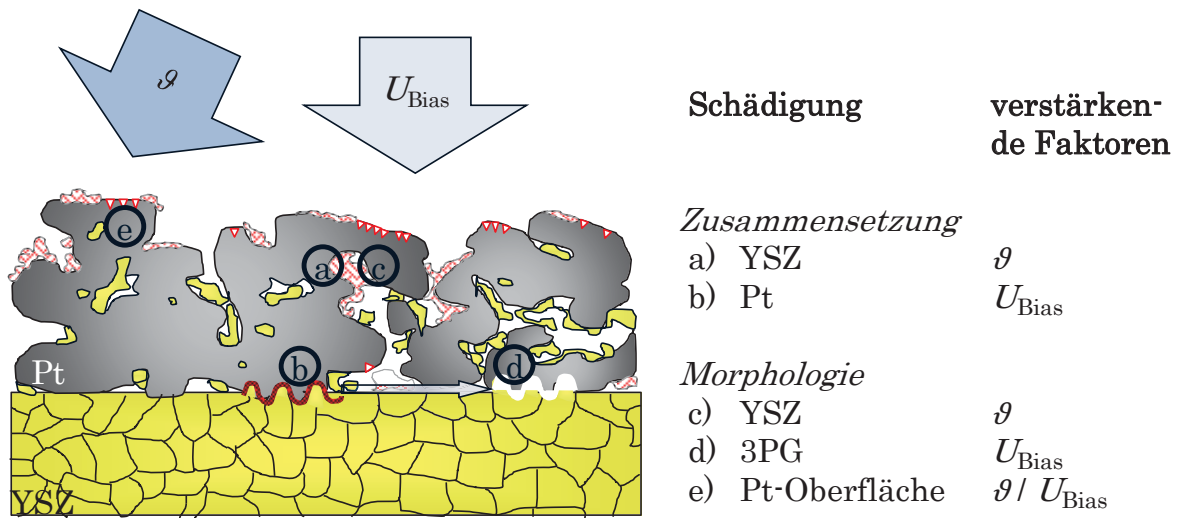
Der Anstieg des Widerstands  $R_S$  in Abbildung 4.68 kann mit beiden Mechanismen erklärt werden. Durch das Blockieren der 3PG muss der  $\text{O}_{\text{ad}}$  einen längeren Weg auf der Platinoberfläche zurücklegen, um eingebaut zu werden, wodurch der Oberflächendiffusionswiderstand steigt. Durch das gestörte Gefüge der Keramik fehlen zusätzliche 3PG, was den gleichen Effekt hervorruft.

Außerdem kann ein Ätzen der Elektrodenoberfläche angenommen werden, was die Adsorptionsfähigkeit von Sauerstoff auf Platin schädigt. Für die Mikro-Elektrode, die längere Diffusionswege hat als die Nano-Elektrode ist die Schädigung deutlich gravierender (vgl. Abbildung 4.67). Die Wechselwirkung des  $\text{SiO}_2$  zeigt eine zusätzliche Ausprägung auf den Effekt, weshalb  $\text{SiO}_2$ -haltige Systeme ein stärkeres Absinken des Pumpstroms  $I_P$  zeigen. Nach der ersten Vergiftung ist die Reserve aktiver Elektrodenoberfläche der  $\text{SiO}_2$ -freien Varianten 2 und 4 noch größer, nach der zweiten Vergiftung sind die  $\text{SiO}_2$ -freien Systeme gleichermaßen geschädigt wie die  $\text{SiO}_2$ -haltigen.



4.2.3.3 Zusammenfassung  $P_2O_5$ 

Es wurden durch Temperatur und Spannungsbeaufschlagung  $U_{\text{Bias}}$  getriebene Phosphorvergiftungen untersucht, deren mögliche Mechanismen schematisch in Abbildung 4.72 zusammengefasst sind.



**Abbildung 4.72:** Schematische Zusammenfassung möglicher P-Vergiftungsmechanismen.

Die Bildung von  $YPO_4$  aus YSZ nach Gleichung (4.45) (Schädigung a) und c)) ist temperaturaktiviert und tritt bei anodischer als auch kathodischer Polarisierung des Elektrodensystems in gleichem Maße auf.

Durch kathodische Polarisierung wird Phosphor nach Gleichung (4.44) reversibel reduziert und schädigt dadurch die Elektrodenfläche als auch die Zusammensetzung der 3PG. In Wechselwirkung mit  $SiO_2$  aus dem Festelektrolyten kann dabei ein größeres Maß der Schädigung festgestellt werden, was auf eine zusätzliche Blockade der aktiven Elektrodenoberfläche zurückgeführt wird.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals systematisch der Einfluss von gasförmigen und festen Verunreinigungen auf das  $O_2$ , Pt|YSZ-Elektrodensystem am praxisnahen Beispiel der Lambdasonde untersucht.

Dazu wurden Festelektrolyt- und Elektrodenmaterialien unterschiedlicher Zusammensetzung und Morphologie den realen Abgasbedingungen nachempfunden, chemischen und physikalischen Einflüssen ausgesetzt und in Bezug auf Langzeitstabilität, Sensitivität und Wirkmechanismen untersucht. Im Einzelnen lag der Fokus der Untersuchungen auf zwei Ausführungsformen von Elektroden, die sich vor allem durch mikro- bzw. nanoskalige Partikelgrößenverteilungen sowie der Platin/YSZ-Zusammensetzung unterschieden und als Mikro- bzw. Nano-Elektrode bezeichnet wurden.

