

**Morphologie und Degradation
von O₂, 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

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	IX
Symbole	IX
Abkürzungen.....	XIV
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung	3
1.3 Methodisches Vorgehen und struktureller Aufbau der Arbeit	3
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Festelektrolyt Yttriumoxid stabilisiertes ZrO ₂ (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/ Cer- met-Elektroden (morphologische Parameter)	22
	2.3.1.2 Ursachen der Degradation	23
2.4	Elektrochemische Methodik zur Charakterisierung des Elektroden- systems	24
	2.4.1 Zyklovoltammetrie	24
	2.4.2 Elektrochemische Impedanzuntersuchung	27
3	Messtechnik und Experimentelles.....	31
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 ₂	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 Elektrodenystems & Grenzen der Methodik .	45
	3.5.1 Analytische und bildgebende Verfahren	46
	3.5.2 Elektrochemische Verfahren.....	50

4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	57
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 ₂ 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 ₂ O ₅	161

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

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Symbole

A	Fläche in m^2
A_{CPE}	Vorfaktor zur Impedanzberechnung eines CPE-Gliedes in F
A_{Pt}	Platinfläche in m^2
$A_{\text{Pt YSZ}}$	Zweiphasengrenzfläche Pt YSZ in m^2
$A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$	aktive Platinoberfläche in m^2 (Differenz aus A_{Pt} und $A_{\text{Pt YSZ}}$)
A^{effektiv}	aktive Platinoberfläche $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$ pro Diffusionslänge l_{SD} in m
c	Konzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
c_0	Ausgangskonzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
c_{V_0}	Konzentration der Sauerstoffleerstellen in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
C	Kapazität in F
C_{DL}	Doppelschichtkapazität in F
C_{K}	Kornkapazität in F
C_{KG}	Korngrenzkapazität in F
C_{S}	Oberflächenaktive Kapazität in F
C_{Zul}	Zuleitungskapazität in F
d	Durchmesser in m
e	Elektrische Elementarladung, $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ As
E_{A}	Aktivierungsenergie in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_{A}^{Ad}	Aktivierungsenergie der Adsorption in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_{A}^{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_{A}^{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 O^{2-} in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_A^{KG}	Aktivierungsenergie der Korngrenzleitung von O^{2-} in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_A^{S}	Aktivierungsenergie der Oberflächenprozesse in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_A^{SD}	Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
f	Frequenz in s^{-1}
F	Faraday-Konstante, $F = 96485 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$
H_{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_{Grenz}	kathodischer Grenzstrom der Elektrode in A
I_{Grenz_1}	Eintrittsbereich des anodischen Grenzstroms der Elektrode in A
I_{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_{Ad}	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption in $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{ein}	Geschwindigkeitskonstante des Sauerstoffeinbaus in $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{aus}	Geschwindigkeitskonstante des Sauerstoffausbaus in $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante
l	Länge in m
l_{SD}	Diffusionslänge von Sauerstoff zur 3PG in m
X	

l_{3PG}	Länge der 3PG in m
l_{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_{Grenz}	sauerstoffpartialdruckabhängiger Exponent für I_{Grenz}
n_S	sauerstoffpartialdruckabhängiger Exponent für R_S
O_{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_{Ad}	Widerstand der Adsorption in Ω
R_{An}	Anodenwiderstand in Ω
R_{CT}	Durchtrittswiderstand in Ω
R_{Elyt}	Festelektrolytwiderstand in Ω (Summe aus R_K und R_{KG})
R_{El}	Elektrodenwiderstand in Ω (Summe aus R_{CT} und R_S)
R_{Kat}	Kathodenwiderstand in Ω
R_K	Kornwiderstand des Festelektrolyten in Ω
R_{KG}	Korngrenzwiderstand des Festelektrolyten in Ω
R_S	Oberflächenaktiver Widerstand in Ω (Summe aus R_{Ad} und R_{SD})
R_{SD}	Widerstand der Oberflächendiffusion in Ω
R_{Zul}	Zuleitungswiderstand in Ω
T	Absolute Temperatur in K
t	Zeit in s
U	Spannung in V
U_{AC}	Wechselspannungsamplitude in V
U_{An}	Spannungsabfall an der Anode in V

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

α	Übergangskoeffizient
α_a	anodischer Übergangskoeffizient
α_{CPE}	exponentieller Faktor des CPE-Gliedes
α_k	kathodischer Übergangskoeffizient
δ	Dicke in m
η	Überspannung in V
θ	Bedeckungsgrad
θ_{GG}	Bedeckung im Gleichgewichtszustand
ϑ	Temperatur in °C
λ	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 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
σ_{Ges}	Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
σ_n	Elektronenleitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
σ_p	Defektelektronenleitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
\mathcal{S}	Tortuosität
τ	Relaxationszeit in s
φ	Phasenwinkel in °
φ_{GG}	Inneres Gleichgewichtspotenzial in V
ω	Kreisfrequenz in 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 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 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-% Y_2O_3 als keramischer Bestandteil beigemischt ist. Als Festelektrolyt der betrachteten Systeme dient Zircondioxid mit einer Dotierung von 4,5 mol-% Y_2O_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 SiO_2 in den Festelektrolyten als gezielte intrinsische Vergiftung untersucht werden. Zusätzlich soll die Wechselwirkung von SiO_2 und Natriumionen 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 $H_2O_{(g)}$ und Phosphorpentoxid $P_2O_{5(g)}$ enthaltenden Atmosphären untersucht. Die Einflüsse dieser extrinsisch, aus der Gasphase zugeführten Stoffe, sind zusätzlich in Wechselwirkung zu 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.

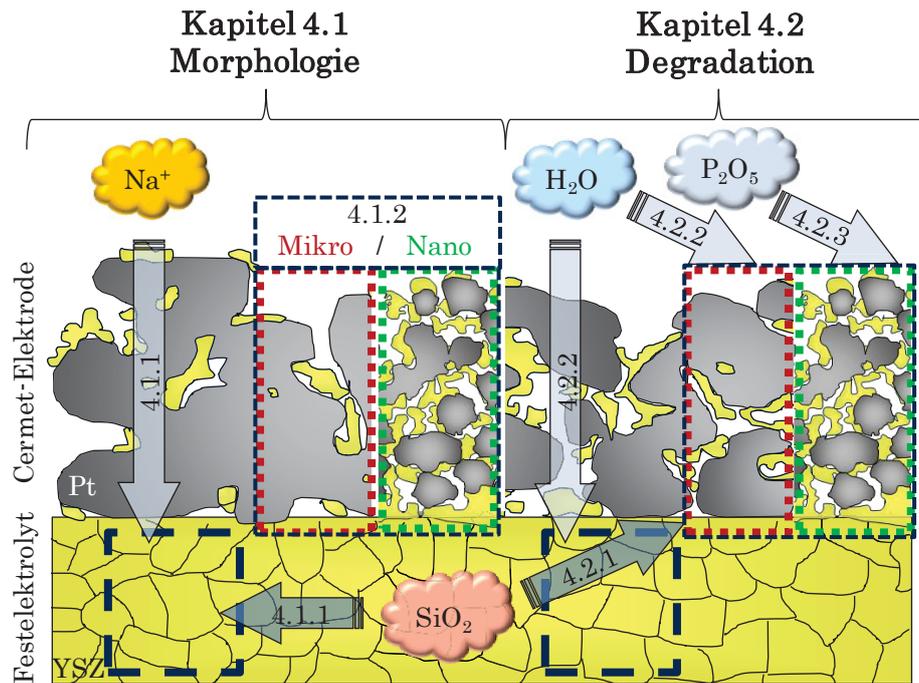


Abbildung 1.1: Übersicht der Themen und Kapiteleinteilung des Ergebnis- und Diskussionssteils.

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 ZrO₂ (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 ZrO₂ durchläuft beim Aufheizen drei polymorphe Phasen [51]:



Durch Zugabe von mindestens 8 mol-% Y₂O₃ und Sintern zwischen $\vartheta = 1600\text{ °C}$ und 1900 °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-% Y₂O₃ 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.

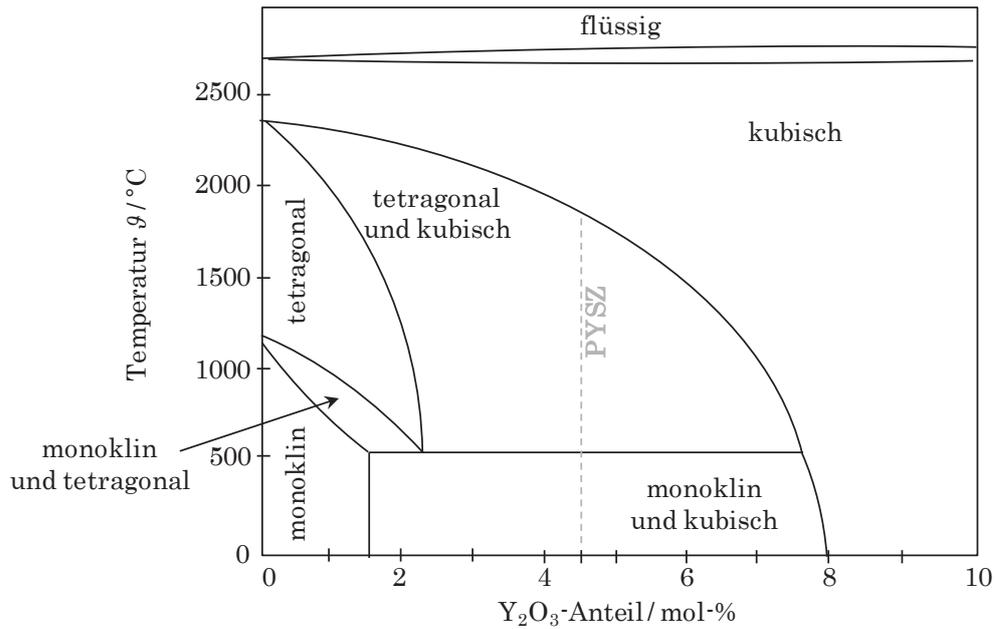


Abbildung 2.1: Phasendiagramm $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [55].

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

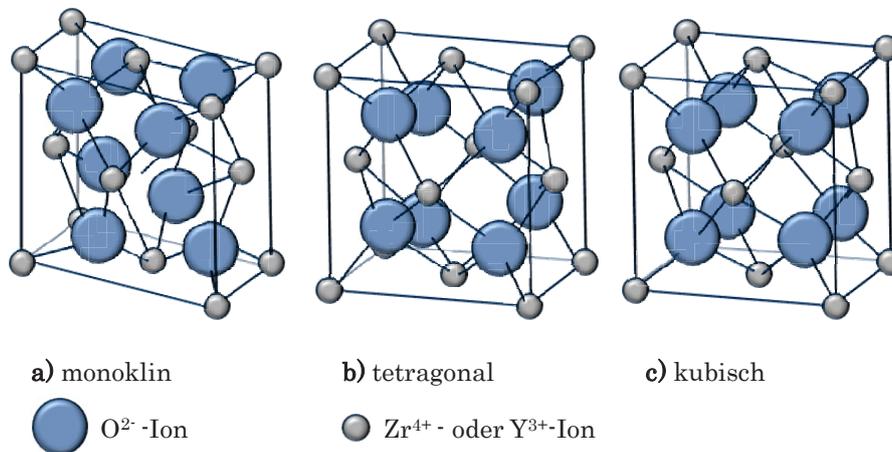


Abbildung 2.2: a) Monokline, b) tetragonale und c) kubische Kristallstruktur von stabilisiertem Zircondioxid YSZ.

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 Y³⁺-Ionen als einfach negativ geladene Y_{Zr}' auf Gitterplätze des gesättigten Zr_{Zr}^X- und O_O^X-Gitters eingebaut. Es resultieren zweifach positiv geladene Oxidionenleerstellen V_O^{••}, die den Transport von elektrischer Ladung durch die Beweglichkeit von Oxid- bzw. Sauerstoffionen O²⁻-Ionen bei hohen Temperaturen ($\vartheta > 350$ °C) ermöglichen [57].



Mit zunehmender Y³⁺-Konzentration steigt die Anzahl der Leerstellen und damit verbunden auch die Leitfähigkeit des YSZ bis zu einer Zugabe von 8 mol-% Y₂O₃. Bei höheren Dotierungskonzentrationen treten einerseits Assoziatbildungen von Leer- und Fehlstellen (2Y_{Zr}'V_O^{••}), andererseits Gitterverzerrungen auf, über die keine oder deutlich weniger O²⁻-Platzwechselfvorgänge mehr stattfinden können. Dadurch sinkt die Leitfähigkeit [58].

Unter der Annahme, dass die ionische Leitung ausschließlich durch O²⁻-Ionen erfolgt, gilt für die elektrische (extrinsische) O²⁻-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 O²⁻ = 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 σ_{Ges} aus der Ionenleitfähigkeit σ_{Ion} und den elektronischen Teilleitfähigkeiten für Elektronen n und Defektelektronen p (σ_n und σ_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 α_n bzw. α_p gilt gemäß [56]:

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

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

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).

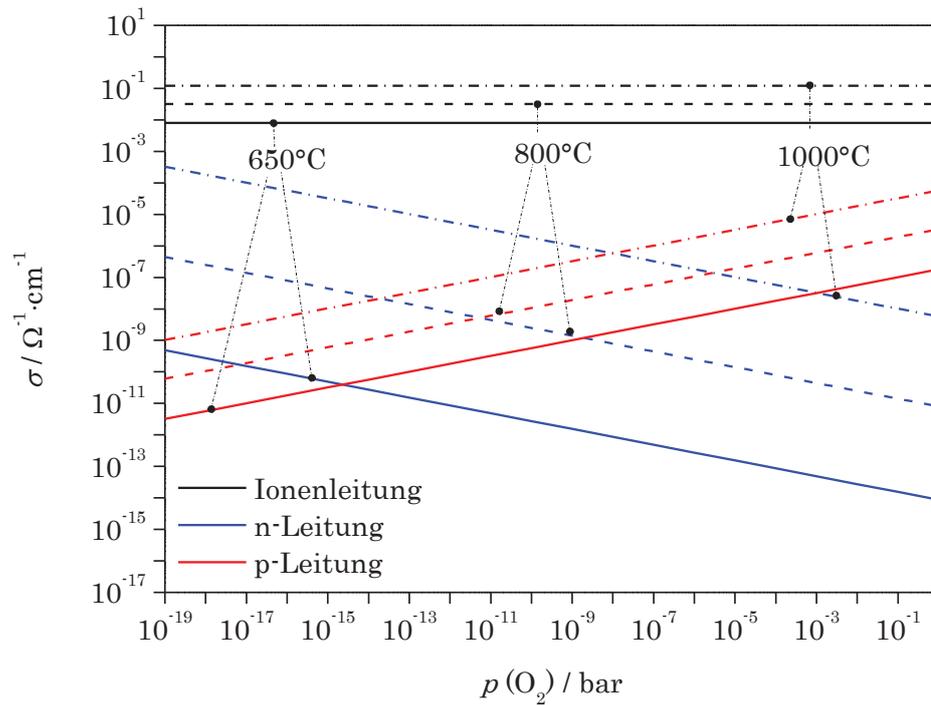


Abbildung 2.3: Ionen-, Elektronen- und Defektelektronenleitfähigkeit σ_{Ion} , σ_n und σ_p von YSZ in Abhängigkeit von ϑ und $p(\text{O}_2)$ [56].

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 O_{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 θ 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 ΔH_{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 $z = 2$), α_k bzw. α_a der kathodische bzw. anodische Transferkoeffizient, $\Delta\varphi_{GG}$ die Abweichung vom Gleichgewichtspotenzial von Elektrode und Festelektrolyt, θ_{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 η , die gemäß Gleichung (2.17) als Differenz zwischen einer angelegten Spannung U_{Bias} und der Gleichgewichtsspannung U_{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 η 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 θ_{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 α wird entweder durch α_a oder α_k beschrieben (Vorzeichen von η 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].

Sauerstofftransportmechanismus

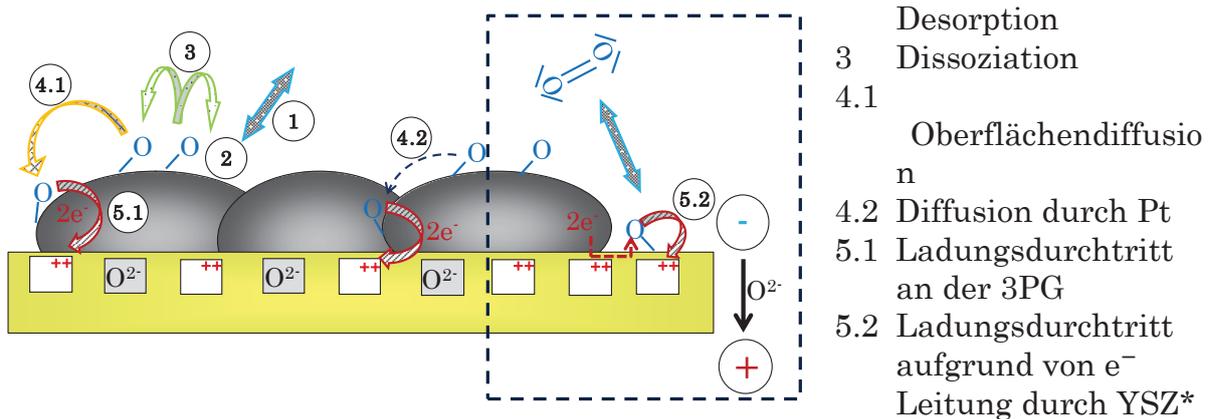


Abbildung 2.4: Sauerstofftransportmechanismus des Pt|YSZ-Elektrodensystems. *nur für hohe, kathodische Spannungen relevant [74,75].

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_{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_{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 O_2 , Pt|YSZ-Elektrodensystemen.

Prozess	E_A / eV	Quelle
Adsorption	-0,07	[81]
Desorption	$2,21 - 0,44 \cdot \theta$	[82]
	$2,21 - 0,62 \cdot \theta$	[83]
	$2,52 - 1 \cdot \theta$	[84]
	$2,59 - 0,52 \cdot \theta$	[64]
Ladungsdurchtritt	0,75 - 1,63	[43]
Oberflächendiffusion		
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]
Korngrenzdifffusion	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^{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.

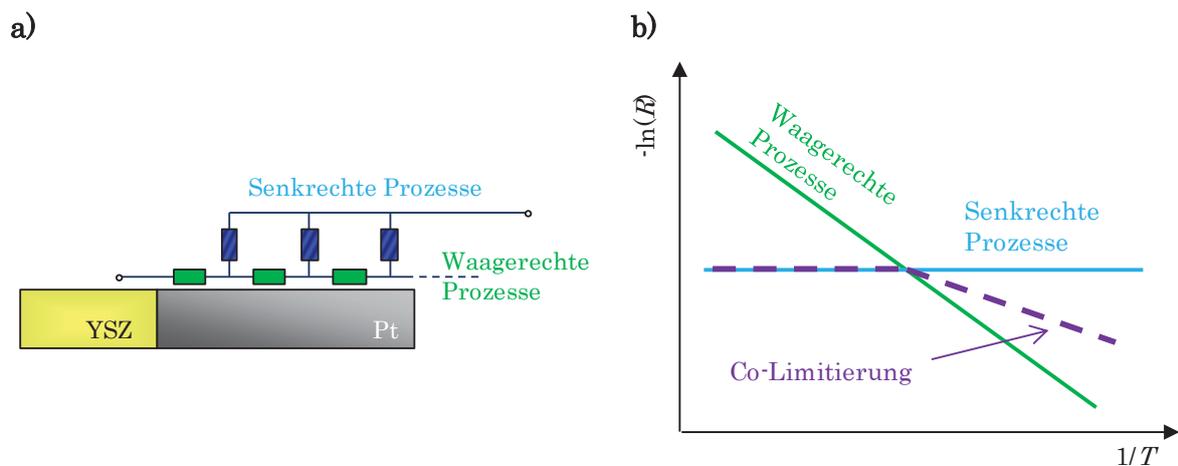


Abbildung 2.5: Co-Limitierung von senkrechten und waagerechten Prozessen auf der Pt-Oberfläche. a) Modellvorstellung als ESB, b) Arrhenius-Plot nach [47].

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 θ 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 θ (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.

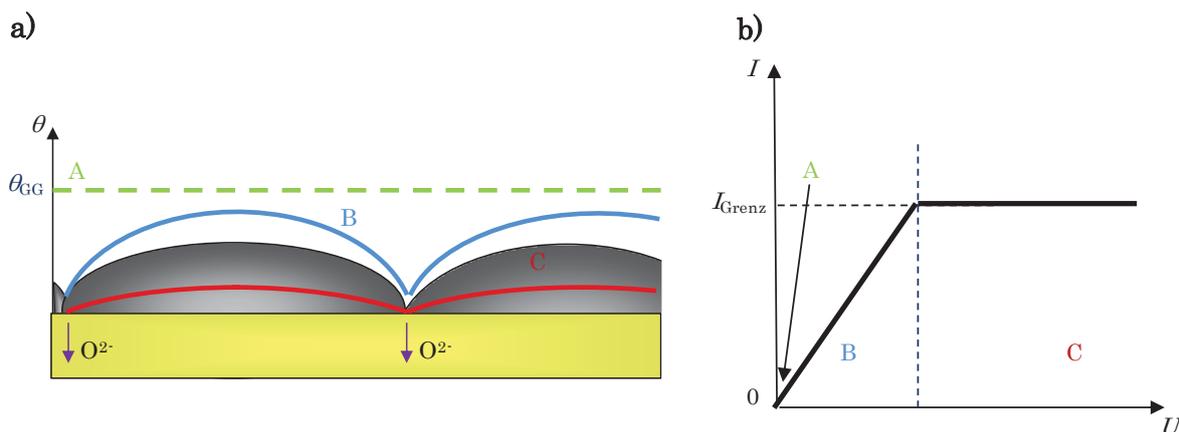


Abbildung 2.6: Schema zum Verständnis a) der Sauerstoffbedeckung θ auf der Elektrode und b) dem resultierenden I_P in Abhängigkeit der Spannung U .

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_{ad} zum Stromfluss bei und es gilt $0 < \theta < \theta_{\text{GG}}$ auf der Oberfläche und nahe der 3PG. Für den Fall C wird θ_{GG} auf der Oberfläche so stark unterschritten, dass nicht ausreichend O_{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_{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 η , $I \rightarrow -I_{\text{Grenz}}$ 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_{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 (O₂, 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_{ad} 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 Zykvoltammetrie

Die Zykvoltammetrie oder Dreiecksspannungsmethode ist ein elektrochemisches Verfahren, bei dem die an eine Elektrode angelegte Spannung (Potenzial) U nach einer meist linearen Zeitfunktion $v_{\text{sr}} = \frac{\partial U}{\partial t}$ (*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].

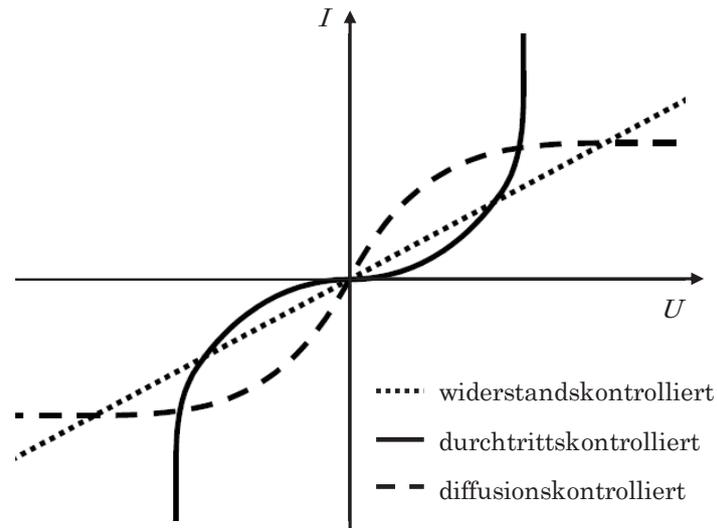


Abbildung 2.7: UI -Kennlinie für verschiedene Verlustmechanismen aus [109].

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].

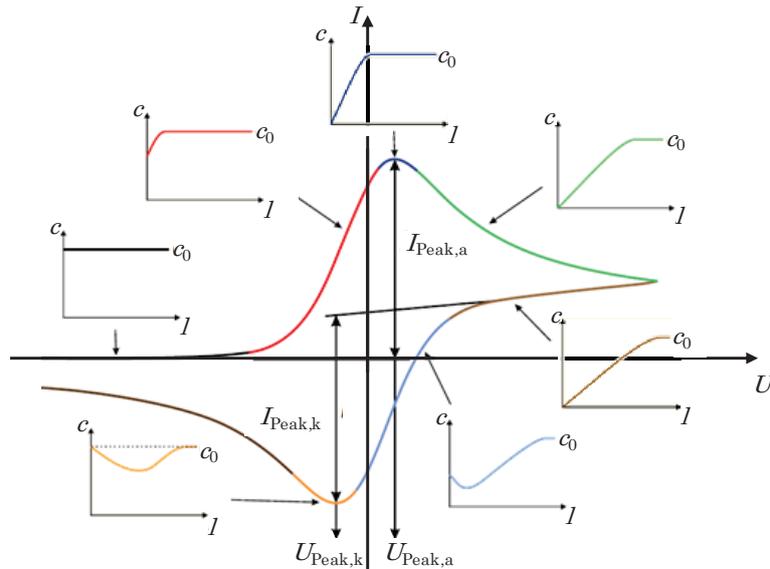


Abbildung 2.8: Zyklovoltammogramm aus [110]. Die farbig markierten Bereiche sind mit den zugehörigen Konzentrationsverläufen abgebildet.

Die Peakhöhe $I_{\text{Peak,a}}$ bzw. $I_{\text{Peak,k}}$ bei dem anodischen bzw. kathodischen Potenzial $U_{\text{Peak,a}}$ bzw. $U_{\text{Peak,k}}$ 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 $\text{O}_2, \text{Pt} | \text{YSZ}$ 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 τ 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 φ 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 τ 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 α_{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 ($\vartheta = 350 \text{ }^\circ\text{C}$) 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 ($\vartheta > 600 \text{ }^\circ\text{C}$) 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).

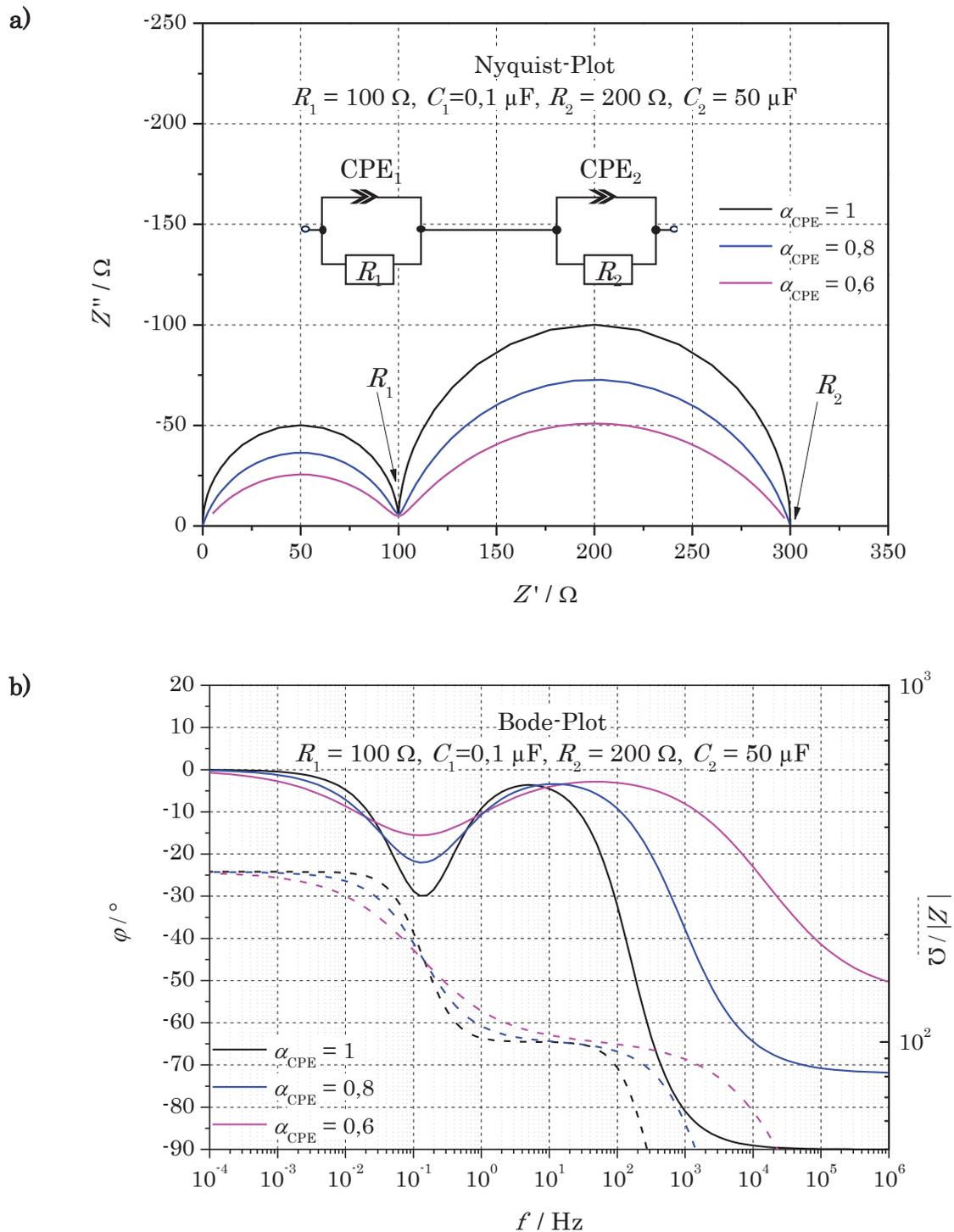


Abbildung 2.9: EIS zweier simulierter RCPE-Prozesse in Abhängigkeit von α_{CPE} der CPE-Glieder in a) Nyquist- und b) Bode-Darstellung.

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.

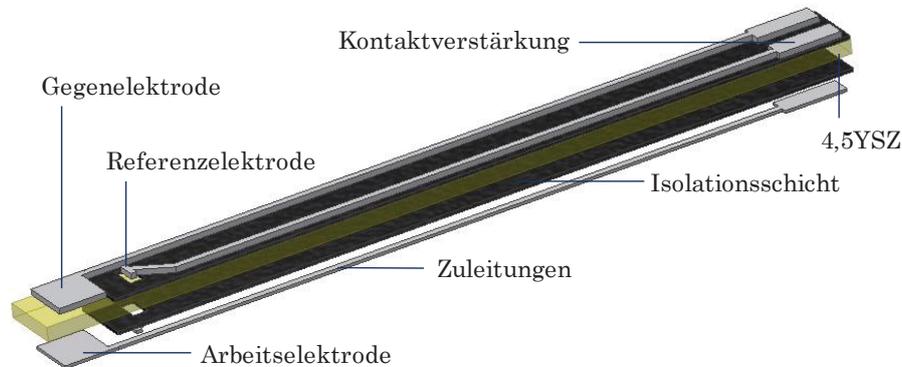


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des genutzten Layouts mit vereinfachtem, symmetrischem Elektrodendesign.

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 ₂
2	Mikro	4,5YSZ ohne SiO ₂
3	Nano	4,5YSZ mit SiO ₂
4	Nano	4,5YSZ ohne SiO ₂

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 / μm	4 – 6,5	0,005 – 2
YSZ / mol-% Y ₂ O ₃	8	8
YSZ-Korngröße / μm	0,35 – 0,55	0,1 – 0,5
Keramik / Pt	0,06	0,1 – 0,2
Feststoffgehalt / Masse-%	77,2	72 – 88,5
Al ₂ O ₃ -Korngröße / μm	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.

3.1 Probenherstellung

Durch den symmetrischen Aufbau und dem damit verbundenen gleichmäßigen Potenzialgradienten zwischen den beiden Arbeitselektroden kann unter Zuhilfenahme der beiden kurzgeschlossenen Referenzelektroden durch Dreipunkt-Messungen eine gezielte elektrochemische Charakterisierung einzelner Elektroden erfolgen [124,125]. Dadurch können Kathode, Anode (sowie der halbe Festelektrolyt) und der Gesamtwiderstand der Zelle separat betrachtet werden (siehe Abbildung 3.2).