Der Einfluss von Siliciumdioxid als gezielt dem Festelektrolyten beigemischte intrinsische Vergiftung sollte in Wechselwirkung zu den extrinsischen Verunreinigungen wie Natriumionen, Wasserdampf und Phosphorpentoxid untersucht werden. Im Unterschied zu den in der Literatur betrachteten, vereinfachten Modellsystemen konnten damit erstmals Wechselwirkungen beschrieben werden, die zu einem tieferen Verständnis des realen Sensorverhaltens, vor allem der Degradation beitragen. Insbesondere ist es gelungen, ein Modell für die Sauerstoffreaktion an geschädigten Elektroden aufzustellen. Neben der bekannten elektrochemischen Reduktion von Sauerstoff spielen die Transportvorgänge an der Elektrodenoberfläche eine entscheidende Rolle, über die in der Literatur bisher nur wenig bekannt war.

Die Ergebnisse der Einzeluntersuchungen wurden am Ende der Einzelkapitel 4.1.1 (Festelektrolyt), 4.1.2 (Poröse Cermet-Elektrode), 4.2.1 (Einfluss von Siliciumdioxid), 4.2.2 (Einfluss von Wasserdampf) und 4.2.3 (Einfluss von Phosphorpenoxid) zusammengefasst. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse sowie Ansätze für weiterführende Arbeiten angegeben.

- A) Siliciumdioxid bildet mit natrium- und aluminiumhaltigen Verbindungen Glasphasen, die sich entlang der YSZ-Körner des Festelektrolyten segregieren. Dadurch wird die Leitfähigkeit des gesamten Elektrodensystems herabgesetzt, was sich sowohl durch erhöhte Korngrenz Widerstände  $R_{\text{KG}}$  des Festelektrolyten als auch durch erhöhte Elektrodenwiderstände  $R_{\text{El}}$  äußert. Durch die Zufuhr von weiteren Natriumionen wird die Glasphasenbildung unterstützt.
- B) Die Glasphase bewegt sich sowohl thermisch als auch elektrochemisch aktiviert aus dem Festelektrolyten in Richtung Dreiphasengrenze. Dabei wird die Reaktivität der Elektrode beeinträchtigt, im Speziellen die Sauerstofftransportreaktionen auf der Elektrodenoberfläche und der Ladungsdurchtritt an der Dreiphasengrenze. Es resultieren erhöhte Elektrodenwiderstände, die dem Durchtrittswiderstand  $R_{\text{CT}}$  und einem Transportwiderstand  $R_{\text{S}}$ , der die Oberflächenprozesse Adsorption, Oberflächendiffusion sowie der Desorption wiedergibt, zugeordnet werden können. Die Glasphase wird dabei durch Anlagerung und Umlagerung an der Elektrodenoberfläche und/ oder der Dreiphasengrenze wirksam.
- C) Der Durchtrittswiderstand  $R_{\text{CT}}$  und der den Oberflächenprozessen Adsorption, Oberflächendiffusion und Desorption zugeordnete Widerstand  $R_{\text{S}}$  können durch Änderung der Morphologie des Elektrodenmaterials gesenkt werden. Maßgeblich dafür ist der in dieser Arbeit definierte geometrische Parameter  $A^{\text{effektiv}}$ , der das Verhältnis der aktiven Platinoberfläche zu den Diffusionswegen zur Dreiphasengrenze wiedergibt. Für ein optimales  $A^{\text{effektiv}}$  sind ausreichend hohe Porositäten und kleine Platinpartikel notwendig, um eine große, katalytisch aktive Platinoberfläche und kurze Diffusionswege zu einer ausgedehnten Dreiphasengrenze zu erreichen.

- D) Die Sauerstofftransportreaktion kann durch unterschiedliche Elektrodemorphologien beeinflusst werden. Durch große Elektrodenoberflächen und kurze Diffusionswege zur Dreiphasengrenze (großes  $A^{\text{effektiv}}$ ) wird ein auch bei höheren Sauerstoffpartialdrücken auftretender, größerer Grenzstrom erreicht. Der Grenzstrom wird einer Transport- bzw. Adsorptionslimitierung zugeschrieben und mit einer maximal möglichen Nutzung der Elektrode gleichgesetzt. Auch im Bereich niedriger Temperaturen ( $\vartheta \leq 600 \text{ °C}$ ) ist die Relevanz eines ausreichend großen  $A^{\text{effektiv}}$  bestätigt, da eine als Ausbauehemmung nachgewiesene Reaktion bei kleinen elektrischen Potenzialen umgangen werden kann.
- E) Eine Wechselwirkung der Elektrode mit  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  und  $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{g})}$  erfolgt nach den Schritten:
- 1) Antransport und Adsorption der Gasspezies an der Elektrodenoberfläche,
  - 2) Elektrochemisch und thermisch aktivierte Anlagerung auf der Elektrodenoberfläche und/ oder der 3PG,
  - 3) Elektrochemisch und/ oder thermisch aktivierte Reaktionen an der Elektrodenoberfläche und/ oder 3PG, die bis zur Pt | YSZ-Phasengrenze, dem Inneren der Elektrode und dem Festelektrolyten reichen können.
- F) Eine monokline Umwandlung des YSZ durch Einbau von Hydroxidionen auf Leerstellen erfolgt gemäß den Schritten 1) bis 3) in Punkt E), beginnend von der Korngrenze in das Innere des Kornes. Sie spiegelt sich vor allem in erhöhten Korngrenz Widerständen des YSZ wider. Ihr Wachstum unterliegt einem linearen Zeitgesetz und vollzieht sich vor allem bei niedrigen Temperaturen. Durch die Anwesenheit Si-haltiger Glasphasen tritt verstärkt eine monokline Umwandlung auf.
- G) Eine elektrochemisch hervorgerufene Wechselwirkung mit  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  und  $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{g})}$  wirkt sich hauptsächlich auf die oberflächenaktiven Prozesse der Sauerstoffreaktion aus. Daraus resultieren erhöhte Widerstände  $R_S$ , die einer Beeinträchtigung der co-limitierten Prozesse Adsorption und Oberflächendiffusion zugeordnet werden.