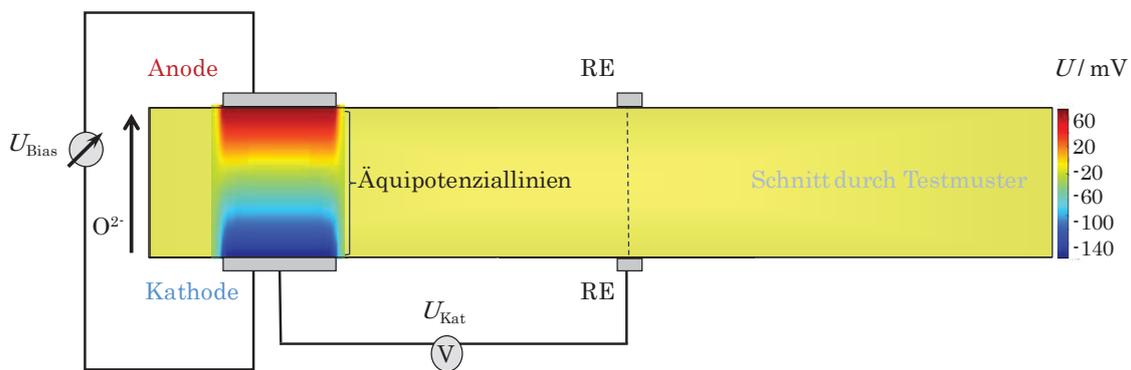


Abbildung 3.2: Potenzialgradient zwischen den Arbeitselektroden bei $U_{\text{Bias}} = 1 \text{ V}$ (vs. RE).

Zum Zweck von Vierpunktmessungen, die den Anteil der Zuleitungswiderstände unterdrücken sollen, sind auch Muster zu charakterisieren, deren zweite Referenzelektrode noch auf der Isolationsschicht auf die Zuleitung der Arbeitselektrode mündet (vgl. Abbildung 3.1). Bei diesen Sensorelementen wird nur eine Referenzelektrode genutzt.

Der Aufbau einer Breitbandlambdasonde sei an dieser Stelle nur zur Übersicht wiedergegeben und für Einzelheiten auf [5] verwiesen. Abbildung 3.3 zeigt den mehrschichtigen Aufbau des Sensors. Hauptbestandteil ist das Elektrodensystem, das aus Innen- und Außenpumpelektrode (IPE und APE) sowie dem Material 4,5YSZ als Festelektrolyt besteht und als "Pumpzelle" bezeichnet werden soll. Der Unterschied zu den vereinfachten Sensorelementen (vgl. Abbildung 3.1 und Abbildung 3.2) liegt in ihrem mehrschichtigen Aufbau, der neben den YSZ-Folien zusätzliche Isolationsschichten für einen intergrierten, mäanderförmigen Heizer

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 λ 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).

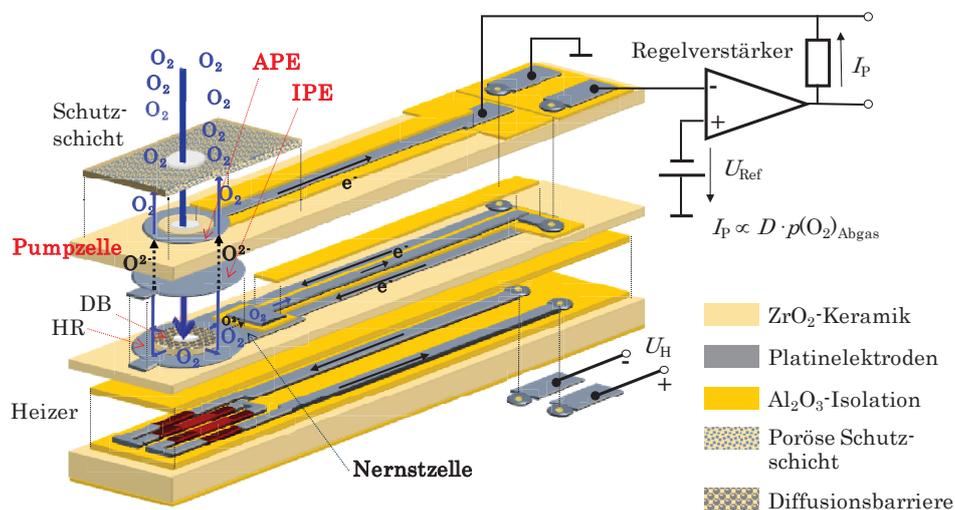


Abbildung 3.3: Aufbau einer Breitbandlambdasonde LSU4.9 aus [5].

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.

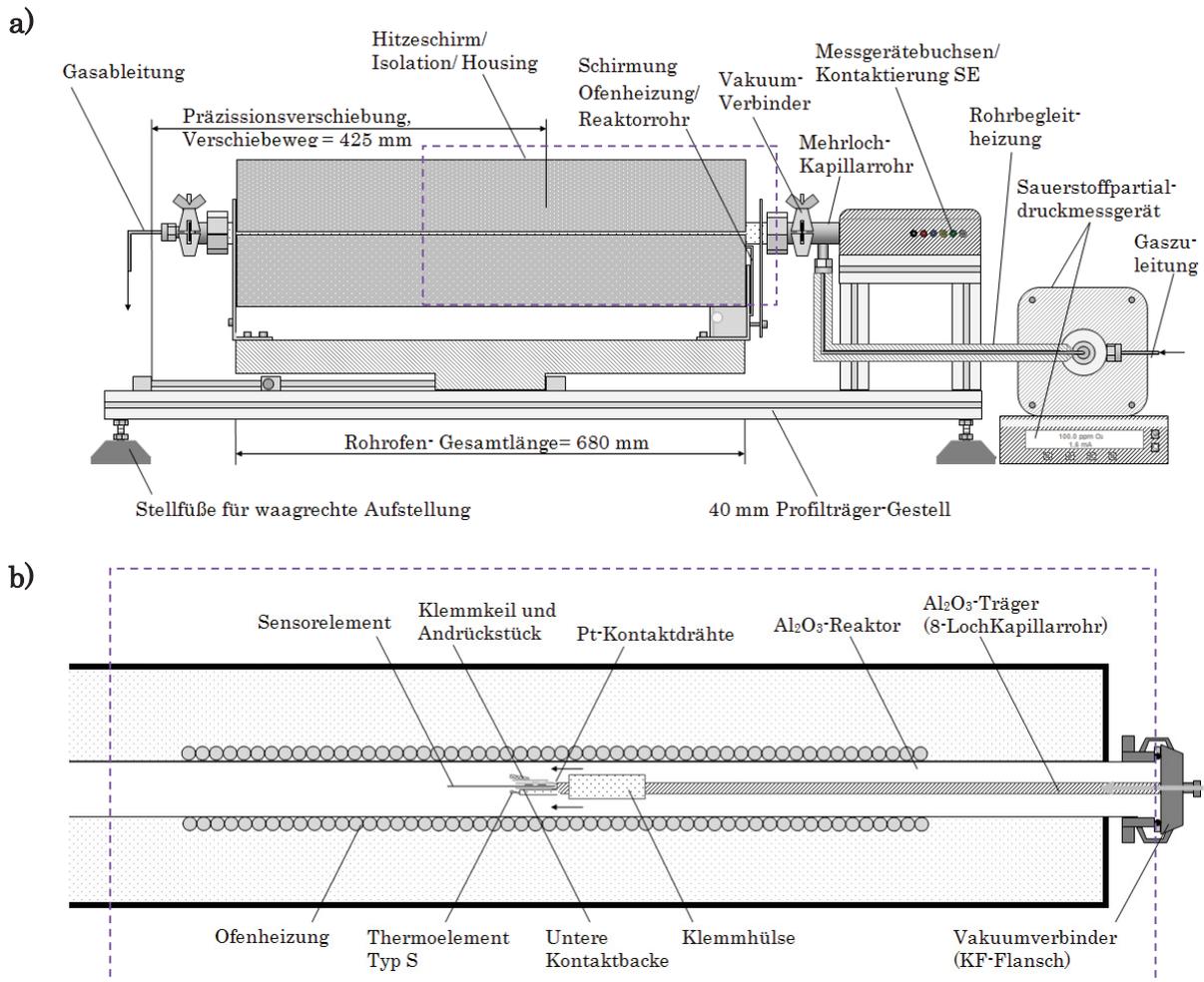


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Untersuchung des Elektrodensystems im Neuzustand und während Alterung durch Wasserdampf. a) Außenansicht, b) Innenansicht des gasdichten Reaktors mit Sensorkontaktierung.

Zentraler Bestandteil des Messaufbaus ist der Hochtemperaturofen der Firma Reetz, über den mittels eines Eurotherm Temperaturreglers 2404[®] die gewünschte Betriebstemperatur eingestellt werden kann. Das Sensorelement wird durch einen Einschub mittig im Innen liegenden, abgeschirmten Al₂O₃-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[®]-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[®], 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[®] 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[®] 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.

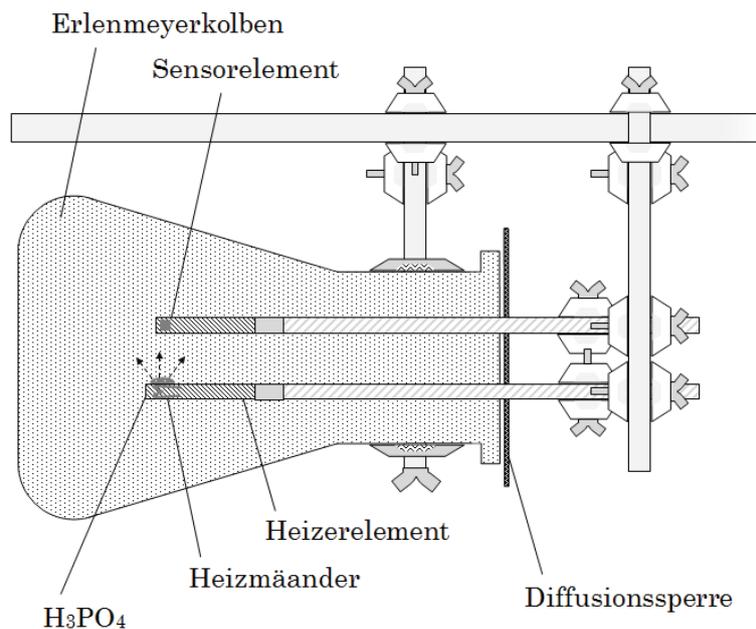


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Untersuchung des Elektrodensystems vor, während und nach Vergiftung mit Phosphorpentoxid.

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_{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.

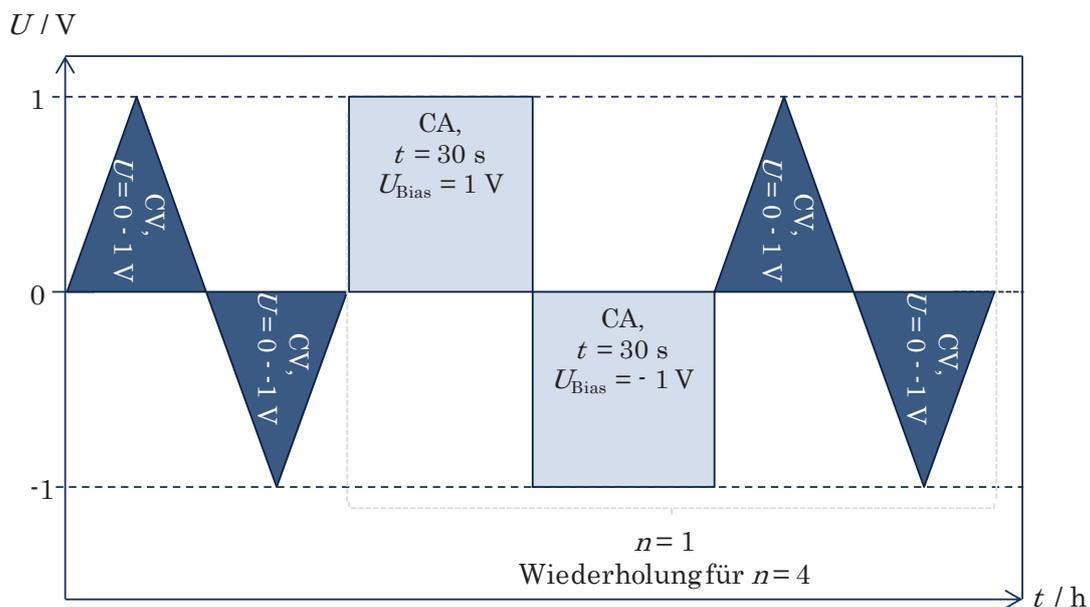


Abbildung 3.6: Konditionierungsablauf bei $\vartheta = 690\text{ °C}$ und $p(\text{O}_2) = 0,2\text{ bar}$ für vereinfachte Sensorelemente nach Sinterung.

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 ₂	H ₂ O	Na ⁺	P ₂ O _{5(g)}
YSZ	X Intrinsisch	X Autoklav	X Als Na ₂ O während Sinterung und als Na ₂ CO ₃ -Imprägnierung	-
Elektrode	X Intrinsisch	X U_{Bias} in H ₂ O _(g)	-	X U_{Bias} in P ₂ O _{5(g)}

3.4.1 Degradation durch SiO₂

Die Bewertung der Elektrodensystemschädigung durch SiO₂ (Varianten 1 und 3, vgl. Tabelle 3-1) als intrinsische Vergiftung im YSZ erfolgt in Referenz zum SiO₂-freien Elektrodensystem (Varianten 2 und 4) und damit als Wechselwirkung zu den Degradationsursachen Wasserdampf H₂O_(g) und Phosphorpentoxid P₂O_{5(g)} 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 SiO₂ 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 SiO_2 und Natriumionen auf die Alterung und Vergiftung werden Sinter- und Imprägnierversuche durchgeführt.

Für den Sinterversuch werden unentbinderte, 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 SiO_2 -haltige und -freie, vereinfachte Sensorelemente der Varianten 1 und 2 mit einer 10 %-igen Na_2CO_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.

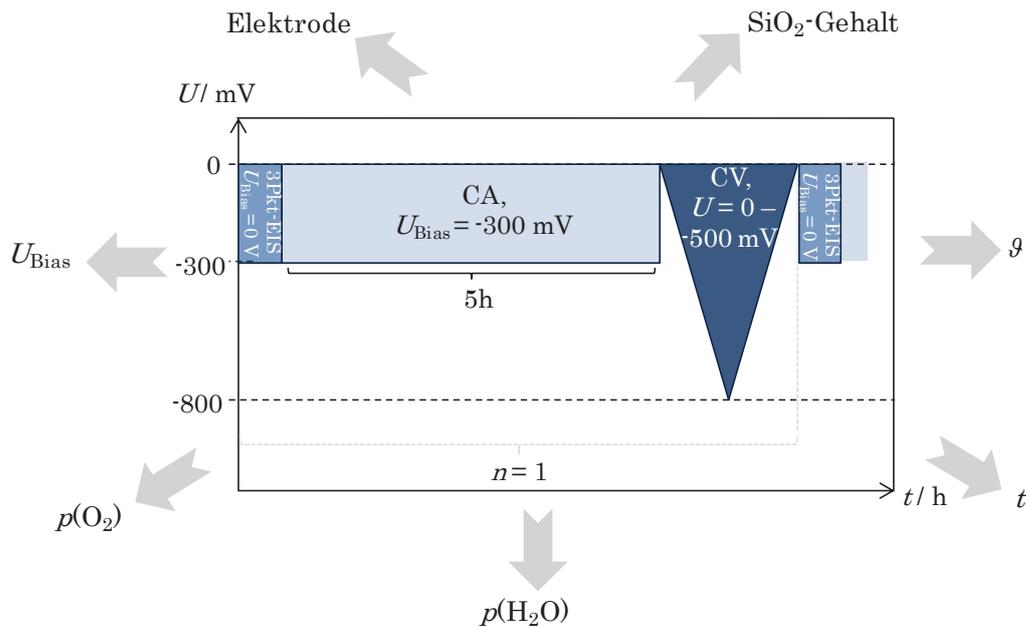


Abbildung 3.7: Ablauf der Untersuchung zur potenzialgetriebenen Degradation unter Anwesenheit von $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ mit den zu variierenden Parametern (graue Pfeile) für einen Zyklus ($n = 1$).

Die 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 ϑ	600 ... 780°C
Pumpspannung U_{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.

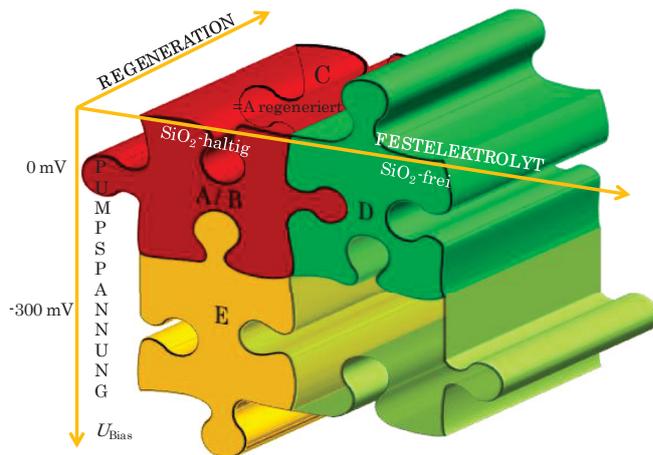


Tabelle 3-5: Analyseobjekte zur ToF-SIMS-Analyse nach Degradation mit deuteriertem Wasser D_2O .

Pro-be	Zustand	SiO ₂ in YSZ	$U_{Bias}/$ 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_2O -Experimenten werden für die Proben A und F zusätzlich Experimente mit dem Isotop $^{18}O_2$ 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_{Elyt} (bei $f = 3$ kHz) auf $\vartheta = 690$ °C eingeregelt.

Die Vergiftung wird durch zwei Verdampfungsvorgänge mit je $V = 10$ μL einer 25 %-igen H_3PO_4 auf dem Heizerelement eingeleitet. Für die vereinfachten Sensorelemente wird $V = 5$ μL 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 nm² 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⁺-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 α -Strahlung 40 kV/ 50 mA, Primärmonochromator, 500 μ m-Kollimator, Hi-Star-Flächendetektor. Die Quantifizierung erfolgt standardlos mittels Rietveldverfahren mit dem Programm TOPAS[®] 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
Analysiertes Volumen / m³	8,78·10 ⁻¹⁵	1,31·10 ⁻¹⁴
Schnittabstand / nm	100	100
Anzahl Schnitte	380	375
Voxelgröße XYZ / nm³	25 x 31,73 x 100	25 x 31,73 x 100
Voxelvolumen / m³	7,93·10 ⁻²³	7,93·10 ⁻²³
Rekonstruiertes Volumen XYZ / μm³	10 x 25 x 35	17,5 x 25 x 30
Beschleunigungsspannung REM / kV	5	5
Strom REM / nA	1,4	1,4
Beschleunigungsspannung FIB / kV	30	30
Ionenstrom / nA	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 Bi_x^+ mit einer Energie von 25 keV genutzt. Zur Tiefenprofilierung wird mit dem Ion 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.

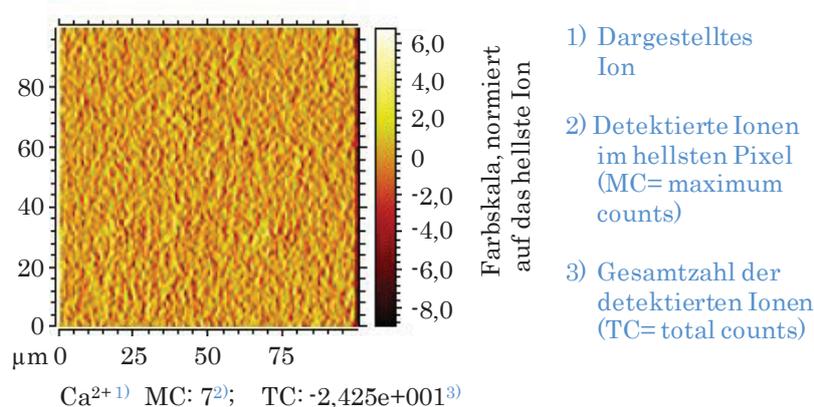


Abbildung 3.9: Lateralverteilungsbild einer Beispielprobe der Firma Tascon.

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.

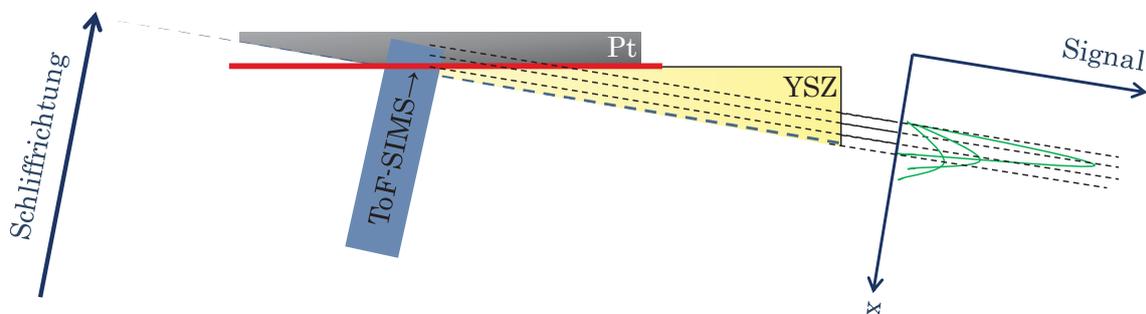


Abbildung 3.10: Tiefenprofilierung des in einem Schrägschliff präparierten Pt|YSZ-Interfaces und die daraus resultierende, verschmierte Signalausgabe.

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 ϑ , $p(\text{O}_2)$ - und U_{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		
	ϑ	$p(\text{O}_2)$	U_{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 °C in den Bereichen $p(\text{O}_2) = 10^{-4}\text{ bar}$ bis $0,2\text{ bar}$ untersucht.

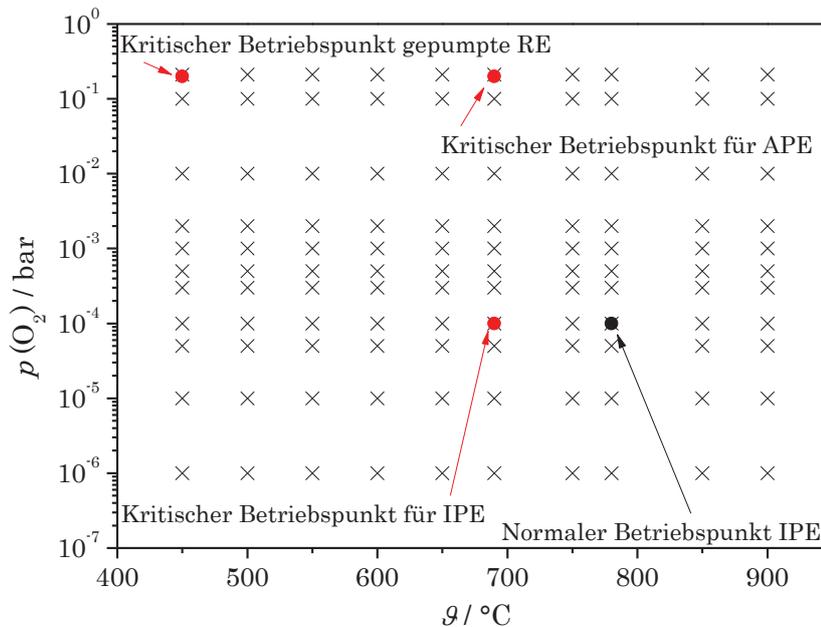


Abbildung 3.11: Untersuchte Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereiche.

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.

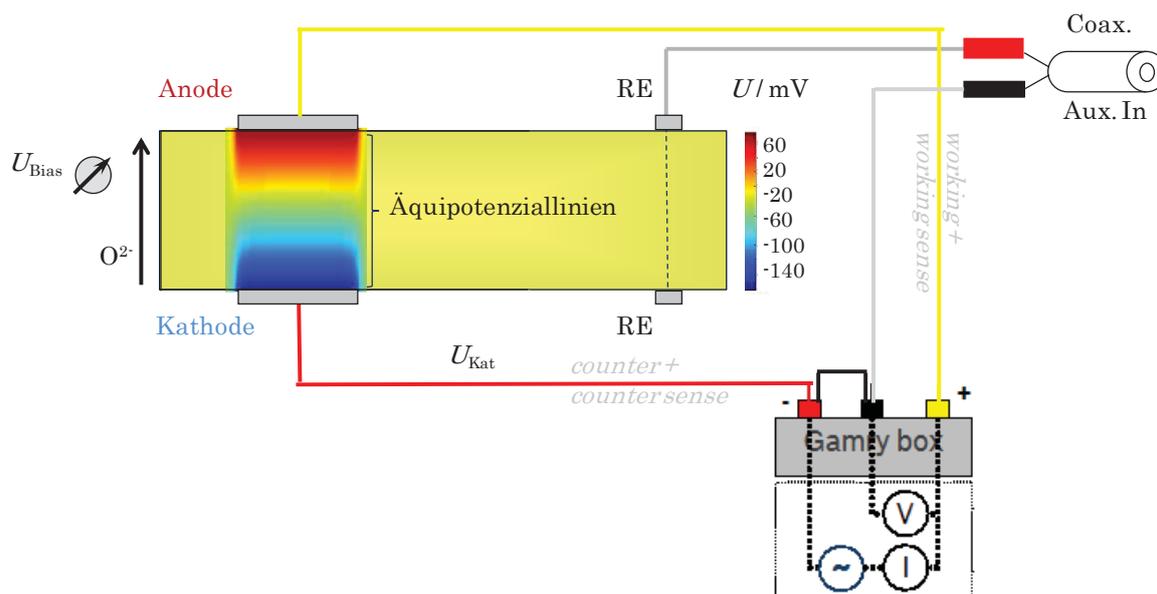


Abbildung 3.12: Kontaktierung des vereinfachten Sensorelementes zur Zweipunktmessung mit Aufzeichnung des Spannungsabfalls an der Kathode (vs. RE).

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_{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_{max} und U_{min} beschrieben, dessen Start- und Endpotenzial (vs. RE) stets mit 0 V gewählt wurde.

Die Parameter v_{sr} , U_{max} und U_{min} für Konditionierung, Vor- und Nachcharakterisierung in Abhängigkeit von der Temperatur ϑ 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
Elektrodenanordnung	Zweipunkt	Zwei-/ Dreipunkt
f- Bereich	1 MHz ... 1 Hz	1 MHz ... 1 Hz
U_{AC}	30 mV	30 mV
U_{Bias}	0 V	0 mV, -100 mV
ϑ Bereiche	300 °C ... 375 °C	450 °C ... 900 °C
$p(O_2)$-Bereiche	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_{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_{Kat} und Anode R_{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_{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.

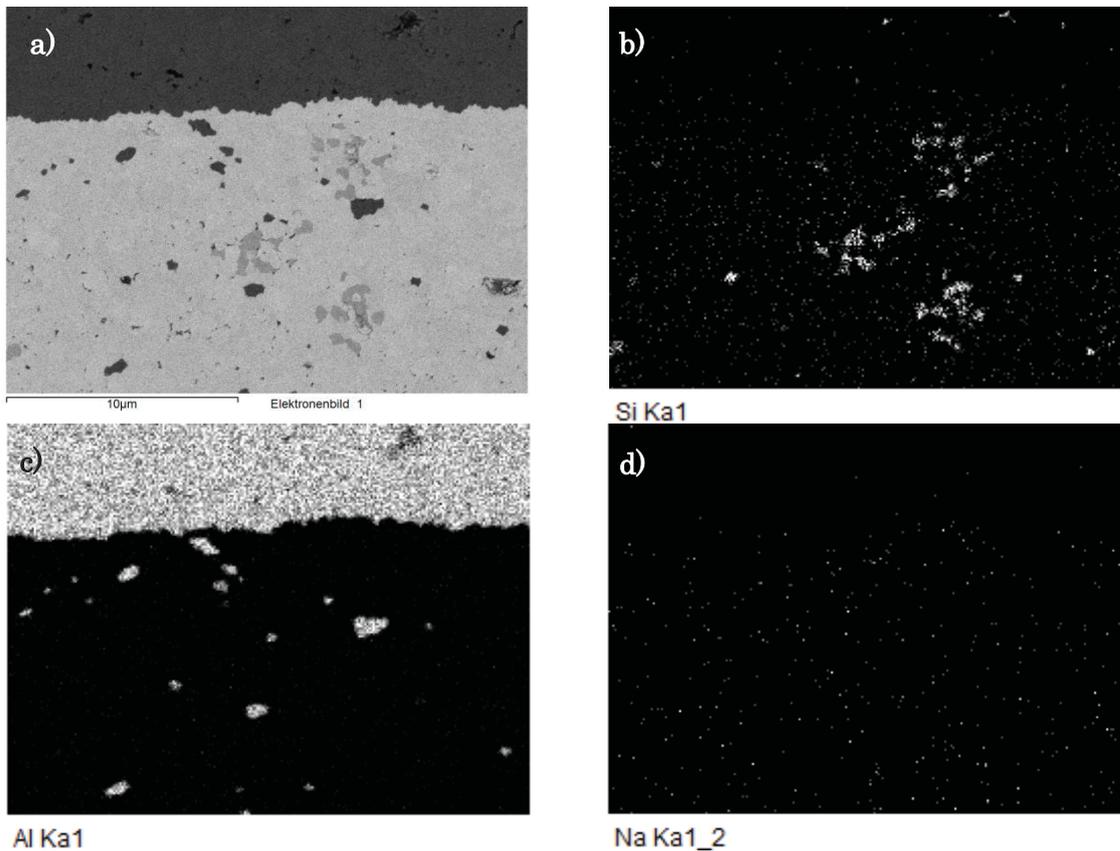


Abbildung 4.1: a) Gefügeabbildung eines SiO_2 -haltigen Sensorelementes nach Sinterung inkl. EDX-Mapping für b) Si, c) Al und d) Na.

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 Na^+ -Ionen im Gefüge. In übermäßiger Anwesenheit von Na^+ - (oder Ca^{2+} -)Ionen dient es für SiO_2 als Netzwerkmodifizierer und ist in der Lage eine natrium- und aluminiumhaltige Glasphase auszubilden, die entlang der YSZ-Körner segregiert [19,20,26,132].

In den 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 SiO_2 -freiem YSZ ist dagegen keine dieser Phasen nachweisbar (vgl. Abbildung 4.2 b), grüne Pfeile).

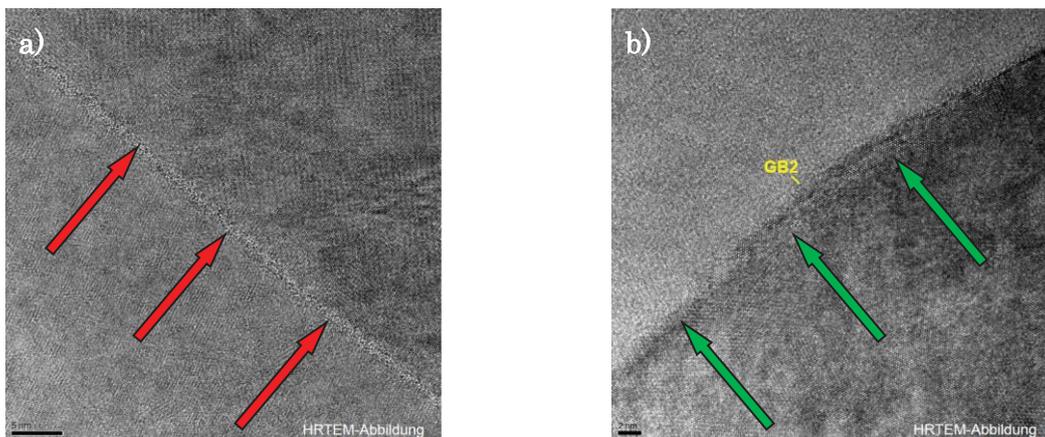


Abbildung 4.2: HRTEM-Aufnahme von einzelnen Korngrenzen eines a) SiO_2 -haltigen und b) SiO_2 -freien Sensorelementes.

Derartige Glasphasen verteilen sich in den 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.

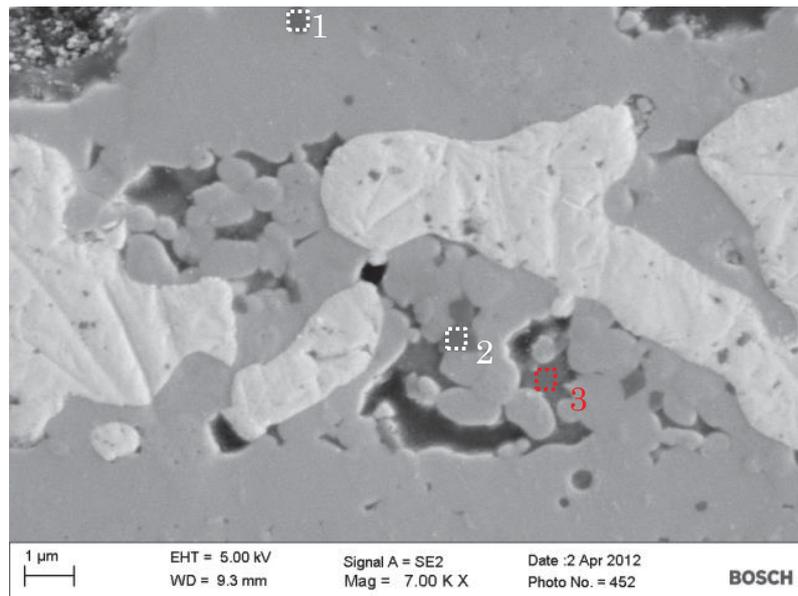


Abbildung 4.3: Mit EDX nachgewiesenes Glas nach Sinterung eines SiO₂-haltigen Sensorelementes.