- H)  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  wirkt sowohl reversibel als auch remanent auf das Elektrodensystem. Eine potenzialgetriebene Degradation lässt sich mathematisch als ein biexponentieller Prozess mit linearem Anteil beschreiben. Gemäß dem Schritt 1) in Punkt E) werden dabei zunächst Adsorptionsplätze für Sauerstoff auf der Elektrodenoberfläche reversibel blockiert. Durch Anlegen eines kathodischen Potentials werden remanent Hydroxidionen auf Leerstellen des YSZ eingebaut, die anschließend für den Sauerstoffeinbau blockiert sind. Vor allem aber wird die Elektrodenoberfläche gemäß G) geschädigt. Nach der Degradation ist die Oberflächendiffusion in Co-Limitierung zur Adsorption für den Sauerstofftransport limitierend, was mit einer verkleinerten aktiven Elektrodenoberfläche gleichzusetzen ist. Verstärkt wird die Degradation durch tiefere Temperaturen  $\vartheta$ , größere kathodische Elektrodenpotenziale  $U_{\text{Bias}}$ , höhere Wasserpartialdrücke  $p(\text{H}_2\text{O})$ , kleine Elektrodenoberflächen  $A^{\text{effektiv}}$  und zusätzlich durch eine Wechselwirkung mit  $\text{SiO}_2$ .
- I) Durch die in H) gezeigte Beeinträchtigung der co-limitierten Prozesse der Adsorption und Oberflächendiffusion wird die in der Literatur diskutierte Relevanz der Oberflächendiffusion bei der Sauerstofftransportreaktion bestätigt.
- J)  $\text{P}_2\text{O}_5_{(g)}$  schädigt das Elektrodensystem sowohl durch eine thermische Aktivierung, die den Antransport, die Adsorption und eine thermisch aktivierte Reaktion gemäß den Schritten 1) bis 3) in Punkt E) beschreibt als auch durch das Anlegen eines kathodischen Potentials. Durch Anlagerung werden irreversibel Yttriumionen aus YSZ herausgelöst und  $\text{YPO}_4$  gebildet. Durch kathodische Polarisation wird Platin reduziert, wodurch sowohl die Elektrodenoberfläche als auch die Zusammensetzung der Dreiphasengrenze geschädigt wird. Eine teilweise Regeneration kann durch elektrochemische Reoxidation des reduzierten Platins erreicht werden.

K) In Wechselwirkung zu den extrinsischen Einflüssen nach den Punkten H) und J) wird die Degradationsresistenz der Elektrodensysteme zusätzlich durch die Wirkung des  $\text{SiO}_2$  beeinträchtigt.  $\text{SiO}_2$ -freie Systeme tendieren durch A) und B) zu einem optimalen Verhältnis der Platinoberfläche zur Diffusionslänge von Sauerstoff an die Dreiphasengrenze (großes  $A^{\text{effektiv}}$ ). Durch große  $A^{\text{effektiv}}$  wird nicht nur die Robustheit der Elektroden beeinflusst, sondern auch deren Leistungsfähigkeit, d.h. das Vermögen, möglichst schnell das Gleichgewicht in der Gasphase einzustellen, aber auch die maximal mögliche Stromdichte zu erreichen. Deshalb weist die Nano-Elektrode ohne  $\text{SiO}_2$  in allen Untersuchungen die größte Leistungsfähigkeit auf. Der Einfluss des  $\text{SiO}_2$  auf die Elektroden ist besonders im Wasserzersetzungsbereich deutlich. Die katalytische Aktivität der  $\text{SiO}_2$ -freien Elektrode wird durch eine Reduktion von Restverunreinigungen gesteigert. Bei der  $\text{SiO}_2$ -haltigen Elektrode bleibt diese unverändert, was auf eine zunehmende Blockierung der Elektrode zurückgeführt wird.

Die Anwesenheit extrinsischer Verunreinigungen an den Elektrodensystemen lässt sich nicht vollständig unterdrücken, aber zumindest verringern. Dazu bestehen für die Lambdasonde bereits zahlreiche Ansätze bzgl. eines gezielten Gasantransportes durch Schutzrohre, poröse Schutzschichten und Diffusionsbarrieren zu den Elektroden.