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	36,2
Na	0,3	0	1,5
Al	19,1	20,8	5,3
Si	0	0	11,8
Y	0	0	2,5
Zr	0	0	6,3
Pd	15,2	8,5	5,3

Das EDX-Spektrum Nummer 3 bestätigt die Ausbildung von Glasphasen in festelektrolytbasierten Sensorelementen unterschiedlichen SiO₂-Gehalts, die unter Standardbedingungen gesintert wurden (vgl. Kapitel 3.1.1). Sie setzen sich stets aus Silicium-, Natrium-, Aluminium- und Sauerstoffanteilen zusammen und lösen Y³⁺-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 SiO₂-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

$\vartheta = 300 \dots 375 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\text{Pt}|\text{YSZ}$ -Elektrodensystem mit und ohne SiO_2 bei $\vartheta = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen wurde. Vor allem aus Abbildung 4.4 a) wird deutlich, dass das SiO_2 -haltige Sensorelement einen größeren KG-Anteil besitzt, da der Schnittpunkt des zweiten Halbkreises (HK) bei größeren Impedanzen Z' liegt. Die Zugabe von 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 SiO_2 zu niedrigen Frequenzen f hin.

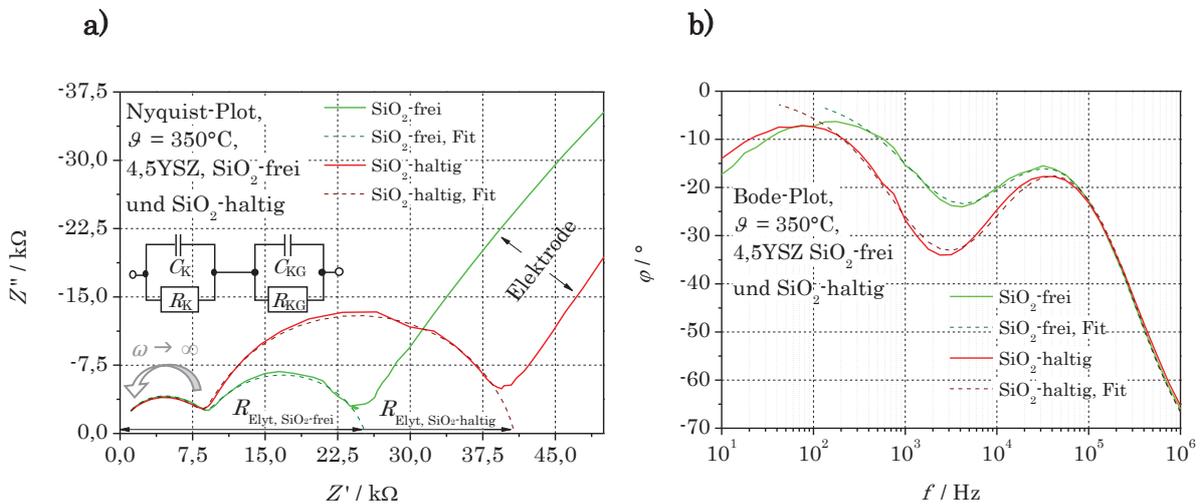


Abbildung 4.4: Elektrochemisches Impedanzspektrum von YSZ mit und ohne SiO_2 bei $\vartheta = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ in a) Nyquist- und b) Bode-Plot.

Aus der Temperaturabhängigkeit der gefitteten Einzelwiderständen R_K und R_{KG} sowie aus deren Summe, dem Gesamtwiderstand des Festelektrolyten R_{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.

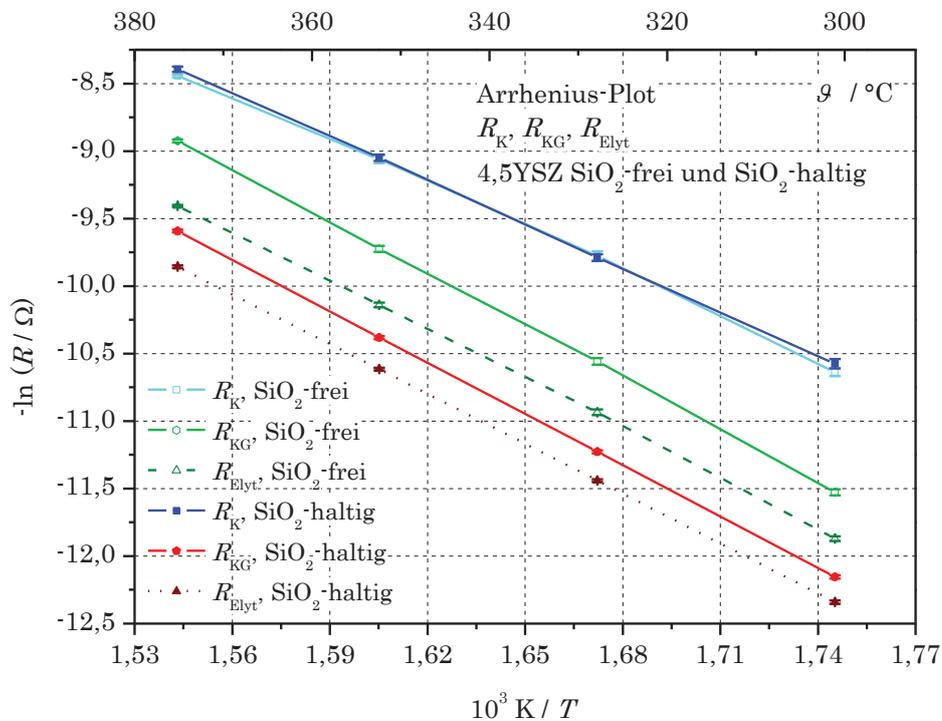


Abbildung 4.5: Arrhenius-Plot von R_K , R_{KG} und R_{Elyt} SiO_2 -freier und SiO_2 -haltiger 4,5YSZ-Substrate.

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 SiO_2 -Gehalt ist, wohingegen der KG-Anteil abhängig vom SiO_2 -Anteil um einen Offset verschoben ist. Der R_{Elyt} verändert sich analog zu R_{KG} . Die bestimmten Energien sind im Rahmen der experimentellen Messunsicherheit unabhängig vom SiO_2 -Gehalt und mit Literaturwerten in Übereinstimmung [22,99]. Die Unterschiede in den Absolutwerten der KG-Widerstände R_{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.

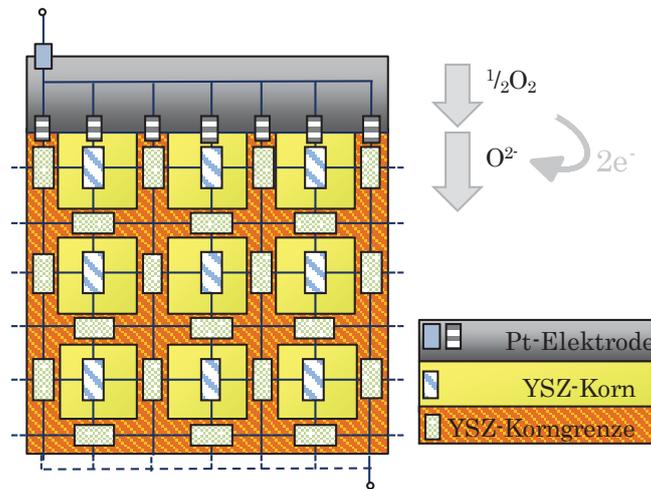


Abbildung 4.6: Brick-Layer-Modell nach [133].

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 SiO_2 modifizierten YSZ ist.

4.1.1.2 Einfluss von Natriumionen

Der Einfluss von Na^+ -Ionen auf die Glasphasenbildung wird an SiO_2 -haltigen YSZ-Substraten untersucht. In Abbildung 4.7 sind REM-Aufnahmen von in Na^+ -armen- bzw. Na^+ -reichem Al_2O_3 -Pulverbett gesinterten Sensorelementen der Variante 1 dargestellt.

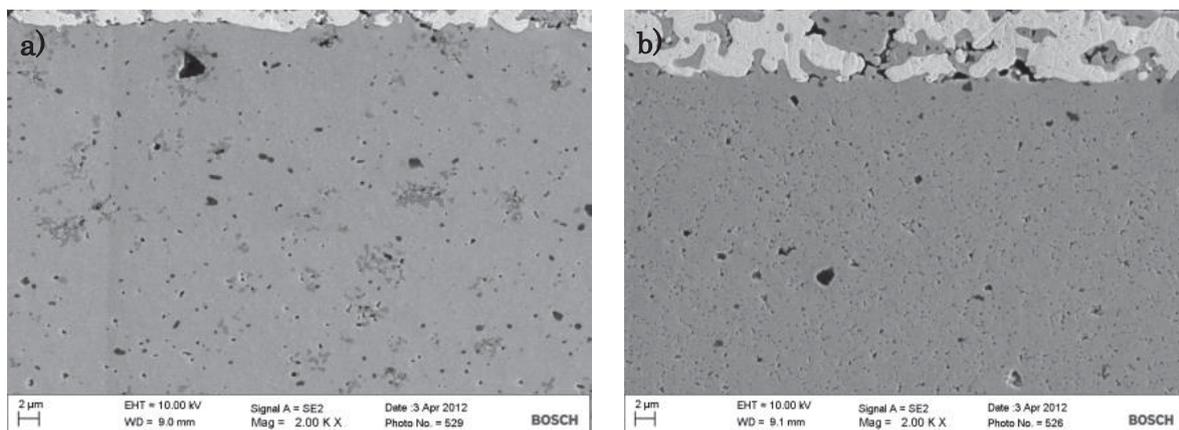


Abbildung 4.7: SiO_2 -haltiges YSZ in a) Na^+ -armem und b) Na^+ -reichem Al_2O_3 -Pulverbett gesintert.

Die Na^+ -arm gesinterten Substrate zeigen die bereits diskutierten ZrSiO_4 -Nester. In den Na^+ -reich gesinterten Substraten konnte durch REM- und EDX-Untersuchungen kein ZrSiO_4 gefunden werden. Eine Sichtbarkeit der Glasphase wie in Abbildung 4.3 ist in Abhängigkeit von SiO_2 - und Na^+ -Gehalt in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Tabelle 4-4: Bildung von Glasphase in Abhängigkeit von SiO_2 und Na^+ -Angebot.

SiO_2	Na^+	ZrSiO_4	Glas
-	-	-	-
-	+	-	-/+
+	-	+	+/-
+	+	-	++

Die Zufuhr von Na^+ -Ionen als Netzwerkwanler führt zu einer verstärkten Ausbildung einer Glasphase und unterdrückt die Abreaktion zu ZrSiO_4 . Ohne Angebot von SiO_2 und Na^+ kann nur durch Restverunreinigungen Glas gebildet werden.

Um die Änderung von R_K und R_{KG} in YSZ in Abhängigkeit von der Na^+ -Zufuhr zu untersuchen, wurden vereinfachte Sensorelemente der Varianten 1 und 2 (mit und ohne SiO_2 , Mikro-Elektrode) nach einer 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.

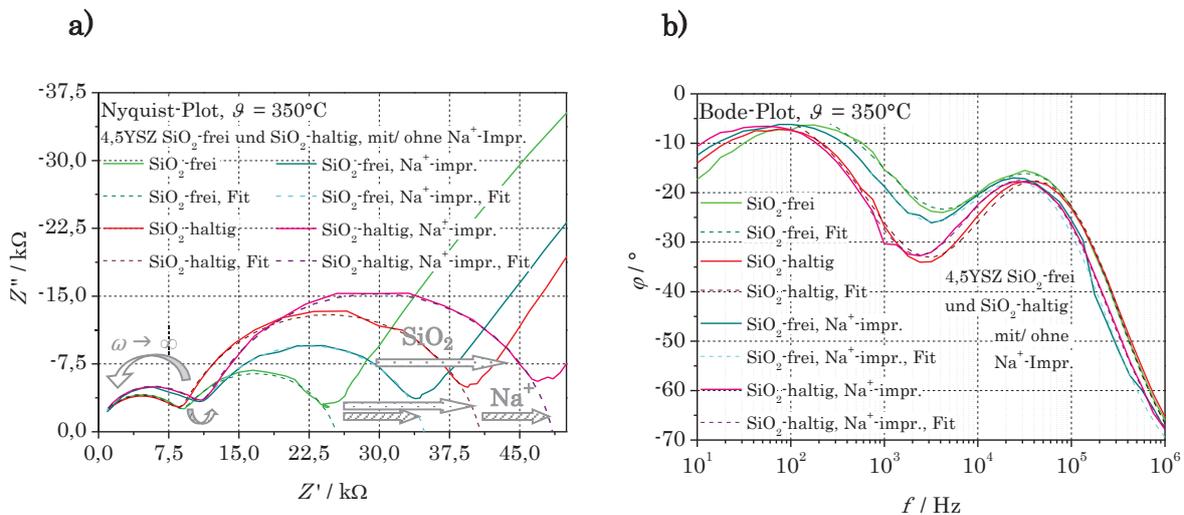


Abbildung 4.8: EIS von YSZ mit und ohne SiO_2 bzw. mit und ohne Na^+ -Imprägnierung bei $\vartheta = 350^\circ\text{C}$ in a) Nyquist- und b) Bode-Plot.

Der Anstieg des R_{KG} in Abbildung 4.8 a) lässt sich durch den verstärkenden Einfluss der Na^+ -Ionen auf die Glasphasenbildung, wie in Tabelle 4.3 gezeigt, erklären. Außerdem können 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 Na^+ -Imprägnierung. Eine mögliche Ursache ist eine gesteigerte Bildung von der Glasphase, die mehr Y^{3+} -Ionen aus den YSZ-Körnern herauslöst und damit lokal auf c_{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 SiO_2 -haltigen Systeme signifikante Erhöhung der Aktivierungsenergie um $\Delta E_A^{\text{KG}} = 0,4 \text{ eV}$.

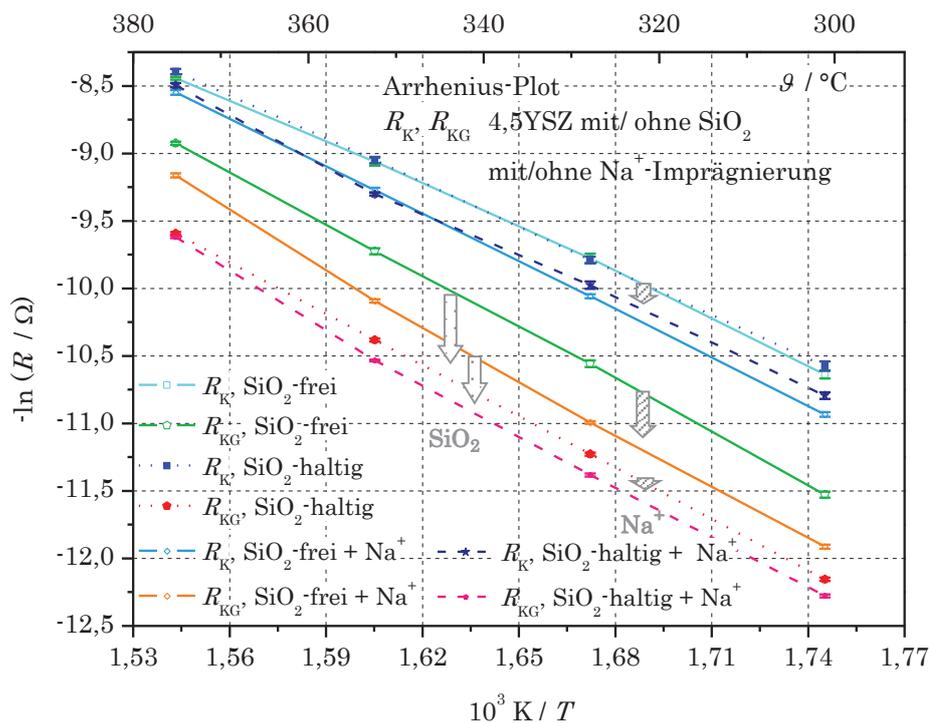


Abbildung 4.9: Arrhenius-Plot von R_K und R_{KG} SiO_2 -freier und SiO_2 -haltiger 4,5YSZ-Substrate mit und ohne Na^+ -Imprägnierung.

Tabelle 4-5: Aktivierungsenergien E_A von R_K , R_{KG} und R_{Elyt} von 4,5YSZ mit 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}	$1,09 \pm 0,01$	$1,13 \pm 0,01$
R_{Elyt}	$1,06 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,01$

Die SiO_2 -freien Systeme erfahren durch die Na^+ -Imprägnierung keine zur signifikanten Veränderung der lokalen Leerstellenkonzentration $c_{V\bullet}$ 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 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 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 SiO_2 und Na^+ -Ionen auf die Glasphasen-, 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 Na^+ und SiO_2 auf ZrSiO_4 - bzw. Glasphasenbildung und den Einfluss auf K- und KG-Widerstand sowie dessen E_A^{KG} .

SiO_2	Na^+	ZrSiO_4	Glas	Einfluss auf R_K	Einfluss auf R_{KG}	ΔE_A^{KG}
-	-	-	-	-	-	-
-	+	-	-/+	+	+	-
+	-	+	+/-	+	-	-
+	+	-	++	+	++	+

Die Glasphase wird in Abhängigkeit des Anteils von SiO_2 und Na^+ ausgebildet. Dabei liefern Na^+ -Ionen einen verstärkenden Einfluss: Für selbst bei nominell SiO_2 -freien Sensorelementen bildet sich bei Na^+ -Überangebot eine Glasphase aus, die durch Restverunreinigungen entsteht. Bei SiO_2 -haltigen Sensorelementen entsteht bei Anwesenheit von Na^+ signifikant mehr Glasphase. ZrSiO_4 -Nester bilden sich nur bei SiO_2 -reichen Sensorelementen ohne Überangebot von 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.

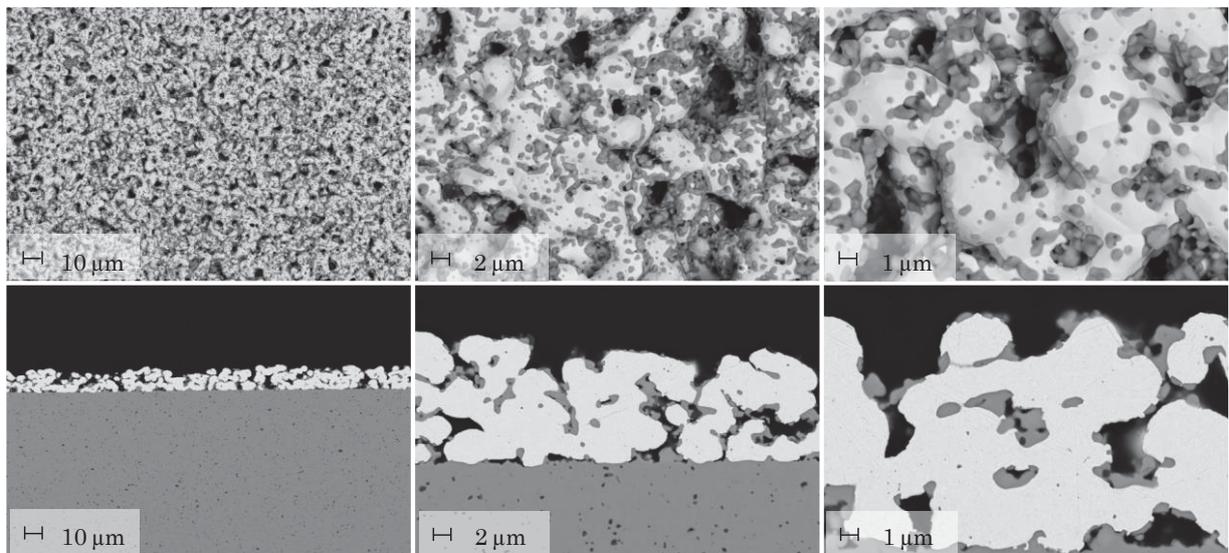


Abbildung 4.10: REM-Aufnahmen der Mikro-Elektrode. Oben: Draufsicht. Unten: Schnitt. (Maßstab: 10 µm, 2 µm, 1 µm)

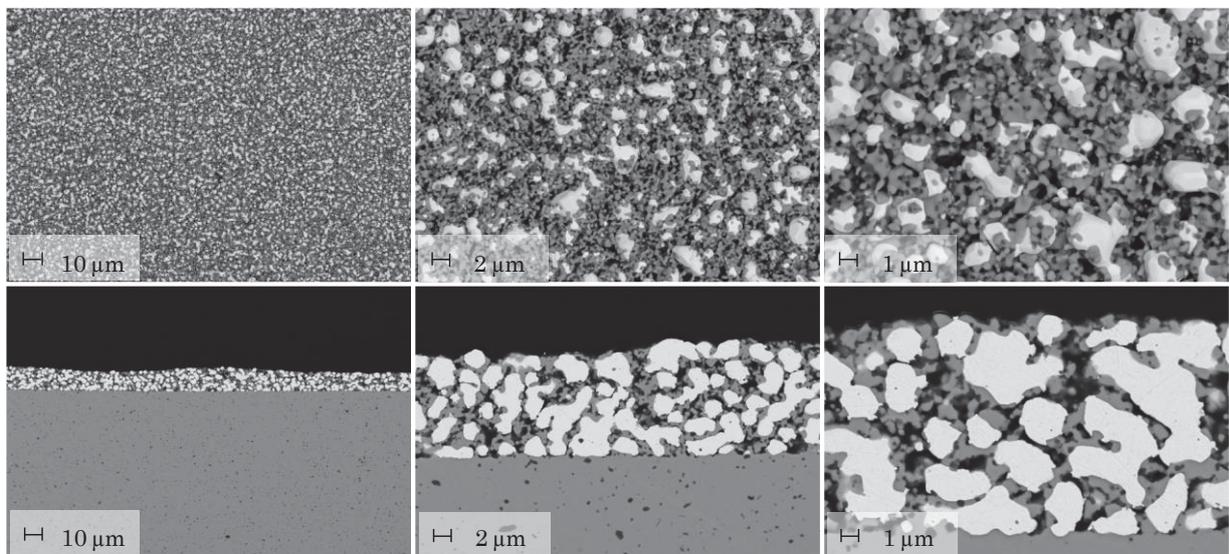


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen der Nano-Elektrode. Oben: Draufsicht. Unten: Schnitt. (Maßstab: 10 µm, 2 µm, 1 µm)

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.

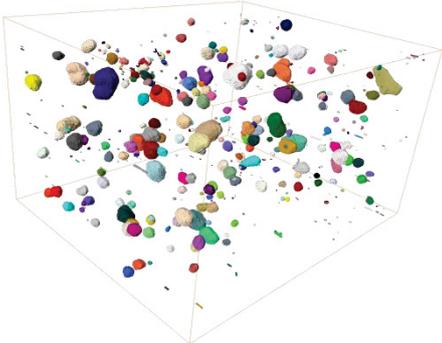
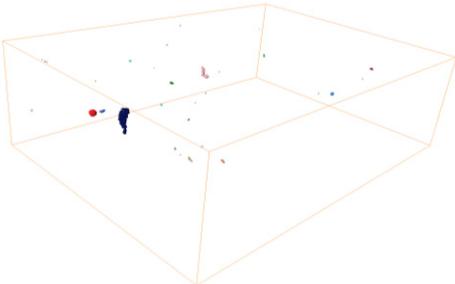
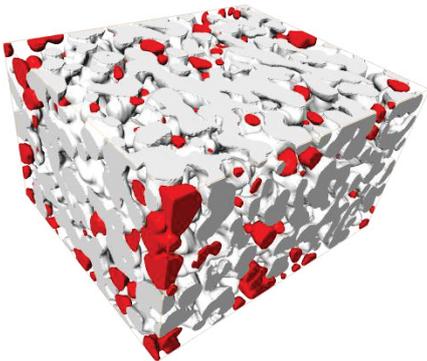
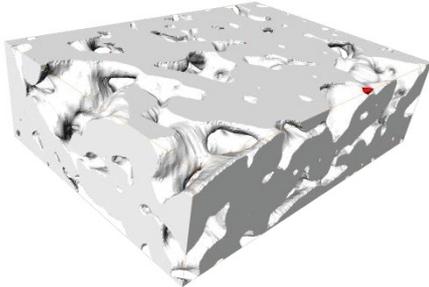
Einzelne, perkolierende Phasen sind in Abbildung 4.12 a) in weiß, b) hellgrau und c) dunkelgrau dargestellt, nicht angebundene Phasen in rot. Die nicht angebondenen Phasenanteile, die nicht am Rand des betrachteten Ausschnittes liegen sind darunter in bunt aufgeführt. Daran wird ersichtlich, dass sowohl 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.

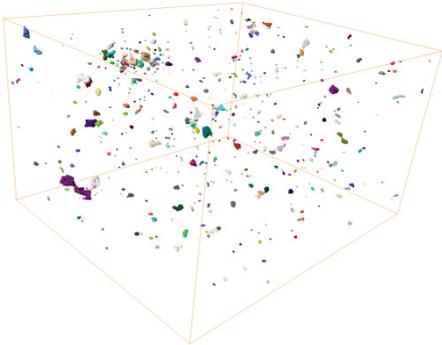
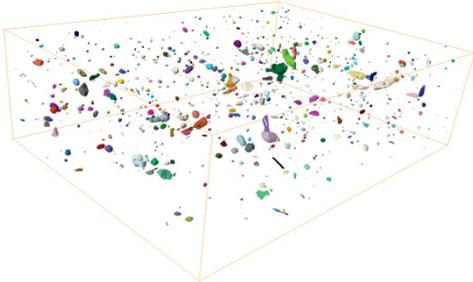
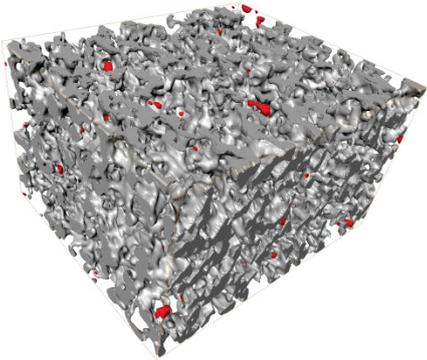
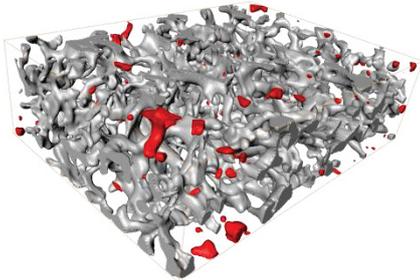
Mikro-Elektrode

Nano-Elektrode

a)



b)



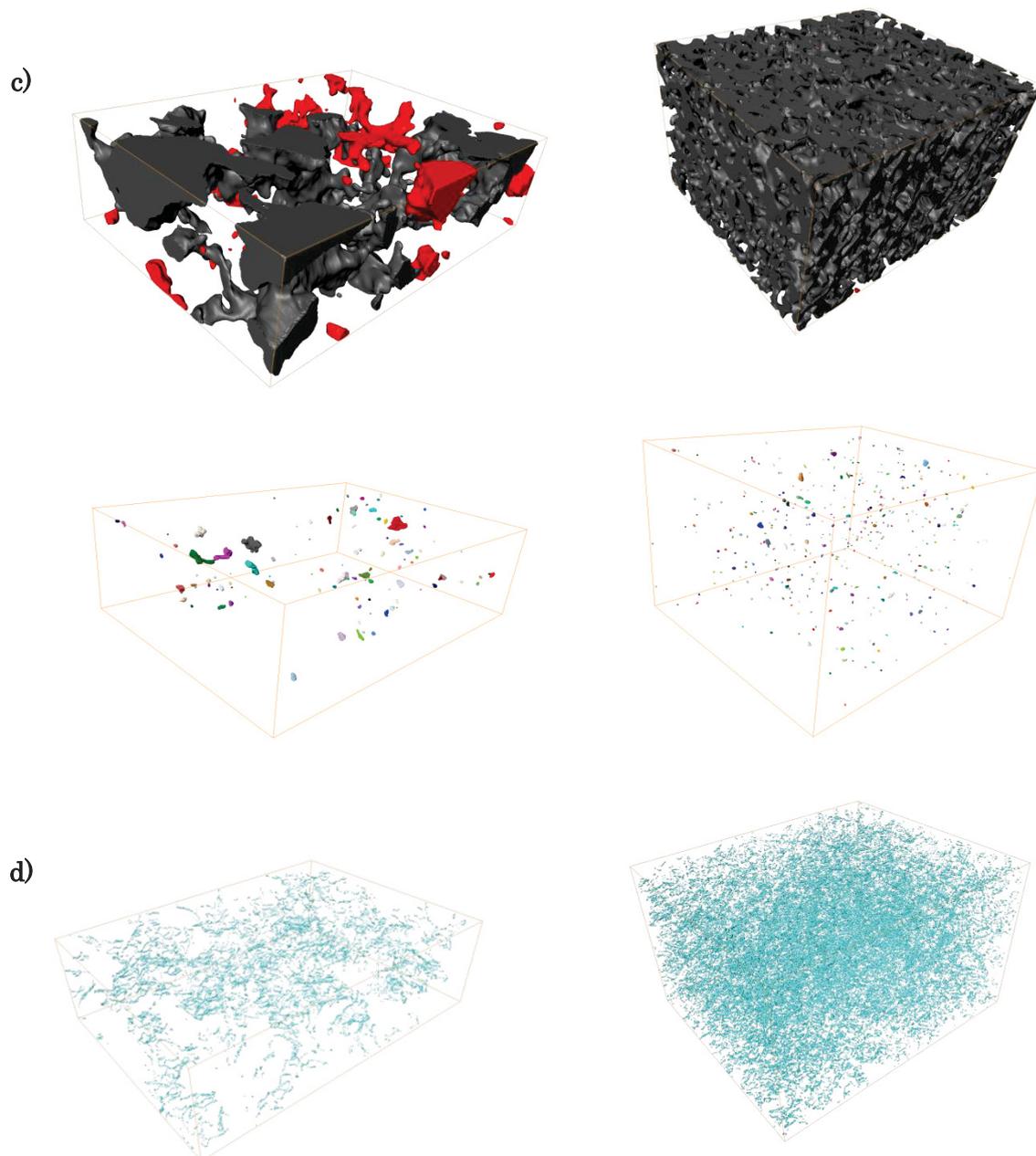


Abbildung 4.12: Gefügekonzstruktion von der Mikro- und Nano-Elektrode mit den perkolierenden bzw. nichtperkolierenden Phasen (rot bzw. bunt) a) Platin (weißgrau), b) YSZ (hellgrau), c) Pore (dunkelgrau), d) 3PG bzw. gemessene Dreiphasenpunkte.

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

	Mikro-Elektrode	Nano-Elektrode
Volumenanteil / %		
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
Spez. Grenzfläche / m⁻¹		
Platin	5,95·10 ⁵	11,25·10 ⁵
YSZ	7,40·10 ⁵	14,69·10 ⁵
Poren	3,44·10 ⁵	21,57·10 ⁵
Platin zu YSZ	4,95·10 ⁵	2,18·10 ⁵
Platin zu Poren	1,00·10 ⁵	9,01·10 ⁵
Poren zu YSZ	2,4·10 ⁵	12,5·10 ⁵
Spez. 3PG-Länge / m⁻²	5,79·10 ¹¹	24,46·10 ¹¹
Tortuosität (x-Richtung)		
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_{effektiv} des Transportweges zur Dicke der analysierten Schicht δ 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.

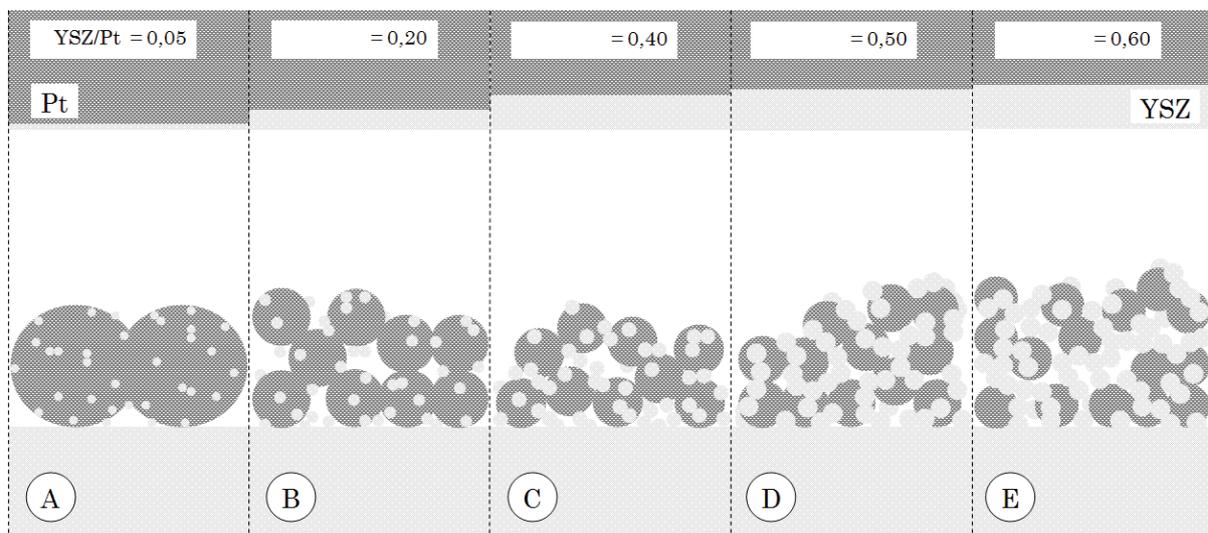


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung des Versinterns von Pt|YSZ in Abhängigkeit des YSZ/Pt-Anteils (nach [122]).

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. Al_2O_3) benetzt wird. Dabei spielt die Korngrößenverteilung der

Al_2O_3 -Körner im nanoskaligen Bereich eine wichtige Rolle. Der Unterschied der Al_2O_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 Al_2O_3 bedeckt, sodass bei Sinterung ein Platinkornwachstum verhindert wird, nach dem Sintern aber keine Bedeckung des Platins mehr vorhanden ist, weil die nanoskaligen Al_2O_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.

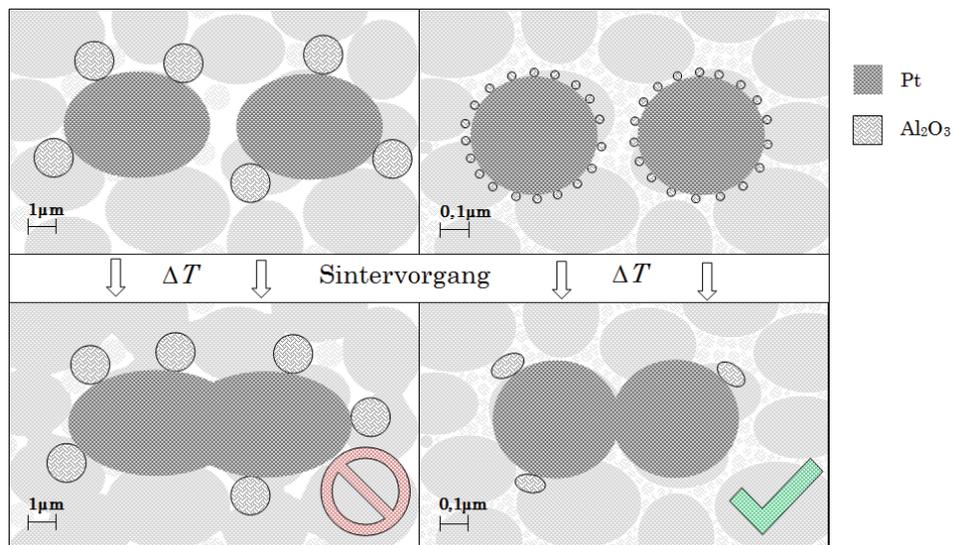


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung des Pinnens von Korngrenzen um Kornwachstum zu inhibieren.

Infolge des Sinterprozesses wachsen auch die Al_2O_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 Al_2O_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)

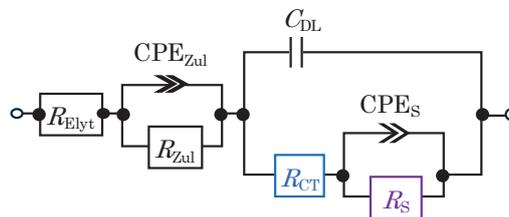


Abbildung 4.15: In dieser Arbeit genutztes ESB für die Anpassung der Messwerte der Impedanz in Dreipunktanordnung.

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 $\vartheta = 690 \text{ }^\circ\text{C}$.

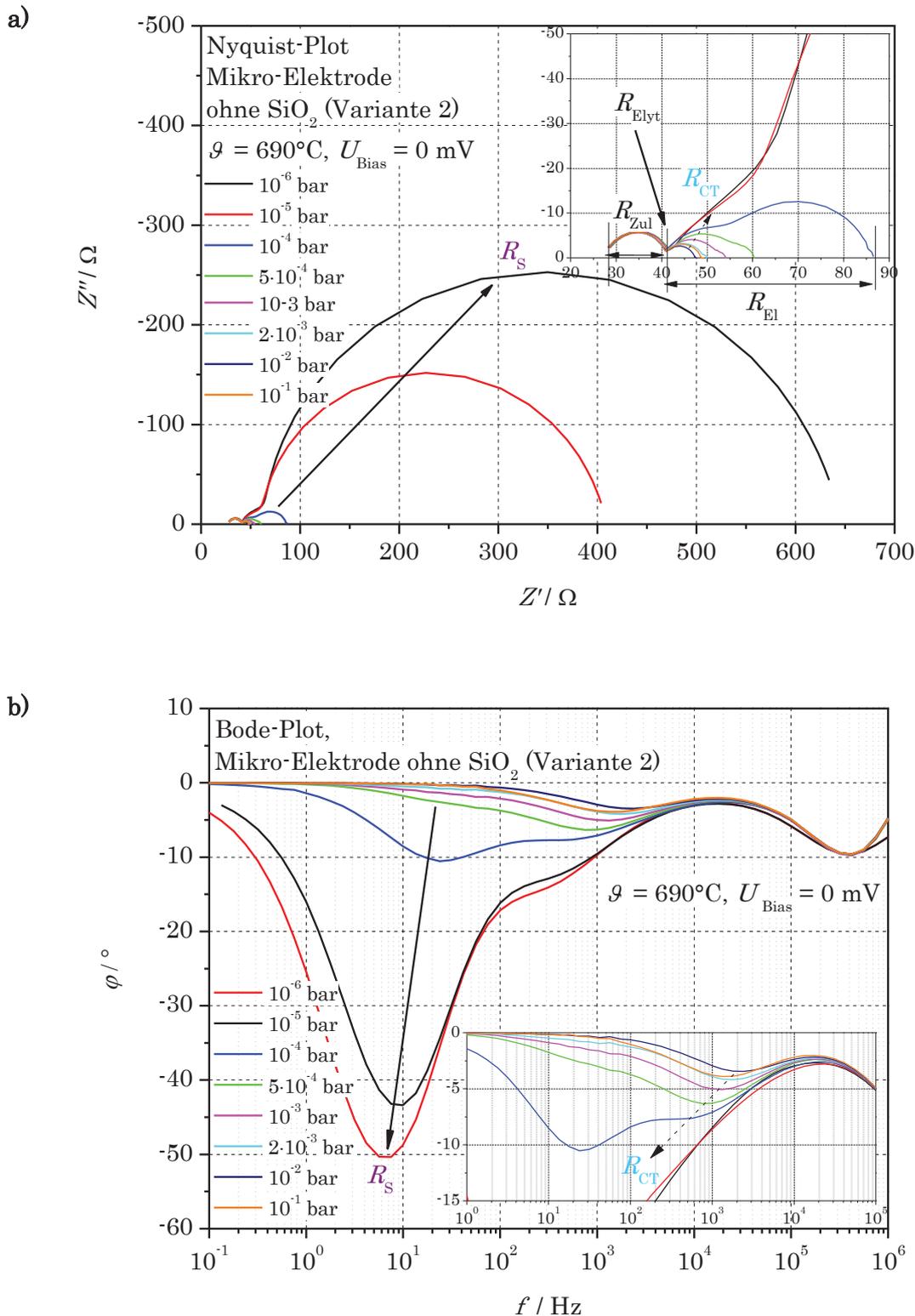


Abbildung 4.16: EIS einer Mikro-Elektrode ohne SiO₂ (Variante 2) bei $\vartheta = 690^{\circ}\text{C}$ mit $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ mV}$ in Abhängigkeit von $p(\text{O}_2)$, a) Nyquist-Plot, b) Bode-Plot.

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 $\vartheta > 690 \text{ °C}$ 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_{Elyt} aufgelöst. Im Bode-Diagramm (Abbildung 4.16 b) zeigt sich, dass der Durchtrittswiderstand R_{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_{El} und die mittels CNLS-Fit erhaltenen Einzelwiderstände R_{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_{El} für Mikro- und Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ dargestellt.

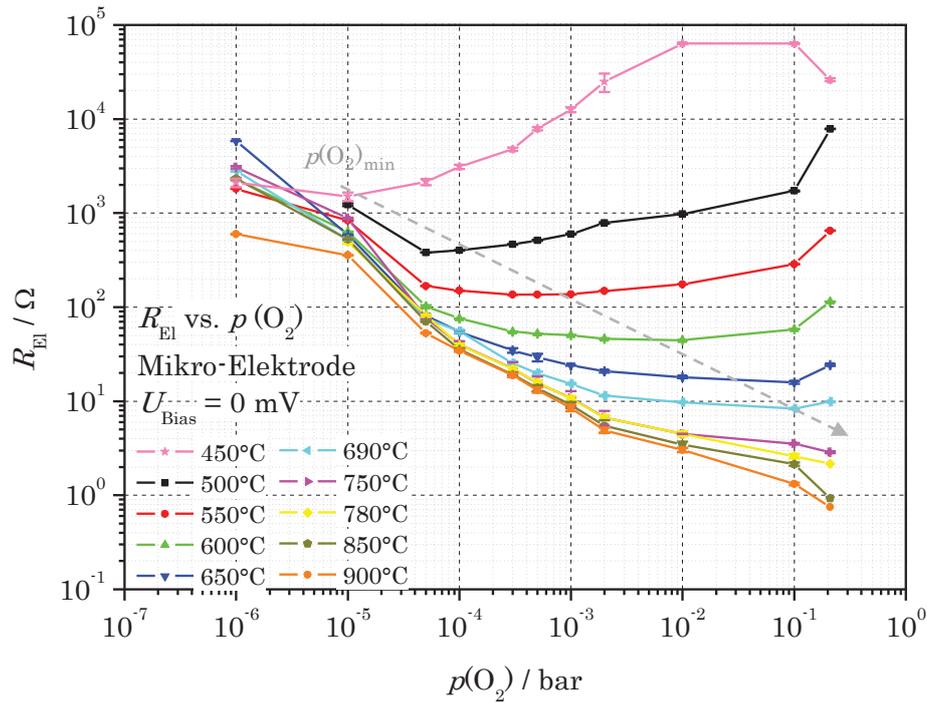


Abbildung 4.17: Elektrodenwiderstand R_{El} der Mikro-Elektrode als Funktion des $p(\text{O}_2)$ bei $\vartheta = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

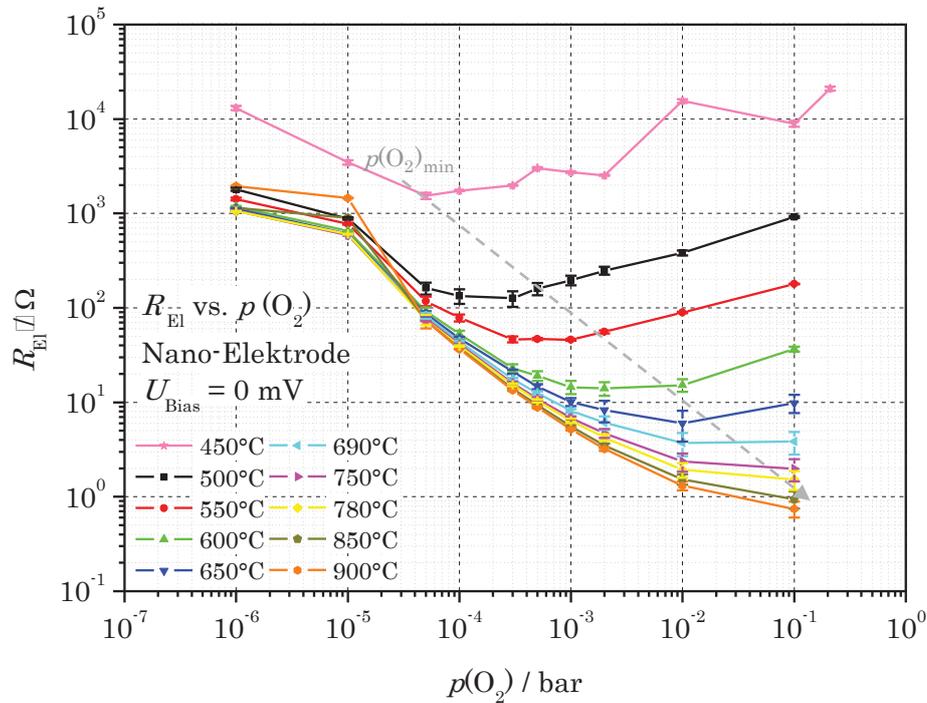


Abbildung 4.18: Elektrodenwiderstand R_{El} der Nano-Elektrode als Funktion des $p(\text{O}_2)$ bei $\vartheta = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die beiden Elektrodensysteme zeigen ähnliches Verhalten für den Elektrodenwiderstand R_{El} : mit größer werdendem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ nimmt R_{El} zunächst ab, durchläuft ein Minimum bei $p(\text{O}_2)_{\text{min}}$ und steigt dann wieder an. Das Minimum von R_{El} wird bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken $p(\text{O}_2)$ für niedrige Temperaturen ϑ 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_{El} -Werte sind für die Nano-Elektrode kleiner als für die Mikro-Elektrode. Signifikant wird der Unterschied jedoch erst bei kleinen Temperaturen ϑ 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_{A}^{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_{A}^{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_{A}^{El} für Mikro- und Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ und den zwischen zwei Temperaturen ϑ gemessenen Bereichen.

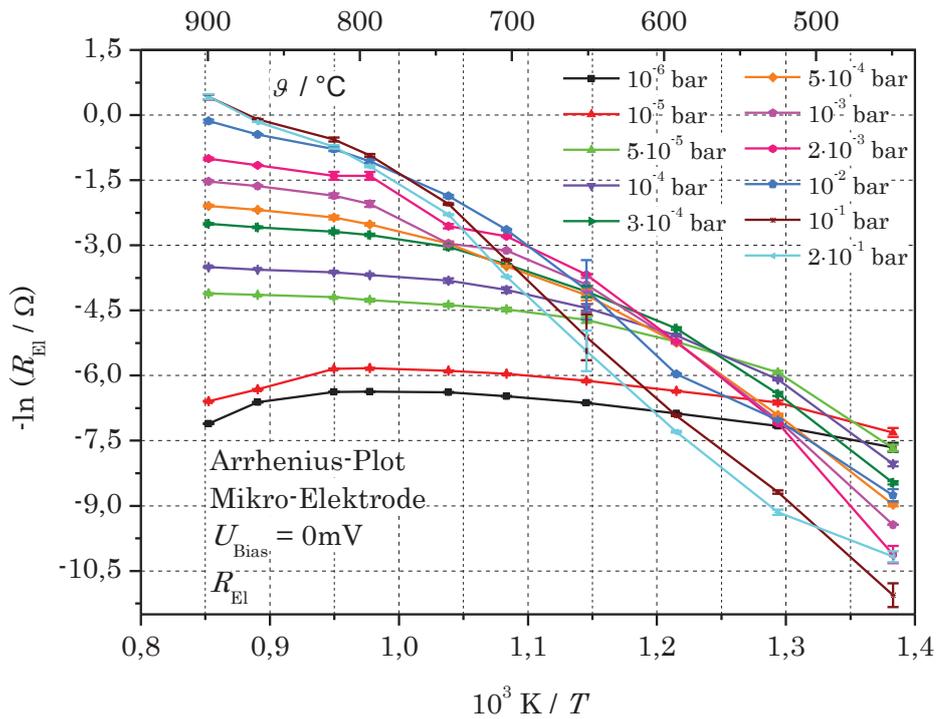


Abbildung 4.19: Arrhenius-Plot für dem R_{El} der Mikro-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(\text{O}_2)$.

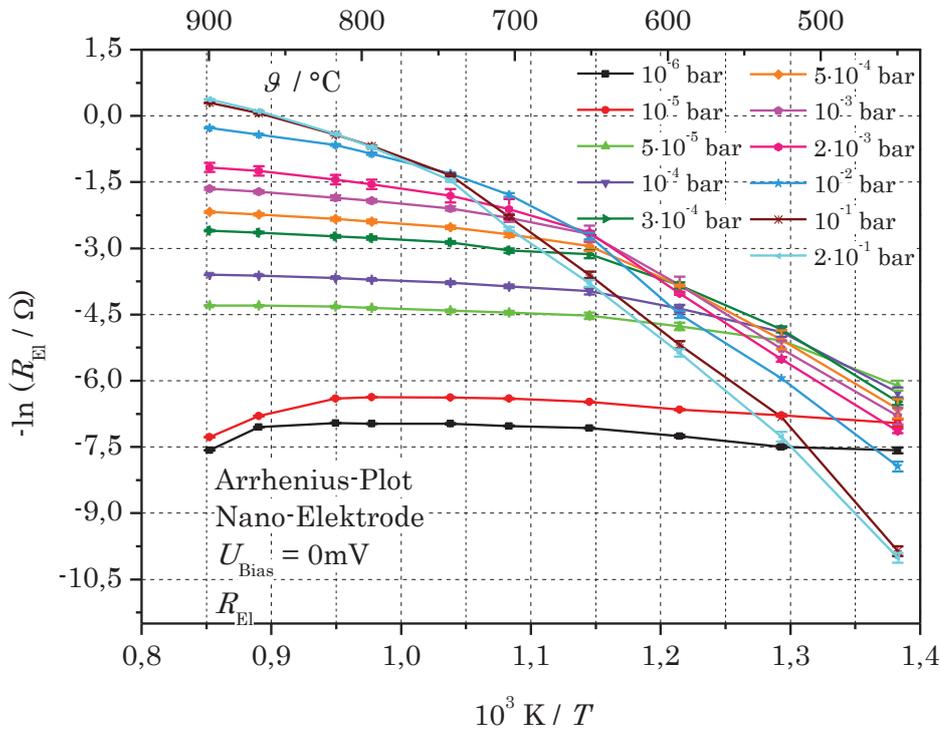


Abbildung 4.20: Arrhenius-Plot für den R_{El} der Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(\text{O}_2)$.

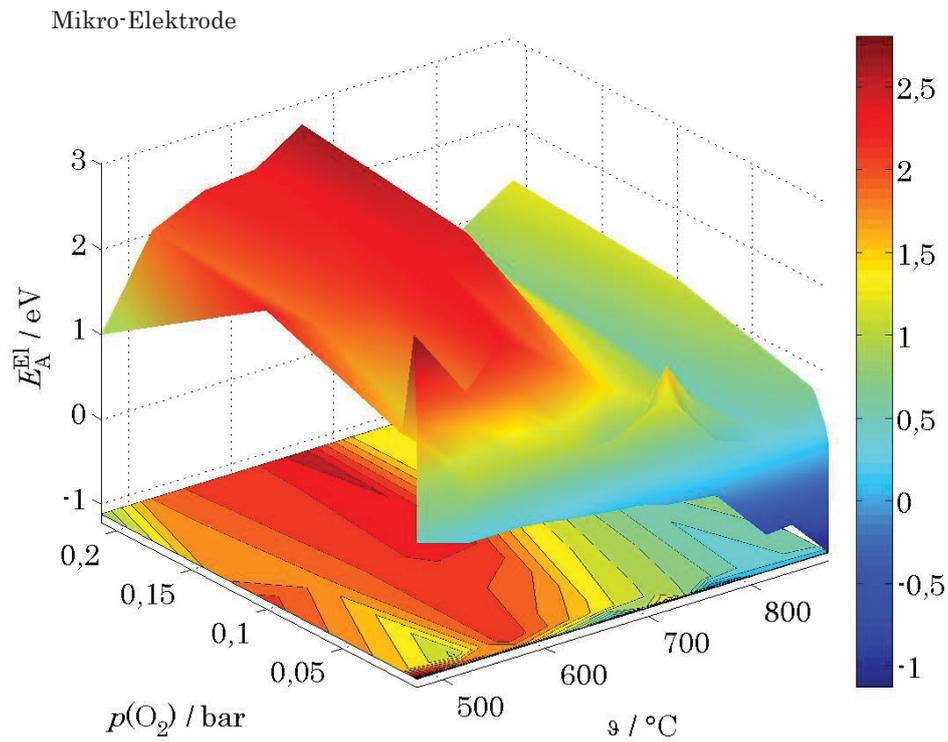


Abbildung 4.21: E_A^{El} für den R_{El} der Mikro-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(\text{O}_2)$ und zwischen jeder aus Abbildung 4.19 gemessenen Temperaturen ϑ .

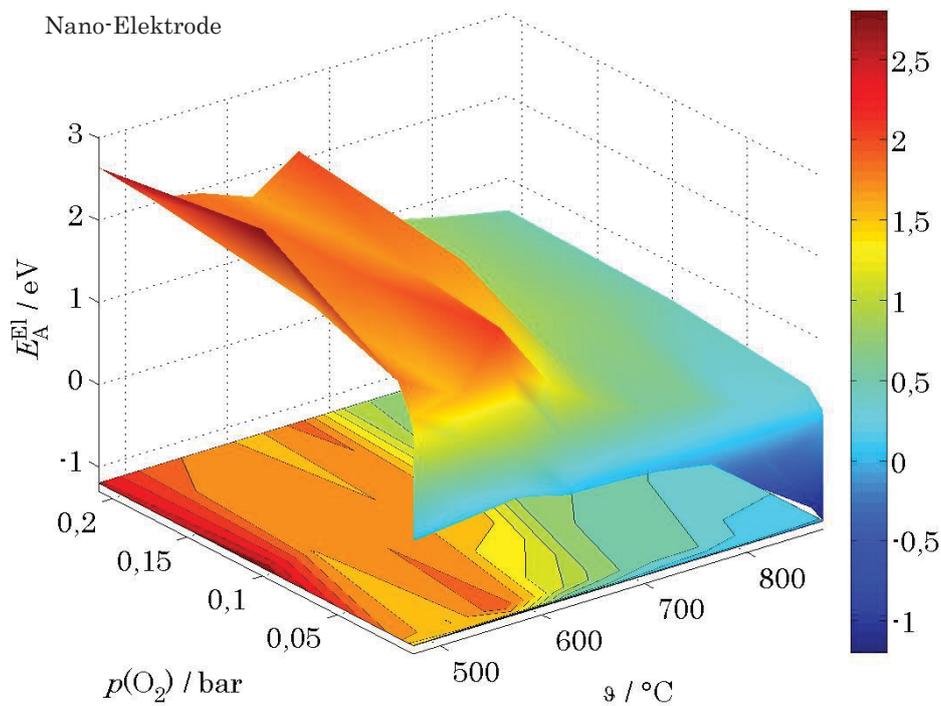


Abbildung 4.22: E_A^{El} für den R_{El} der Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(\text{O}_2)$ und zwischen jeder aus Abbildung 4.20 gemessenen Temperaturen ϑ .

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^{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.

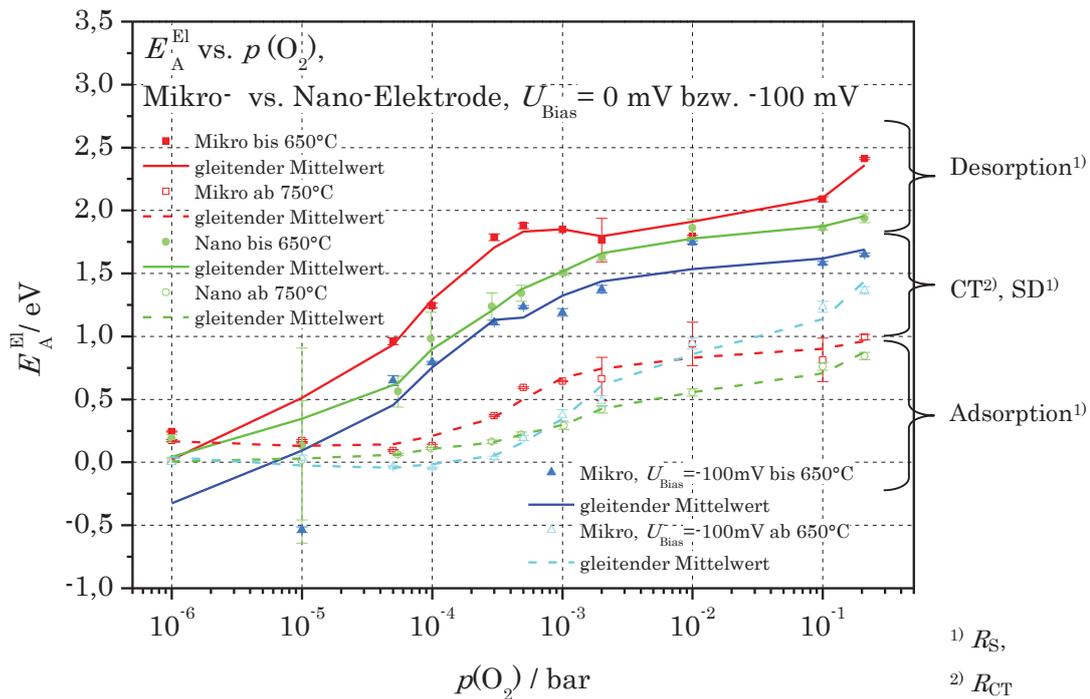


Abbildung 4.23: E_A^{El} des R_{El} für Mikro- und Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(\text{O}_2)$ für $\vartheta = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $650 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\vartheta = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ mV}$ bzw. -100 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 O_{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_{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 O_{ad} auf Platin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der 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_{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 O_{ad} unter Zurücklegen der Diffusionslänge l_{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^{effektiv} in Gleichung (4.6).

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

Je größer A^{effektiv} , desto weiter ist $p(\text{O}_2)_{\text{min}}$ zu höheren $p(\text{O}_2)$ verschoben, da adsorbierter Sauerstoff O_{ad} über große $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$ mit kurzen Diffusionslängen l_{SD} zur 3PG abtransportiert werden kann. Dabei bleibt auch bei höheren $p(\text{O}_2)$ der Nachtransport von Sauerstoff O_{ad} limitierend. Eine ausgedehnte Dreiphasengrenzlänge $l_{3\text{PG}}$ korreliert im Fall der betrachteten Elektroden mit kurzen Diffusionslängen l_{SD} (vgl. Kapitel 4.1.2.1). Adsorbierter Sauerstoff O_{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_{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_{A}^{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_{CT} und R_{S} diskutiert werden.

Ladungsdurchtritt

Der Ladungsdurchtritt (CT) beschreibt den Ein- bzw. Ausbau von adsorbiertem Sauerstoff O_{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_{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.

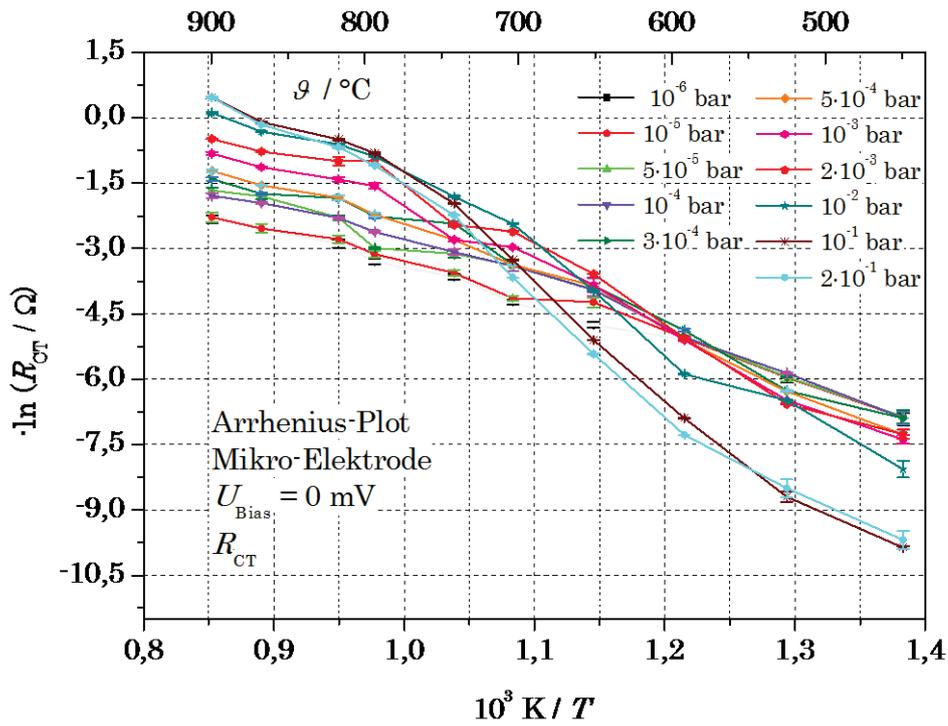


Abbildung 4.24: Arrhenius-Plot für den R_{CT} der Mikro-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(\text{O}_2)$.

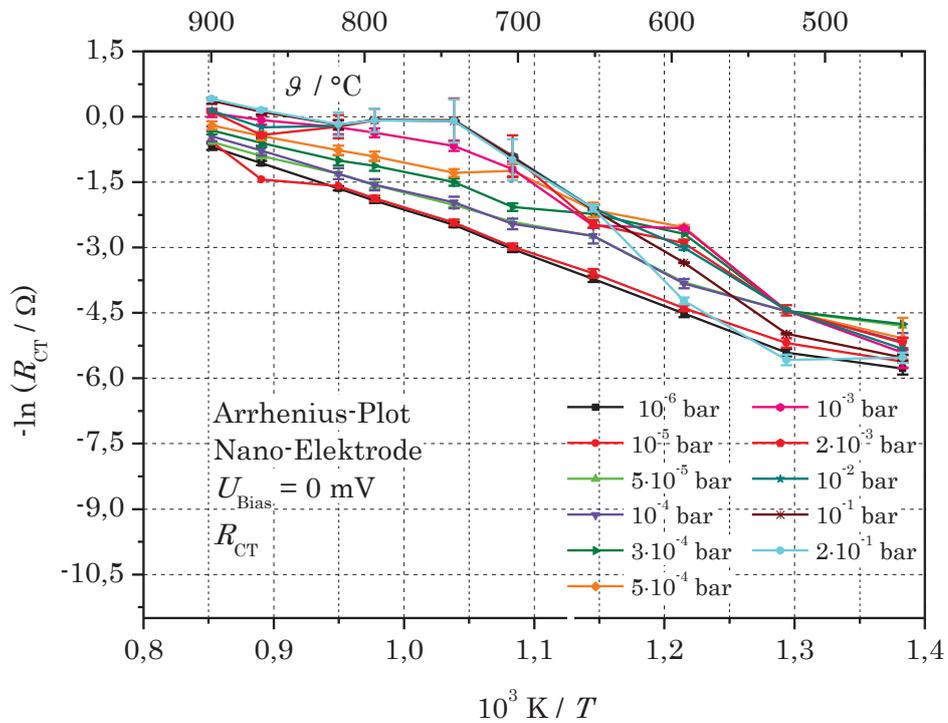


Abbildung 4.25: Arrhenius-Plot für den R_{CT} der Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(\text{O}_2)$.

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_{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_{CT} bei konstanter Temperatur ϑ 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_{CT} -Werte folgen. Für hohe Temperaturen ϑ und große Sauerstoffpartialdrücke $p(\text{O}_2)$ verläuft der Anstieg im Arrhenius-Plot flacher als bei der Mikro-Elektrode. Die jeweiligen E_{A}^{CT} der linearen Bereiche sind in Abbildung 4.26 gezeigt.

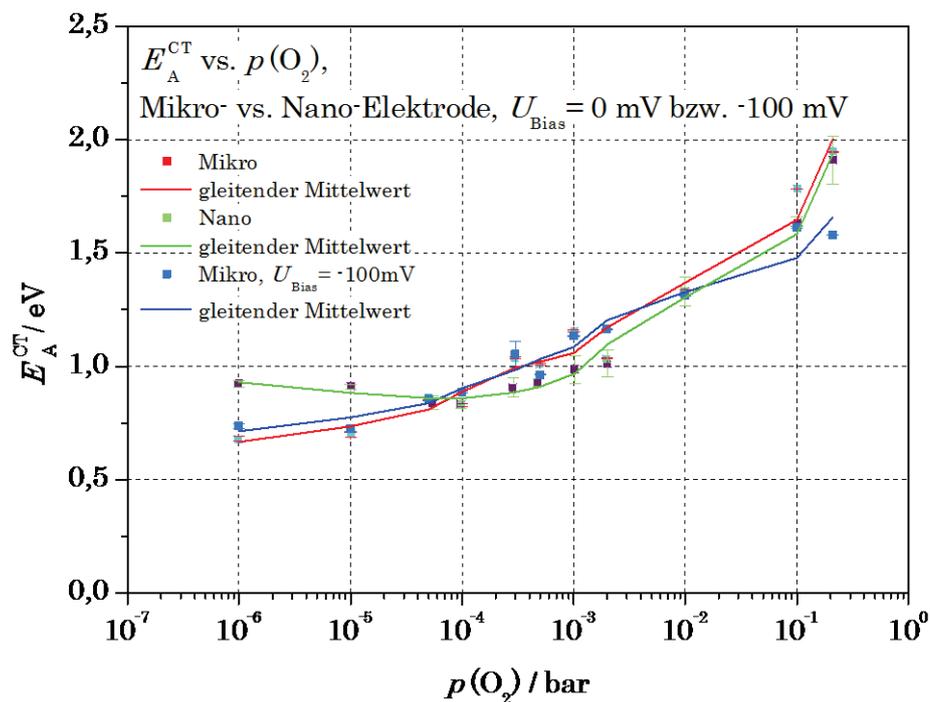


Abbildung 4.26: Aktivierungsenergien E_{A}^{CT} für den R_{CT} der Mikro- und Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(\text{O}_2)$.