Es wurden verschiedene Verfahren zur Prüfung der Langzeitstabilität vorgestellt, in denen Elektrodensysteme hinsichtlich ihrer Degradationsresistenz miteinander verglichen werden können. Weiterführend können quantitative Untersuchungen der betrachteten Einflussgrößen auf die potenzialgetriebene Degradation in wasserdampfhaltigen Gasphasen durchgeführt werden. Unter Zuhilfenahme der vorgestellten nicht-linearen Kurvenanpassung und den *in-situ* bestimmten, steigenden Elektrodenimpedanzen lassen sich dabei Korrelationen herstellen, die einen detaillierteren Aufschluss der ablaufenden Alterungs- und Vergiftungsmechanismen liefern. Daraus geht eine gezielte Untersuchungsmethode zur Bewertung einzelner Sauerstofftransportschritte an dem jeweiligen Elektrodensystem hervor.

Aus den gewonnenen charakteristischen Degradationsvorgänge, die in den Punkten B), E), H) und J) beschrieben sind, resultieren Vorschläge zur gezielten Optimierung und zur Steigerung der Robustheit von Elektrode und Festelektrolyt. Zum jetzigen Stand sind effiziente und robuste Elektroden vor allem durch große, elektrochemisch aktive Platinoberflächen, kurze Diffusionslängen zu den Dreiphasengrenzen (großes  $A^{\text{effektiv}}$ ) und einer  $\text{SiO}_2$ - bzw. Verunreinigungsfreiheit gekennzeichnet.

Um die Degradationsresistenz des YSZ zu steigern, existieren bereits Vorschläge, die eine erhöhte  $\text{Y}^{3+}$ -Konzentration zur Stabilisierung der kubischen Kristallstruktur sowie eine Verkleinerung der YSZ-Körner anstreben [13,185]. Dadurch kann eine kritische Partikelgröße unterschritten werden, die eine monokline Umwandlung ausschließt [12].

Alternativ sind auch teilstabilisierte Festelektrolyte denkbar, die eine ausreichend dicke Schicht vollstabilisierten Festelektrolyten unterhalb der Elektrode aufgebracht haben, um eine monokline Umwandlung des YSZ zu verhindern. Außerdem ist die Integration von Gettermaterialien in diese Schicht realisierbar, die den Einfluss extrinsischer Verunreinigungen auf das Elektrodensystem unterdrücken.

Um ein optimales  $A^{\text{effektiv}}$  zu erhalten, sind im Weiteren Parametervariationen durchzuführen, die größere Oberflächenanteile berücksichtigen und eine vollständige Perkolation der einzelnen Anteile sicherstellen. Damit werden auch für hohe Sauerstoffpartialdrücke Grenzströme bei niedrigen Elektrodenpotenzialen erreicht, die eine effiziente Nutzung des Elektrodensystems sicherstellen. Eine genauere Betrachtung der Gasphasendiffusion als limitierenden Prozess der Sauerstofftransportreaktion ist weiterführend, besonders unter dem Aspekt geringer werdende Porenvolumina, sinnvoll.



## Literaturverzeichnis

- [1] dieselnets, Emission Standards European Union: Passenger Cars, [www.dieselnets.com/standards/eu/ld.php](http://www.dieselnets.com/standards/eu/ld.php), Stand: 15.02.2015 (2015).
- [2] J. Riegel, *Solid State Ion.* 152-153 (2002) 783.
- [3] K.-H. Dietsche, Robert Bosch GmbH, *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2011.
- [4] E. Hering, *Sensoren in Wissenschaft und Technik Funktionsweise und Einsatzgebiete*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012.
- [5] T. Baunach, L. Diehl, K. Schänzlin, *Phys. J.* 5 (2006) 33.
- [6] E. Ivers-Tiffée, K.H. Härdtl, W. Menesklou, J. Riegel, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 807.
- [7] R. Moos, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2 (2005) 401.
- [8] C. López-Gándara, F.M. Ramos, A. Cirera, *J. Sens.* 2009 (2009) 1.
- [9] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* 127 (2004) 273.
- [10] K. Kerman, B.-K. Lai, S. Ramanathan, *J. Power Sources* 196 (2011) 2608.
- [11] X. Guo, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 539.
- [12] X. Guo, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3988.
- [13] X. Guo, J. He, *Acta Mater.* 51 (2003) 5123.
- [14] X. Guo, T. Schober, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 746.
- [15] S. Lawson, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 485.
- [16] J. Liu, R.J. Chater, S.J. Skinner, *Solid State Ion.* 192 (2011) 444.
- [17] S. Raz, *Solid State Ion.* 143 (2001) 181.
- [18] N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, Y.P. Xiong, H. Kishimoto, H. Yokokawa, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A689.
- [19] A. Hughes, S.P.S. Badwal, *Solid State Ion.* 46 (1991) 265.