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

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

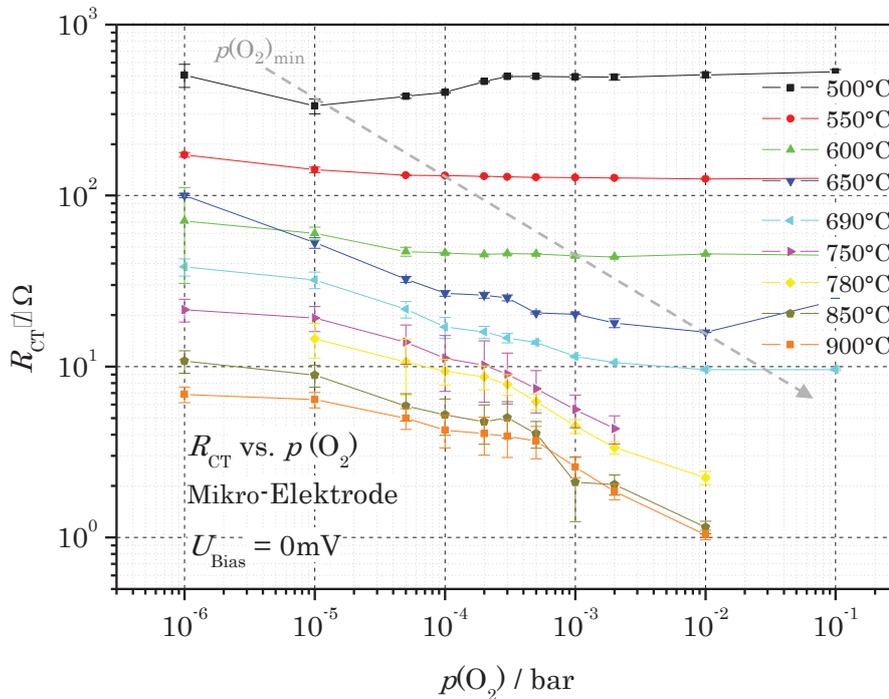


Abbildung 4.27: Durchtrittswiderstand R_{CT} der Mikro-Elektrode als Funktion vom $p(\text{O}_2)$ bei $\vartheta = 500^\circ\text{C}$ bis 900°C .

Der Durchtrittswiderstand R_{CT} durchläuft ein Minimum $p(\text{O}_2)_{\text{min}}$, dass mit steigender Temperatur ϑ 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_{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_{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_{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_{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 θ_{GG} . Daraus resultiert eine Verschiebung des Exponenten n_{CT} im Ausdruck (4.17).

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

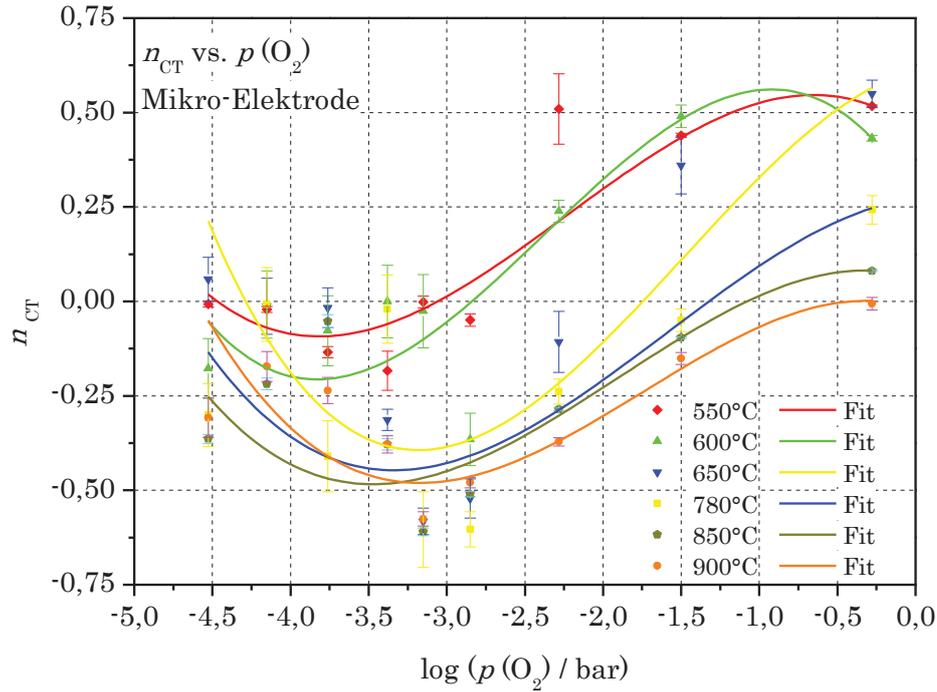


Abbildung 4.28: Exponent n_{CT} des R_{CT} (Mikro-Elektrode) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes $p(O_2)$ für verschiedene Temperaturen ϑ .

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.

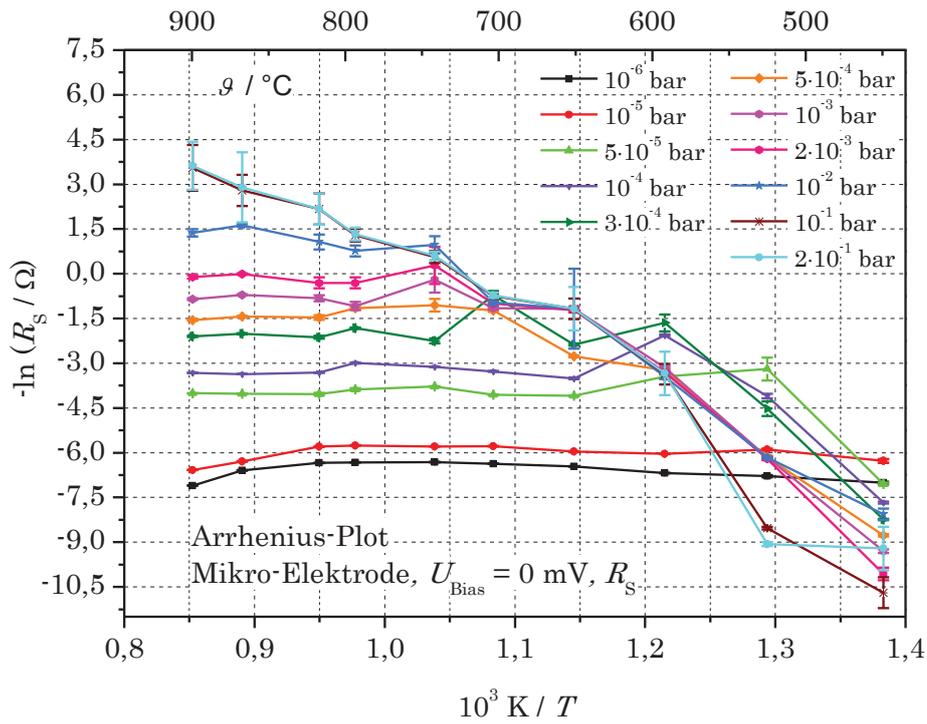


Abbildung 4.29: Arrhenius-Plot für den R_S für die Mikro-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(O_2)$.

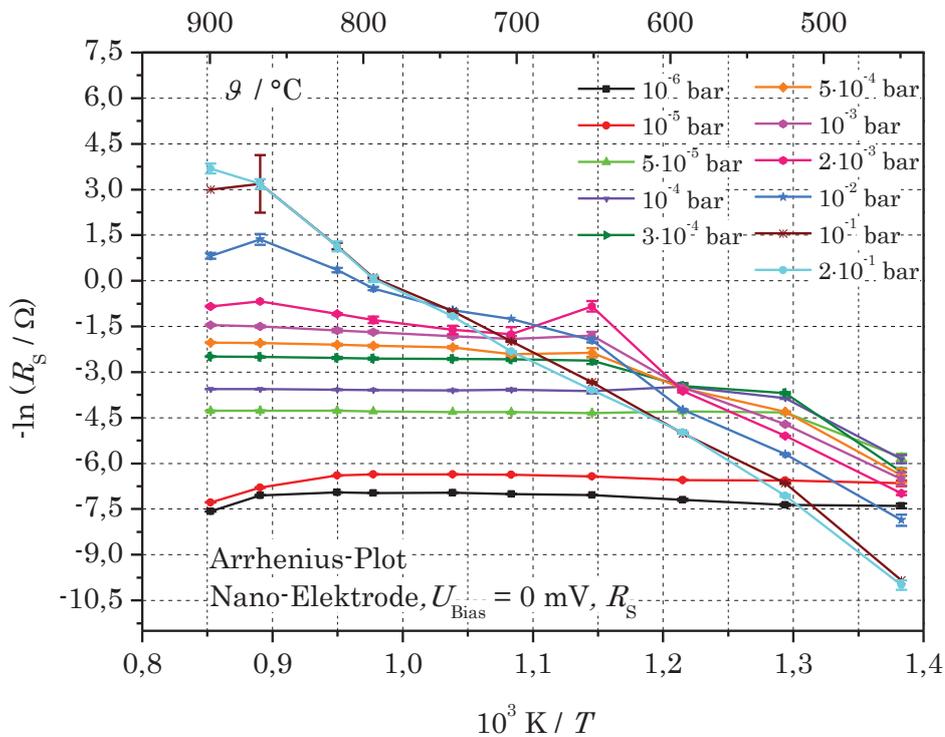


Abbildung 4.30: Arrhenius-Plot für den R_S für die Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(O_2)$.

Beide Elektroden zeigen größere Übergangsbereiche, die den verschiedenen limitierenden Transportmechanismen zugeordnet werden können. Wie bereits aus der Diskussion für den Gesamtwiderstand R_{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 ϑ 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_{S} -Werten verschoben. Die resultierenden Aktivierungsenergien E_{A}^{S} für Mikro- und Nano-Elektrode sind in Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32 dargestellt. Für beide Systeme steigt die Aktivierungsenergie E_{A}^{S} mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$. Für hohe Temperaturen ϑ 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 ϑ wahrscheinlicher ist als bei höheren ϑ .

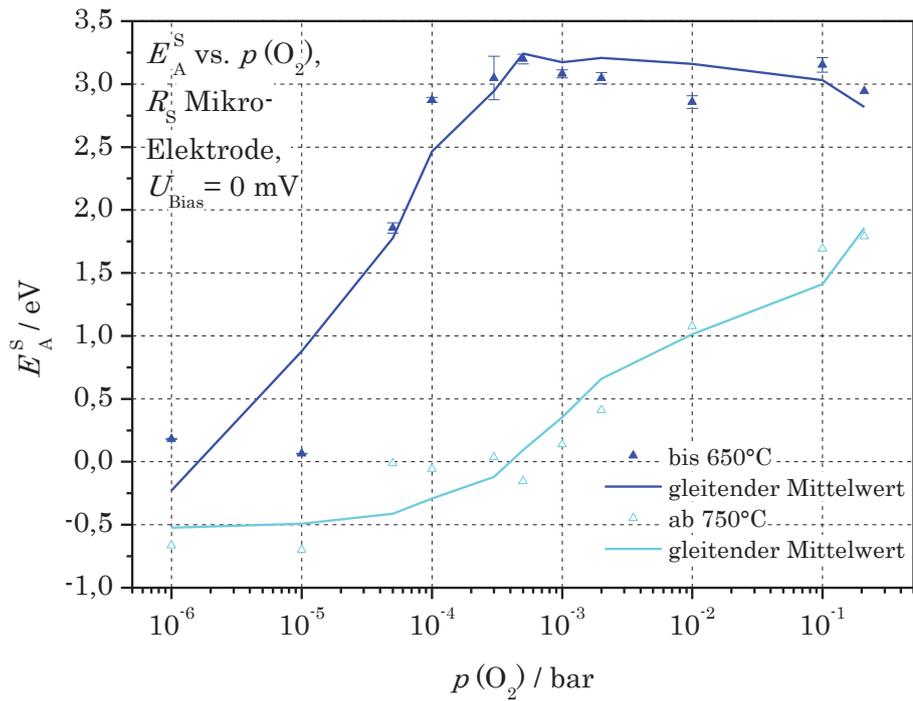


Abbildung 4.31: Aktivierungsenergien E_A^S für den R_S der Mikro-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(O_2)$.

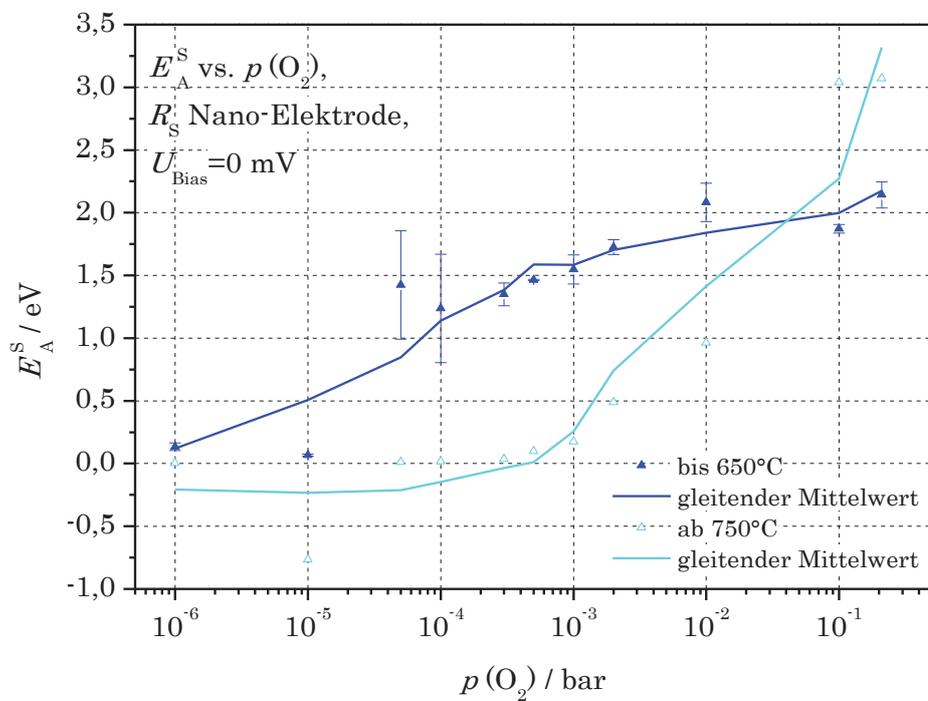


Abbildung 4.32: Aktivierungsenergien E_A^S für den R_S der Nano-Elektrode in Abhängigkeit vom $p(O_2)$.

Während für die Mikro-Elektrode bei den niedrigen Temperaturen ϑ 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^{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).

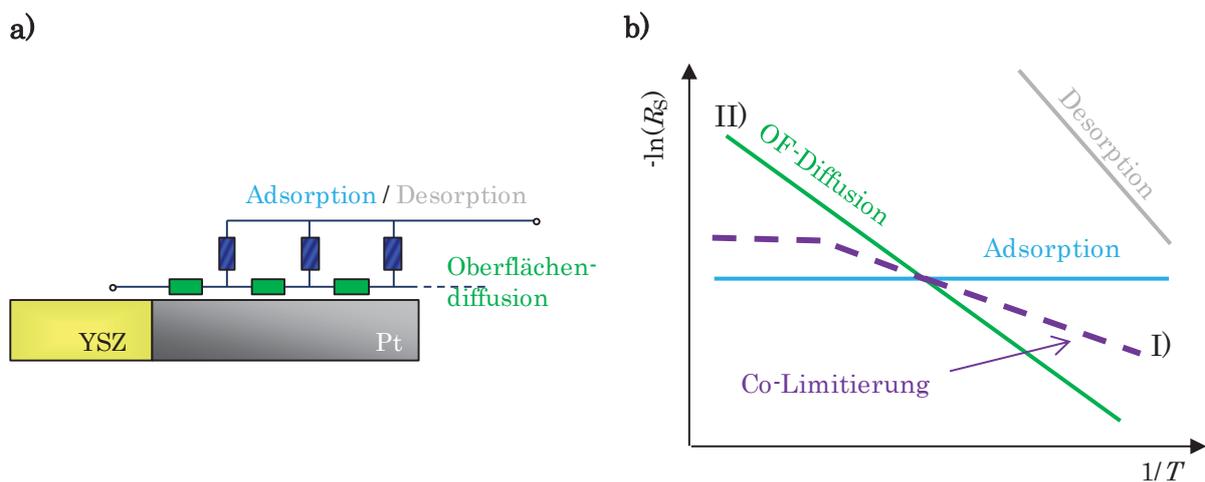


Abbildung 4.33: Co-Limitierung von Adsorption und Oberflächendiffusion (und Desorption). a) Modellvorstellung als ESB, b) Arrhenius-Plot nach [47].

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 ϑ 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 θ der Platinoberfläche mit Sauerstoff erreicht dann in ausreichender Entfernung zur 3PG die Gleichgewichtsbedeckung θ_{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 ϑ , 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^{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_{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_{Grenz} der Elektrode durch eine Vergrößerung von $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$ erhöht werden. Für einen adsorptionslimitierten Grenzstrom I_{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_{Ad} und der durch die Bedeckung θ 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_{Grenz} in Abhängigkeit von $p(\text{O}_2)$ für Mikro- und Nano-Elektrode ohne SiO_2 (Variante 2 und 4) dargestellt.

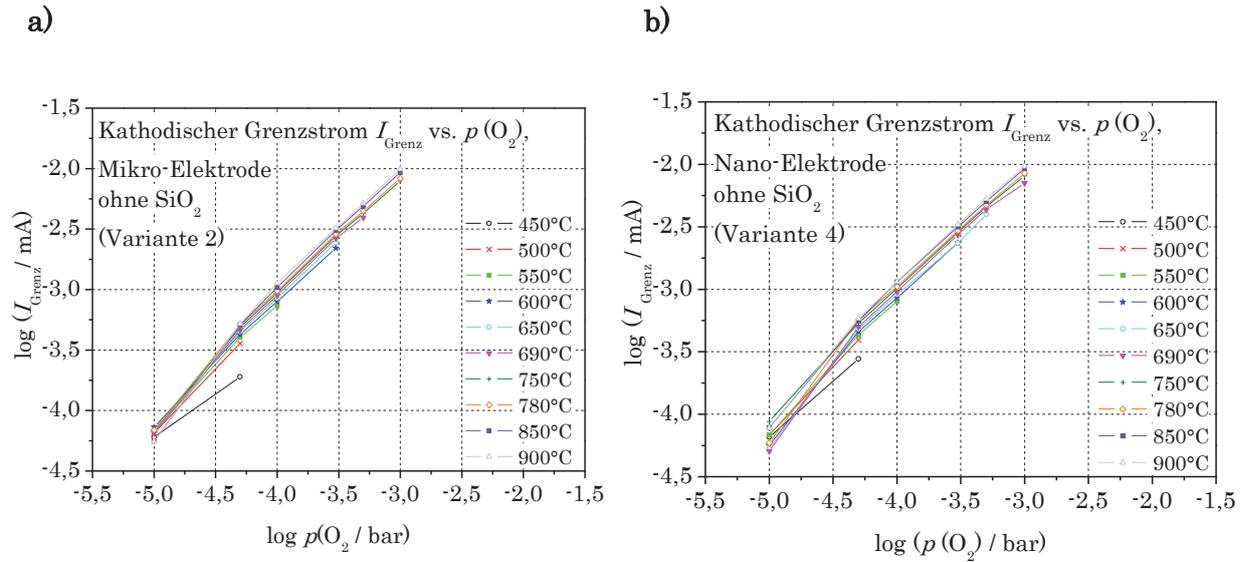


Abbildung 4.34: Kathodischer I_{Grenz} für a) Mikro- und b) Nano-Elektrode ohne SiO_2 (Variante 2 und 4) in Abhängigkeit vom $p(\text{O}_2)$.

Für beide Elektrodensysteme wird der Exponent $n_{\text{Grenz}} = 1$ von dem Grenzstrom I_{Grenz} aus Gleichung (4.25) und die Adsorptionslimitierung bestätigt. Ein Vergleich zeigt, dass sich die Grenzströme I_{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_{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^{effektiv} aus Gleichung (4.6) begründet werden, durch das der adsorbierte Sauerstoff schneller zur 3PG transportiert und weggepumpt werden kann. Die Sauerstoffbedeckung θ an der Platinoberfläche bleibt für die Nano-Elektrode länger unterhalb der Gleichgewichtsbedeckung θ_{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.

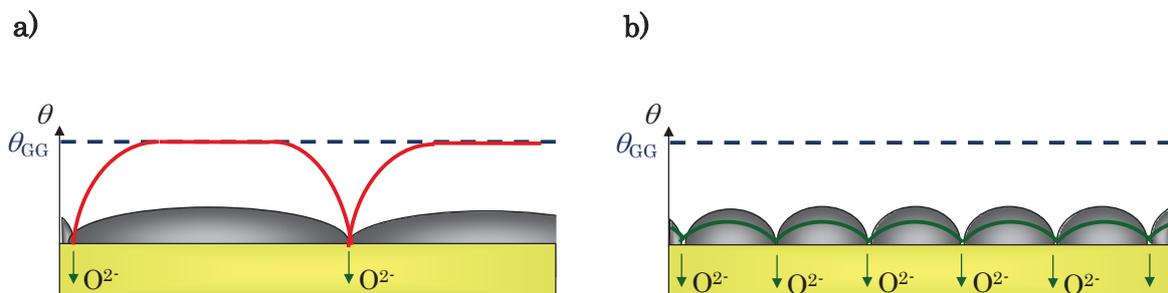


Abbildung 4.35: Sauerstoffbedeckung auf der Elektrodenfläche für a) Mikro- und b) Nano-Elektrode.

In Korrelation zur limitierenden Adsorption bzw. Entleerung von Sauerstoff auf der Elektrodenoberfläche durch kleinere A^{effektiv} kann die Oberfläche der Nano-Elektrode bereits bei kleineren $p(\text{O}_2)$ eine vollständige Bedeckung θ_{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_{CT} und dem I_{Grenz} lässt sich auch für den R_{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 $p(O_2)$, ϑ 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 ϑ 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.

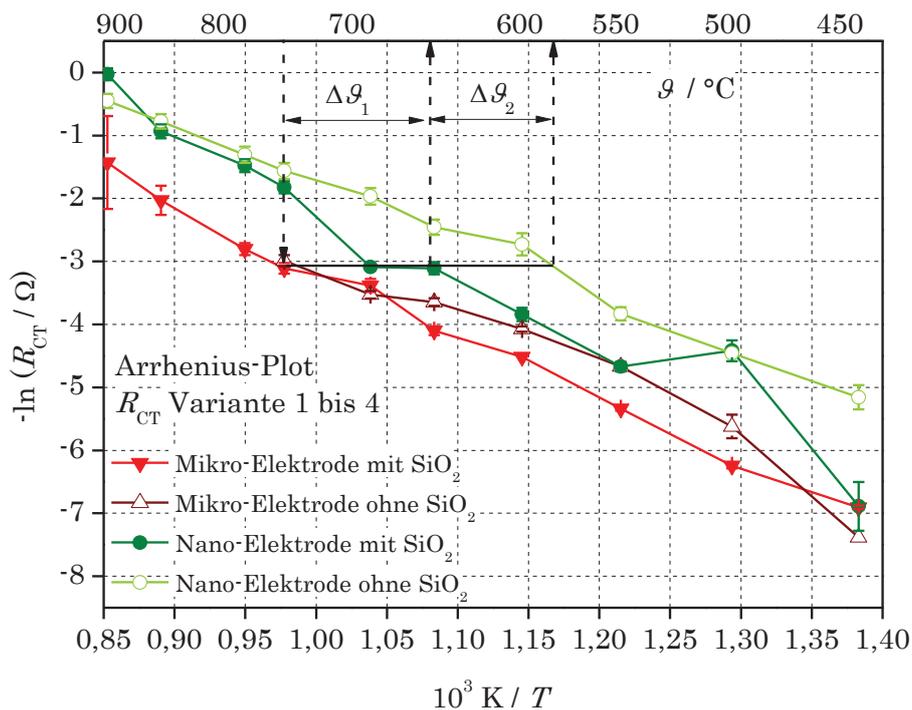


Abbildung 4.36: Arrhenius-Plot des R_{CT} von Mikro- und Nano-Elektrode mit und ohne SiO_2 (Varianten 1 bis 4) bei $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar und $\vartheta = 500$ °C bis 900 °C.

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 SiO_2 (Variante 2), dass in Bereichen von erhöhtem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ ein anodischer Grenzstromeffekt auftritt, der mit tiefen Temperaturen ϑ 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.

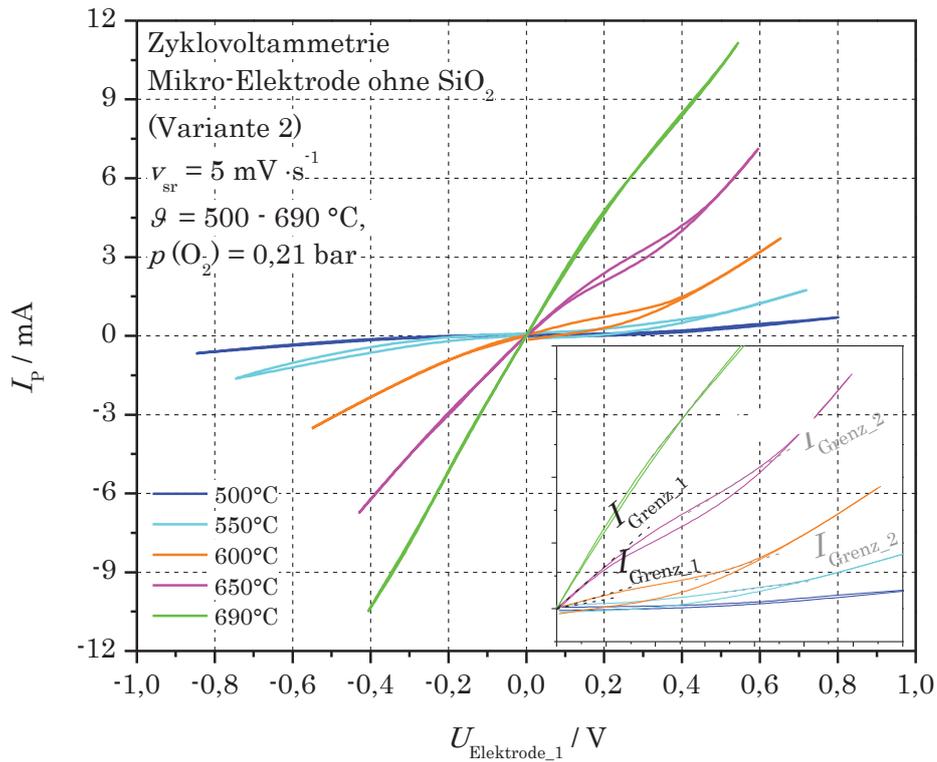


Abbildung 4.37: CV der Mikro-Elektrode (Variante 2) bei $p(\text{O}_2) = 0,2$ bar und $\vartheta = 500$ °C bis 690 °C.

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_{Grenz_1} und I_{Grenz_2} einteilen lässt (vgl. Abbildung 4.37). Bei I_{Grenz_1} tritt das Grenzstromverhalten ein, nach Erreichen von I_{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.

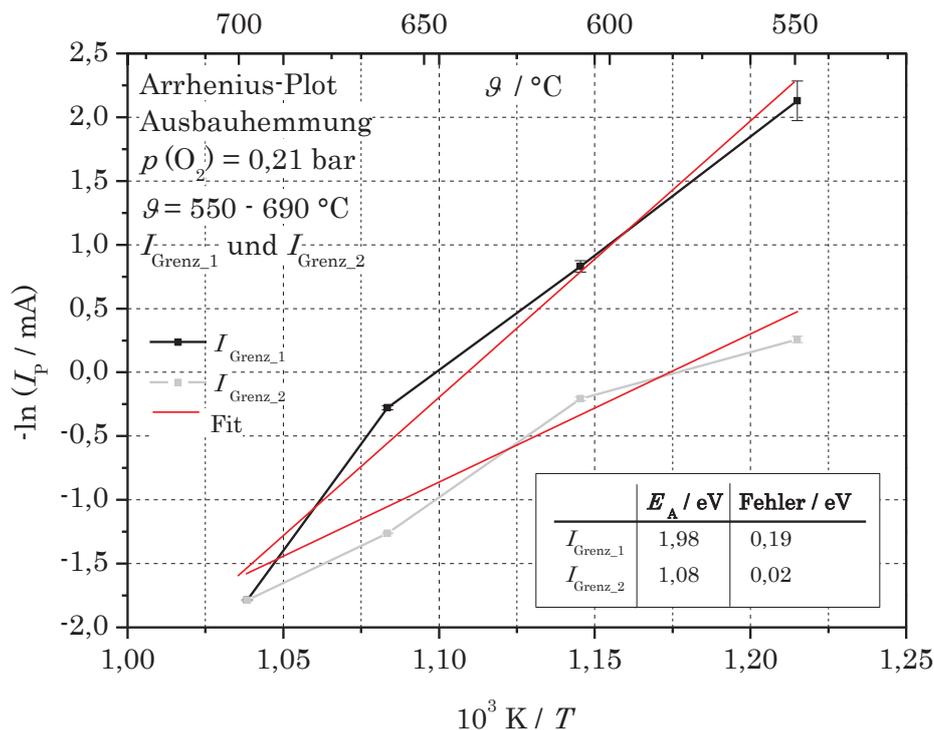


Abbildung 4.38: Arrhenius-Plot der Grenzströme I_{Grenz_1} und I_{Grenz_2} bei $p(\text{O}_2) = 0,2$ bar und $\vartheta = 550$ °C bis 690 °C.

Grenzstrom I_{Grenz_1}

Mit einer $E_A^{I_{\text{Grenz}_1}} = 1,98 \pm 0,19$ eV für I_{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 O_{ad} bis zu einer maximal möglichen Bedeckung $\theta = \theta_{\text{max}}$. Nach Erreichen von θ_{max} kann kein Ladungsdurchtritt mehr stattfinden. Mit sinkender Temperatur und I_p oder steigendem $p(\text{O}_2)$ steigt die Bedeckung im Gleichgewichtszustand θ_{GG} , weshalb θ_{max} bereits bei kleinen anodischen Elektrodenpotenzialen erreicht wird.

Eine weitere zu diskutierende Ursache für I_{Grenz_1} ist die Bildung von nichtstöchiometrischen Platinoxiden 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_{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.

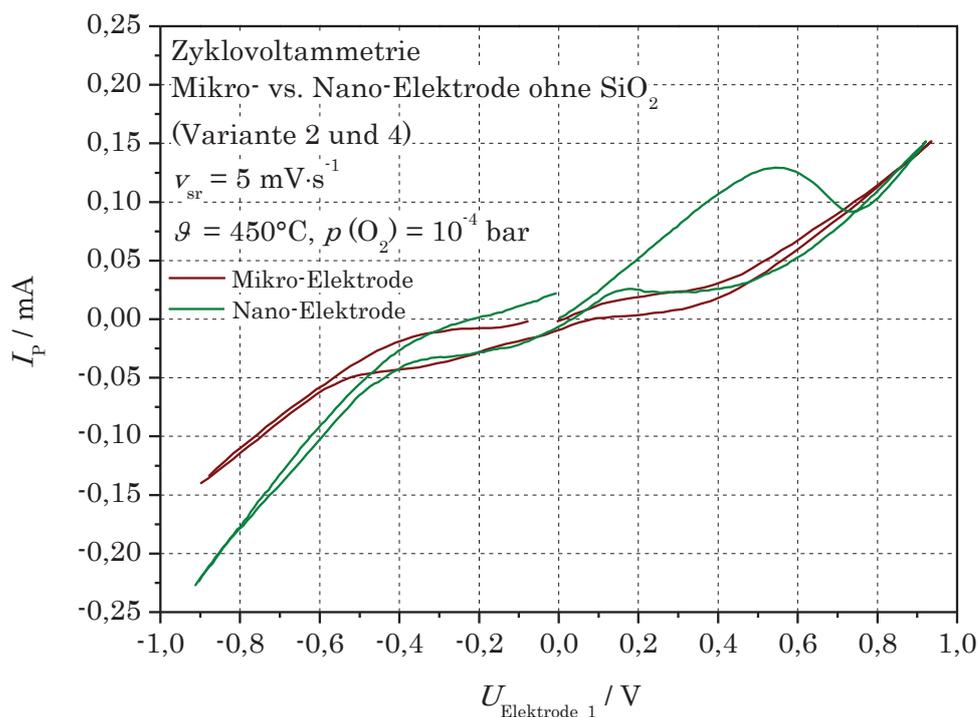


Abbildung 4.39: CV von Mikro- und Nano-Elektrode (Variante 2 und 4) bei $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$ und $\vartheta = 450 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 $\text{O}_{ad, YSZ}$ abgegeben werden:



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

Der Einfluss von SiO_2 auf die Ausbauhemmung ist für beide Elektrodensysteme dahingehend gleich, dass I_{Grenz_1} geringer ist und bei niedrigeren Elektrodenpotenzialen erreicht wird. Daher kann diskutiert werden, ob durch SiO_2 bereits im Ausgangszustand weniger Adsorptionsplätze auf der Elektrodenoberfläche zur Verfügung stehen, die den Ausbau von Sauerstoff durch frühzeitiges Erreichen von θ_{max} limitieren.

Grenzstrom I_{Grenz_2}

Die Aktivierungsenergie für I_{Grenz_2} kann mit $E_{\text{A}}^{I_{\text{Grenz}_2}} = 1,08 \pm 0,02$ 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^{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 SiO_2 ist elektrochemisch wesentlich aktiver als die Mikro-Elektrode ohne SiO_2 , denn sie erreicht den gleichen R_{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 SiO_2 im Festelektrolyt wurde bereits ausführlich in Kapitel 4.1.1 diskutiert. Danach liegt bei den 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 SiO_2 -Vergiftung auf den Durchtrittswiderstand R_{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 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 SiO_2 -haltige Elektrodensysteme identifizieren (vgl. Abbildung 4.46 in Kapitel 4.2.2.3).

Abbildung 4.40 zeigt schematisch mögliche Wirkmechanismen von SiO_2 im Pt|YSZ-Elektrodensystem. Darin sind die durch Temperatur ϑ und kathodisches Potenzial U_{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.

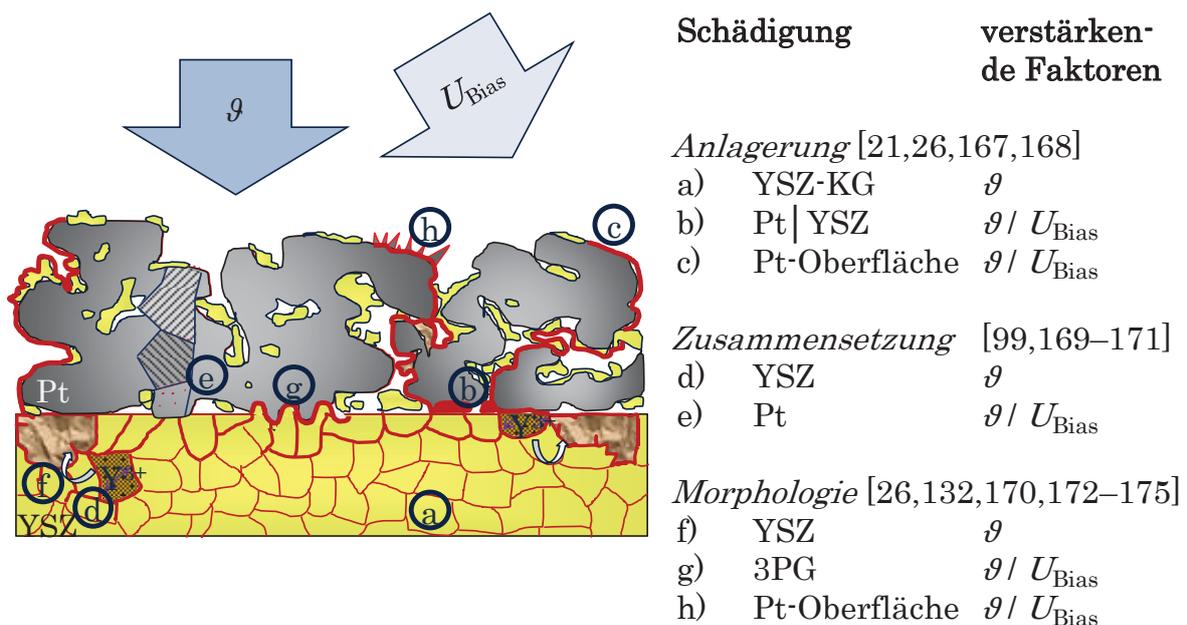


Abbildung 4.40: Schematische Zusammenfassung möglicher SiO_2 -Wirkmechanismen.

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 SiO_2 -haltigen Mikro-Elektrodensystems der Variante 1 in paralleler Betrachtung zur Wechselwirkung mit $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ in Kapitel 4.2.2.5 und mit $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{g})}$ 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 SiO_2 -haltigen, degradierten Elektroden-systems aus Pt (schwarz) und YSZ (grau) gezeigt ist.

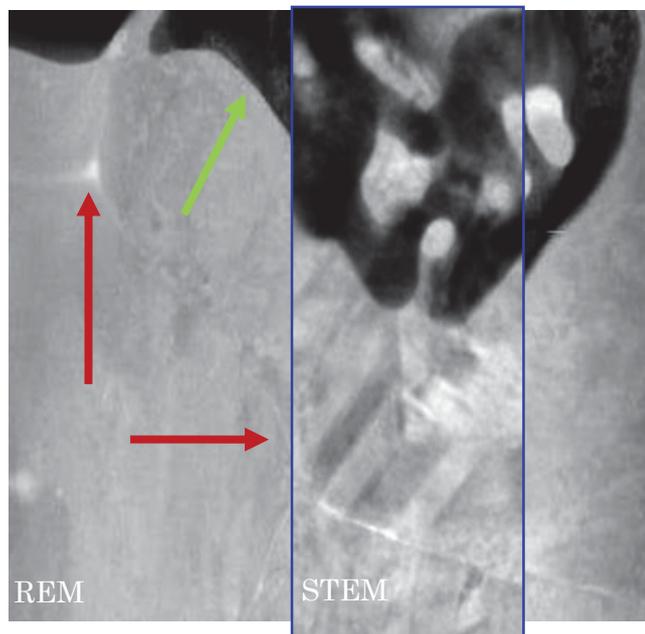


Abbildung 4.41: REM/STEM Aufnahme einer SiO_2 -haltigen, gealterten Mikro-Elektrode (Variante 1).

Im Elektroden-system isoliert eine Si-haltige Phase die YSZ-Körner (roter Pfeil), wodurch eine monokline Transformation durch Zwillingsbildung von tetragonalen 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 ZrO_2 durch einen forcierten Einbau von 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 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_{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 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 SiO_2 -Gehalt im YSZ-Substrat ist. Abbildung 1.1 zeigt eine solche Umwandlungsschicht an einem 18h autoklavierten, SiO_2 -freien Sensorelement (Variante 2), deren Dicke $\delta = 15 \mu\text{m}$ beträgt. SiO_2 -haltige Substrate zeigen zwei bis drei Mal dickere monokline Umwandlungsschichten als SiO_2 -freie.

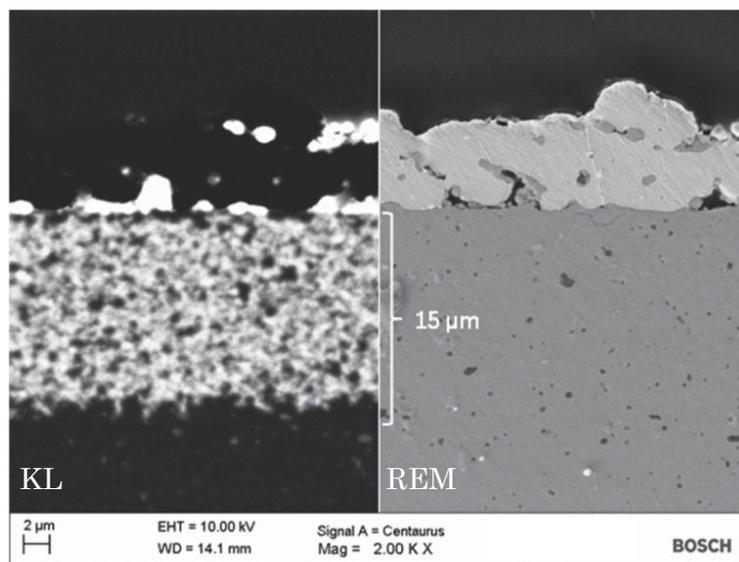


Abbildung 4.42: REM/ KL-Aufnahme eines 18h autoklavierten SiO_2 freien Substrates. Eine $15 \mu\text{m}$ dicke, monokline Schicht ist durch intensives Leuchten im KL-Bild sichtbar.

Mittels XRD-Untersuchungen konnte monoklines ZrO_2 in einem Anteil von 33 Masse-% in diesen Umwandlungsschichten nachgewiesen werden. Der restliche Anteil besteht aus kubischem/ tetragonalem YSZ bzw. ZrSiO_4 in den SiO_2 -haltigen Substraten. Es wird vermutet, dass das monokline 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 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.

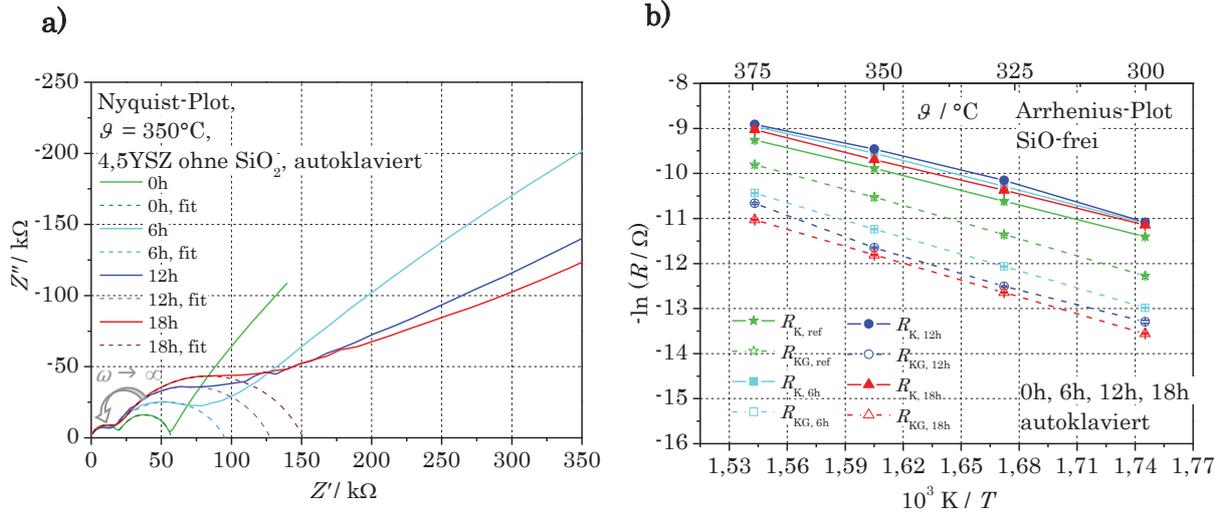


Abbildung 4.43: a) EIS von YSZ ohne SiO₂ bei $\vartheta = 350$ °C nach 0, 6, 12 bzw. 18 h Autoklavierung (Nyquist-Plot), b) Arrhenius-Plot von R_K und R_{KG} .

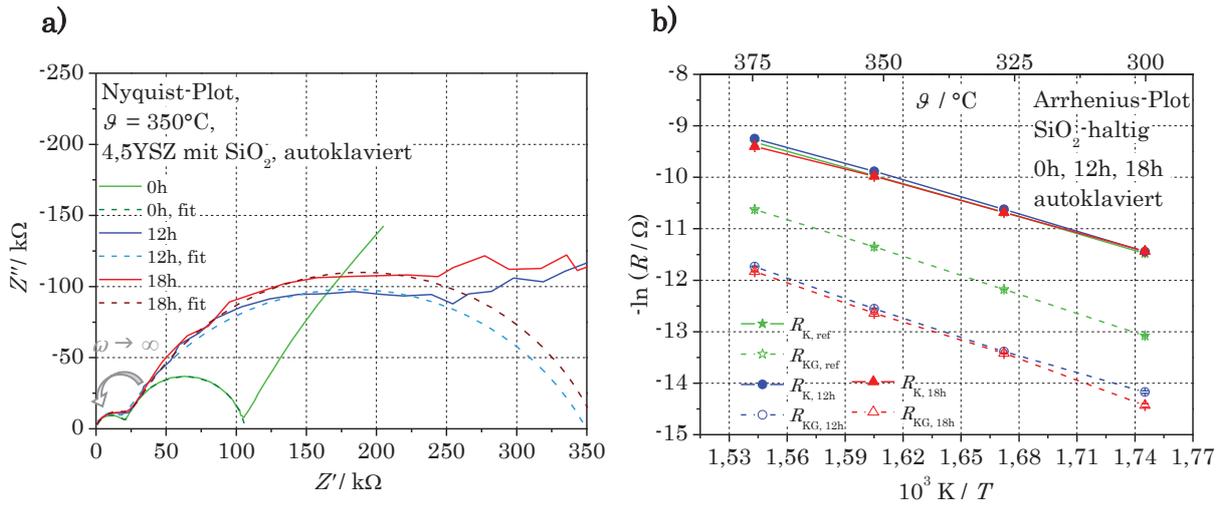


Abbildung 4.44: a) EIS von YSZ mit SiO₂ bei $\vartheta = 350$ °C nach 0, 12 bzw. 18 h Autoklavierung (Nyquist-Plot), b) Arrhenius-Plot von R_K und R_{KG} .

Tabelle 4-8: Aktivierungsenergie E_A SiO₂-freier und -haltiger R_K und R_{KG} in Abhängigkeit der Autoklavierzeit.

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

Während sich die Aktivierungsenergien E_A^K für R_K der verschiedenen 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.

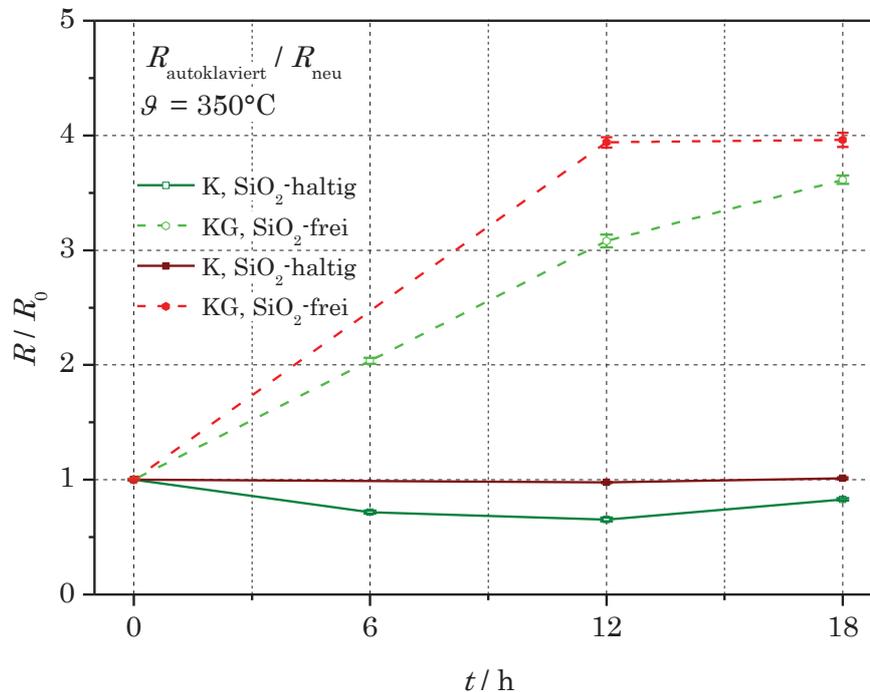


Abbildung 4.45: Grafische Darstellung des Verhältnisses $R_{\text{autoklaviert}} / R_{\text{neu}}$ von R_K und R_{KG} in Abhängigkeit der Autoklavierzeit.

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

	R / R_0	Faktor
SiO₂-frei	$R_{\text{KG, 6h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	2,0
	$R_{\text{KG, 12h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	3,0
	$R_{\text{KG, 18h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	3,6
SiO₂-haltig	$R_{\text{KG, 12h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	3,9
	$R_{\text{KG, 18h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	4,0

Der Korngrenzwiderstand R_{KG} nimmt bei SiO₂-haltigen Substraten unter hydrothermalen Alterung in höherem Maß zu als bei SiO₂-freien. Die verminderte hydrothermale Beständigkeit SiO₂-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 H₂O_{ad} 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 SiO₂ 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_{Elyt} für SiO₂-haltige Systeme größer ist als für SiO₂-freie (vgl. Kapitel 4.1.1.1). Das Verhältnis der jeweiligen, mittels CNLS-Fit erhaltenen Teilwiderstände R_{CT} und R_{S} ist in Tabelle 4-10 zusammengefasst. Daraus resultiert, dass bereits das Auslagern der Elektrodensysteme einen Einfluss auf die Sauerstofftransportreaktion hat, die sich bei SiO₂-freien Mikro-Elektroden in einer Erhöhung des R_{CT} und R_{S} um einen Faktor 1,2 bzw. 1,1 äußert; bei SiO₂-haltigen beträgt der Faktor 1,2. SiO₂ 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.

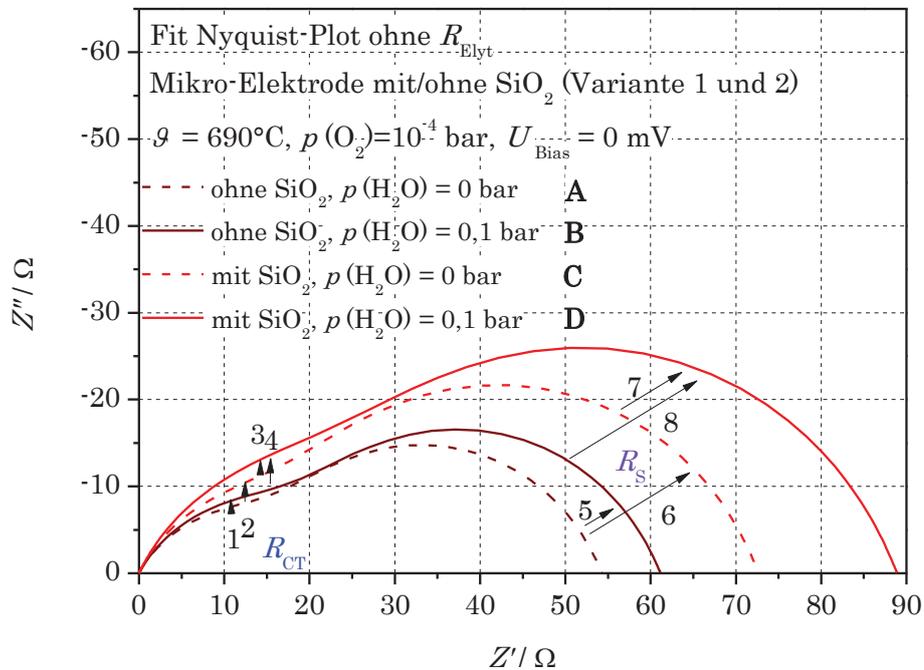


Abbildung 4.46: EIS SiO_2 -haltiger/-freier Mikro-Elektroden (Variante 1 und 2) bei $\vartheta = 690^\circ C$, $p(O_2) = 10^{-4}$ bar, $U_{Bias} = 0$ mV in Abhängigkeit von $p(H_2O)$.

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	1,3
	3	R_C / R_D	1,2
	4	R_B / R_D	1,3
R_S	5	R_A / R_B	1,1
	6	R_A / R_C	1,4
	7	R_C / R_D	1,2
	8	R_B / R_D	1,5

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 V_{ad} für die Sauerstoffadsorption und den Ladungsdurchtritt blockiert und somit R_{CT} als auch R_{S} erhöht [16,181,182]. Durch mögliche Transportmechanismen von SiO_2 wie in [25,26] diskutiert, wird die Elektrodenkinetik beeinflusst, gegebenenfalls sogar die Elektrodenmorphologie verändert und dadurch die Anzahl der V_{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 OH_{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_{El} einer Mikro-Elektrode mit 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_{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_{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.

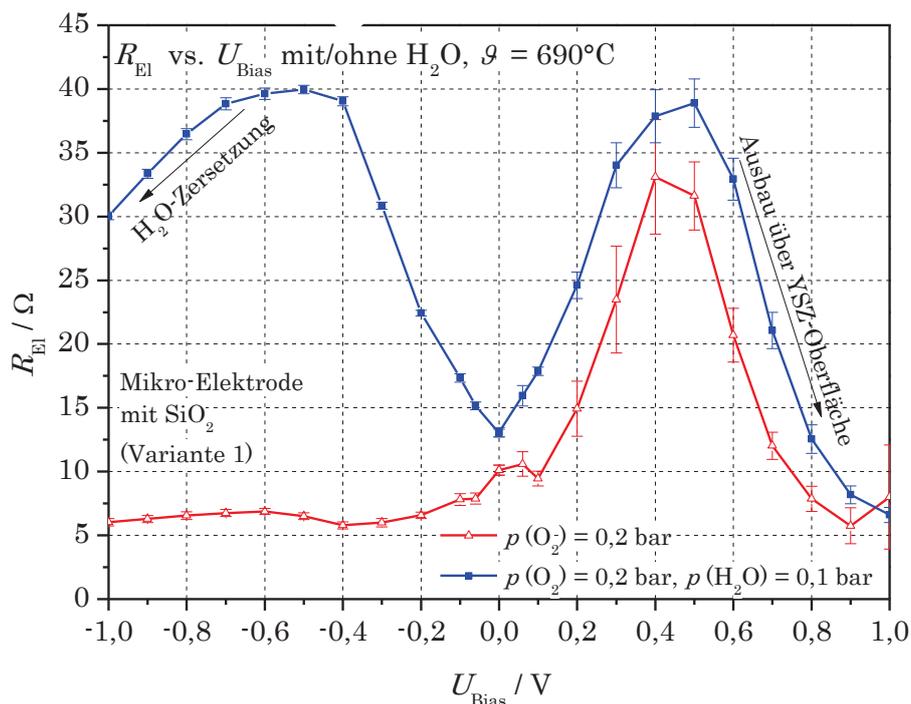


Abbildung 4.47: Elektrodenwiderstand R_{El} einer Mikro-Elektrode mit SiO_2 (Variante 1) in Abhängigkeit von $p(\text{H}_2\text{O})$ und U_{Bias} bei $\vartheta = 690^\circ\text{C}$ und $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$.

Ab einem Potenzial von $U_{\text{Bias}} < -0,6 \text{ V}$ tritt eine Wasserzersetzung nach der Reaktion (4.38) ein, die Sauerstoffionen aus H_2O generiert und für den Sauerstoffionentransport bereitstellt.



Um den Einfluss von $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ zu maximieren, wurde eine nahezu 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 H_2O -

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).

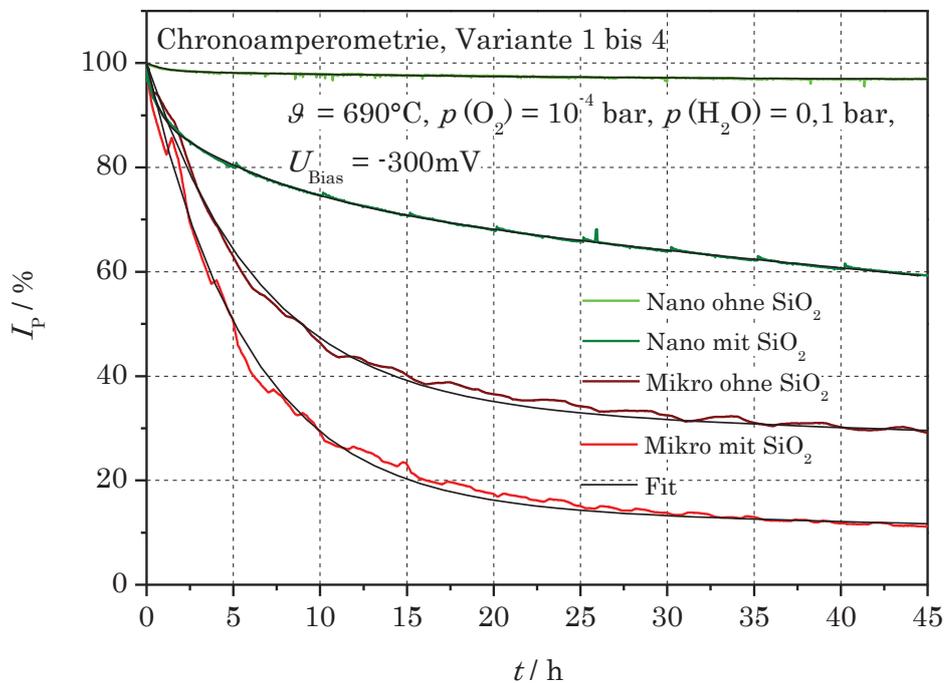


Abbildung 4.48: Zeitlicher Verlauf des normierten Pumpstroms I_P der Mikro- und Nano-Elektroden mit und ohne SiO_2 (Varianten 1 bis 4) bei Standarddegradationsbedingungen ($p(\text{H}_2\text{O})=0,1$ bar, $\vartheta = 690^\circ\text{C}$, $U_{\text{Bias}} = -300$ mV, $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar)

Das Verhalten der Elektrodensysteme sortiert sich nach Morphologie und SiO_2 -Gehalt. Den geringsten Pumpstrom I_P zeigt die am stärksten geschädigte 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

SiO₂) unterliegt aber einer stärkeren Beeinträchtigung als die Variante 4 (ohne SiO₂).

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 ϑ (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 SiO₂-freien und -haltigen Systemen ähnliche Tendenzen für die Variation von ϑ , U_{Bias} , $p(O_2)$

und $p(\text{H}_2\text{O})$ zeigen, werden diese beispielhaft am Mikro-Elektrodensystem mit SiO_2 (Variante 1) diskutiert.

Die nach fünf Stunden auftretenden Widerstandseinbrüche in den R_{Kat} -Verläufen resultieren aus den Belastungen durch Zwischenmessungen mit EIS und CV. Nach kurzer Zeit gelangt der Widerstand R_{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_{DL} zugeschrieben, die im ESB parallel zu R_{CT} und R_{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.

ϑ -Abhängigkeit

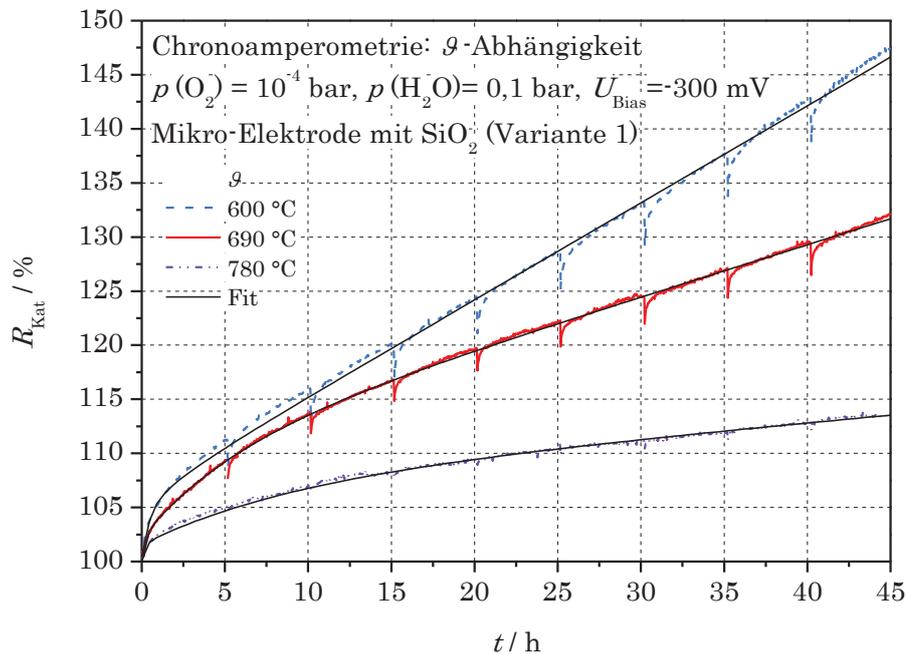


Abbildung 4.49: Zeitlicher Verlauf des Kathodenwiderstands R_{Kat} (Variante 1) bei $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ bar, $U_{\text{Bias}} = -300$ mV und variierten ϑ .

U_{Bias} -Abhängigkeit

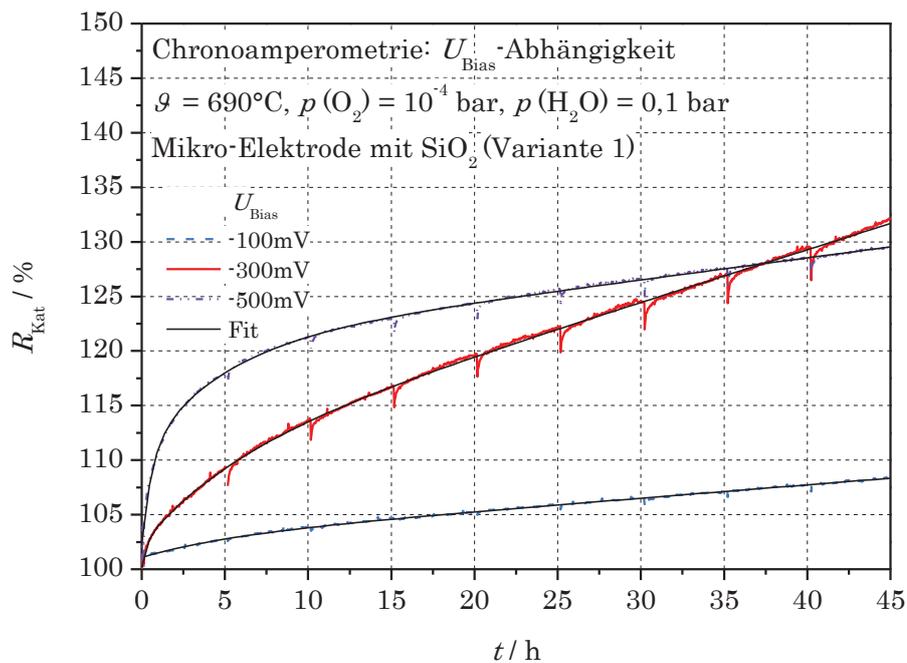


Abbildung 4.50: Zeitlicher Verlauf des Kathodenwiderstands R_{Kat} (Variante 1) bei $\vartheta = 690$ °C, $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ bar und variierten U_{Bias} .

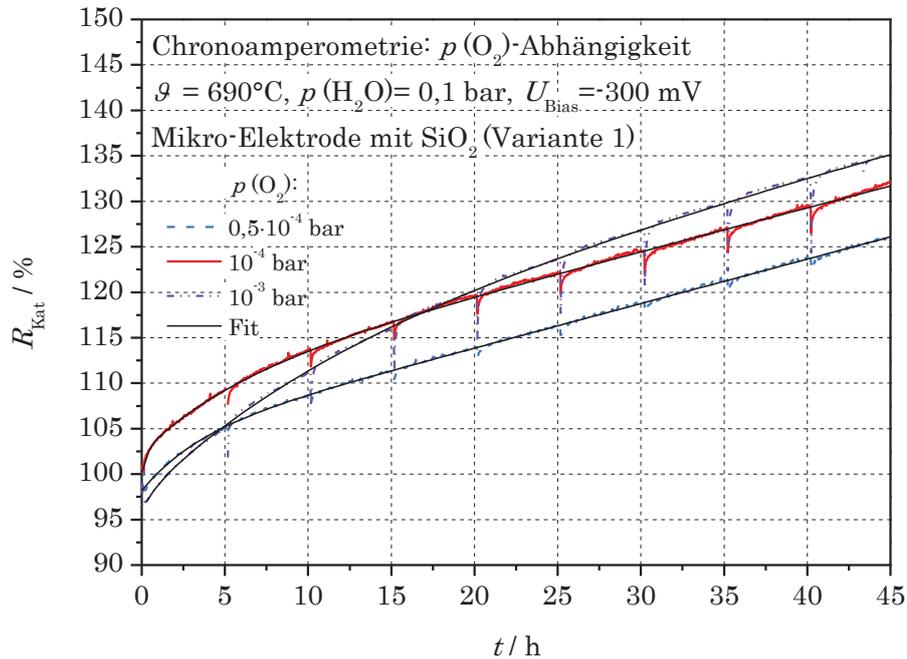
$p(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit

Abbildung 4.51: Zeitlicher Verlauf des Kathodenwiderstands R_{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 $p(\text{O}_2)$.

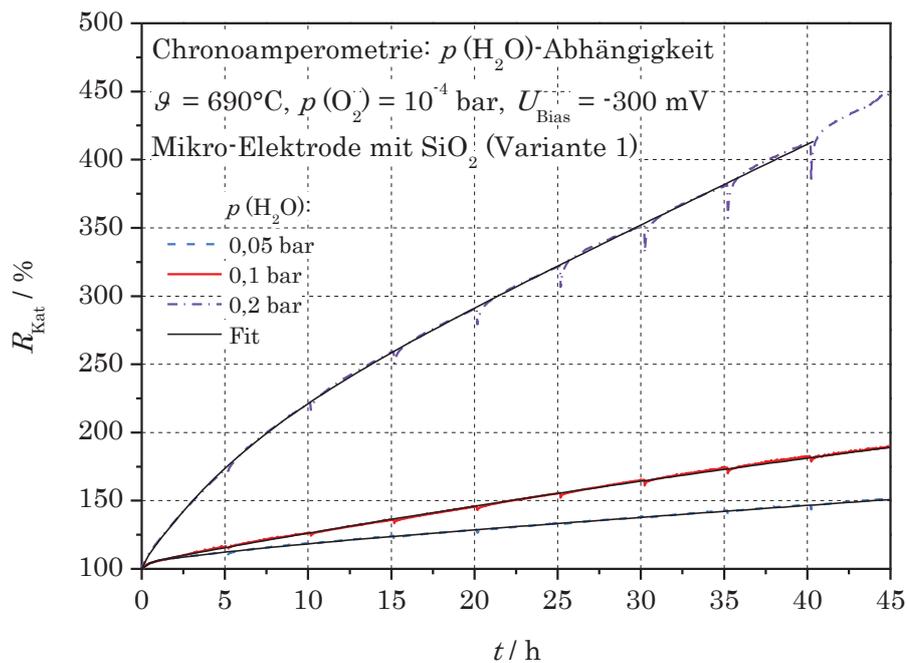
 $p(\text{H}_2\text{O})$ -Abhängigkeit

Abbildung 4.52: Zeitlicher Verlauf des Kathodenwiderstands R_{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 ϑ , zunehmendem kathodischen Potenzial U_{Bias} und steigendem Wasserpartialdruck $p(\text{H}_2\text{O})$ ist eine eindeutige Zunahme des Kathodenwiderstandes R_{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_{Kat} -Verläufe erlauben eine analog zum Pumpstrom I_{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 / h	A_2	t_2 / h	m
Standardalterung	100	2,4	0,28	7,81	5,68	0,48
ϑ-Variation						
600°C	100	4,31	0,47	1,53	2,80	0,90
780°C	100	1,50	0,21	5,69	9,14	0,14
U_{Bias}-Variation						
-100 mV	100	1,07	0,05	1,78	5,35	0,12
-500 mV	102	8,10	0,59	10,11	4,73	0,20
$p(\text{H}_2\text{O})$-Variation						
0,05 bar	100	0	0,20	5,93	3,37	0,49
0,2 bar	100	2,42	0,08	73,50	5,93	5,88
$p(\text{O}_2)$-Variation						
$5 \cdot 10^{-4}\text{ bar}$	100	0	0,20	5,93	3,37	0,49
10^{-3} bar	100	1,47	0,80	16,03	12,22	0,49

Der reversible Degradationsanteil A_1 sowie die zugehörige Zeitkonstante t_1 im ersten exponentiellen Term sind vor allem für hohe Potenziale U_{Bias} und niedrige Temperaturen ϑ 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_{Kat} steigt. Durch erhöhtes kathodisches Potenzial U_{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_{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_{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 ϑ vergrößert. Dies legt nahe, dass der lineare Anteil m mit der Wasserbelegung der Platinoberfläche korreliert.

Die Betrachtung des Kathodenwiderstands R_{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 SiO_2 während der Alterung bei Standardbedingungen in a) Nyquist- und b) Bode-Darstellung.

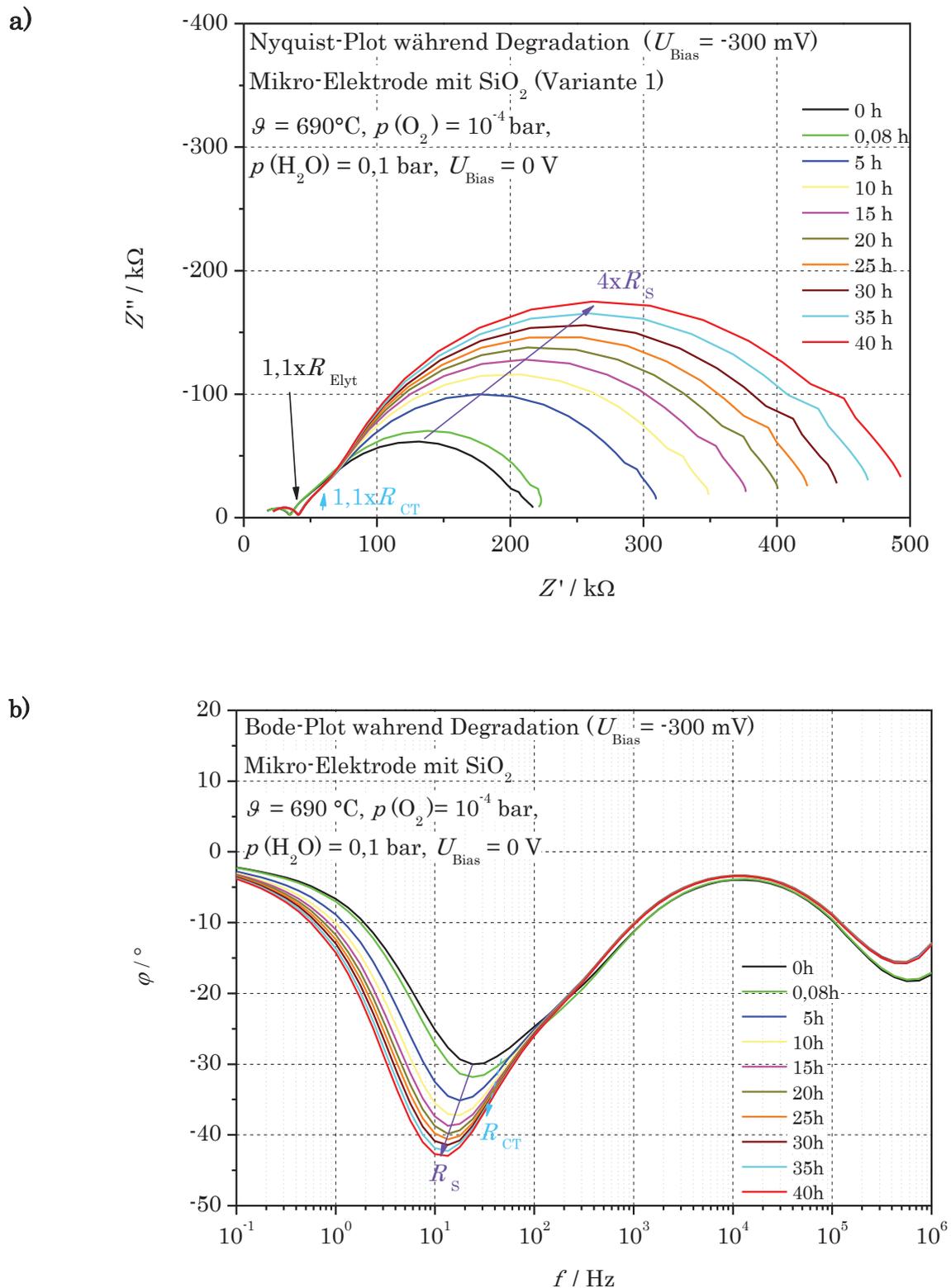


Abbildung 4.53: EIS der Kathode einer Mikro-Elektrode mit SiO_2 (Variante 1) während Degradation unter Standardbedingungen bei $\vartheta = 690^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ bar}$ mit $U_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$ in a) Nyquist-Plot, b) Bode-Plot.

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 $\vartheta \geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 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).

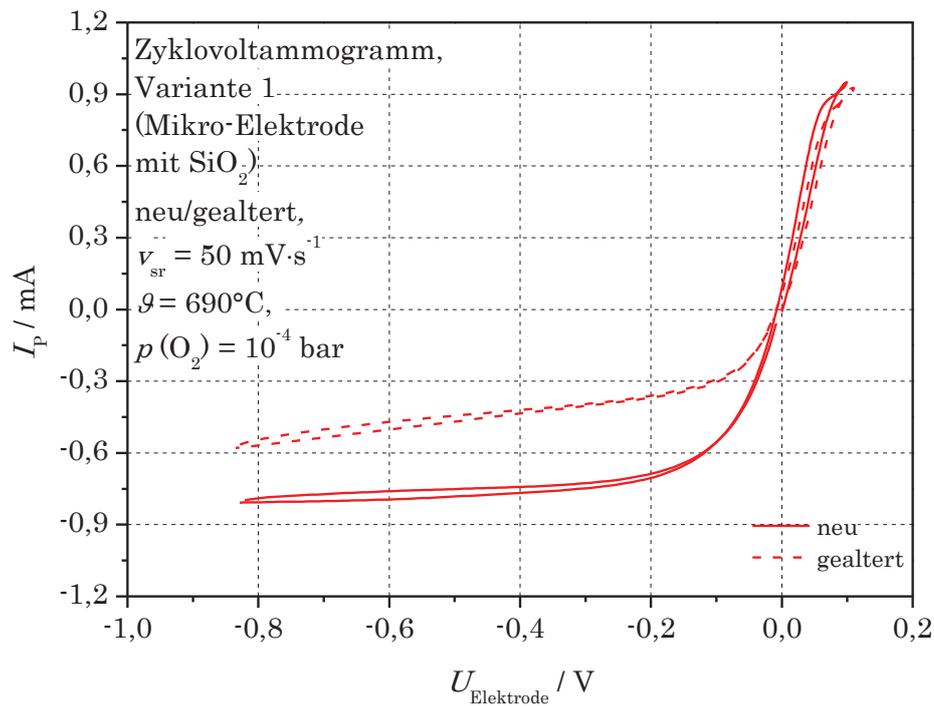


Abbildung 4.54: CV der Kathode vor und nach Alterung bei $\vartheta = 690^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$ der Mikro-Elektrode mit SiO_2 (Variante 1)

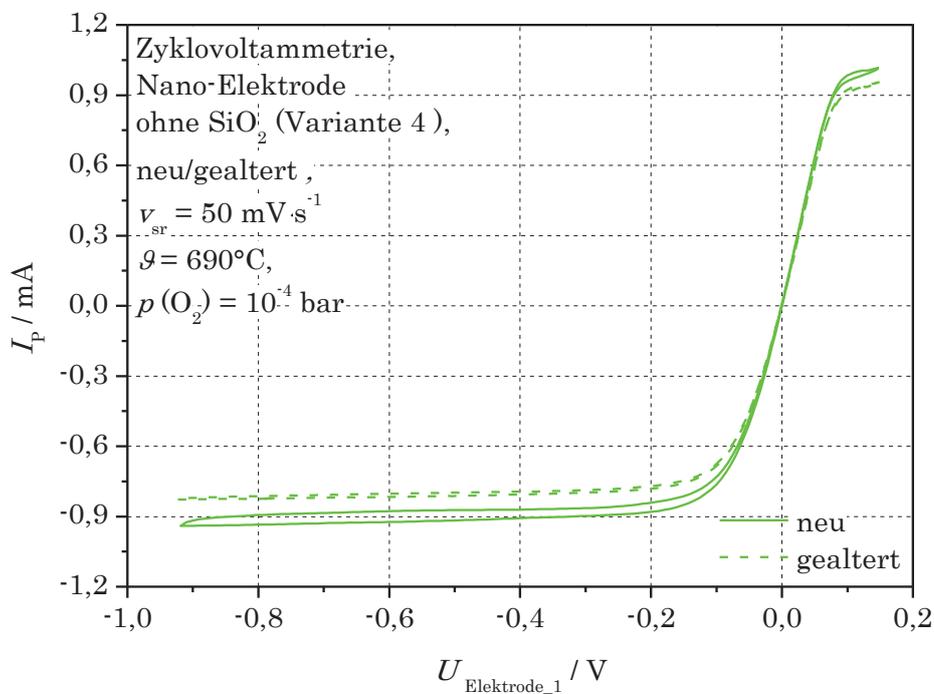


Abbildung 4.55: CV der Kathode vor und nach Alterung bei $\vartheta = 690^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$ der Nano-Elektrode ohne SiO_2 (Variante 4).

Die Betrachtung des Grenzstromes I_{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_{Grenz} einer Mikro-Elektrode mit 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.

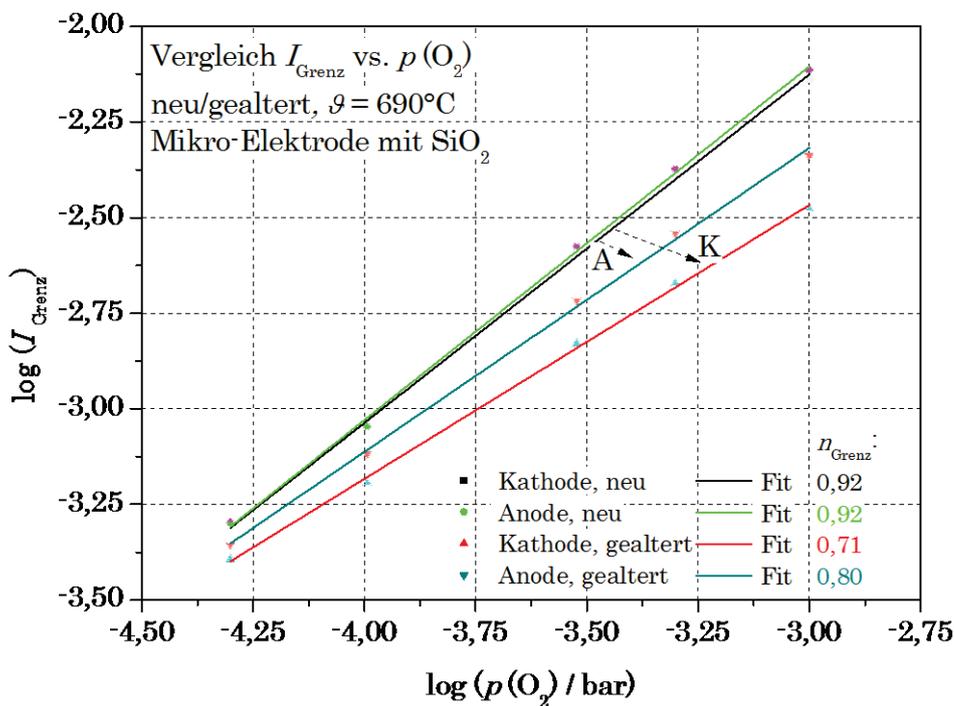


Abbildung 4.56: Kathodischer I_{Grenz} in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ einer gealterten Mikro-Elektrode (Variante 1).

Der Exponent n_{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 ϑ , U_{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_{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 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_{Kat} bei Standardbedingungen und $U_{\text{Bias}} = -800$ mV für die Varianten 1 bis 4.

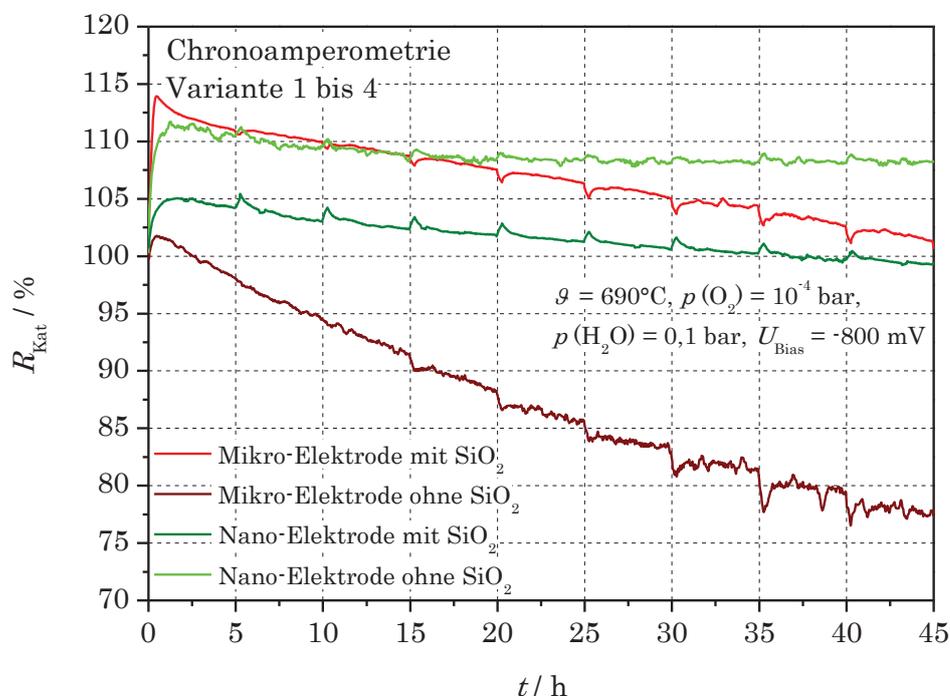


Abbildung 4.57: Zeitlicher Verlauf des R_{Kat} von Mikro- und Nano-Elektrode mit und ohne SiO_2 (Variante 1 bis 4) bei $\vartheta = 690$ °C, $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ bar und $U_{\text{Bias}} = -800$ mV.

Aus dem Vergleich geht hervor, dass R_{Kat} der SiO_2 -freien Elektrodensysteme (Variante 2 und 4) sinkt, aber für die 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 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_{El} zurückgeführt wird. Die an der Kathode bei Spannungen $U_{\text{Elektrode}_1} < -0,6 \text{ V}$ eintretende Wasserzersetzung wird nicht signifikant beeinträchtigt. Für SiO_2 -freie Elektrodensysteme wird kein signifikanter Einfluss auf den R_{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_{Kat} lediglich eine Aussage über die Wasserzersetzungsfähigkeit ermöglicht, aber nicht über die Elektrodenrobustheit.

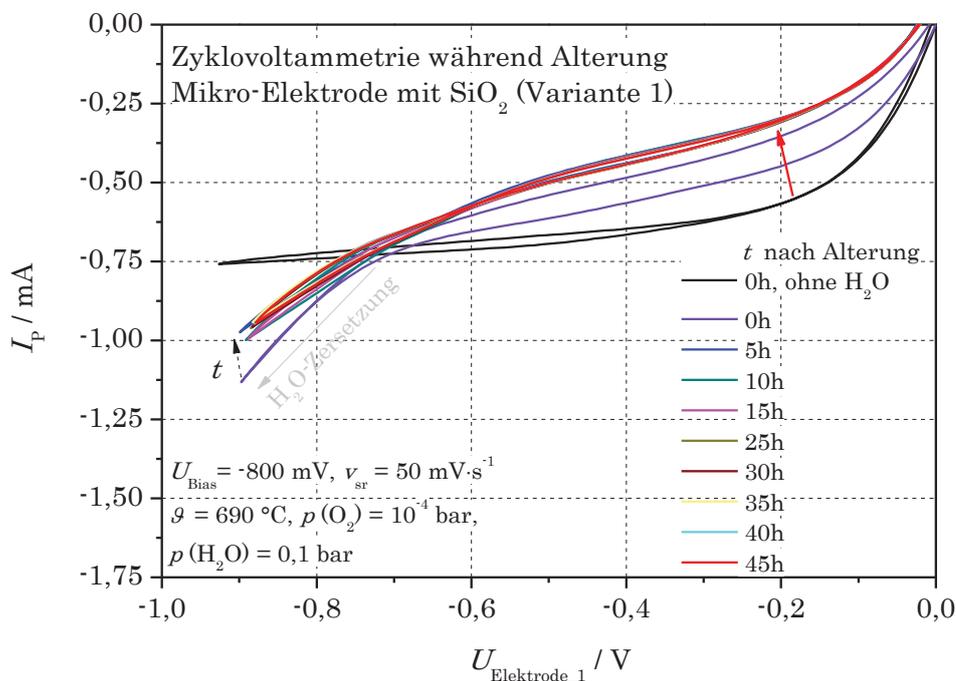


Abbildung 4.58: CV während Alterung ($U_{\text{Bias}} = -800 \text{ mV}$) bei $\vartheta = 690 \text{ °C}$, $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ bar}$ der Mikro-Elektrode mit SiO_2 (Variante 1).

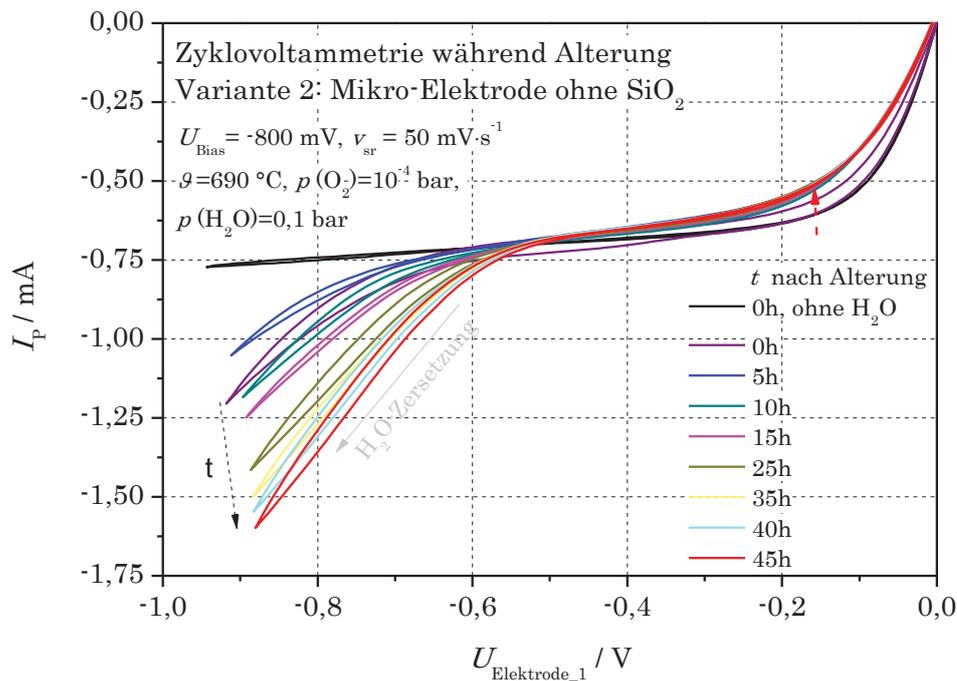


Abbildung 4.59: CV während Alterung ($U_{\text{Bias}} = -800 \text{ mV}$) bei $\vartheta = 690 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ bar}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ bar}$ der Mikro-Elektrode ohne SiO₂ (Variante 2).

Aus der kontinuierlichen Wasserspaltung resultiert eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften der SiO₂-freien Systeme, aber eine Alterung der SiO₂-haltigen. Durch die H₂-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 SiO₂-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 SiO₂ 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. OH_{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 ϑ wird vor allem die Bedeckung von O_2 und H_2O auf Platin, vergrößert (tiefe ϑ) bzw. verkleinert (hohe ϑ). Eine stärkere Degradation

tion bei tieferen Temperaturen ϑ 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. OH_{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 O_{ad} beeinträchtigt. Abbildung 4.60 zeigt den schematischen Verlauf des Bedeckungsgrades θ durch das Reduzieren von Einbaupositionen für Sauerstoff (rot) im Vergleich zum Neuzustand (grün).

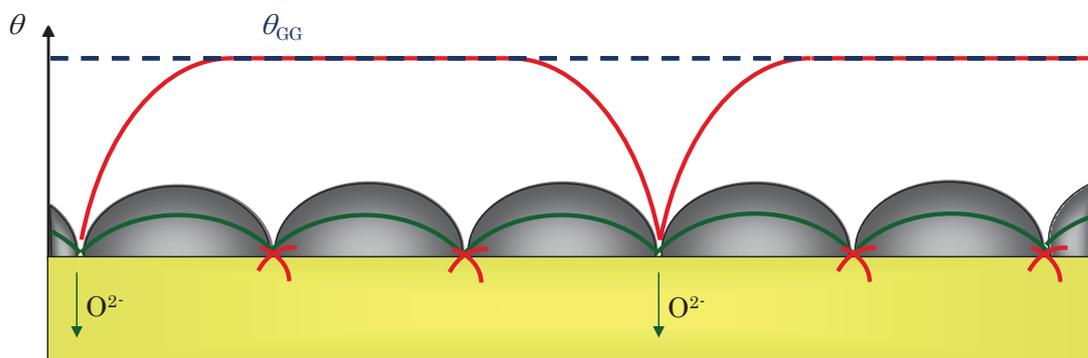


Abbildung 4.60: Schema zur Änderung des Bedeckungsgrades θ durch Blockieren der 3PG.

Ist eine ausreichende Menge an Einbaupositionen blockiert, erreicht der Bedeckungsgrad auf der Platinoberfläche die Gleichgewichtsbedeckung θ_{GG} . Daraus resultiert ein für den Sauerstofftransportmechanismus inaktiver Bereich, der sich vor allem in dem Elektrodenwiderstand R_{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^{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^-), Zirconium (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.

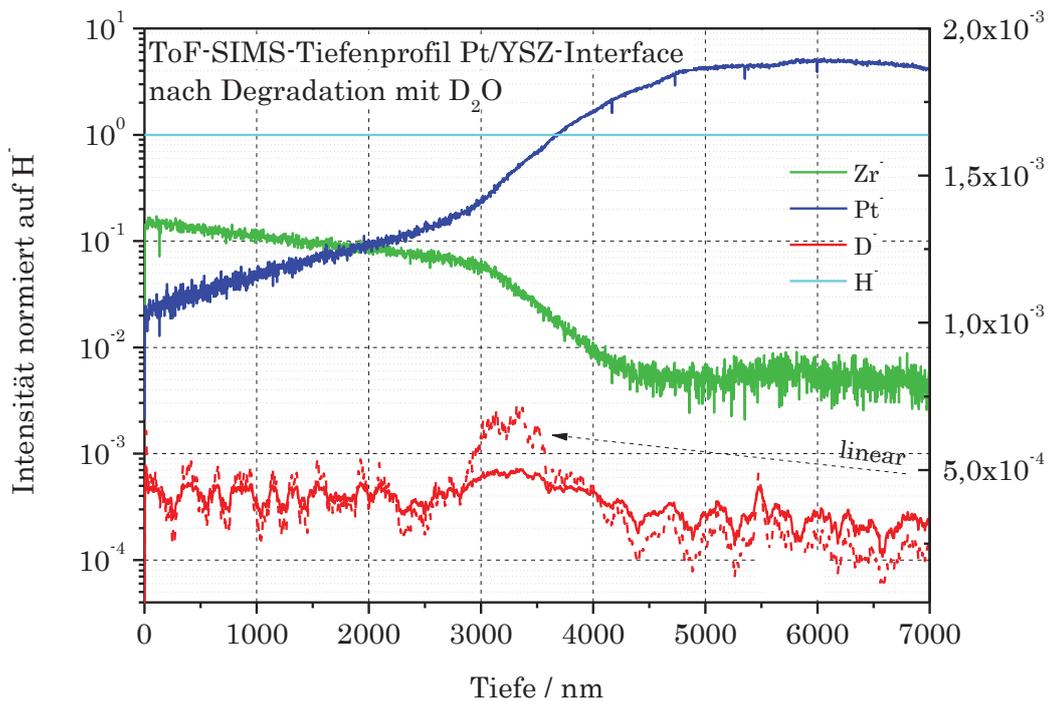


Abbildung 4.61: ToF-SIMS-Tiefenprofil eines mit D_2O gealterten Elektrodensystems mit SiO_2 (Variante 1), D^- , Zr^- und Pt^- -Signal auf H^- normiert, Sputterzeit auf Tiefe umgerechnet.

In dem Bereich des Festelektrolyten und der Elektrode zeigt das D^- -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 μm , sodass der zu analysierende 100 x 100 μm Bereich vollständig im Platin liegt.

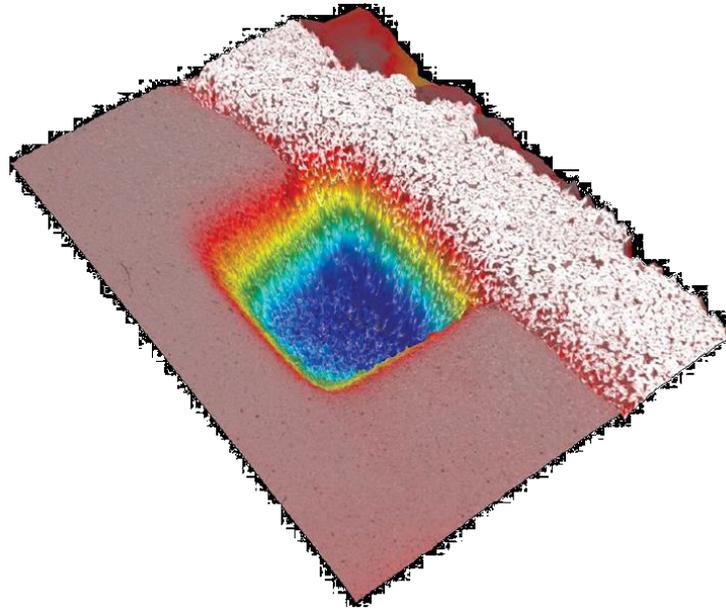


Abbildung 4.62: ToF-SIMS-Sputtergraben durch einen Schrägschliff YSZ und darunter liegendem Pt.

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 D^- -Anreicherung kann relativ zu den Intensitäten von Pt^- und 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

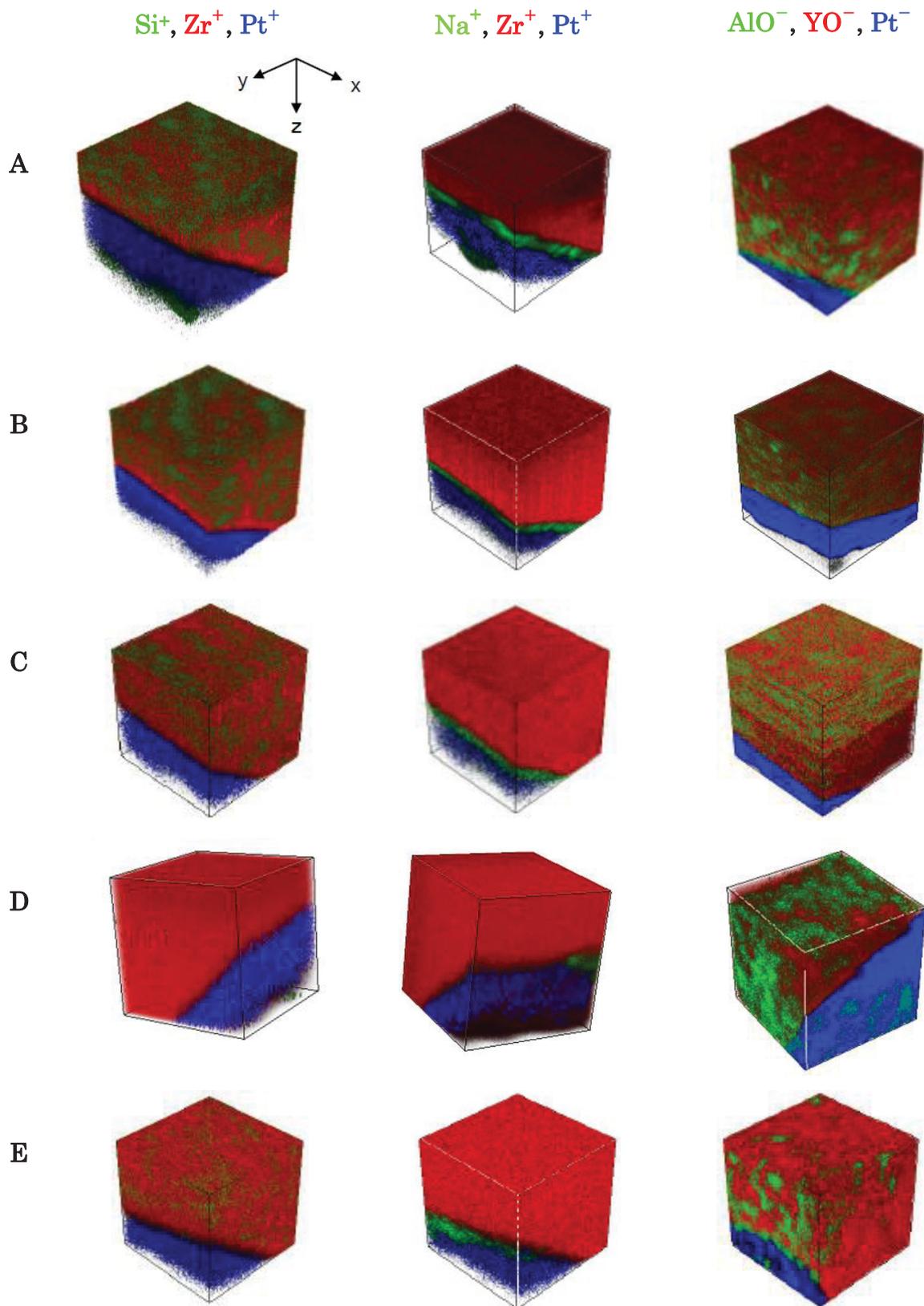
Einlagerung von H^+ - bzw. D^+ -Ionen auf besetzte Leerstellen nach der Reaktion (4.41).



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.



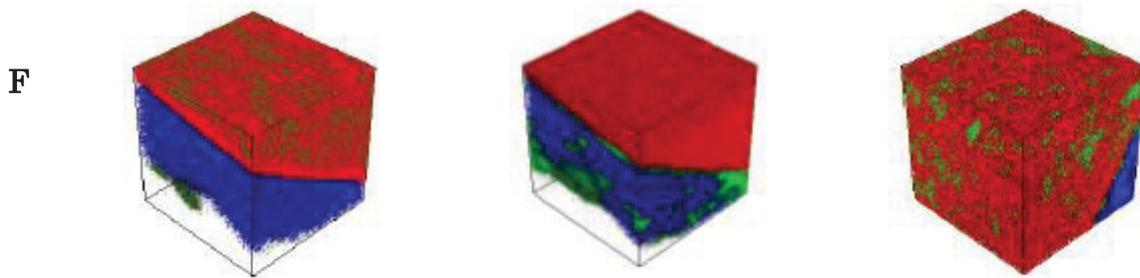


Abbildung 4.63: ToF-SIMS-Tiefenprofile: RGB-Overlay von Si^+ , Na^+ und AlO^- in Pt^+ bzw. Pt^- und Zr^+ bzw. YO^- von der Proben A bis F. A: Kathode nach Degradation, B: Anode nach Degradation, C: Kathode nach Regeneration, D: Kathode ohne SiO_2 nach Degradation, E: nach Auslagerung an Feuchte, F: Neuzustand. Koordinatenlänge: x- und y-Richtung: 100 μm , z-Richtung: 7 - 8 μm .

Die elektrochemische Triebkraft der Umlagerung von 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 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 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 Si^+ gegeben ist. Die regenerierte Probe C zeigt eine geringfügigere Anlagerung von Silicium als Probe A, d.h. eine Umkehr der Pumpspannung verdrängt 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 Si^+ , wodurch eine kinetisch günstige Abreaktion von Si^+ , beispielweise zu SiO an $\text{Pt}|\text{YSZ}$ postuliert werden kann. An der 3PG selbst konnte wie auch in den vorangegangenen TEM-Untersuchungen kein Si^+ detektiert werden.

Eine Korrelation zur Na^+ -Verteilung lässt sich im Gegensatz zu diesen TEM-Untersuchungen und der in [47] nachgewiesenen Phase nicht bestätigen. Na^+ wurde in allen untersuchten ToF-SIMS-Proben hauptsächlich am Pt|YSZ-Interface nachgewiesen, jedoch nicht im YSZ selbst. Eine Wanderung als Na^+ -haltige Glasphase ist unter der Annahme denkbar, dass die geringe Konzentration von Na^+ unterhalb der Detektionsgrenze liegt oder dass eine Anlagerung der Glasphase am Interface unter Zurückbleiben von Na^+ und Verschwinden von Si^+ abläuft. Probe A zeigt eine dichtere, dickere Na^+ -Schicht am Interface, sodass die Migration einer Glasphase durch das Interface unter Zurückbleiben von 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 Si^+ bestätigt.

Die in der Referenz F gezeigte Na^+ -Verteilung in der Elektrode ist in der ausgelagerten Probe E nicht zu sehen, weshalb auch ein Auswaschen von 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.

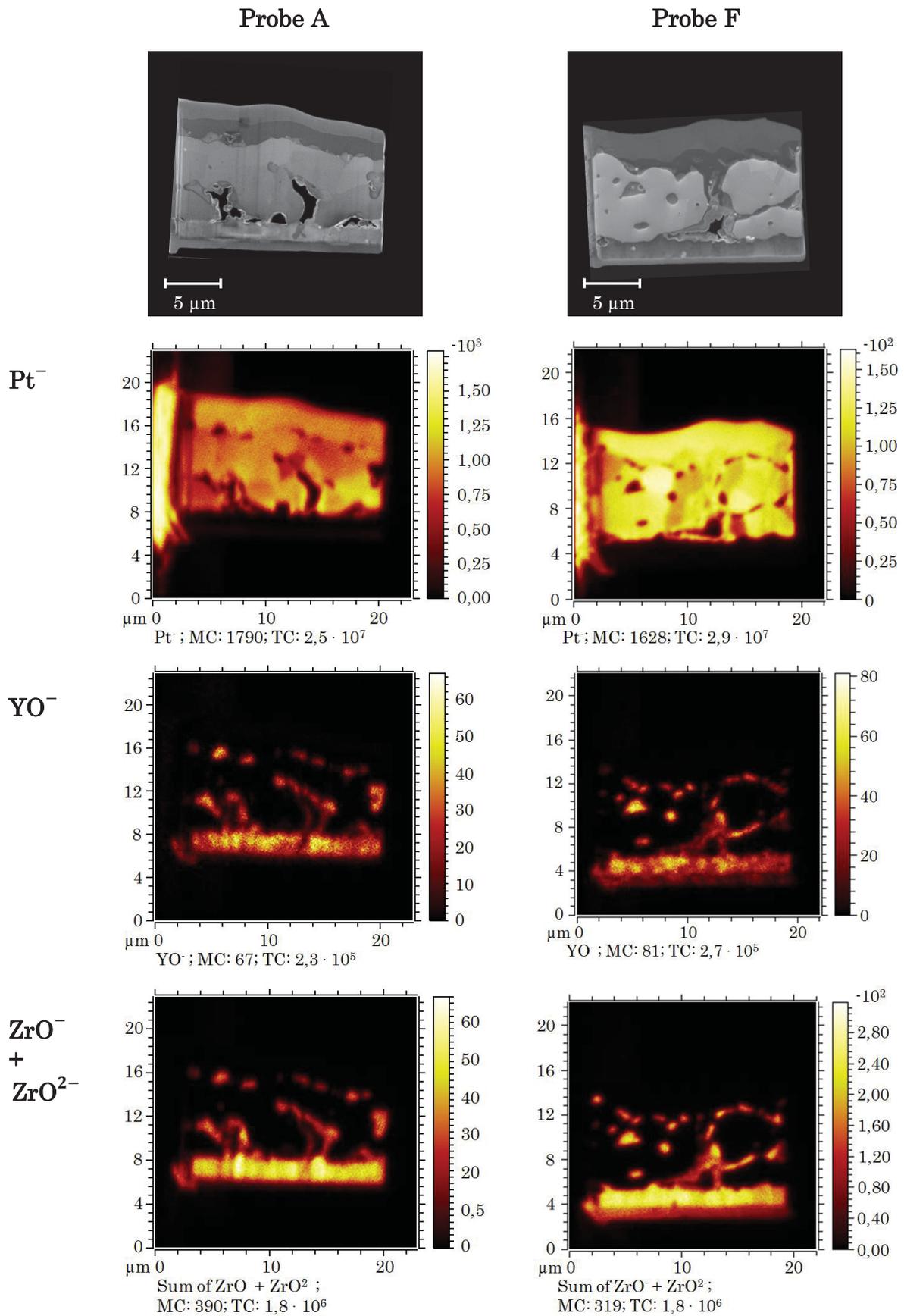
Die SiO_2 -freie Probe D zeigt eine deutlich geringere Anlagerung von Na^+ , d.h. die Bindungsenergie von Na^+ wird, wenn auch nicht eindeutig nachweisbar, durch SiO_2 in YSZ erhöht.

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 YO^- bzw. Anreicherung an AlO^- deutlich wird. Zum einen kann von einem 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 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 YO^- -Verteilung, was möglicherweise wieder auf Unterschiede der Ober- und Unterseite der YSZ-Folie zurückgeführt werden kann. Auch die SiO_2 -freie Probe D und die ausgelagerte Probe E zeigen eine Abreicherung von YO^- . Eine Inhomogenität der 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.



4.2 Degradation der Elektrodensysteme

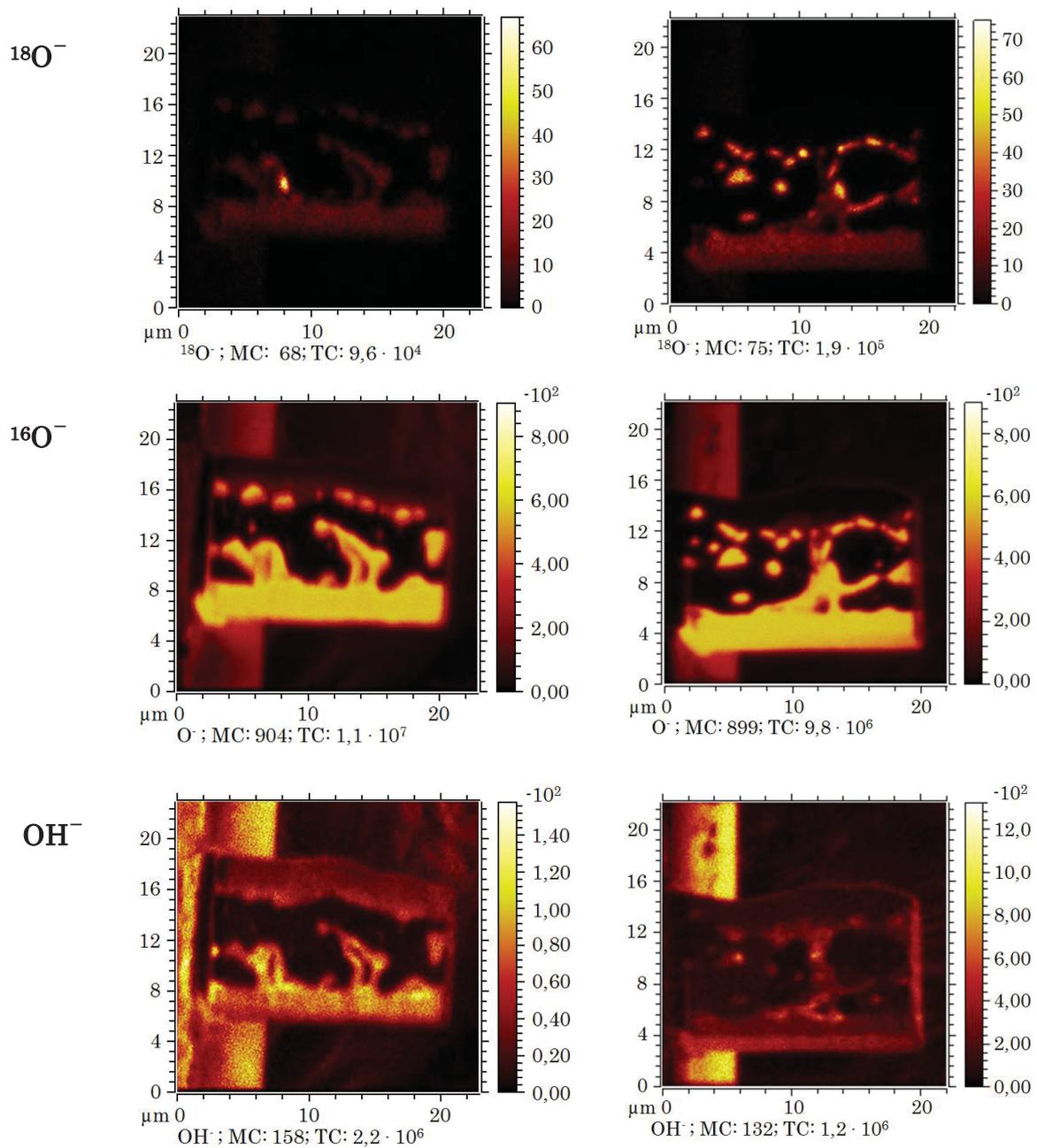


Abbildung 4.64: TEM-Übersichtsbild und Lateralverteilungsbilder der ToF-SIMS-Analyse für Pt^- , YO^- , $\text{ZrO}^- + \text{ZrO}^{2-}$, $^{18}\text{O}^-$, $^{16}\text{O}^-$ und OH^- für Referenz (links) und degradierte (rechts) Mikro-Elektrode mit SiO_2 (Variante 1) nach der Behandlung mit $^{18}\text{O}_2$ ($\vartheta = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(^{18}\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$, $U_{\text{Bias}} = -1 \text{ V}$, $t = 1 \text{ min}$).

4.2.2.6 Zusammenfassung H_2O

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 ZrO_2 . Der Kornanteil des Festelektrolytwiderstands wird dabei nicht beeinflusst; der Korngrenzanteil dagegen in hohem Maß. Durch Zugabe von SiO_2 und damit verbundene segregierende Glasphasen entlang der Korngrenzen wird die Korngrenzleitfähigkeit zusätzlich verkleinert. Nach hydrothormaler Alterung wird der destabilisierende Einfluss Si^+ -haltiger Glasphasen auf den Festelektrolyten anhand eines erhöhten Korngrenzwidestands R_{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.

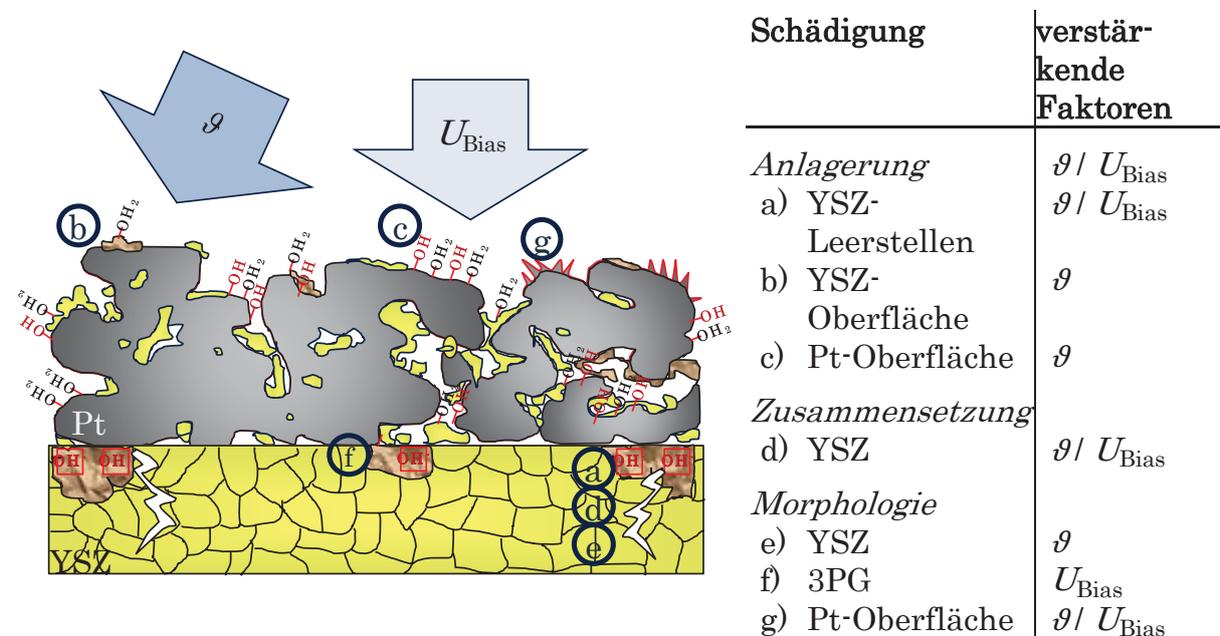


Abbildung 4.65: Schematische Zusammenfassung möglicher H_2O -Schadigungsmechanismen.

Der Einfluss auf die Elektrodenfunktion lässt sich auf zwei Schädigungsmechanismen zurückführen, deren Wirkung vor allem durch niedrige Temperaturen ϑ , hohe Wasserpartialdrücke $p(\text{H}_2\text{O})$ und kathodische Potenziale U_{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 OH^- -Ionen erfolgt in der ersten Monolage des YSZ wie mit Hilfe von ToF-SIMS-Analysen mit D_2O 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 H_2O ist in Abbildung 4.66 dargestellt.

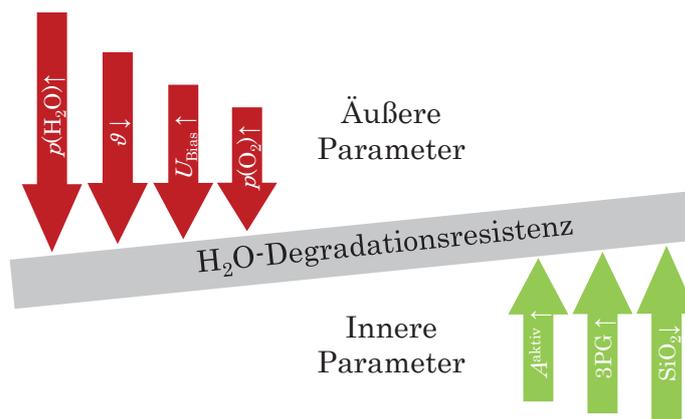


Abbildung 4.66: Schema des Einflusses äußerer und innerer Parameter auf die H_2O -Degradationsresistenz.

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.

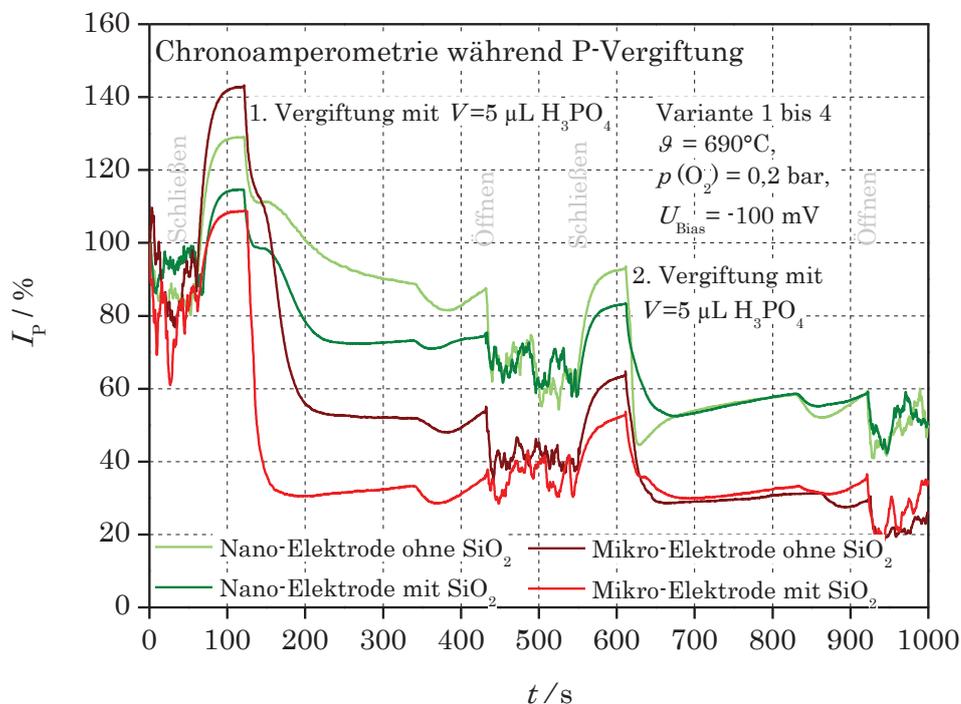


Abbildung 4.67: Zeitlicher Verlauf des Pumpstroms I_p während für P-Vergiftung mit $U_{\text{Bias}} = -100 \text{ mV}$ für vereinfachte Sensorelemente mit Mikro- und Nano-Elektrode mit und ohne SiO_2 (Varianten 1 bis 4) bei $\vartheta = 690 \text{ °C}$ und $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$.

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 SiO_2 -Gehalt zu bemerken ist. Der Strom I_p der Mikro-Elektrode mit SiO_2 (Variante 1) sinkt schneller und stärker, der Strom I_p der Nano-Elektrode ohne 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).

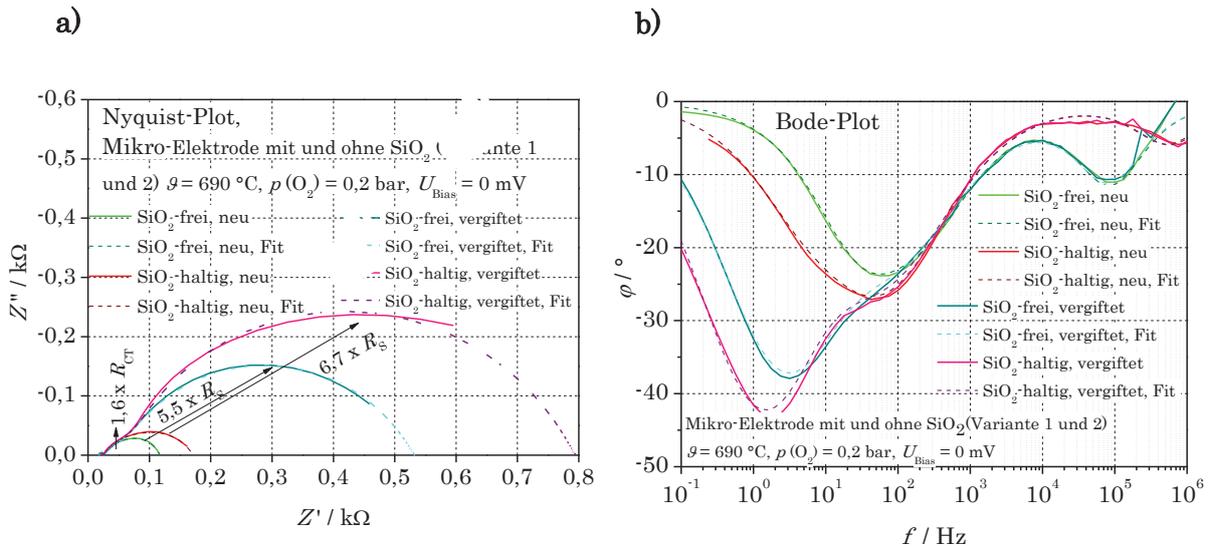


Abbildung 4.68: EIS der Kathode der Varianten 1 bis 4 vor und nach P-Vergiftung bei $\vartheta = 690\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $p(\text{O}_2) = 0,2\text{ bar}$, a) Nyquist- und b) Bode-Plot.

Der R_{CT} ist für beide Elektrodensysteme um das 1,6-fache angestiegen, der R_{S} um einen Faktor 5,5 für das SiO₂-freie System bzw. Faktor 6,7 für das SiO₂-haltige System. Die Wechselwirkung mit SiO₂ ist dadurch bestätigt. Die Schädigung für den R_{CT} ist ebenso für die Anode zu sehen, der R_{S} steigt dabei für SiO₂-freie und SiO₂-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_{P} und die Nernstspannung U_{GG} ist in Abbildung 4.69

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

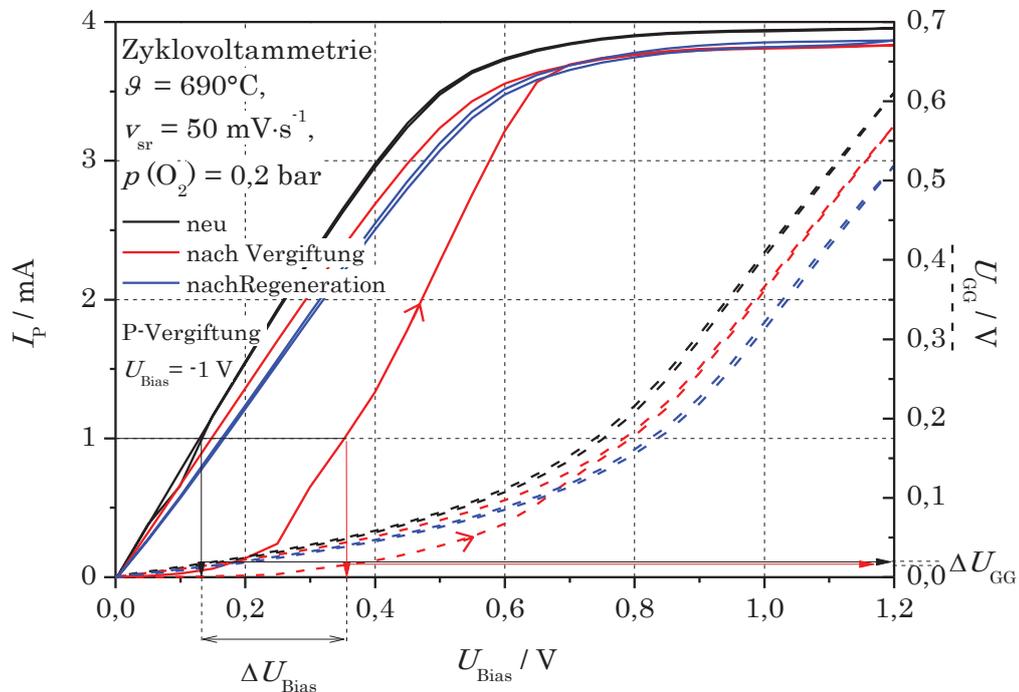


Abbildung 4.69: CV einer LSU (nach Variante 1) vor/ nach der P-Vergiftung mit $U_{\text{Bias}} = 1 \text{ V}$ bzw. nach Regeneration bei $\vartheta = 690 \text{ °C}$ und $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$.

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

Das Überwinden der kritischen U_{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_{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 ΔU_{Bias} bzw. ΔU_{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.

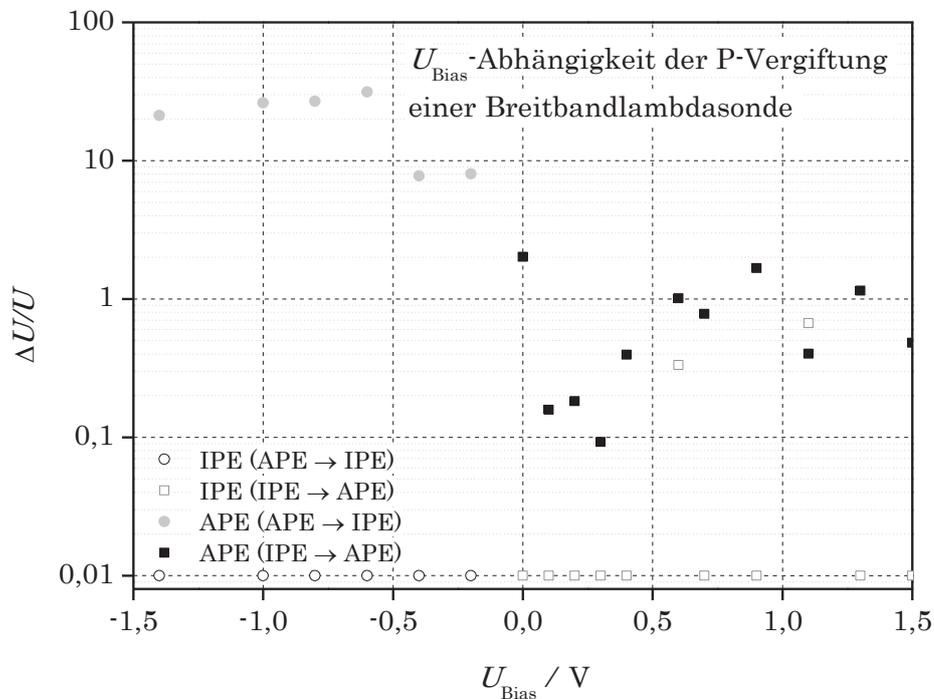


Abbildung 4.70: Relative Spannungsänderung der APE und IPE in Abhängigkeit von U_{Bias} während P-Vergiftung eine LSU (nach Variante 1).

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.

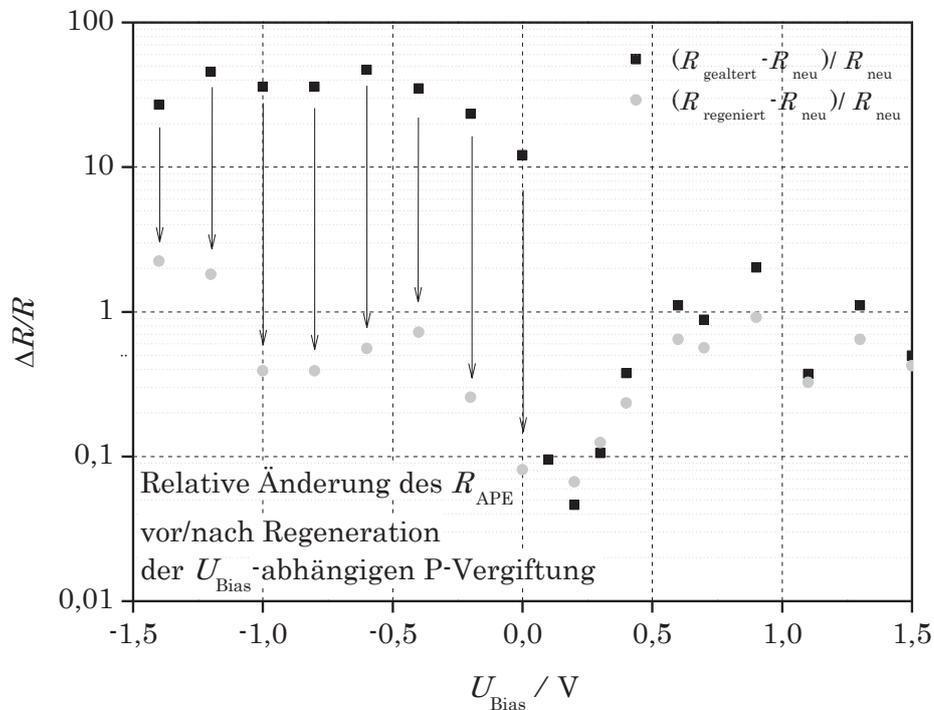


Abbildung 4.71: Relative Widerstandsänderung der APE vor und nach Regeneration in Abhängigkeit von U_{Bias} während P-Vergiftung.

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 Pt_5P_2 - bzw. Pt_{20}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 Y_2O_3 zurückgeführt werden, die nach einer Säure-Base-Gleichung (4.45) zu YPO_4 reagieren:



Die Bildung von YPO_4 zerstört das Gefüge und führt zu einem gehemmten Sauerstoffionentransport durch das ursprünglich perkolierende YSZ in der Elektrode. Durch XRD konnte 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 O_{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 SiO_2 zeigt eine zusätzliche Ausprägung auf den Effekt, weshalb SiO_2 -haltige Systeme ein stärkeres Absinken des Pumpstroms I_P zeigen. Nach der ersten Vergiftung ist die Reserve aktiver Elektrodenoberfläche der SiO_2 -freien Varianten 2 und 4 noch größer, nach der zweiten Vergiftung sind die SiO_2 -freien Systeme gleichermaßen geschädigt wie die SiO_2 -haltigen.

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_{KG} des Festelektrolyten als auch durch erhöhte Elektrodenwiderstände R_{EI} 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_{CT} und einem Transportwiderstand R_{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_{CT} und der den Oberflächenprozessen Adsorption, Oberflächendiffusion und Desorption zugeordnete Widerstand R_{S} können durch Änderung der Morphologie des Elektrodenmaterials gesenkt werden. Maßgeblich dafür ist der in dieser Arbeit definierte geometrische Parameter A^{effektiv} , der das Verhältnis der aktiven Platinoberfläche zu den Diffusionswegen zur Dreiphasengrenze wiedergibt. Für ein optimales A^{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^{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 ($\vartheta \leq 600$ °C) ist die Relevanz eines ausreichend großen A^{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 ϑ , größere kathodische Elektrodenpotenziale U_{Bias} , höhere Wasserpartialdrücke $p(\text{H}_2\text{O})$, kleine Elektrodenoberflächen A^{effektiv} und zusätzlich durch eine Wechselwirkung mit 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 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 SiO_2 beeinträchtigt. SiO_2 -freie Systeme tendieren durch A) und B) zu einem optimalen Verhältnis der Platinoberfläche zur Diffusionslänge von Sauerstoff an die Dreiphasengrenze (großes A^{effektiv}). Durch große A^{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 SiO_2 in allen Untersuchungen die größte Leistungsfähigkeit auf. Der Einfluss des SiO_2 auf die Elektroden ist besonders im Wasserzersetzungsbereich deutlich. Die katalytische Aktivität der SiO_2 -freien Elektrode wird durch eine Reduktion von Restverunreinigungen gesteigert. Bei der 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^{effektiv}) und einer SiO_2 - bzw. Verunreinigungsfreiheit gekennzeichnet.

Um die Degradationsresistenz des YSZ zu steigern, existieren bereits Vorschläge, die eine erhöhte 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^{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, 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, 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(O₂) | 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