- [20] International Workshop on Interfaces of Ceramic Materials, Science of Ceramic Interfaces II, Elsevier, Amsterdam ; New York, 1994.
- [21] M. Mogensen, Solid State Ion. 150 (2002) 123.
- [22] M. Lankin, Y. Du, C. Finnerty, J. Fuel Cell Sci. Technol. 8 (2011) 054001.
- [23] M.P. Hörlein, A.K. Opitz, J. Fleig, Solid State Ion. 247-248 (2013) 56.
- [24] J.L. Hertz, A. Rothschild, H.L. Tuller, J. Electroceramics 22 (2008) 428.
- [25] E. Mutoro, S. Gunther, B. Luersen, I. Valov, J. Janek, Solid State Ion. 179 (2008) 1835.
- [26] E. Mutoro, B. Luerßen, S. Günther, J. Janek, Solid State Ion. 180 (2009) 1019.
- [27] M. de Ridder, A. Vervoort, R. Vanwelzenis, H. Brongersma, Solid State Ion. 156 (2003) 255.
- [28] W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel, R. Boll, K.J. Overshott, Sensors: A Comprehensive Survey., VCH, Weinheim, 1989.
- [29] C. Vonau, Charakterisierung von Elektrodenmaterialien für Festelektrolyt-Gassensoren, Bachelorarbeit, Universität Leipzig, 2009.
- [30] C. Vonau, Neue Materialien für Festelektrolyt-Gassensoren auf der Basis leitfähiger Polymerkomposite, Masterarbeit, Universität Leipzig, 2011.
- [31] W. Nernst, Z. Für Elektrotechnik Elektrochem. 6 (1899) 37.
- [32] D.Y. Wang, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1166.
- [33] M.J. Verkerk, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 78.
- [34] M.J. Verkerk, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 70.
- [35] J. Mizusaki, Solid State Ion. 22 (1987) 313.
- [36] J. Mizusaki, Solid State Ion. 22 (1987) 323.
- [37] R. Baker, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2427.
- [38] A. Mitterdorfer, Solid State Ion. 117 (1999) 203.
- [39] A. Mitterdorfer, Solid State Ion. 120 (1999) 211.
- [40] T. Jacobsen, L. Bay, Electrochim. Acta 47 (2002) 2177.
- [41] S.P. Yoon, S.W. Nam, S.-G. Kim, S.-A. Hong, S.-H. Hyun, J. Power Sources 115 (2003) 27.
- [42] S.B. Adler, Chem. Rev. 104 (2004) 4791.
- [43] R. Radhakrishnan, A.V. Virkar, S.C. Singhal, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A927.

- [44] S. Koc, G.J. La O', T. Golfinopoulos, Y. Shao-Horn, in: ECS, 2007, pp. 1271–1277.
- [45] H. Kishimoto, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, M. Brito, H. Yokokawa, K. Amezawa, Y. Uchimoto, *Solid State Ion.* 179 (2008) 347.
- [46] G. Fóti, A. Jaccoud, C. Falgairrette, C. Comninellis, *J. Electroceramics* 23 (2009) 175.
- [47] A.K. Opitz, A. Lutz, M. Kubicek, F. Kubel, H. Hutter, J. Fleig, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9727.
- [48] A.K. Opitz, J. Fleig, *Solid State Ion.* 181 (2010) 684.
- [49] G. Beck, H. Pöpke, B. Luerßen, J. Janek, *J. Cryst. Growth* 322 (2011) 95.
- [50] H. Pöpke, E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek, *Solid State Ion.* 189 (2011) 56.
- [51] H. Ullmann, *Keramische Gassensoren: Grundlagen, Aufbau, Anwendung*, Akad.-Verl., Berlin, 1993.
- [52] J.W. Fergus, *J. Power Sources* 162 (2006) 30.
- [53] T.H. Etsell, S.N. Flengas, *Chem. Rev.* 70 (1970) 339.
- [54] J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1901.
- [55] H.G. Scott, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1527.
- [56] J.-H. Park, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2867.
- [57] J. Seydel, *Nanokristallines Zirkondioxid für Hochtemperatur-Brennstoffzellen.*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [58] T. Neubrand, *Untersuchungen zum Einfluss der Austrittsarbeit bei der Elektrochemischen Promotion katalytischer Reaktionen*, Dissertation, Universität Hannover, 2006.
- [59] R. Moos, K. Sahner, M. Fleischer, U. Guth, N. Barsan, U. Weimar, *Sensors* 9 (2009) 4323.
- [60] U. Guth, *Gas Senors*. In: L.M. Moretto, K. Kalcher, *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors*, Springer New York, New York, 2014.
- [61] I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* 17 (1922) 621.
- [62] A. Eichler, J. Hafner, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 4481.
- [63] P.D. Nolan, B.R. Lutz, P.L. Tanaka, J.E. Davis, C.B. Mullins, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 3696.
- [64] J.L. Gland, B.A. Sexton, G.B. Fisher, *Surf. Sci.* 95 (1980) 587.

- [65] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry; an Introduction to an Interdisciplinary Area*, Plenum Press, New York, 1970.
- [66] T. Smith, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 1020.
- [67] T. Smith, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 1027.
- [68] H. Yanagida, R.J. Brook, F.A. Kröger, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 593.
- [69] J.H. Shim, J.S. Park, T.P. Holme, K. Crabb, W. Lee, Y.B. Kim, X. Tian, T.M. Gür, F.B. Prinz, *Acta Mater.* 60 (2012) 1.
- [70] R. Schmiedl, V. Demuth, P. Lahnor, H. Godehardt, Y. Bodschwinn, C. Harder, L. Hammer, H.-P. Strunk, M. Schulz, K. Heinz, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* 62 (1996) 223.
- [71] R. Stumpf, C.-L. Liu, C. Tracy, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1389.
- [72] F.J. Norton, *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 1122.
- [73] L.R. Velho, R.W. Bartlett, *Metall. Trans.* 3 (1972) 65.
- [74] A.K. Opitz, M. Kubicek, S. Huber, T. Huber, G. Holzlechner, H. Hutter, J. Fleig, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 2085.
- [75] M. Kubicek, G. Holzlechner, A.K. Opitz, S. Larisegger, H. Hutter, J. Fleig, *Appl. Surf. Sci.* 289 (2014) 407.
- [76] B. van Hassel, B. Boukamp, A. Burggraaf, *Solid State Ion.* 48 (1991) 139.
- [77] S. Pizzini, M. Bianchi, P. Colombo, S. Torchio, *J. Appl. Electrochem.* 3 (1973) 153.
- [78] F.K. Moghadam, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1329.
- [79] N.L. Robertson, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 129.
- [80] A. Mitterdorfer, *Solid State Ion.* 117 (1999) 187.
- [81] R. Lewis, R. Gomer, *Surf. Sci.* 12 (1968) 157.
- [82] C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, *Surf. Sci.* 107 (1981) 220.
- [83] J. Wintterlin, R. Schuster, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 123.
- [84] H.P. Bonzel, R. Ku, *Surf. Sci.* 40 (1973) 85.
- [85] B. Lürßen, *In situ-mikrospektroskopische Untersuchungen an Pt/YSZ-Elektroden*, Justus-Liebig Universität Gießen, 2003.
- [86] E. Mutoro, C. Hellwig, B. Luerssen, S. Guenther, W.G. Bessler, J. Janek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 12798.
- [87] H.H. Rotermund, *Surf. Sci.* 283 (1993) 87.

- [88] T.N. Anderson, H. Eyring, *Physical Chemistry: An Advanced Treatise*. Volume IXA, Academic Press, New York; London, 1970.
- [89] A. Jaccoud, G. Fóti, R. Wüthrich, H. Jotterand, C. Comninellis, *Top. Catal.* 44 (2007) 409.
- [90] X. ChaoYang, L. XuChen, Y. Yan, W. TiZhuang, Z. ZhiMin, Y. SuPing, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7952.
- [91] J. Zosel, F. Gerlach, K. Ahlborn, U. Guth, A. Solbach, D. Tuchtenhagen, C. Treu, H. Heelemann, *Sens. TEST Conf. 2011* (2011) 527.
- [92] F. Rettig, R. Moos, C. Plog, *Sens. Actuators B Chem.* 93 (2003) 36.
- [93] M. Bode, P. Hauptmann, H. Rau, *Sens. Actuators B Chem.* 7 (1992) 733.
- [94] W. Oelßner, J. Zosel, U. Guth, T. Pechstein, W. Babel, J.G. Connery, C. Demuth, M. Grote Gansey, J.B. Verburg, *Sens. Actuators B Chem.* 105 (2005) 104.
- [95] K. Obata, S. Matsushima, *Sens. Actuators B Chem.* 139 (2009) 435.
- [96] S.P.S. Badwal, *Solid State Ion.* 76 (1995) 67.
- [97] M. Keuper, K. Eder, C. Berthold, K.G. Nickel, *Acta Biomater.* 9 (2013) 4826.
- [98] G. Tao, *Solid State Ion.* 175 (2004) 621.
- [99] X. Guo, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E121.
- [100] S.C. Paulson, V.I. Birss, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1961.
- [101] J. Fergus, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 3664.
- [102] L. Zhang, S.P. Jiang, H.Q. He, X. Chen, J. Ma, X.C. Song, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 12359.
- [103] H. Yokokawa, T. Horita, K. Yamayji, H. Kishimoto, M.E. Brito, *J. Korean Ceram. Soc.* 47 (2010) 26.
- [104] H. Yokokawa, *Solid State Ion.* 225 (2012) 6.
- [105] Y. Matsuzaki, *Solid State Ion.* 132 (2000) 261.
- [106] Y. Matsuzaki, *Solid State Ion.* 132 (2000) 271.
- [107] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [108] J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 223 (1987) 25.
- [109] A. Weber, *Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2002.

- [110] M. Schelter, Entwicklung eines Festelektrolytsensor-Messsystems für die coulometrische Spurenanalytik, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2015.
- [111] E.L. Cussler, Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 3rd ed, Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 2009.
- [112] C. Tsaofangchao, K. Walsh, P. Fedkiw, *Solid State Ion.* 47 (1991) 277.
- [113] J. Yi, A. Kaloyannis, C.G. Vayenas, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 2533.
- [114] E. Shoemaker, *Solid State Ion.* 92 (1996) 285.
- [115] E.L. Shoemaker, M.C. Vogt, F.J. Dudek, T. Turner, *Sens. Actuators B Chem.* 42 (1997) 1.
- [116] H. Pöpke, E. Mutoro, C. Raiß, B. Luerßen, M. Amati, M.K. Abyaneh, L. Gregoratti, J. Janek, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 10668.
- [117] B. Van Hassel, B. Boukamp, A. Burggraaf, *Solid State Ion.* 48 (1991) 155.
- [118] J. van Herle, A.J. McEvoy, K. Ravindranathan Thampi, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1675.
- [119] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, eds., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2005.
- [120] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132.
- [121] Patentschrift JP5364833B1, 2013.
- [122] K. Sasaki, J. Tamura, M. Dokiya, *Solid State Ion.* 144 (2001) 223.
- [123] Z. Luo, J.Z. Xiao, *Adv. Mater. Res.* 66 (2009) 202.
- [124] M. Nagata, Y. Itoh, H. Iwahara, *Solid State Ion.* 67 (1994) 215.
- [125] Z. Liu, J.S. Wainright, W. Huang, R.F. Savinell, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 923.
- [126] D. Yuan, F.A. Kröger, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 594.
- [127] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie, eds., *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques, and Practice*, Springer, New York, 2005.
- [128] J.C. Russ, *Practical Stereology*, 2nd ed, Kluwer Academic/Plenum, New York, 2000.
- [129] J. Ohser, *Statistical Analysis of Microstructures in Materials Science*, John Wiley, Chichester (England); New York, 2000.

- [130] Fraunhofer-Institut für Techno- und Wirtschaftsmathematik ITWM, MAVI user manual, [www.itwm.fraunhofer.de/fileadmin/ITWM-Media/Abteilungen/BV/Pdf/mavi-handbook-main\\_Feb2014.pdf](http://www.itwm.fraunhofer.de/fileadmin/ITWM-Media/Abteilungen/BV/Pdf/mavi-handbook-main_Feb2014.pdf), Stand: 15.02.2015 (2014).
- [131] R.P. Dillon, M.L. Mecartney, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3537.
- [132] R. Knibbe, G.J. Auchterlonie, T. Mori, A. Lashtabeg, J. Drennan, *J. Am. Ceram. Soc.* (2010) 1494.
- [133] J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 2657.
- [134] T. van Dijk, A.J. Burggraaf, *Phys. Status Solidi A* 63 (1981) 229.
- [135] M. Kleitz, *Solid State Ion.* 75 (1995) 107.
- [136] J. Fleig, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 3485.
- [137] M. Backhaus-Ricoult, *Solid State Ion.* 177 (2006) 2195.
- [138] G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339.
- [139] W. Göpel, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 353 (1995) 333.
- [140] W. Göpel, *Sens. Actuators Phys.* 56 (1996) 83.
- [141] W. Göpel, *Mikrochim. Acta* 125 (1997) 179.
- [142] X.-J. Huang, Y.-K. Choi, *Sens. Actuators B Chem.* 122 (2007) 659.
- [143] T. Kimura, T. Goto, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 36.
- [144] A. Torreshuerta, J. Vargascarcia, M. Dominguezcrespo, *Solid State Ion.* 178 (2007) 1608.
- [145] X. Wang, H. Huang, T. Holme, X. Tian, F.B. Prinz, *J. Power Sources* 175 (2008) 75.
- [146] J. Joos, M. Ender, T. Carraro, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Electrochim. Acta* 82 (2012) 268.
- [147] J. Joos, M. Ender, I. Rotscholl, N.H. Menzler, E. Ivers-Tiffée, *J. Power Sources* 246 (2014) 819.
- [148] A. Mitterdorfer, Identification of the Oxygen Reduction at Cathodes of Solid Oxide Fuel Cells, Dissertation, ETH Zürich, 1997.
- [149] B. Boukamp, *Solid State Ion.* 157 (2003) 29.
- [150] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 2nd ed, Wiley, Hoboken, N.J, 2010.
- [151] G.N. Derry, P.N. Ross, *Surf. Sci.* 140 (1984) 165.
- [152] R.E. Williford, L.A. Chick, G.D. Maupin, S.P. Simner, J.W. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1067.

- [153] P. Costamagna, P. Costa, V. Antonucci, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 375.
- [154] P. Costamagna, P. Costa, E. Arato, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 967.
- [155] S. Primdahl, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2827.
- [156] H. Zhu, R.J. Kee, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1765.
- [157] V.M. Janardhanan, O. Deutschmann, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9775.
- [158] A. Lund, T. Jacobsen, K.V. Hansen, M. Mogensen, *Sens. Actuators B Chem.* 160 (2011) 1159.
- [159] L.K. Ono, J.R. Croy, H. Heinrich, B. Roldan Cuenya, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 16856.
- [160] G. Fafilek, *Solid State Ion.* 86-88 (1996) 1415.
- [161] A. Jaccoud, G. Fóti, C. Comninellis, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1264.
- [162] T. Jacob, *J. Electroanal. Chem.* 607 (2007) 158.
- [163] H. Iwai, N. Shikazono, T. Matsui, H. Teshima, M. Kishimoto, R. Kishida, D. Hayashi, K. Matsuzaki, D. Kanno, M. Saito, H. Muroyama, K. Eguchi, N. Kasagi, H. Yoshida, *J. Power Sources* 195 (2010) 955.
- [164] N. Shikazono, D. Kanno, K. Matsuzaki, H. Teshima, S. Sumino, N. Kasagi, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B665.
- [165] A. Hauch, S.H. Jensen, J.B. Bilde-Sørensen, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A619.
- [166] E. Mutoro, Preparation, Electrochemical and Microscopical Investigation of the Thin Film Model Electrode System Pt(O<sub>2</sub>) | YSZ, kumulativ, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2009.
- [167] D. Gozzi, M. Tomellini, A. Bianconi, M. Fanfoni, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 198 (1986) 53.
- [168] M. Backhaus-Ricoult, *Solid State Ion.* 150 (2002) 143.
- [169] L.J. Olmer, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 345.
- [170] H.S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 436.
- [171] H. Schmalzried, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000).
- [172] E.J.L. Schouler, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1045.
- [173] R.J. Aaberg, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2244.
- [174] A. Mitterdorfer, *Solid State Ion.* 111 (1998) 185.
- [175] J. Janek, *Solid State Ion.* 116 (1999) 181.



- [176] S. Kim, H.J. Avila-Paredes, S. Wang, C.-T. Chen, R.A. De Souza, M. Martin, Z.A. Munir, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3035.
- [177] K.-D. Kreuer, *Chem. Mater.* 8 (1996) 610.
- [178] K.-D. Kreuer, *Solid State Ion.* 125 (1999) 285.
- [179] K.-D. Kreuer, S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, *Solid State Ion.* 145 (2001) 295.
- [180] J. Hayd, Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2012.
- [181] W. Lew, M.C. Crowe, C.T. Campbell, J. Carrasco, A. Michaelides, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 23008.
- [182] N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, Y. Xiong, H. Kishimoto, M. Brito, H. Yokokawa, *Solid State Ion.* 174 (2004) 103.
- [183] H. Pöpke, E. Mutoro, B. Luerksen, J. Janek, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 1912.
- [184] H. Okamoto, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 11 (1990) 511.
- [185] I.R. Gibson, G.P. Dransfield, J.T.S. Irvine, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 661.



# Anhang

## A1 Danksagung

Während meiner Doktorandenzeit wurde ich von vielen lieben Menschen begleitet, die mich sowohl fachlich als auch persönlich geprägt haben. Für ihren Austausch und ihre Unterstützung in so vielen Lebenslagen möchte ich mich bedanken.

Prof. Dr. Ulrich Guth verdanke ich die Möglichkeit, mich mit einer spannenden Thematik in Zusammenarbeit mit der Industrie zu befassen. Ihm möchte ich für die hervorragende Betreuung danken, die Freiraum für Eigenständigkeit und stets Unterstützung in vielerlei Hinsicht bot. Sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit, seine anregenden Korrekturhinweise, sein Vertrauen und seine ermutigende Sichtweise haben erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso danke ich Dr. Lothar Diehl für die Möglichkeit, die Arbeit bei der Robert Bosch GmbH anfertigen und stets wertvolle Diskussionen führen zu können, die entscheidend zur Entwicklung der Arbeit beigetragen haben, aber auch für die Gelegenheit, auf internationalen Konferenzen fachlich diskutieren zu dürfen.

Prof. Dr. Holger Fritze möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats und das Interesse an meiner Arbeit danken.

Meinen beiden geschätzten Mitdoktorandinnen Katarina Link und Yingjing Zheng möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die wirksamen Diskussionen danken. Katarina danke ich außerdem für die Bestätigung der Ergebnisse durch ihre Simulationen, aber auch für die ermunternden Worte auf Durststrecken sowie die mittlerweile langjährige und unentbehrliche Freundschaft, die einfach alles schöner gemacht hat.

Dr. Rainer Ginzler danke ich für die Betreuung im AET-Team. Die gute und inspirierende Zusammenarbeit, aber vor allem sein Vertrauen, seine Freundschaft und sein Humor lieferten oftmals Motivation und erhellten so manchen Arbeitstag.

Dr. Götz Reinhardt danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen und wissenschaftliche Tiefe.

Besonderer Dank gilt meinen lieben und fleißigen Studenten, in erster Linie Sebastian Krieg und Robert Holfelder, vor allem aber Marius Plach für die geduldige, fruchtbare und stets exzellente Zusammenarbeit von Beginn an.

Des Weiteren möchte ich Sigrid Meyer und Dr. Christian Ohly für die ergebnisreichen Analysen und wertvolle Diskussionen danken.

Dem Steinbeis Forschungszentrum MECS, im Speziellen Michael Engstler und Dominik Britz danke ich für die großartige Zusammenarbeit bei der 3D-Gefügerekonstruktion und den FIB-Analysen.

Der Tascon GmbH danke ich für viele aufschlussreiche ToF-SIMS-Analysen.

Weiterer Dank gilt meinen Kollegen der GS-SI/ENX, insbesondere Dr. Michael Piwonski, Aude Muller, Monira Biedron, Florian Eisenhardt, Dr. Christoph Bachmann und Dr. Sabine Fischer, die mich stets freundlich und hilfsbereit unterstützt haben. Überwiegender Dank gilt Peter Gärtner, der mir während der drei Jahre stets engagiert mit freundschaftlichem als auch motivierendem Rat und Tat zur Seite stand. Bei den weiteren Kollegen u.a. aus den Abteilungen CR/ARC, CR/ART und CR/ARA möchte ich mich für deren Mitwirken bedanken.

Natürlich danke ich auch dem Kurt Schwabe Institut Meinsberg, vor allem Dr. Jens Zosel, Annett Vogel und Dr. Matthias Schelter für den praktischen Beitrag bei den Messaufbauten und den stets hervorragenden fachlichen Austausch.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie, im Besonderen meinem Vater für die uneingeschränkte Unterstützung und das Verständnis sowie bei meinen lieben Freunden und geschätzten Doktorandenkollegen Dr. Ulrich Berner, Michael Butzin, Dr. Fabian Utermöhlen, Dr. Daniel Maier und Benedikt Reinsch für die gegenseitige Motivation und vielen schönen Momente bedanken.

Zu guter Letzt danke ich Christian für seine Unterstützung.

## A2 Ehrenwörtliche Erklärung

Die praktische Arbeit zur vorliegenden Dissertation wurde im Zeitraum vom 01.02.2012 bis 15.12.2014 bei der Robert Bosch GmbH in Stuttgart unter der Betreuung von Prof. Dr. Ulrich Guth seitens der TU Dresden durchgeführt.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift