

Yingjing Zheng

Untersuchung von
Sauerstoffreaktionen an
Pt-basierten Modellelektroden
auf Yttriumoxid-stabilisiertem
Zirconiumdioxid

Untersuchung von Sauerstoffreaktionen an Pt-basierten Modellelektroden auf Yttriumoxid-stabilisiertem Zirconiumdioxid

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

von

Dipl.-Ing. Yingjing Zheng

aus

Hangzhou, V.R. China

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Guth
Tag der mündlichen Prüfung: 02.04.2019

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien
Universität Bayreuth

2019

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 12

Yingjing Zheng

**Untersuchung von Sauerstoffreaktionen an Pt-basierten
Modellelektroden auf Yttriumoxid-stabilisiertem
Zirconiumdioxid**

Shaker Verlag
Düren 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2019

Copyright Shaker Verlag 2019

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6800-9

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

合抱之木，生于毫末；

九层之台，起于累土；

千里之行，始于足下。

Ein beidarmig zu umfassender Baum
wächst aus des Sprösslings feinstem Flaum,
ein Turm, der einmal neunstöckig werde,
erhebt sich aus einem Häufchen Erde.

Eine Reise, tausend Meilen lang,
mit einem ersten Schritt fing sie an!

(Aus dem 64. Kapitel des *Tao Te King* von Laotse, 6. Jh. v. Chr.)

Vorwort der Herausgeber

Zunehmend verschärfte Emissionsgrenzen erfordern hochpräzise Abgasnachbehandlungstechniken. Um die Schadstoffe eines Ottomotors zu minimieren, wird eine Sauerstoffbeladungsregelung eingesetzt, die auf den Signalen der sog. Lambda-Sonden basiert. Dieses Bauteil besteht aus einer Yttriumoxid-stabilisierten (YSZ) Zirkoniumdioxid-Keramik. Durch eine geschickte Anordnung ist eine Seite mit dem Abgas und die andere Seite der YSZ-Keramik mit der Umgebungsluft in Kontakt. Bei Betriebstemperatur leitet die YSZ-Keramik Oxidionen. Da beide Seiten mit einer sehr porösen Elektrode bestehend aus einem keramischen Cermet und Platin versehen sind, kann sich eine sog. Nernst-Spannung ausbilden, die eine monotone Funktion des Sauerstoffpartialdruckverhältnisses zwischen der Luft und dem Abgas ist. Da der Sauerstoffpartialdruck ebenfalls eine monotone Funktion der Luftzahl Lambda ist, kann mit diesem Sensor die Luftzahl Lambda gemessen werden. Dadurch wird klar, dass die Vorgänge an den Elektroden das Verhalten des Sensors bestimmen. Insofern ist es von großem Interesse, die Elektrodenprozesse im System Pt|YSZ|Gasphase zu verstehen, und zwar an realen Strukturen, und nicht wie oft in der Literatur an idealisierten Dünnschichtanordnungen oder an wenig definierten Realelektroden.

Genau hier setzt die vorliegende Arbeit an. Es ist das Ziel, mittels geometrisch wohldefinierter, aber kaum oder gar nicht poröser Modellelektroden, die in Dickschichttechnik hergestellt werden, die Elektrodenprozesse im System Pt|YSZ|Gasphase modellhaft zu beschreiben. Die gewonnen Erkenntnisse können aber nicht nur für die Lambda-Sonde angewendet werden, sondern sie unterstützen auch die Entwicklung von YSZ-basierten Festelektrolyt-Brennstoffzellen.

Bayreuth im April 2019

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

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden Sauerstoffreaktionen im Elektroden-System Platin|Yttriumoxid-stabilisiertes Zirconiumdioxid (Pt|YSZ) anhand von verschiedenen hergestellten Modellelektroden untersucht. Dazu gehören Dickschicht-Kompositelektroden aus Pt und Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder aus Pt und YSZ sowie gesputterte Pt-Dünnschichtelektroden. Charakterisiert werden die Elektroden vor allem mittels elektrochemischer Methoden wie Impedanzspektroskopie. Die Ergebnisse werden mit einem physikochemischen 1D-Elektrodenmodell verglichen und interpretiert.

Durch den Einsatz elektrochemisch inerter Keramik als Stützgerüst bei der Pt- Al_2O_3 -Elektrode können geometrische Größen wie Dreiphasengrenzlängen (3PG-Längen) oder Zweiphasengrenzflächen besser definiert werden als bei industriell eingesetzten, porösen Pt-YSZ-Kompositelektroden. Andererseits sind die Pt- Al_2O_3 -Elektroden durch das Herstellen mittels Dickschichttechnik auch anwendungsnäher als gesputterte Dünnschichtelektroden, die häufig in der Literatur untersucht wurden. Damit soll die bisher fehlende Brücke zwischen gesputterten Dünnschichtelektroden und porösen Cermetelektroden geschlagen werden.

Zunächst werden die in der Literatur gängigen Elektrodenprozesse wie Adsorption, Oberflächendiffusion und Ladungstransfer mithilfe eines literaturbasierten 1D-Elektrodenmodells simuliert. Damit lassen sich Abhängigkeiten des Elektrodenwiderstands, bestehend aus Ladungstransfer- und Transportwiderstand, von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) und der Geometrie berechnen. Das Modell sagt eine invers-proportionale Abhängigkeit des Elektrodenwiderstands von der 3PG-Länge voraus. Zudem kann eine invers-proportionale Abhängigkeit des Transportwiderstands von der Pt-Oberflächenausdehnung zwischen benachbarten 3PG auftreten, wenn diese eine kritische Länge („Eindringtiefe der 3PG“) unterschreitet. Der limitierende Prozess ist dann Adsorption.

Bei den experimentellen Untersuchungen an Pt- Al_2O_3 -Elektroden stellt sich allerdings heraus, dass Sauerstoff-Transport nicht nur auf der Pt-Oberfläche, sondern auch durch das Volumen der Elektrode möglich ist. Ermöglicht wird der sog.

Volumenpfad durch die Restporosität an Pt-Al₂O₃-Grenzflächen und z.T. durch Korngrenzen. Ergebnisse einer 3D-Rekonstruktion aus FIB-REM-Analysen, ein Tracer-Experiment mit ¹⁸O und der Vergleich von gemessenen und simulierten Widerständen führen zu dieser Schlussfolgerung.

Da der Transportpfad durch das Volumen deutlich schwieriger ist als auf einer offenen Pt-Oberfläche, dominiert in diesem Fall der Transportwiderstand. Wenn dieser Pfad blockiert wird und nur Einbau über die 3PG am äußeren Rand möglich ist, dominiert stattdessen der Ladungstransferwiderstand, da Transport über eine offene, große Pt-Oberfläche vernachlässigbar schnell ist. Deswegen sind auch die dichten Dünnschichtelektroden allesamt durch die Ladungstransfer-Reaktion limitiert. In dem Vergleich zwischen Messung und Simulation zeigt sich, dass die Adsorptions- und Diffusionsraten bei den gesputterten Dünnschichtelektroden höher sind als bei Kompositelektroden.

Der Einfluss einer begrenzten Pt-Oberflächenausdehnung wird bei den porösen Pt-YSZ-Elektroden in Form von Adsorptionslimitierung bei hoher Temperatur und niedrigem p_{O_2} deutlich. Wie im Modell berechnet, ist in diesem Fall ein dominanter Transportwiderstand zu finden. Dennoch ist der Gesamtwiderstand wegen der höheren 3PG-Dichte in der Pt-YSZ-Elektrode deutlich kleiner als bei Pt-Al₂O₃-Elektroden. Der Unterschied der Elektrodenwiderstände zwischen einer Pt-YSZ- und einer Pt-Al₂O₃-Elektrode lassen sich mit dem Modell bereits allein durch die unterschiedliche 3PG-Länge und Ausdehnung der Pt-Oberfläche zwischen den 3PG erklären.

Ein Bereich, der mit dem verwendeten Modell nicht korrekt nachgebildet werden kann, ist das Verhalten bei niedrigen Temperaturen (unter 600 °C) und hohen p_{O_2} . Indizien wie Aktivierungsenergie sowie der Vergleich mit einem Oberflächen-Phasendiagramm des Platins deuten auf den Einfluss von Pt-Oberflächenoxid hin.

Summary

In this work, oxygen reactions in the electrode system platinum|yttria stabilized zirconia (Pt|YSZ) is analyzed via differently processed model electrodes, i.e. thick-film composite electrodes consisting of Pt and alumina (Al_2O_3) or Pt and YSZ as well as Pt thin-film electrodes. The electrodes are mainly characterized by using electrochemical methods such as impedance spectroscopy. The results are compared and interpreted on the basis of a physico-chemical 1D electrode model.

By using electrochemically inert ceramics as support inside the Pt- Al_2O_3 electrode, geometrical parameters like the three-phase-boundary (3PB) length or the two-phase-boundary (2PB) area are better defined than in case of porous Pt-YSZ electrodes, which are commonly used in industry. On the other hand, the Pt- Al_2O_3 electrodes are also closer to applications than sputtered thin-film electrodes, which are often analyzed in literature. Therefore, this work aims at providing the missing link between sputtered thin-film electrodes and porous cermet electrodes.

First the electrode processes which are known in literature, such as adsorption, surface diffusion and charge transfer, are simulated by using a literature-based 1D electrode model. With this model, the temperature and oxygen partial pressure ($p\text{O}_2$) dependencies of the electrode resistance, consisting of a charge transfer and a transport resistance, are computed. According to the model, an inversely proportional relation between electrode resistance and the 3PB length is predicted. Additionally, an inversely proportional relation between the transport resistance and the width of the Pt surface between neighbouring 3PB can occur, if this geometrical parameter is smaller than a certain critical length. The limiting process is then adsorption.

In the experiments with Pt- Al_2O_3 electrodes, however, it is found that oxygen transport does not only occur on the Pt surface, but also through the electrode bulk. The “bulk path” is enabled by remaining porosity at Pt- Al_2O_3 interfaces and

grain boundaries. This is concluded from a 3D reconstruction from FIB-SEM analysis, a tracer experiment with ^{18}O and the comparison between measured and simulated resistances.

As the transport path through the bulk has more barriers than the path along an open Pt surface, the transport resistance dominates in this case. If this path is blocked and only the path at the outer boundaries of the electrode is free, the charge transfer resistance dominates, since the transport along the open Pt surface is so fast that it can be neglected. This is why all dense thin film electrodes are limited by charge transfer. By comparing the experimental with the simulated data, it can be found that the rates for adsorption and diffusion are larger for sputtered thin-film electrodes than for composite electrodes.

The influence of a limited Pt surface size can be observed as adsorption limitation at high temperature and low $p\text{O}_2$ for Pt-YSZ electrodes. In this case the transport resistance dominates according to the model. Still, the total resistance is much smaller than the resistance of Pt- Al_2O_3 electrodes due to the higher 3PB density of Pt-YSZ electrodes. According to the model, the difference between Pt-YSZ electrodes and Pt- Al_2O_3 electrodes can be simply explained by the different 3PB length and distance between 3PB.

A region where the experimental results do not agree with the model is at low temperatures (below 600 °C) and high $p\text{O}_2$. The activation energies and the comparison with a Pt/O-phase diagram indicate that platinum oxide is responsible for the deviations.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort der Herausgeber	V
Kurzfassung	VII
Summary	IX
1 Einleitung	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Stand der Forschung und neuartiges Konzept.....	4
1.3 Ziele der Arbeit.....	5
1.4 Struktur der Arbeit.....	5
2 Grundlagen und Literaturüberblick	7
2.1 Materialien.....	7
2.1.1 Festelektrolyt Yttriumoxid-stabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ).....	7
2.1.2 Elektronenleiter Platin.....	9
2.2 Elektrodenprozesse im System Pt(O ₂) YSZ.....	10
2.2.1 Prozesse auf der Platinoberfläche.....	11
2.2.1.1 Thermodynamisch stabile Zustände auf der Pt-Oberfläche.....	12
2.2.1.2 Adsorption und Desorption von O ₂ auf Pt.....	13
2.2.1.3 Sauerstoffdiffusion auf der Platinoberfläche.....	15
2.2.1.4 Co-Limitierung Adsorption und Oberflächendiffusion.....	17
2.2.2 Ladungstransfer.....	18
2.2.3 Kapazitive Effekte im Pt YSZ-Elektrodensystem.....	19
2.2.4 Gasphasendiffusion.....	22
2.2.5 Sauerstoffdiffusion durch Pt-Korngrenzen.....	24
2.2.6 Platinoxid.....	26
2.3 Methoden zur elektrochemischen Charakterisierung.....	28
2.3.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	28
2.3.1.1 Grundlagen.....	28
2.3.1.2 Interpretation mit Ersatzschaltbildern.....	30
2.3.1.3 Ersatzschaltbildmodelle für das Pt(O ₂) YSZ-System.....	34
2.3.2 Zyklovoltammetrie (CV).....	36
2.3.3 Einfluss von Messanordnungen.....	37
3 Modellierung der Elektrodenprozesse	39
3.1 Aufbau des Modells.....	39
3.1.1 Adsorption/Desorption.....	41

3.1.2	Ladungstransfer	42
3.1.3	Oberflächendiffusion	44
3.1.4	Ladungsbilanz und Potentiale	47
3.1.5	Modellparameter	50
3.2	Anregung- und Auswertemethoden	52
3.2.1	Impedanzsimulation mit Rapid Impedance	52
3.2.2	Berechnung der Elektrodenwiderstände	53
3.2.3	Lokale Aktivierungsenergien und pO_2 -Abhängigkeiten	53
3.3	Simulationsergebnisse	55
3.3.1	Simulierte Impedanzspektren	55
3.3.2	Abhängigkeiten von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur	57
3.3.3	Geometrieinflüsse	64
3.3.3.1	Einfluss der Dreiphasengrenze	64
3.3.3.2	Einfluss der Platinoberflächenausdehnung	66
3.4	Zusammenfassung der Simulationsergebnisse	70
4	Experimentelles	73
4.1	Probenpräparation	73
4.1.1	Dickschicht-Proben	73
4.1.2	Dünnschicht-Proben	75
4.2	Mikrostrukturuntersuchung und Geometrievariation	76
4.2.1	Methoden für Mikrostrukturuntersuchung	76
4.2.2	Morphologie/Geometrie von Pt- Al_2O_3 -Dickschichtelektroden	78
4.2.2.1	Variation der Zwei- und Dreiphasengrenzen	78
4.2.2.2	Variation der Elektrodendicke	79
4.2.2.3	Elektrodenbeschaffenheit	81
4.2.3	Morphologie von porösen Pt-YSZ-Dickschichtelektroden	84
4.2.4	Morphologie von Pt-Dünnschichtelektroden	84
4.3	Messtechnik für elektrochemische Untersuchungen	87
4.3.1	Aufbau des Messstands	87
4.3.2	Elektrochemische Charakterisierung	88
5	Einfluss der Elektrodenbeschaffenheit auf die Impedanz	93
5.1	„Dichte“ Pt- Al_2O_3 -Dickschichtelektroden	93
5.1.1	Charakteristik einer dichten Pt- Al_2O_3 -Elektrode	93
5.1.1.1	Impedanzspektren und Auswertung	93
5.1.1.2	Temperatur- und pO_2 -Abhängigkeiten der Widerstände	98
5.1.1.3	Temperatur und pO_2 -Abhängigkeiten der Kapazitäten	103
5.1.2	Einfluss der Geometrie auf die Impedanz	106

5.1.2.1	Einfluss der Drei- und Zweiphasengrenzen.....	106
5.1.2.2	Einfluss der Elektrodendicke	112
5.1.3	Trennung der Sauerstofftransportwege	114
5.1.4	Visualisierung des Sauerstoff-Einbauortes	123
5.1.5	Zusammenfassende Diskussion „dichte“ Pt-Al ₂ O ₃ -Elektroden ..	125
5.2	„Undichte“ Pt-Al ₂ O ₃ -Elektrode	129
5.3	Poröse Pt-YSZ-Dickschicht-Elektrode.....	134
5.4	Dünnschichtelektroden.....	138
5.4.1	Charakteristik einer Dünnschichtelektrode	138
5.4.2	Bewertung des Einflusses der Korngrenzen.....	141
5.5	Zusammenfassender Vergleich der Elektroden-Systeme	143
6	Modellanpassung und –validierung	147
6.1	Modellierung der Reaktionspfade in Pt-Al ₂ O ₃ -Elektroden	147
6.1.1	Reaktionspfad über die offene Dreiphasengrenze	148
6.1.2	Transport durch das Elektrodenvolumen.....	152
6.1.2.1	Modellierung eines Korngrenzpfades	152
6.1.2.2	Annahme eines Gradienten in der Gasphase	159
6.1.2.3	Zusammenfassung zum Volumenpfad	163
6.1.3	Vergleich von Rand- und Volumenpfad	164
6.2	Undichte und poröse Dickschicht-Elektroden.....	165
6.3	Dünnschichtelektroden.....	168
6.4	Zusammenfassung des Vergleichs Modell-Experiment	171
7	Untersuchungen im Niedertemperaturbereich	173
7.1	Impedanzuntersuchungen.....	173
7.2	Untersuchungen mit Zyklovoltammetrie	180
7.3	Zusammenfassung der Niedertemperatur-Ergebnisse	185
8	Zusammenfassung und Ausblick	187
Anhang	193
A	Weitere Berechnungen und Auswertungen.....	193
A1	Berechnung eines Phasendiagramms aus DFT-Daten.....	193
A2	Herleitung Grenzstrom bei Gasphasendiffusion	195
A3	Bestimmung der Lennard-Jones-Parameter	196
A4	Abschätzung der Ionen- und Leerstellenkonzentrationen.....	198
A5	Abschätzung des Diffusionskoeffizienten für Tracerexperiment	199
A6	Zu den Gitterelektroden	200
A6.1	Ergebnisse der Regression mit Cornerstone	200

A6.2 Hypothese für die Flächenabhängigkeit des Widerstands R_{LF}	200
B Aktivierungsenergien und Vorfaktoren aus der Literatur	203
C Experimentelle Daten	205
C1 Liste aller verwendeten Proben	205
C2 Maße Gitterelektroden	206
Symbolverzeichnis	207
Abkürzungsverzeichnis	212
Literaturverzeichnis	214
Publikationen im Rahmen der Dissertation	231
Artikel in Fachzeitschriften	231
Artikel im Tagungsband	231
Tagungsbeiträge	231
Danksagung	233

1 Einleitung

1.1 Motivation

Den menschenverursachten Klimawandel einzudämmen und den Ausstoß schädlicher Umweltemissionen zu verringern gehören wohl zu den wichtigsten Aufgaben dieses Jahrhunderts. Technischer Fortschritt im Bereich der Energieerzeugung und -speicherung sowie im Bereich der Mobilität kann dazu beitragen die genannten Ziele zu erreichen. Das elektrochemische System bestehend aus dem Edelmetall Platin (Pt) und dem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten Yttriumoxid-stabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ) ist in beiden Bereichen von Bedeutung. Zu seinen technischen Anwendungsgebieten gehören z.B. die Oberflächenkatalyse [1,2] und die Mikro-Festoxidbrennstoffzelle (engl. Micro Solid Oxide Fuel Cell, μ SOFC) [3,4]. Bei konventionellen Festoxidbrennstoffzellen (SOFCs), wo statt Platin Nickel in der Kathode verwendet wird, dient Pt|YSZ häufig als Modellsystem für Grundlagenuntersuchungen [5]. Die Hauptanwendung des Pt|YSZ-Systems jedoch findet sich derzeit in keramischen Abgassensoren [6,7]. Dazu zählen vor allem Lambdasonden (λ -Sonden) [8], die üblicherweise im Abgasstrang von Kraftfahrzeugen zur Messung des Restsauerstoffgehalts eingesetzt werden. Mithilfe der Sonden wird die Luftzahl λ bestimmt, die das Verhältnis des aktuell vorliegenden Luft/Kraftstoff-Massenverhältnisses zu dem für die stöchiometrische Verbrennung benötigten Luft/Kraftstoff-Massenverhältnis beschreibt:

$$\lambda = \frac{(m_{\text{Luft}}/m_{\text{Kraftstoff}})_{\text{aktuell}}}{(m_{\text{Luft}}/m_{\text{Kraftstoff}})_{\text{stöchiometrisch}}} . \quad (1-1)$$

Diese Information wird zur Regelung der optimalen Verbrennung verwendet, sodass der Kraftstoffverbrauch und der Ausstoß von schädlichen Abgasen minimiert werden.

Wegen immer strengerer Gesetze zu Abgas-Emissionswerten müssen aktuelle Lambdasonden stets weiter verbessert werden, vor allem im Hinblick auf schnellere Ansprechzeiten, frühere Betriebsbereitschaft und Alterungsresistenz.

Mögliche Maßnahmen wären z.B. Miniaturisierung oder niedrigere Betriebstemperaturen. Um diese Maßnahmen erfolgreich umzusetzen, sind verbesserte Elektroden- und/oder Elektrolytmaterialien notwendig. Grundlegendes Verständnis der Elektrodenprozesse bei verschiedenen Betriebspunkten ist hierbei Voraussetzung für die Weiterentwicklung.

Die Bedeutung des Pt|YSZ-Systems in der Lambdasonde soll kurz anhand einer Sprungsonde, der einfachsten Form der Lambdasonde, verdeutlicht werden (Abbildung 1-1). Der funktionelle Teil des Sensorelements besteht im Wesentlichen aus zwei porösen Pt-YSZ-Kompositelektroden, auch Cermetelektroden genannt (Abbildung 1-2), die von einer Sauerstoffionen-leitenden YSZ-Membran separiert werden. Eine der beiden Elektroden ist dem sauerstoffarmen Abgas zugewandt, die andere liegt in einem Referenzkanal, in dem ein fester Sauerstoffpartialdruck vorliegt, z.B. Luft. Damit liegt eine elektrochemische Zelle vor, die eine Nernst-Spannung U_N erzeugt:

$$U_N = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{pO_2^{\text{Referenz}}}{pO_2^{\text{Abgas}}} \right), \quad (1-2)$$

wobei R die Gaskonstante, T die Temperatur, z die Anzahl der übertragenen Elektronen und F die Faraday-Konstante bezeichnet.

Die Prozesse, die dabei an den Elektroden ablaufen, bestehen aus mehreren Schritten und sind trotz Forschungsarbeiten von mehreren Dekaden bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt. Üblicherweise wird angenommen, dass Sauerstoff dissoziativ auf Pt adsorbiert, entlang der Pt-Oberfläche zur Dreiphasengrenze (Abk. 3PG, also die Stelle, an der Pt, YSZ und Gasphase aufeinander

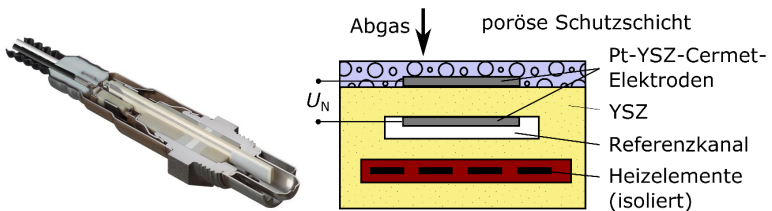


Abbildung 1-1: Querschnitt einer planaren Lambdasonde (links) und schematischer Aufbau der Sprungsonde (rechts) nach [8].

treffen) diffundiert und dort in den Festelektrolyten eingebaut wird [5]. Allerdings sind auch alternative Reaktionswege diskutiert worden, auf die später in dieser Arbeit näher eingegangen wird. Fest steht jedenfalls, dass an der Elektrode der sauerstoffreicheren Seite (Kathode) die Sauerstoffreduktion (Sauerstoff aus der Gasphase (g)) unter Aufnahme von Elektronen aus dem Pt stattfindet:



Die zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Ionen werden in das YSZ (s) eingebaut, wandern anschließend zur sauerstoffärmeren Seite (Anode) und werden dort an der Elektrode unter Abgabe von Elektronen wieder ausgebaut.

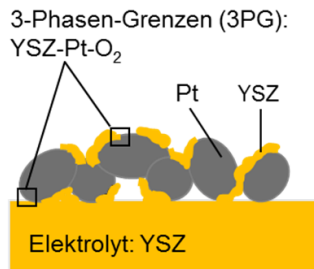


Abbildung 1-2: Schematische Darstellung einer Cermetelektrode bestehend aus Pt und YSZ.

Für die optimale Funktion sollten die Elektroden einen möglichst kleinen Widerstand R_P und eine begrenzte Kapazität C besitzen, um schnell auf Gaswechsel reagieren zu können (Zeitkonstante $\tau = R_P C$). Es wird in der Literatur davon ausgegangen, dass die Menge der 3PG entscheidend für den Elektrodenwiderstand ist. Dagegen spielt die Zweiphasengrenze (2PG) zwischen Pt und YSZ eher eine Rolle für die Kapazität.

1.2 Stand der Forschung und neuartiges Konzept

Forschungsarbeiten zur Aufklärung der Elektrodenprozesse im System Pt|YSZ starteten bereits vor mehreren Dekaden und es liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor. In der Regel wurden in der Literatur allerdings Elektrodenpasten verwendet, die zu porösen Elektrodenstrukturen führten [9–18]. Solche Elektroden sind zwar sehr anwendungsnah, aber die morphologischen Parameter sind schlecht kontrollierbar. Da häufig wenig Details über die genaue Morphologie gegeben wurden, sind viele der publizierten Ergebnisse schlecht vergleichbar.

Deswegen entstanden in den letzten Jahren immer mehr Arbeiten, die auf dichten Dünnschicht-Pt-Elektroden basiert sind [19–27]. Die Elektroden wurden meist gesputtert und mit nasschemischen Verfahren weiterbehandelt oder mittels der „Pulsed Laser Deposition“ (PLD) hergestellt. Die Substrate bestanden in der Regel aus einkristallinem kubischem YSZ oder Dünnschicht-YSZ. Im Zuge dieser Untersuchungen entstanden oft neue Beobachtungen, wie z.B. die Diffusion von Sauerstoff durch Pt-Korngrenzen [22,24,25].

Da aber die industriellen Produkte nach wie vor auf Dickschichttechnik basiert sind, besteht die Frage, ob die Dünnschicht-Ergebnisse übertragbar sind. Deswegen werden in der vorliegenden Arbeit Dickschicht-Elektroden untersucht, die möglichst wenig porös und geometrisch definiert sind. Sie bestehen aus Platin und einer inerten Keramik als Stützgerüst für die Stabilität der Elektroden. Diese Modellelektroden könnten eine Brücke zwischen industriellen porösen Elektroden und den für Forschungszwecke gedachten dichten Dünnschichtelektroden schlagen und neue Erkenntnisse bzgl. Eigenschaften der Elektrodenprozesse liefern (Abbildung 1-3).

Erste experimentelle Untersuchungen mit dieser Art von Elektroden, u.a. mittels Impedanzspektroskopie, wurden bereits von Dormann [28] in einem kleinen Temperatur- und pO_2 -Bereich durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird der Untersuchungsbereich deutlich erweitert, um Erkenntnisse für ein größeres Temperatur- und pO_2 -Spektrum zu generieren. Zudem werden weitere gezielte Geometrievariationen vorgenommen, um die auftretenden Elektrodenprozesse besser zu verstehen und modellhaft beschreiben zu können.

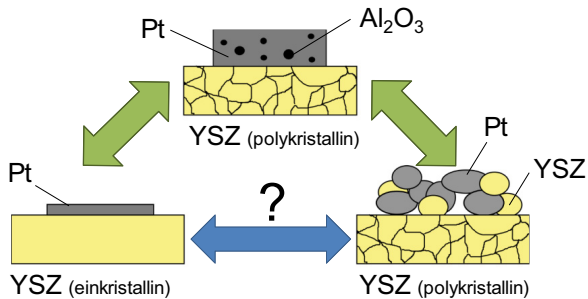


Abbildung 1-3: Konzept der Dickschicht-Modellelektrode um die Vergleichbarkeit von Dünnschicht- und Dickschichtsystemen zu überprüfen.

1.3 Ziele der Arbeit

Das Hauptziel dieser Forschungsarbeit besteht darin, die relevanten Elektrodenprozesse im System Pt(O₂)/YSZ anhand von geometrisch definierten Dickschicht-Modellelektroden zu identifizieren und modellhaft zu beschreiben. Dazu werden zunächst mithilfe eines physiko-chemischen Modells die erwarteten Abhängigkeiten bzgl. Temperatur und p_{O_2} sowie der Geometrie simuliert. Anschließend werden Experimente an geometrisch definierten Dickschicht-Modellelektroden durchgeführt um die erwarteten Prozesse zu validieren. Dafür sind elektrochemische Charakterisierungen bei verschiedenen Arbeitspunkten und mit verschiedenen Geometrien notwendig. Um einen Vergleich mit porösen Cermetelektroden und dichten Dünnschichtelektroden zu ermöglichen, werden beispielhaft auch Proben aus diesen Kategorien charakterisiert. Abweichungen vom ursprünglich angenommenen Modell werden erklärt und, soweit möglich, mit einer Modellanpassung behoben.

1.4 Struktur der Arbeit

Zunächst werden in Kapitel 2 Grundlagen zum Verständnis der Thematik gelegt. Dazu gehören die Vorstellung der Materialien, der bekannten und diskutierten Elektrodenprozesse und eine Einführung in die Messtechnik zur elektrochemischen Charakterisierung des Pt(O₂)/YSZ-Systems. In Kapitel 3 wird ein Literatur-

basiertes Elektrodenmodell vorgestellt, mit dem das theoretische Verhalten bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken simuliert wird. Erwartete Geometrieinflüsse werden ebenfalls dort erörtert. Mit Kapitel 4 beginnt der experimentelle Teil der Arbeit. Dort werden Details zur Probenherstellung, zur Elektrodemorphologie sowie zur verwendeten Messtechnik vorgestellt. In Kapitel 5 werden die experimentellen Ergebnisse für die verschiedenen Elektrodengeometrien bzw. -morphologien vorgestellt und diskutiert. Darauf folgend wird in Kapitel 6 versucht mit Anpassung des Simulationsmodells die Unterschiede zu den experimentellen Ergebnissen zu erklären. Experimentelle Ergebnisse, die weitere Aspekte des Pt(O₂)/YSZ Systems bei niedrigeren Temperaturen beleuchten, werden in Kapitel 7 vorgestellt. Eine Zusammenfassung der Erkenntnisse sowie ein Ausblick für weitere mögliche Untersuchungen sind in Kapitel 8 zu finden.

2 Grundlagen und Literaturüberblick

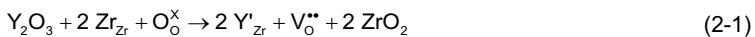
In diesem Kapitel werden Grundlagen zu den Materialien YSZ und Platin sowie Erkenntnisse und Diskussionen zu den Elektrodenprozessen im Pt(O₂)|YSZ-System aus der Literatur vorgestellt. Eine kurze Einführung zur elektrochemischen Messtechnik und Auswertung ist im letzten Abschnitt dieses Kapitels zu finden.

2.1 Materialien

2.1.1 Festelektrolyt Yttriumoxid-stabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ)

Anforderungen an den Festelektrolyten für Abgassensoren und SOFC sind eine möglichst hohe ionische Leitfähigkeit und vernachlässigbar geringe elektronische Leitfähigkeit, mechanische Festigkeit, thermische Beständigkeit und chemische Stabilität unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen [8,29]. Yttriumoxid-stabilisiertes ZrO₂ (YSZ) erfüllt diese Ansprüche zufriedenstellend und findet als sauerstoffleitender Festelektrolyt am weitesten Verbreitung, u.a. auch wegen des relativ geringen Preises [30–32].

Voraussetzung für die ionische Leitfähigkeit des ZrO₂ sind Oxidionenleerstellen, die z.B. durch eine Dotierung mit im Vergleich zu Zr⁴⁺ niederwertigeren Kationen erzeugt werden können. Bei der Dotierung mit Y₂O₃ besetzen Y³⁺-Ionen Plätze von Zirconium im Gitter (Zr_{Zr}[']), sodass relativ gesehen eine einfach negative Ladung pro Yttrium besetzte Gitterstelle (Y_{Zr}[']) entsteht. Die Ladungskompensation geschieht durch zweifach positiv geladene Oxidionenleerstellen (Kröger-Vink-Notation [33]: V_O^{••}). Die Beschreibung des Vorgangs lautet [31]:



Wobei O_O[×] für einen mit Sauerstoff besetzten Sauerstoffplatz steht.

Über die Oxidionenfehlstellen können zweifach negativ geladene Sauerstoffionen O²⁻ diffundieren – damit diffundieren auch die Leerstellen als positive La-

dungsträger. Dies ist die Basis für die ionische Leitfähigkeit im YSZ. Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D_{ion} und der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} wird über die Nernst-Einstein-Gleichung beschrieben [34]:

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{4D_{\text{ion}}c_{\text{ion}}F^2}{RT} \quad (2-2)$$

wobei c_{ion} für die Konzentration der Sauerstoff-Ionen im YSZ steht.

Da der Diffusionsvorgang temperaturaktiviert ist, ist eine erhöhte Betriebstemperatur für eine ausreichende Leitfähigkeit notwendig. Klassische SOFC und Abgassensoren werden deshalb bei 700-1000 °C betrieben.

Die Leitfähigkeit des YSZ bzw. die Konzentration der Oxidionenleerstellen verändern sich mit der Dotierkonzentration. In Abbildung 2-1a) sind Leitfähigkeitsdaten aus der Literatur für 800 °C und verschiedene Y_2O_3 -Konzentrationen dargestellt. Bei niedriger Dotierung steigt die Leitfähigkeit mit der Dotierkonzentration, bis mit etwa 8 mol % Y_2O_3 die höchste ionische Leitfähigkeit erreicht wird [35–38]. Bei noch höheren Dotierungskonzentrationen reduziert sich die Leitfähigkeit wieder, vermutlich wegen der Bildung von bewegungshinderlichen Defektclustern [36,39].

Nach [40] beträgt die ionische Leitfähigkeit von YSZ mit 8 mol% Y_2O_3 :

$$\sigma_{\text{ion}} = 1,63 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{0,79 \text{ eV}}{k_B T}\right) \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}, \quad (2-3)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B . Die elektronische Leitfähigkeit von YSZ ist mehrere Größenordnungen kleiner (siehe Abbildung 2-1b) und kann in der Regel vernachlässigt werden. Interessant ist allerdings, dass diese – anders als die ionische Leitfähigkeit [41] – vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist [40]:

$$\sigma_e = 1,31 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{3,88 \text{ eV}}{k_B T}\right) \rho\text{O}_2^{-1/4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \quad (2-4)$$

$$\sigma_h = 2,35 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{1,67 \text{ eV}}{k_B T}\right) \rho\text{O}_2^{+1/4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}, \quad (2-5)$$

wobei σ_e die Leitfähigkeit der Elektronen und σ_h die der Löcher (Defektelektroden) bezeichnet.

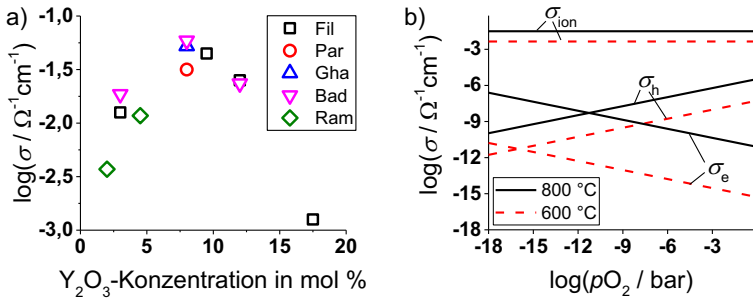


Abbildung 2-1: Leitfähigkeit von YSZ a) bei 800 °C abhängig von der Dotierkonzentration (Literaturquellen: Fil - [41], Par - [40], Gha - [42], Bad - [43], Ram - [44]), b) getrennt nach ionischer und elektronischer Leitfähigkeit für verschiedene $p\text{O}_2$ und ausgewählten Temperaturen [40].

Auch die Gitterstruktur wird durch die Dotierung beeinflusst. Reines ZrO_2 besitzt bei Raumtemperatur eine monokline Kristallstruktur, die sich erst bei ca. 1200 °C in eine tetragonale Phase und bei über 2370 °C in eine kubische Phase umwandelt [45]. Durch die Dotierung mit Y_2O_3 kann die tetragonale bzw. kubische Phase auch bei niedrigeren Temperaturen stabilisiert werden. Für vollstabilisiertes kubisches YSZ werden mindestens 8 mol % Y_2O_3 benötigt [43,46]. Da kubisches YSZ aber im Vergleich zum tetragonalen YSZ eine schlechtere thermo-mechanische Festigkeit besitzt [46], wird in der Praxis trotz der geringeren ionischen Leitfähigkeit meist teilstabilisiertes ZrO_2 , das tetragonale und kubische Phasen enthält, mit etwa 4 bis 5 mol % Y_2O_3 verwendet [8].

2.1.2 Elektronenleiter Platin

Platin ist sowohl für seine chemische Stabilität bei hohen Temperaturen und als auch für seine katalytischen Eigenschaften bekannt. Im elektrochemischen System $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$ dient dieses Edelmetall zum einen als Katalysator zur Sauerstoffspaltung, zum anderen als Elektronenleiter mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von $9,81 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$ bei Raumtemperatur und einem Temperaturkoeffizienten von $3,96 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ [47].

Alternative Elektronenleiter werden in der Regel zur Kosteneinsparung in SOFC-Systemen verwendet, typischerweise Nickel für die Anode und Perowskite für die Kathode. Diese Materialien sind jedoch nur in einer bestimmten Gasatmosphäre stabil und degradieren bei Gaswechsel und im Abgas von Kraftfahrzeugen. Deswegen stellen sie keine echten Alternativen zu Platin für Abgassensoren dar.

2.2 Elektrodenprozesse im System Pt(O₂)|YSZ

In diesem Abschnitt werden die in der Literatur gängigen und diskutierten Elektrodenreaktionen zum Pt(O₂)|YSZ-System im Detail vorgestellt. Eine Übersicht aller Prozesse für nicht poröse Elektroden ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

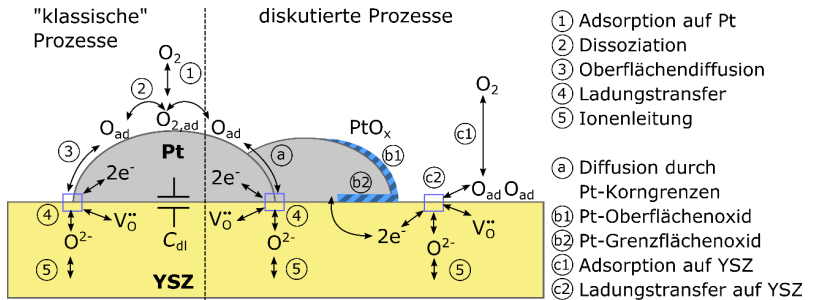


Abbildung 2-2: Klassische (1-5) und diskutierte (a-c) Elektrodenprozesse für nicht poröse Elektroden aus der Literatur.

Die „klassische“ Vorstellung der Sauerstoffreduktion an einer (nicht-porösen) Pt-Kathode auf YSZ lässt sich grob in folgende Elementarreaktionen unterteilen:

1. Adsorption von molekularem Sauerstoff O₂ auf der Platinoberfläche
2. Dissoziation von O₂ zu zwei adsorbierten Sauerstoffatomen O_{ad}
3. Diffusion des O_{ad} entlang der Platinoberfläche zur 3PG
4. Ladungstransfer und Einbau an der 3PG: $O_{ad} + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
5. Transport der eingebauten O²⁻-Ionen im YSZ zur Anode

An einer Anode findet analog zur Kathode anstelle von Einbau- die Ausbaureaktion statt und anstelle der Adsorption die Desorption von Sauerstoff. Zudem ist an der Grenzfläche zwischen Platin und YSZ eine Doppelschichtkapazität zu finden, die durch die Ladungstrennung an der Grenzschicht entsteht. Bei dicken porösen Elektroden oder bei Vorhandensein von Schutzschichten kann außerdem die Gasphasendiffusion von O_2 zur Platinoberfläche eine Rolle spielen. Je nach Messapparatur kann diese bei sehr niedrigem pO_2 Gasphasendiffusionswiderstände erzeugen.

In den letzten Jahren beschäftigte sich die Forschungslandschaft zum einen immer mehr mit Pt-Dünnschichtelektroden, um definierte 2PG und 3PG zwischen Pt und YSZ zu erhalten und zum anderen mit „Niedertemperatur“-Eigenschaften (unter ca. 550 °C). Dabei treten Phänomene auf, die zuvor weniger im Fokus standen und nun neue Diskussionen angeregt haben. Zum einen wurde eine Abhängigkeit des Elektrodenwiderstandes von der Elektrodenfläche festgestellt, was auf Sauerstoffdiffusion durch Korngrenzen hinweist [22,24]. Zum anderen konnten immer wieder Hysterese-Effekte und größere Ladungsumsetzungen in Zyklovoltammogrammen beobachtet werden, welche vermutlich durch Platinoxid verursacht werden [26,27,48]. Dabei ist zwischen Platinoxid auf der Platinoberfläche und Oxid an der 2PG zwischen Platin und YSZ zu unterscheiden.

Im Folgenden werden die physikalischen Hintergründe und Erkenntnisse der wichtigsten Prozesse basierend auf Literaturinformationen näher vorgestellt. Auf das Zusammenspiel der „klassischen“ Prozesse wird im physikochemischen Elektrodenmodell in Kapitel 3 näher eingegangen.

2.2.1 Prozesse auf der Platinoberfläche

Die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und der Platinoberfläche wurden bereits seit den 1960er Jahren mit verschiedenen analytischen Methoden ausführlich untersucht und es liegen zahlreiche Veröffentlichungen darüber vor. Zu den verwendeten Methoden gehören unter anderem Temperatur-programmierte Desorption (TPD) [49–53], Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) [49,51–54], Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) [49], Ultraviolett-Photoelektron-

Spektroskopie (UPS) [50,52], Feldemission (FEM) [55], Photo-Emissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) [56–58], Low-Energy Electron Diffraction (LEED) [49,51,52,54], Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) [50,52] und Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy, STM) [59].

Mit der Verbesserung der Computer-Rechenleistungen in den letzten Jahren konnten auch immer mehr Informationen aus atomistischen Simulationen gewonnen werden, die z.B. auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Molekulardynamik (MD) basieren [60–66].

Für die Anwendung können die Parameter aus den oben genannten Arbeiten jedoch nur eine Orientierung sein, denn bei den analytischen Methoden müssen die Versuche in der Regel im Vakuum stattfinden und bei der Simulation müssen Annahmen getroffen werden, die von der Realität abweichen können.

2.2.1.1 Thermodynamisch stabile Zustände auf der Pt-Oberfläche

Die Wechselwirkung der Platinoberfläche mit Sauerstoff ist stark von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängig. Mithilfe von atomistischen Simulationen können die thermodynamisch wahrscheinlichsten Zustände simuliert werden und Phasendiagramme für die Platinoberfläche daraus abgeleitet werden. In Abbildung 2-3 ist ein Phasendiagramm von Pt(111)/O dargestellt, das auf ReaxFF grand canonical Monte Carlo (ReaxFF-GCMC)-Simulationen vom Institut für Elektrochemie Ulm [67] basiert. Die Ableitung eines Temperatur-Druck-Phasendiagrammes aus chemischen Potentialen ist im Anhang A1 ausgeführt.

Laut Phasendiagramm ist die Platinoberfläche Pt(111) bei hohen Temperaturen und niedrigem Sauerstoff(partial)druck „frei“ von Sauerstoff-Adsorbaten. Die nächste stabile Phase ist eine Sauerstoff-Oberflächenbedeckung Θ von 0,25 Monolagen (ML). Auch in LEED-Experimenten konnte häufig die Viertelmonolage als $p(2 \times 2)$ -Anordnung beobachtet werden [49,52,68,69]. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Oberflächenbedeckung sich bei einer bestimmten Temperatur- oder Partialdruckänderung sprunghaft von 0 ML auf 0,25 ML verändert. Kleinere Bedeckungen wurden auch experimentell festgestellt (z.B. in [70]). Da auch bei $\Theta < 0,25$ ML das LEED-Pattern für die $p(2 \times 2)$ -Anordnung detektiert werden

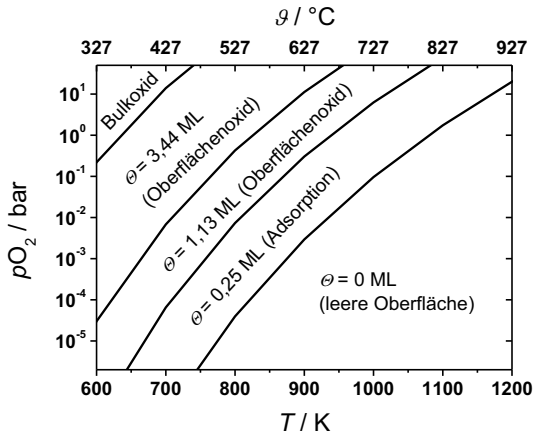


Abbildung 2-3: T, p -Phasendiagramm der Platinoberfläche in Wechselwirkung mit Sauerstoff, berechnet auf Basis von Simulationen aus [67].

konnte, wird davon ausgegangen, dass sich Domänen mit 0,25 ML Bedeckung neben leeren Domänen auf der Oberfläche bilden [49,52].

Bei tieferen Temperaturen bzw. höherem Sauerstoffdruck geht Sauerstoff auch unter die Platinoberfläche, sodass sich Platinoberflächenoxid bildet. Laut Simulationen in [67] wird die Oxidschicht mit sinkender Temperatur bzw. höherem Sauerstoffdruck dicker, bis schließlich das Bulkoxid thermodynamisch stabil ist. Da aber die Kinetik bei tiefen Temperaturen auch entsprechend langsam ist, ist Platinbulkoxid selten zu finden. Die Bildung von Oberflächenoxiden konnte aber bereits im Temperaturbereich 430 bis 680 K auf Pt(111) experimentell beobachtet werden [67,71].

2.2.1.2 Adsorption und Desorption von O_2 auf Pt

Adsorption von O_2 -Molekülen auf Platin ist ein nicht-aktivierter Prozess, d.h. es geschieht spontan ohne eine Energiebarriere überwinden zu müssen [50]. Allerdings erfolgt die Adsorption von O_2 bei über 300 K überwiegend dissoziativ [51] und dieser Prozess ist temperaturaktiviert [49]. Dessen Aktivierungsenergie ist jedoch relativ klein und liegt, je nach Literaturquelle und Sauerstoffbedeckung auf

der Oberfläche, zwischen ca. 8 kJ/mol [51] und 33 kJ/mol [49]. Die effektive Aktivierungsenergie der Adsorption E_{ads} ergibt sich aus der Differenz der Aktivierungsenergie der molekularen Desorption und der Aktivierungsenergie der Dissoziation (siehe Abbildung 2-4). Bei einer sauberen Pt(111)-Oberfläche würde sich mit Werten aus [49] eine negative effektive Aktivierungsenergie von -4,184 kJ/mol ergeben [52], d.h. trotz dissoziativer Adsorption wäre der Gesamtprozess nicht temperaturaktiviert. Bei einer $\frac{1}{4}$ ML O-Bedeckung steigt E_{ad} auf ca. 8 kJ/mol und bei einer Bedeckung von $\frac{3}{4}$ ML wäre die Aktivierungsenergie bereits bei über 58 kJ/mol laut Parker et al. [52]

Auch die Aktivierungsenergie der assoziativen Desorption E_{des} ist abhängig von der Bedeckung der Oberfläche und liegt zwischen ca. 180 kJ/mol bei hoher Bedeckung und 250 kJ/mol bei niedriger Bedeckung [50,51,53,54].

Der Zusammenhang zwischen der Oberflächenbedeckung und dem Gasdruck in Abhängigkeit von der Temperatur wird häufig modellhaft durch eine Adsorptionsisotherme beschrieben. Meist bietet die Adsorptionsisotherme nach Langmuir eine gute Näherung. Sie beruht auf vereinfachende Annahmen [72]:

1. Die Sorptionsteilchen adsorbieren auf einer festen Anzahl N_0 von definierten lokalisierten Plätzen.
2. Jeder Platz kann (nur) ein Sorptionsteilchen enthalten.
3. Die Adsorption findet in einer einzelnen molekularen Schicht statt.
4. Alle Adsorptionsplätze sind gleichwertig.
5. Es gibt keine Wechselwirkung zwischen benachbarten Plätzen und Sorptionsteilchen.

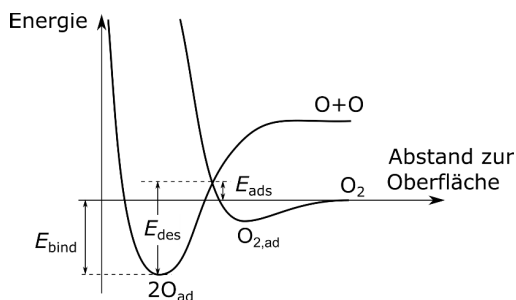


Abbildung 2-4: Energieänderungen bei Adsorption und Desorption nach [52,53].

Die Isotherme für die dissoziative Adsorption von O_2 hat die Form [73,74]:

$$\theta(T, x_{O_2}) = \frac{K(T) x_{O_2}^{1/2}}{1 + K(T) x_{O_2}^{1/2}} \Leftrightarrow \frac{\theta(T, x_{O_2})}{1 - \theta(T, x_{O_2})} = K(T) \sqrt{x_{O_2}}, \quad (2-6)$$

wobei $K(T)$ die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante für Adsorption/Desorption,

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{\text{ges}}} = \frac{p_{O_2}}{p_{\text{ges}}} \quad (2-7)$$

der Stoffmengenanteil von O_2 im Gesamtgas und

$$\theta = \frac{[O_{\text{ad}}]}{N_0} \quad (2-8)$$

die (relative) Oberflächenbedeckung im Verhältnis zu der Gesamtanzahl an Adsorptionsplätzen N_0 und ist. Die vollständige Belegung aller Adsorptionsplätze ist laut [53] bei einer absoluten Oberflächenbedeckung von $\Theta = 0,25$ ML gegeben.

Tatsächlich sind auf der Platinoberfläche nicht alle Adsorptionsplätze gleichwertig, zumal es auf einer polykristallinen Platinelektrode unterschiedlich orientierte Platinoberflächen gibt. Aber selbst auf einer einkristallinen Oberfläche sind verschiedene Adsorptionsplätze vorhanden. Außerdem liegt laut DFT-Simulationen der Sauerstoff nicht als neutrales Element auf der Platinoberfläche, sondern ist durch die starke Elektronegativität partiell negativ geladen [65,66,75,76]. Die adsorbierten Teilchen stoßen sich ab, was bei einer höheren Bedeckung zu einer Abweichung von Langmuir führt. Dennoch ist die Langmuir-Isotherme zumindest für niedrige Bedeckungen eine gute erste Näherung, um die Adsorptions-/Desorptionsprozesse auf einfache Art und Weise zu beschreiben.

2.2.1.3 Sauerstoffdiffusion auf der Platinoberfläche

Die Diffusion des Sauerstoffs entlang der Platinoberfläche zur 3PG (kurz: Oberflächendiffusion) wurde sehr häufig in der Literatur als limitierender Prozess für das Pt|YSZ-System genannt [11,12,14,15,77,78]. Dabei gibt es über keinen anderen Prozess in diesem Elektrodenystem so unterschiedliche Informationen in

der Literatur wie über die Oberflächendiffusion. Die Angaben zu Aktivierungsenergien reichen von ca. 50 kJ/mol bis hin zu ca. 170 kJ/mol. Die Bandbreite der Diffusionskoeffizienten aus der Literatur ist in Abbildung 2-5 dargestellt.

Wie auch Adsorption- und Desorption ist der Diffusionskoeffizient der Oberflächendiffusion abhängig vom Bedeckungsgrad. Während bei von Oertzen et al. [56] eine hohe Bedeckung den Diffusionskoeffizienten verkleinerte, beobachteten Lewis und Gomer [55] das Gegenteil. Eine mögliche Erklärung wären unterschiedliche Diffusionsmechanismen bei verschiedenen Bedeckungsgraden:

- Bei einer leeren Oberfläche sind keine Hindernisse durch andere Adsorbate vorhanden. Die Diffusion hat eine geringe Barriere.
- Bei einer etwas höheren Bedeckung, z.B. $\Theta = 0,25$ ML (also $\theta = 1$), erhöht sich die Barriere durch andere adsorbierte Sauerstoffatome auf der Oberfläche, die die Diffusion behindern.
- Bei noch höherer Bedeckung raut sich die Pt-Oberfläche auf (Buckling) [79], da Sauerstoff auch unter die Oberfläche wandert. Es entstehen Oxidketten, auf denen die Diffusion leichter erfolgt.

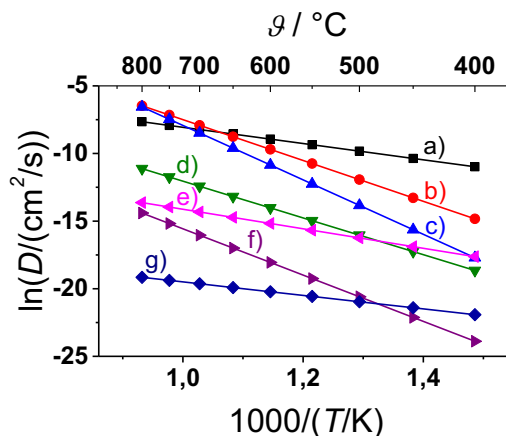


Abbildung 2-5: Diffusionskoeffizienten berechnet mit Aktivierungsenergien und Vorfaktoren aus der Literatur: a) Pt(111), PEEM [57], b) Pt(100), $\theta < 0,2$, PEEM [56], c) Pt(100), $0,2 < \theta < 0,7$, PEEM [56], d) Pt(111) und Pt(110), FEM, „hohe Bedeckung“ [55], e) Pt(111), DFT [80], f) Pt(100), FEM, „niedrige Bedeckung“ [55], g) Pt(111), STM [59].

Eine Limitierung durch Oberflächendiffusion ist also durch Betrachtung der Aktivierungsenergie alleine nicht eindeutig festzustellen. Weitere Indizien könnten evtl. durch die pO_2 -Abhängigkeit gegeben werden. So müsste nach Verkerk [78] bei Limitierung durch Oberflächendiffusion $R_{\text{Elektrode}} \propto pO_2^{\pm 1/2}$ zu beobachten sein. Bei dieser Berechnung wurde von einer Langmuir-Adsorption und anschließender Fickscher Diffusion zur 3PG ausgegangen.

2.2.1.4 Co-Limitierung Adsorption und Oberflächendiffusion

Eine weitere Erklärung dafür, warum die Angaben zur Oberflächendiffusion in der Literatur so stark schwanken, könnte die Co-Limitierung dieses Prozesses mit Adsorption/Desorption sein. Bei dieser Modellvorstellung laufen die Prozesse Adsorption/Desorption und Oberflächendiffusion nicht unabhängig seriell hintereinander ab, sondern bestimmen gemeinsam die Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche [5,81]. Bildlich dargestellt ist der Zusammenhang zwischen den co-limitierten Prozessen in Abbildung 2-6 in Form eines Ersatzschaltbildes.

Mitterdorfer und Gauckler haben ein Modell implementiert, der die Co-Limitierung Adsorption/Oberflächendiffusion und den Ladungstransfer beschreibt [73,82]. Darauf wird in Kapitel 3 näher eingegangen.

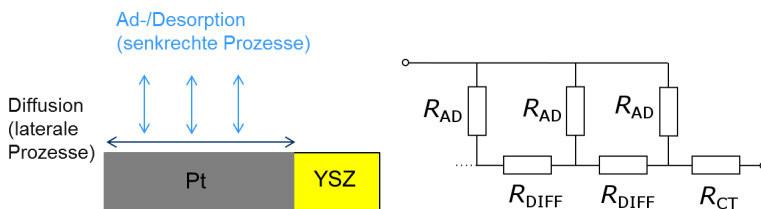


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Co-Limitierung.

2.2.2 Ladungstransfer

Der Ladungstransfer im vorliegenden System beschreibt den Vorgang der Elektronenaufnahme oder -abgabe durch den Sauerstoff, der dann in eine Oxidionen-leerstelle im Elektrolyten ein- bzw. aus dem Elektrolyten ausgebaut wird. In welchen Einzelschritten dieser Vorgang erfolgt, ist bislang noch nicht gänzlich geklärt. In der Regel wird die Butler-Volmer-Gleichung zur Beschreibung des Ladungstransfers verwendet. Diese hat die Form [73,83]:

$$I = i_0 \cdot A \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_k F}{RT} \eta\right) \right], \quad (2-9)$$

wobei I der Strom, i_0 die Austauschstromdichte, A die aktive Elektrodenfläche, α_a und α_k den anodischen bzw. kathodischen Ladungstransferkoeffizienten und η die Überspannung darstellt. Diese ist definiert als die Abweichung des Potentials vom Gleichgewichtspotential:

$$\eta = \varphi - \varphi_0. \quad (2-10)$$

Der typische Ort für die Ladungstransfer-Reaktion befindet sich an der 3PG, da für die Reaktion sowohl der Elektronenlieferant Pt als auch der Einbauplatz im Elektrolyten benötigt wird. Laut Opitz et al. [84] könnte bei sehr hoher Polarisation ($> 1,5$ V) und blockierter 3PG aber auch Sauerstoff über die YSZ-Oberfläche eingebaut werden. Die Elektronen würden in diesem Fall aus dem Platin über das YSZ zur YSZ-Oberfläche transportiert werden.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien der Ladungstransferreaktion kann nur durch eine elektrochemische Messung erfolgen. Jedoch muss bei der Messung sichergestellt sein, dass der Ladungstransfer alleine dominierend ist oder zumindest sich gut von den anderen Prozessen trennen lässt. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die effektive oder scheinbare („apparent“) Aktivierungsenergie von der eigentlichen Aktivierungsenergie abweichen kann, da die Ladungstransferreaktion von der Oberflächenbedeckung und somit vom pO_2 abhängt [77,13,19]. So fand Radhakrishnan et al. [19] Aktivierungsenergien von ca. 72 kJ/mol bei 0,001 bar bis hin zu 157 kJ/mol bei 1 bar Sauerstoff. Die Widerstände konnten mit einem Modell basierend auf dissoziativer Adsorption nach Langmuir gefittet werden, um die Sauerstoffabhängigkeit zu beschreiben. Auch

Mitterdorfer berücksichtigt in seinem Modell die Oberflächenbedeckungsabhängigkeit des Ladungstransfers [73]. Im Detail wird im Kapitel 3 darauf eingegangen.

In der Literatur wurde häufig von einer $pO_2^{\pm 1/4}$ -Abhängigkeit von i_0 bei Ladungstransferlimitierung berichtet [10,85]. Die Herleitung erfolgte üblicherweise mit der Annahme von dissoziativer Adsorption nach Langmuir und einem 2-Elektronen-Transfer-Mechanismus.

2.2.3 Kapazitive Effekte im Pt|YSZ-Elektrodensystem

Im Allgemeinen beschreibt eine Kapazität die Fähigkeit eines Körpers, elektrische Ladung zu speichern. Kapazitive Effekte können verschiedene Ursachen haben. Beispiele für kapazitive Prozesse im Pt|YSZ-System sind in Abbildung 2-7 gegeben.

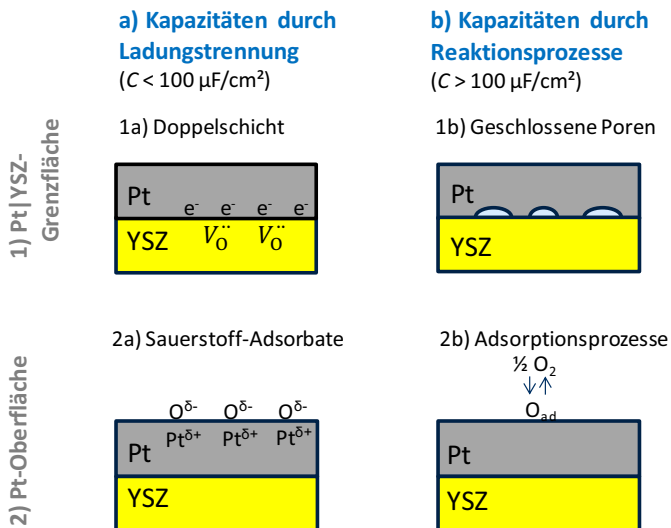


Abbildung 2-7: Mögliche Ursachen für kapazitive Prozesse im Pt|YSZ-System.

Die klassische Kapazität entsteht durch eine Ladungstrennung, z.B. bei einem Plattenkondensator, bei dem die Platten durch ein dielektrisches Material mit einer bestimmten relativen Permittivität ϵ_r voneinander isoliert sind. Die Kapazität lautet dann

$$C = \frac{Q}{U} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}, \quad (2-11)$$

mit Ladung Q , Spannung U , Plattenfläche A , Plattenabstand d sowie der Permittivität des freien Raumes ϵ_0 .

Eine Ladungstrennung ist auch in einem elektrochemischen System an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt zu finden, was zu einer sogenannten Doppelschichtkapazität führt (Fall 1a): Bei Anlegen einer Spannung bewegen sich die Ladungsträger im Elektrolyt, im Falle vom YSZ also Sauerstoffanionen und -leerstellen, jeweils zu der Elektrode mit entgegengesetzter Polarität. Da diese Ladungsträger nicht in die Elektroden eindringen können, akkumulieren sie sich an den Grenzflächen zu den Elektroden. An der Elektrodenoberfläche herrscht bei negativer Polarisation Elektronenüberschuss und bei positiver Polarisation Elektronenmangel. Daraus resultiert eine Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt

$$\varphi_G = \varphi_{\text{Elektrode}} - \varphi_{\text{Elektrolyt}}, \quad (2-12)$$

die auch als Galvani-Spannung oder Elektrodenpotential bezeichnet wird [86].

Nach Helmholtz kann die Plattenkondensatorgleichung (2-11) als Näherung zur Beschreibung der Doppelschichtkapazität verwendet werden, wobei für Q die Ladung der Elektronen und Ionen an den Grenzflächen, für U die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt und für A die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt eingesetzt wird. Für d setzten Robertson und Michaels [87] den Abstand zwischen der Platinelektrodenoberfläche und den Zentren der Sauerstoffanionen ein. Mit Annahme eines Sauerstoff-Ionen-Radius vom 0,063 nm und einer relativen Permittivität von 1 erhielten sie eine flächenbezogene Doppelschichtkapazität von 14,1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Diese „starre“ Helmholtz-Kapazität hängt weder von der Temperatur noch vom $p\text{O}_2$ oder der angelegten Spannung ab.

Die experimentell bestimmten Doppelschichtkapazitäten zeigten allerdings oft Abhängigkeiten von der Temperatur, z.T. auch von der Spannung [87,88]. Einflüsse dieser Parameter werden in dem Modell der diffusen Kapazität von Gouy und Chapman berücksichtigt. In diesem Modell wird angenommen, dass die Überschussladungen im Elektrolyten nicht kompakt und starr an der Grenzfläche angeordnet sind, sondern im Elektrolyt nach der Boltzmann-Verteilung verteilt sind. Die diffuse Kapazität ist definiert als [87,89]:

$$C_D = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{L_D} \cdot A \cdot \cosh\left(\frac{zF\phi_G}{2RT}\right). \quad (2-13)$$

Hierbei ist z die Valenzzahl der mobilen Ionen und L_D die Debye-Länge, die ein Maß für die Ausdehnung der diffusen Kapazität darstellt. Für L_D gilt [87,89] :

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}{2n_0 z^2 F^2}}, \quad (2-14)$$

wobei n_0 für die Konzentration der mobilen Ionen im Elektrolyten steht. Diese nimmt im Falle von YSZ mit steigender Temperatur exponentiell zu und kann bei hohen Temperaturen zum starken Anstieg von C_D führen.

Eine Weiterentwicklung des Doppelschicht-Modells erfolgte durch Stern, der von einer dünnen inneren Helmholtz-Schicht an der Grenzfläche kombiniert mit einer dickeren diffusen Doppelschicht ausging. Die Stern-Kapazität C_s besteht dementsprechend aus der Serienschaltung von der starren Helmholtz-Kapazität C_H und der diffusen Kapazität C_D [86]:

$$C_s = \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \right)^{-1}. \quad (2-15)$$

Diese Betrachtung hat zufolge, dass jeweils die kleinere Kapazität die gesamte Doppelschichtkapazität dominiert.

All diese vorgestellten Doppelschicht-Modelle basieren eigentlich auf Flüssigelektrolyt-Systeme. Bei einem System mit einem Festelektrolyten wie z.B. YSZ besteht der Unterschied zum Flüssigelektrolyt darin, dass die Ladungsträger sich nur auf Gitterplätzen bewegen können. Laut Simulationen von Armstrong

und Horrocks [90], die die Stern-Kapazität unter Annahme von diskreten Positionen im Elektrolyten modelliert haben, ist die Kapazität im Festelektrolyten deutlich kleiner als ohne Annahme einer festen Gitterstruktur.

Die gemessenen Kapazitäten für das Pt|YSZ-System sind in der Literatur jedoch häufig deutlich größer als theoretische Abschätzungen für die Doppelschichtkapazität. Die experimentell ermittelten Werte liegen zwischen einem Zehntel [87] über mehrere Hundert $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [87,88] bis hin zur Größenordnung von $1 \text{ mF}/\text{cm}^2$ [91]. Deswegen liegt die Vermutung nahe, dass teilweise zusätzlich weitere kapazitive Effekte eine Rolle spielen, die durch (elektro-)chemische Reaktionen hervorgerufen werden. Die sogenannten Pseudokapazitäten können z.B. durch Poren entstehen, die Sauerstoff als potentielle Ladungsträger für das System speichern (Fall 1b). Kapazitäten im Bereich mF/cm^2 sind vermutlich ausschließlich auf Pseudo-Kapazitäten zurückzuführen. Geschlossene Poren an der Grenzfläche zwischen Pt und YSZ führen zu einer Kapazität, die linear vom $p\text{O}_2$ und dem Volumen V der Pore abhängig ist [21]:

$$C_{\text{Pore}} = \left(\frac{zF}{RT} \right)^2 p\text{O}_2 \cdot V. \quad (2-16)$$

Laut Mitterdorfer [73] können auch die Prozesse Adsorption/Desorption gekoppelt mit Ladungstransfer eine Kapazität erzeugen, die mit zunehmendem $p\text{O}_2$ abnimmt (Fall 2b).

Eine weitere $p\text{O}_2$ -abhängige Kapazität könnte durch geladene Sauerstoff-Adsorbate auf der Pt-Oberfläche erzeugt werden (Fall 2a). Diese sollte mit zunehmender Oberflächenbedeckung und somit zunehmenden $p\text{O}_2$ und abnehmender Temperatur größer werden. Die Größe dieser Kapazität lässt sich mit der Formel für die Helmholtz-Kapazität abschätzen und müsste ebenso im Bereich $14\text{--}18 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ liegen [73].

2.2.4 Gasphasendiffusion

Eine Limitierung durch Gasphasendiffusion wird in der Regel bei sehr niedrigem $p\text{O}_2$ beobachtet, oft kombiniert mit einer kathodischen Polarisation [92–94]. Im

Impedanzspektrum (Grundlagen s. Abschnitt 2.3.1) ist der Einfluss von Gasphasendiffusion üblicherweise in Form eines Halbkreises bei niedrigen Frequenzen zu beobachten [17].

Die Ursache der Limitierung kann außerhalb (Form der Gaskammer, Schutzschichten, Gasfluss bzw. Sauerstoffmenge in der Umgebung) [95] oder innerhalb der Elektrode (Porosität der Elektrode, Elektrodenschichtdicke) [17] liegen. Unabhängig von der genauen Ursache der Limitierung sind typisch für die Gasphasendiffusion eine direkte Abhängigkeit des Stroms von pO_2 und eine Aktivierungsenergie von fast null. Die direkte pO_2 -Abhängigkeit ergibt sich aus dem Diffusionsgrenzstrom (Herleitung s. Anhang A2)

$$I_{\text{lim}} \approx -\frac{4FA_{\text{Gas}}^{\text{diff}} D_{O_2}}{L_{\text{Gas}}^{\text{diff}} RT} pO_2 \quad (2-17)$$

mit dem Gasdiffusionskoeffizienten D_{O_2} , dem Diffusionsquerschnitt $A_{\text{Gas}}^{\text{diff}}$ und der Länge der Diffusionsstrecke $L_{\text{Gas}}^{\text{diff}}$.

Die niedrige Temperaturabhängigkeit lässt sich aus der kinetischen Gastheorie ableiten, nach der für den Diffusionskoeffizient von idealen Gasen eine $T^{3/2}$ -Abhängigkeit gilt [96–100]. Es existieren verschiedene Gleichungen für den Diffusionskoeffizienten. Gängig ist z.B. die Gleichung von Hirschfelder, Bird und Spatz, die die Diffusion einer Spezies A durch die Spezies B beschreibt [96]:

$$D_{AB} = \frac{0,001858 T^{3/2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_D}, \quad (2-18)$$

wobei M_A und M_B jeweils die molaren Massen der Spezies A und B sind, p den Gesamtdruck in bar, σ_{AB} den Kollisionsquerschnitt und Ω_D das Kollisionsintegral darstellen. Die letzten beiden Werte sind in der Literatur tabelliert (z.B. in [101]) bzw. für Ω_D existieren auch Näherungsformeln für die Bestimmung (s. Anhang A3). Eingesetzt in die Gleichung (2-17) ergibt sich für den Grenzstrom eine $T^{0,5}$ -Abhängigkeit.

Bei der Diffusion durch Poren mit sehr kleinen Durchmessern d_{Pore} , die in der Größenordnung der freien Weglänge der Gasmoleküle liegen, würde Knudsen-

Diffusion eine Rolle spielen. Aber auch hier ist der Diffusionskoeffizient „nur“ von $T^{1/2}$ abhängig [100,102,103]:

$$D_{K,A} = \frac{d_{\text{Pore}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad (2-19)$$

Der Grenzstrom würde in diesem Fall eine $T^{-1/2}$ -Abhängigkeit besitzen.

2.2.5 Sauerstoffdiffusion durch Pt-Korngrenzen

Der Sauerstoff-Transport durch Pt-Korngrenzen gehört zu einer der jüngeren Entdeckungen, deren Bedeutung noch in Diskussion steht. Obwohl das Phänomen bereits in den 1990er Jahren im Bereich der Mikroelektronik beobachtet wurde, wo die Sauerstoffdurchlässigkeit von Platinschichten zur Degradation von Silizium-Bauteilen führte [104,105], war dieser Prozess lange unbeachtet in der Pt|YSZ-Forschung. Eine der ersten Arbeiten im Bereich Pt|YSZ, die das Thema anriss, war die Dissertation von Luerßen, der die Existenz von „Nanoporosität“ in gesputterten Pt-Dünnschichtelektroden vermutete [106]. Hintergrund war, dass bei anodischer Polarisation der Pt-Dünnschichtelektrode im Photoelektronen-Emissions-Mikroskop (PEEM) die Austrittsarbeit der gesamten Oberfläche sich homogen veränderte und nicht wie erwartet ausgehend von der 3PG eine sich ausbreitende „Front“ bildete.

Der Einfluss des Sauerstoff-Transportpfades durch Pt-Korngrenzen wurde erst seit 2011 als möglicherweise relevant für die Elektrodenaktivität von Pt|YSZ-Systemen erkannt [22,24,25]. Ryll et al. [25] untersuchten Dünnschichtelektroden unterschiedlicher 3PG-Längen und trugen die flächenspezifischen Elektrodenleitwerte gegen die („mikroskopische“) 3PG-Längen pro Flächeneinheit auf. Dabei gingen die Fitgeraden nicht durch den Ursprung, sondern zeigten selbst bei einer 3PG-Länge von 0 einen Leitwert größer 0. Daraus schlossen sie, dass zusätzliche „nanoskopische“ 3PG unter der Elektrodenfläche, z.B. durch Vorhandensein von Korngrenzen im Platin existieren müssen (s. Schema Abbildung 2-8). In einer weiteren Arbeit stellte Ryll einen durch Messungen an Proben mit verschiedenen Korngrenzdichten einen genaueren Zusammenhang her und fand eine korngrenzenspezifische Aktivierungsenergie von ca. 0,8 eV [107].

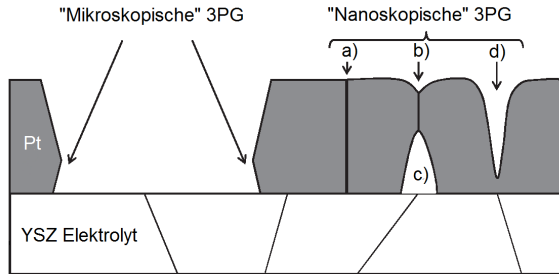


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung von mikroskopischen und nanoskopischen Dreiphasengrenzen nach Ryll et al [25]: a) Korngrenze mit 3-Phasenlinie, b) Korngrenzgraben mit c) geschlossener Pore, d) Graben über Korngrenze des Elektrolyten.

Ein anderes Indiz wurde in einer Arbeit von Opitz et al. [22] vorgestellt: Sie fanden bei Messungen an gesputterten Pt-Dünnschichtelektroden im Temperaturbereich von ca. 400 °C eine Änderung der Steigung im Arrhenius-Diagramm, die nur durch parallele Prozesse erklärt werden konnte: Bei niedrigen Temperaturen lag eine geringere Aktivierungsenergie (ca. 0,2 eV) vor als bei höheren Temperaturen (ca. 1,6 eV). Die Leitwerte bei niedrigen Temperaturen korrelierten dabei mit der Elektrodenfläche, während die bei hohen Temperaturen mit der 3PG skalierten. Da sie in einem Versuch mit $^{18}\text{O}_2$ und ToF-SIMS (Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectroscopy) leicht erhöhte ^{18}O -Werte unter der Elektrode im Vergleich zum offenen YSZ fanden, wurde ein Sauerstoff-Transportpfad durch Korngrenzen vermutet, der parallel zum „klassischen“ Reaktionspfad über die Oberfläche verlaufen soll.

Dass der Sauerstofftransport durch Pt-Korngrenzen lange nicht im Pt|YSZ-System untersucht wurde, liegt vermutlich u.a. daran, dass die Sauerstoff-Durchlässigkeit von Pt bei hoher Temperatur, v.a. über 800 °C, sehr gering ist [108]. Tatsächlich ist der Sauerstofftransport durch dichte Pt-Schichten nur bei Untersuchungen unter ca. 500 °C beobachtet worden [22,25]. Huber et al. fanden heraus, dass die Übergangstemperatur, unter welcher die Diffusion durch Korngrenzen hindurch ratenbestimmend wird, mit zunehmender Korngrenzdichte ansteigt.

Dies würde erklären, warum in anderen Untersuchungen an Dünnschichtelektroden kein Transport durch Korngrenzen beobachtet worden ist [19,21].

Eine andere Voraussetzung für die Sauerstoffdurchlässigkeit von Platin ist vermutlich die Elektrodendicke. Die Proben, die Hinweise auf Diffusion durch Korngrenzen zeigten, waren in der Regel höchstens 350 nm dick.

Auch der pO_2 spielt höchstwahrscheinlich eine Rolle. Da die bisherigen elektrochemischen Messungen an Luft durchgeführt worden sind, können noch keine genauen Angaben zur Art der pO_2 -Abhängigkeit gemacht werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass Diffusion durch Korngrenzen eher bei höherem pO_2 zur Leitfähigkeit beiträgt, da der Konzentrationsgradient zwischen Oberfläche und 2PG dann höher ist. Zudem steigt bei höherem pO_2 die Wahrscheinlichkeit der Platinoxidbildung [64]. So fanden Scherrer et al. [109] vor kurzem mithilfe einer Kombination von Atomsonden-Tomografie (engl. *atom probe tomography*), Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (engl. *Rutherford backscattering spectrometry*), Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl. *scanning transmission electron microscopy*) und Transmissionselektronenmikroskopie (Abk. TEM, engl. *transmission electron microscopy*) nanometerfeines Platinoxid an Korngrenzen und Pt/ZrO₂-Grenzflächen von dünnen, nanokristallinen Pt/ZrO₂-Stapeln (Pt-Schicht ca. 41 nm, ZrO₂ ca. 13 nm dick). Dieses Oxid könnte als Transportpfad für die Diffusion von Sauerstoff im Pt-Bulk dienen.

Inwiefern die Sauerstoff-Diffusion durch Korngrenzen für poröse Elektroden relevant ist, kann noch nicht beantwortet werden. Da dieser Transportweg laut Opitz et al. [22] parallel zum „klassischen“ Reaktionspfad über die Oberfläche verläuft, könnte es sein, dass dieser Prozess bei stark porösen Elektroden mit Körnern in μm -Größe nur eine untergeordnete Rolle spielt. Im Trend zu feinkörnigeren Elektrodenstrukturen könnte aber dieser Transportprozess zu verbesserten Elektroden mit geringeren Widerständen führen, vor allem bei niedrigeren Betriebstemperaturen.

2.2.6 Platinoxid

Wie im Abschnitt 2.2.1.1 vorgestellt, kann bei Temperaturen unter 800 K und hohem pO_2 sich Oxid auf der Pt-Oberfläche bilden. Die Bildung startet bevorzugt an

Stufen und Kanten [64]. Der Einfluss des Platin-Oberflächenoxids auf die Elektrodenprozesse ist jedoch noch nicht geklärt. An der 3PG könnte es einen passivierenden Effekt haben, der die Ladungstransfer-Reaktion blockiert [26]. Dies würde zu einer Erhöhung des Elektrodenwiderstands führen. Andererseits kann durch die Bildung von Oxidketten an der Oberfläche auch die Oberflächendiffusion in bestimmte Richtungen erleichtert werden [79], was den Elektrodenwiderstand verringern würde.

Daneben wurde in verschiedenen Arbeiten auch Oxidbildung an der 2PG Pt|YSZ vermutet [27,48,20,110–113]. Diese sollen u.a. für kathodische „Peaks“ (Stromspitzen im Bereich negativer Spannungen) in Zyklovoltammogrammen verantwortlich sein. Die Abhängigkeit der Peakgröße von der Polarisationsdauer und den Polarisationsspannungen sowie der Temperaturbereich sprechen für Platinoxid, jedoch gab es bislang noch keinen analytischen Nachweis, da die Oxidschichten an der Grenzfläche vermutlich nur wenige nm dick sind.

Die Bildung und Reduktion von Platinoxid wurde auch häufig als Erklärung für Hysterese- und Polarisierungseffekte herangezogen. So beobachteten Fischer et al. [114] beim gepulsten Betrieb einer einfachen Lambdasonde zur NO_x -Detektion, dass der Entladestrom nach einem Spannungspuls deutlich verzögert abfällt, wenn bei einem höheren $p\text{O}_2$ gemessen wird, während in reduzierender Atmosphäre der Entladestrom viel schneller fällt. Die Autoren erklärten das Phänomen damit, dass bei dem Spannungspuls Platinoxid aufgebaut wurde, welches sich nach dem Ende des Pulses allmählich wieder zersetzt.

Ein weiteres Beispiel ist in [115] zu finden, wo ein von Temperatur und Gas abhängiger Memory-Effekt von gesputterten Pt-Mikroelektroden beobachtet wurde. Wenn die Elektrode bei höherer Temperatur ausgeheizt und anschließend bei niedrigerer Temperatur gemessen wurde, zeigte sich eine immer langsamer werdende, aber stetige Erhöhung des Elektrodenwiderstands mit der Zeit. Wurde die Elektrode bei einer niedrigeren Temperatur ausgelagert als die Mess-temperatur, verringerte sich der Elektrodenwiderstand mit der Zeit. Diese „Degradation“ und „Regeneration“ waren reversibel (abgesehen von einer zusätzlichen kontinuierlichen irreversiblen Degradation durch Verunreinigungen). Außerdem

war dieser Effekt bei reduzierender Gasatmosphäre nicht in dieser Form vorhanden. Deswegen wurde Platinoxid für diese Effekte verantwortlich gemacht.

Die Beispiele zeigen, dass der Einfluss von Platinoxid an der Grenzfläche vor allem bei zeitabhängigen Messungen deutlich wird. Ob bei stationären Messungen ein Einfluss festgestellt werden kann, bleibt noch zu überprüfen.

2.3 Methoden zur elektrochemischen Charakterisierung

Es existieren verschiedene Methoden um ein elektrochemisches System zu charakterisieren. Dazu gehören elektrochemische Impedanzspektroskopie (Abk.: EIS), Zyklovoltammetrie (engl. *cyclic voltammetry*, Abk. CV), Chronoamperometrie und Chronopotentiometrie [116]. Während die letzten drei genannten Methoden im Zeitbereich arbeiten, liefert die EIS Informationen im Frequenzbereich. In dieser Arbeit wird überwiegend die EIS verwendet. Einer der Vorteile dieser Methode ist die Möglichkeit, Prozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten unterscheiden zu können. Theoretisch sollte dies auch im Zeitbereich mit Chronoamperometrie (Spannungssprung und Messung der Stromantwort) oder Chronopotentiometrie (Stromsprung und Messung der Spannungsantwort) funktionieren, jedoch ist die Abtastgeschwindigkeit der Messgeräte oft nicht ausreichend, um die Prozesse zu erfassen.

In weiterführenden Betrachtungen werden auch CV-Messungen durchgeführt. Im Gegensatz zu EIS, die den stationären Zustand erfasst, ist die CV für die Untersuchung von dynamischen Prozessen, wie z.B. Oxidation und Reduktion von Platinoxid, geeignet.

2.3.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

2.3.1.1 Grundlagen

Mit EIS wird die komplexe, von der Frequenz f bzw. der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ abhängige Impedanz \underline{Z} einer Probe bestimmt, mit

$$\underline{Z} = Z' + jZ'' , \quad (2-20)$$

wobei $Z' = \text{Re}(\underline{Z})$ der Realteil und $Z'' = \text{Im}(\underline{Z})$ der Imaginärteil der Impedanz ist.

Die alternative Darstellung mit dem Betrag

$$Z_0 = |\underline{Z}| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2-21)$$

und der Phase

$$\phi = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad (2-22)$$

ist entsprechend

$$\underline{Z} = Z_0 \exp(j\phi). \quad (2-23)$$

Die Impedanz kann mit verschiedenen Methoden bestimmt werden. So kann z.B. eine beliebige Perturbation in Form eines Spannungs- oder Stromsignals auf die Probe aufgebracht und die Antwort gemessen werden. Mit der Fourier- oder der Laplace-Transformation wird dann die frequenzabhängige Impedanz ermittelt [117]. Die am häufigsten verwendete Methode ist jedoch das Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung

$$u(t) = \hat{u} \sin(\omega t) \quad (2-24)$$

mit der Spannungsamplitude \hat{u} und einer definierten Frequenz an die Probe [89]. Wenn die Amplitude klein genug gewählt wird, sodass das System im (pseudo-) linearen Bereich bleibt, erhält man die entsprechende sinusförmige Stromantwort

$$i(t) = \hat{i} \sin(\omega t + \phi) \quad (2-25)$$

mit einer Amplitude \hat{i} und einer Phasenverschiebung ϕ (potentiostatische EIS) [118]. Analog kann auch ein Wechselstrom vorgegeben und die Spannungsantwort gemessen werden (galvanostatische EIS). Mithilfe der Eulerschen Formel können Spannung und Strom auch komplex dargestellt werden:

$$\underline{U} = U_0 \exp(j\omega t) \quad \text{und} \quad (2-26)$$

$$\underline{I} = I_0 \exp(j\omega t + \phi). \quad (2-27)$$

Die Impedanz kann mit dem Ohm'schen Gesetz berechnet werden:

$$\underline{Z} = \frac{U}{I} \quad (2-28)$$

Bei der Impedanz-Messung wird die Frequenz typischerweise über mehrere Dekaden variiert. Die Darstellung der Impedanz erfolgt in der Regel in Form eines Nyquist-Diagramms (oder Ortskurve), d.h. der Imaginärteil wird gegen den Realteil aufgetragen, oder in Form von Bode-Plots, d.h. der Betrag wird logarithmisch und die Phase linear über dem Logarithmus der Frequenz aufgetragen.

2.3.1.2 Interpretation mit Ersatzschaltbildern

Impedanzspektren können mit unterschiedlichen Methoden ausgewertet und interpretiert werden. Am häufigsten erfolgt die Interpretation mithilfe von Ersatzschaltbildern (Abk.: ESB) bestehend aus elektrischen Schaltelementen wie z.B. Widerstand, Kapazität und Induktivität [117–119]. Zu den weiteren Möglichkeiten gehören die Analyse der Verteilung der Relaxationszeiten (*distribution of relaxation time*, Abk.: DRT) [120–122], die differentielle Impedanzanalyse (DIA) [123–125] oder der direkte Vergleich mit elektrochemischen Simulationsmodellen [82,94,126]. All diese Methoden haben Vor- und Nachteile. So müssen bei der ESB-Methode vorab Annahmen getroffen werden, wie die Prozesse im untersuchten System ablaufen. Wenn ein passendes ESB gefunden ist, können die Fitparameter direkt Prozessen zugeordnet werden. Bei DRT und DIA sind keine Annahmen notwendig. Allerdings können bei der DRT-Berechnung Artefakte entstehen, die als Prozesse fehlinterpretiert werden können. DIA hat dieses Problem nicht, ist aber sehr anfällig für Rauschen. Der Vergleich mit elektrochemischen Simulationsmodellen kann zwar am genauesten die physikalischen Prozesse zuordnen, durch die hohe Komplexität und große Anzahl an Parametern in diesen Modellen ist auch hier die Auswertung nicht trivial. In dieser Arbeit wird vor allem die gängige ESB-Methode verwendet.

In Abbildung 2-9 sind als Beispiel das Nyquist- und das Bode-Diagramm für ein paralleles RC-Glied dargestellt, das besonders häufig zur Interpretation von elektrochemischen Prozessen verwendet wird. Im Nyquist-Diagramm hat das

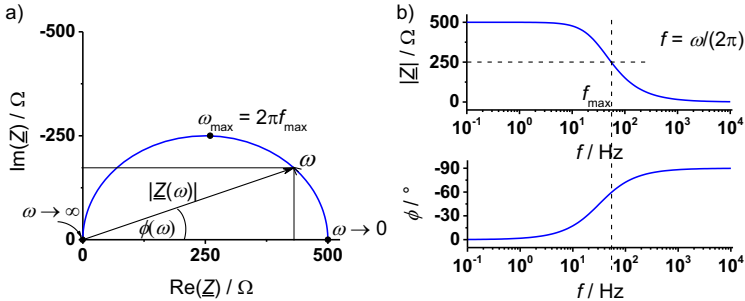


Abbildung 2-9: Darstellung der Impedanz eines RC-Glieds mit $R = 500 \Omega$ und $C = 10 \mu\text{F}$ im a) Nyquist-Diagramm, b) Bode-Diagramme.

RC-Glied die Form eines idealen Halbkreises, wobei aus der Frequenz beim Maximum des Imaginärteils die Relaxationszeit des RC-Glieds bzw. des entsprechenden Prozesses abgeleitet werden kann:

$$\tau = RC = \frac{1}{\omega_{\max}} = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad (2-29)$$

In realen Systemen sind häufig statt idealer Halbkreise gestauchte Halbkreise im Nyquist-Diagramm zu beobachten. Eine Erklärung hierfür ist, dass das reale System nicht eine einzige Relaxationszeit hat, sondern eine Verteilung von Relaxationszeiten [118]-S.233ff, z.B. durch Temperaturgradienten oder Material/Oberflächen-Inhomogenitäten [127]. Die Beschreibung solcher Phänomene kann mithilfe eines mathematischen Konstruktes, dem Konstantphasenelement (CPE, Constant Phase Element), realisiert werden. Die Impedanz eines CPE ist definiert als

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha_{\text{CPE}}} Y_0}, \quad 0 \leq \alpha_{\text{CPE}} \leq 1. \quad (2-30)$$

Für einen Dämpfungsfaktor von $\alpha_{\text{CPE}} = 1$ entspricht das CPE einer idealen Kapazität $C = Y_0$; bei $\alpha_{\text{CPE}} = 0$ wird das CPE-Glied zu einem idealen Widerstand $R = 1/Y_0$. Üblicherweise liegt der Wert von α_{CPE} zwischen 0,7 und 1. CPEs mit kleineren Exponenten deuten auf unterschiedliche Prozesse hin oder sind ein Hinweis für Diffusionsprozesse, die einen Dämpfungsfaktor von 0,5 aufweisen können. Das Nyquist-Diagramm eines CPEs parallel zu einem Widerstand ist in Abbildung 2-10 dargestellt.

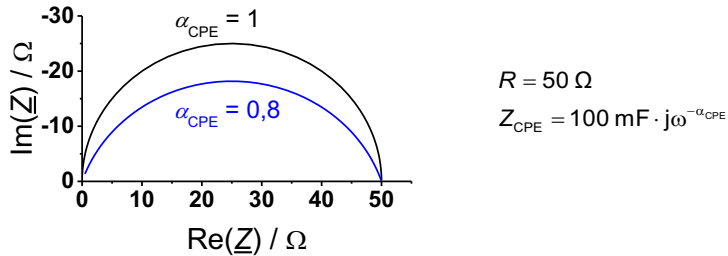


Abbildung 2-10: Nyquist-Diagramm eines R-CPE-Gliedes mit zwei verschiedenen Dämpfungsfaktoren.

Es ist jedoch zu beachten, dass ein guter Fit mit CPEs an die Messdaten nicht unbedingt bedeutet, dass die richtige Korrelation zu den physikalischen Prozessen hergestellt wurde, da verschiedene Ersatzschaltbilder das gleiche Spektrum erzeugen können [89,118].

Daneben existieren für die Beschreibung von Diffusionsprozessen spezielle Ersatzschaltbildelemente. Typisch für diese Elemente ist eine Gerade im Nyquist-Diagramm, die eine Steigung von etwa 45° hat. Am bekanntesten ist wohl das Warburg-Element, das für die Diffusion im halb-unendlichen Raum hergeleitet wurde. Im Pt|YSZ-System spielt häufig eher das Finite-Length-Warburg-Element für eine Diffusion über die Länge δ eine Rolle, die mit

$$Z_W = R_W \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega\delta^2/D}\right)}{\sqrt{j\omega\delta^2/D}} = R_W \frac{\tanh\left((1+j)\sqrt{\omega\delta^2/(2D)}\right)}{(1+j)\sqrt{\omega\delta^2/(2D)}} \quad (2-31)$$

beschrieben wird [89,117,128]. Dabei ist R_W der Diffusionswiderstand für $\omega \rightarrow \infty$ und D der Diffusionskoeffizient. Ein Beispiel für die Ortskurve eines solchen Elements ist in Abbildung 2-11 dargestellt. Es ist gekennzeichnet durch eine Gerade mit 45° -Steigung bei hohen Frequenzen und einen Halbkreis wie beim RC-Glied bei niedrigen Frequenzen. Mithilfe der Frequenz beim Maximum des Imaginärteils ω_{\max} kann die Diffusionslänge δ bestimmt werden [128]:

$$\delta = \sqrt{\frac{8D}{\pi\omega_{\max}}} \quad (2-32)$$

Eine ähnliche Form wie das finite Warburg-Element besitzt das Gerischer Element Z_{Ge} [129]. Es beschreibt eine halb-unendliche Transportleitung, was z.B. bei co-limitierten Transportprozessen der Fall ist (s. Abbildung 2-6 im Abschnitt 2.2.1.4). Folgende Formel von Adler et al. wurde häufig für die Beschreibung von Transportprozessen in SOFC-Kathoden verwendet [94,130]:

$$Z_{Ge} = \frac{R_{Ge}}{\sqrt{1 + j\omega t_{Ge}}}, \quad (2-33)$$

mit dem charakteristischen Widerstand R_{Ge} und der charakteristischen Zeitkonstante t_{Ge} . Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Gerischer und Warburg-Element sind in Abbildung 2-11 sichtbar. Bei hohen Frequenzen zeigen beide den 45°-Abstieg. Bei niedrigen Frequenzen dagegen ist die Ortskurve des Warburg-Elements als perfekten Halbkreis beschreibbar, während das Gerischer Element eine flachere Ortskurve besitzt.

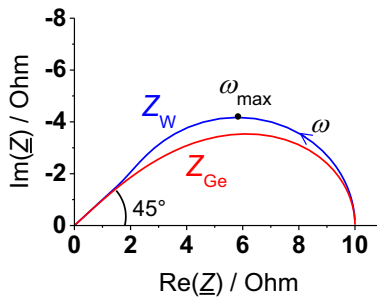


Abbildung 2-11: Beispiele für Ortskurven eines Finite-Length-Warburg-Elementes mit $R_W = 10 \Omega$ und $\delta^2/D = 1$ im sowie eines Gerischer Elementes mit $R_{Ge} = 10 \Omega$ und $t_{Ge} = 0,01$ s.

2.3.1.3 Ersatzschaltbildmodelle für das Pt(O₂)|YSZ-System

Impedanzspektren des Systems Pt(O₂)|YSZ zeigen, je nach Probe, Messanordnung und Messbedingungen, typischerweise einen oder mehrere (meist leicht abgeflachte) Halbkreise, die auf der reellen Achse verschoben sind. Manchmal sind auch anstelle von Halbkreisen Formen zu beobachten, die an Warburg- oder Gerischer-Elemente erinnern.

Die Auswertung mit ESB ist nicht trivial, da, wie oben erwähnt, verschiedene ESB das gleiche Spektrum beschreiben können [89,118]. Ein einfacher Halbkreis kann z.B. theoretisch mit einem RC-Glied oder aber mit mehreren RC-Gliedern erzeugt werden, die eine ähnliche Zeitkonstante besitzen. Bei Festlegung für ein ESB entscheidet man sich also bereits für eine bestimmte Interpretation der Messergebnisse. Dies kann dazu führen, dass bestimmte auftretende Prozesse übersehen oder falsch interpretiert werden. Für die richtige Interpretation müssen Spektren bei verschiedenen Bedingungen verglichen werden und ggf. verschiedene ESB getestet werden.

Die in der Literatur am häufigsten verwendeten ESB für Spektren mit zwei Halbkreisen für das Pt(O₂)|YSZ-System sind in Abbildung 2-12 dargestellt. Allen gemeinsam ist der Serienwiderstand, der in der Regel dem Festelektrolyten zugeordnet wird [5]. Im Impedanzspektrum findet sich dieser Widerstand als Verschiebung der Halbkreise auf der reellen Achse im hochfrequenten Bereich. Bei niedrigeren Temperaturen (unter 500 °C) bzw. bei Messungen mit höheren Frequenzen kann der Elektrolyt ebenfalls als Halbkreis(e) im Impedanzspektrum beobachtet werden [131].

Die Beschreibung der Elektrodenprozesse dagegen unterscheidet sich in verschiedenen Literaturstellen. Das Randles-ESB (Abbildung 2-12a), das in der Regel zur Beschreibung flüssiger elektrochemischer Systeme verwendet wird, kommt z.B. in [73,132,13] und [133] zur Anwendung (dabei werden manchmal statt Konstantphasenelementen CPE ideale Kapazitäten C angenommen). Der mittelfrequente Widerstand beschreibt dort den Ladungstransfer, während der niederfrequente durch Co-Limitierung von Oberflächendiffusion und Adsorption zustande kommt. Die Kapazität bei mittleren Frequenzen wird der Doppelschicht zugeordnet, die bei niedrigen Frequenzen der Adsorption.

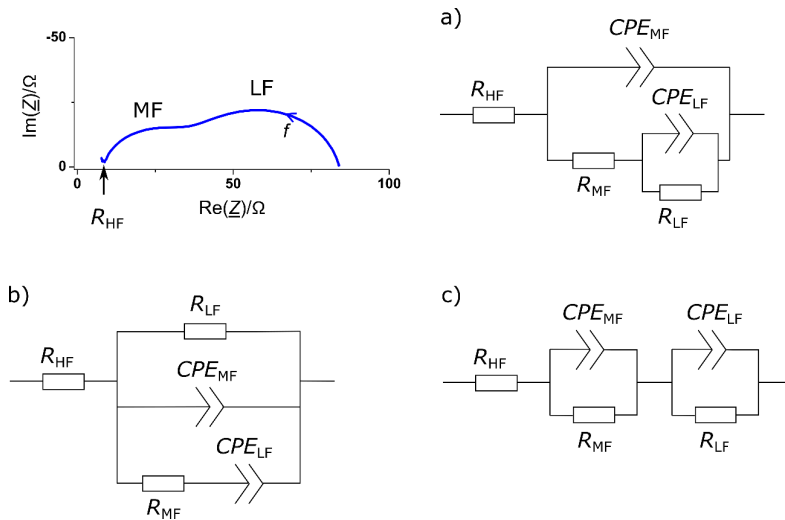


Abbildung 2-12: Impedanzspektrum mit 2 Halbkreisen sowie mögliche Ersatzschaltbilder: a) verschachtelt (Randles), b) parallel, c) seriell.

Das ESB mit einer Parallelschaltung, ähnlich wie in Abbildung 2-12b) dargestellt, wurde von Opitz et al. [21] für Pt-Dünnschichtelektroden vorgeschlagen (mit einer idealen Kapazität statt CPE für den niederfrequenten Prozess). In einer späteren Veröffentlichung dieser Gruppe wurden zudem die zur Elektrode zugehörigen Widerstände durch Gerischer-Elemente ersetzt. Der Widerstand R_{LF} war abhängig von der Dreiphasenlänge und wurde dem „Oberflächenpfad“ zugeordnet. Dagegen war der Widerstand bei mittleren Frequenzen flächenabhängig. Die Autoren vermuteten, dass dieser Widerstand entweder Sauerstoffreaktionen in geschlossenen Poren an der Pt|YSZ-Grenzfläche oder der Bildung bzw. Abbau von Platinoxid zuzuordnen wäre.

Serielle ESBs werden, vermutlich wegen ihrer einfachen Form, sehr häufig verwendet. Man findet sie nicht nur mit zwei RC-Gliedern, wie in Abbildung 2-12c) dargestellt, sondern manchmal auch mit mehreren. Variationen von seriellen ESBs sind z.B. in [22,16,18] zu finden. Jedoch sollte kritisch hinterfragt werden, ob alle Prozesse wirklich nacheinander ablaufen, also seriell beschrieben werden können.

2.3.2 Zyklovoltammetrie (CV)

Bei der Methode CV wird ein zyklisches, dreieckförmiges Spannungssignal (s. Abbildung 2-13) auf das System aufgegeben und die Stromantwort gemessen.

Typische Parameter, die das Eingangssignal beschreiben, sind:

- die Vorschubgeschwindigkeit v_r in mV/sec,
- die Anfangs- und Endspannung (U_{start} , U_{ende}) sowie
- die maximale und minimale Umkehrspannung (U_{max} , U_{min}).
- Anzahl der Zyklen

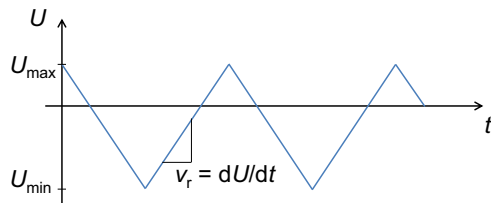


Abbildung 2-13: Beispielhaftes Anregungssignal der Zyklovoltammetrie mit Anfangsspannung $U_{\text{start}} = U_{\text{max}}$ und Endspannung $U_{\text{ende}} = 0$.

Der gemessene Strom wird schließlich über die Spannung aufgetragen. Ein fiktives Beispiel ist in Abbildung 2-14 gezeigt. Aus dem Zyklovoltammogramm können z.B. Kapazitäten oder umgesetzte Ladungen von Redoxreaktionen bestimmt werden. Die Methode kann aber auch verwendet werden, um U - I -Kennlinien aufzunehmen. Für die jeweilige Anwendung müssen die Eingangsparameter angepasst werden. Eine größere Vorschubgeschwindigkeit führt zu einer größeren Hysterese, die für die Aufnahme von U - I -Kennlinien stören, aber für die Bestimmung von Kapazitäten im System hilfreich sind.

In der vorliegenden Arbeit wird CV lediglich in kleinem Rahmen für die Detektion von kathodischen Peaks verwendet, ähnlich wie bei [26,27,48].

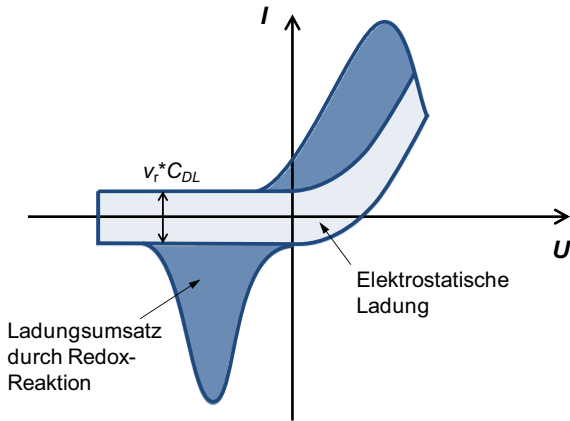


Abbildung 2-14: Beispiel für ein Zyklovoltammogramm.

2.3.3 Einfluss von Messanordnungen

Geräte für elektrochemische Messungen besitzen in der Regel vier Anschlüsse: zwei Elektroden für die Stromführung (Arbeits- und Gegenelektrode) und zwei Elektroden für den Potentialabgriff (Arbeitsreferenz- und Referenzelektrode). Wird jeweils die Arbeitselektrode mit der Arbeitsreferenzelektrode und die Referenzelektrode mit der Gegenelektrode kurzgeschlossen, handelt es sich um eine Zwei-Punkt-Messung [116]. Dabei wird der gesamte Messaufbau zwischen den Anschlüssen charakterisiert. In diesem Fall kann die Interpretation der Messergebnisse wegen der Überlagerung mehrerer Effekte erschwert sein.

Durch die Trennung der stromleitenden und potentialmessenden Elektroden ist es möglich, nur einen Teil der elektrochemischen Zelle zu messen, was die Interpretation der Messergebnisse vereinfachen kann. Um bei einem Potentialverlauf wie in Abbildung 2-15 nur die linke Halbzelle zu vermessen, wird die Referenzelektrode so platziert, dass sie das Potential C im Elektrolyten abgreift. Die Arbeits- und die Arbeitsreferenzelektrode werden in diesem Fall an der linken Elektrode (Potential A) und die Gegenelektrode an der rechten Elektrode (Potential E) kontaktiert. Dies entspricht einer Drei-Punkt-Anordnung [116].

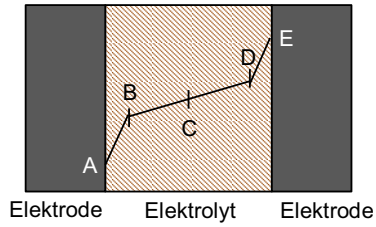


Abbildung 2-15: Schematischer Potentialverlauf in einer elektrochemischen Zelle.

3 Modellierung der Elektrodenprozesse

In diesem Kapitel wird ein Elektrodenmodell vorgestellt, das basierend auf Literaturinformationen erstellt wurde und das die als Standard akzeptierten Elektrodenprozesse simuliert. So kann bereits vorab das erwartete Verhalten der Elektrodenimpedanz abhängig von Temperatur, pO_2 und Geometrie simuliert werden, was bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 5 unterstützen soll.

Im Folgenden werden zunächst die Modellgleichungen vorgestellt, die die berücksichtigten Elementarprozesse beschreiben. Anschließend werden die verwendeten Anregungs- und Auswertemethoden kurz vorgestellt. Schließlich werden die Ergebnisse aus Simulationen über einen weiten Temperatur- und pO_2 -Bereich präsentiert. Dazu gehören die Form der Impedanzspektren, Elektrodenwiderstände, effektive Aktivierungsenergien und effektive pO_2 -Abhängigkeiten sowie Einflüsse von geometrischen Größen.

3.1 Aufbau des Modells

Die Modellgleichungen basieren im Wesentlichen auf dem Modell M2 aus der Dissertation von A. Mitterdorfer [73]. Es handelt sich um ein 1D-Modell, das die Prozesse Ladungstransfer sowie die Co-Limitierung durch Adsorption/Desorption und Oberflächendiffusion berücksichtigt.

Ein Überblick des Modells ist schematisch in Abbildung 3-1 dargestellt. Es wird von einem Platinstreifen mit einer definierten Breite ($2xL_{Pt}$) ausgegangen. Seine Länge entspricht der Länge der 3PG (L_{3PG}). Da L_{3PG} meist mehrere Größenordnungen größer ist als L_{Pt} , kann von einem quasi unendlich langen Pt-Streifen ausgegangen werden, d.h. die Sauerstoffkonzentration auf der Pt-Oberfläche ändert sich nur zwischen dem Mittelpunkt auf der Pt-Oberfläche und der 3PG. Auf dieser Oberflächenstrecke werden die Prozesse Adsorption/Desorption und Oberflächendiffusion modelliert. Der Hauptunterschied zwischen diesem Modell und dem Mitterdorfer-Modell besteht darin, dass bei letzterem die Ausdehnung der Platinoberfläche nicht begrenzt ist und die Ausdehnung des Simulationsgebietes

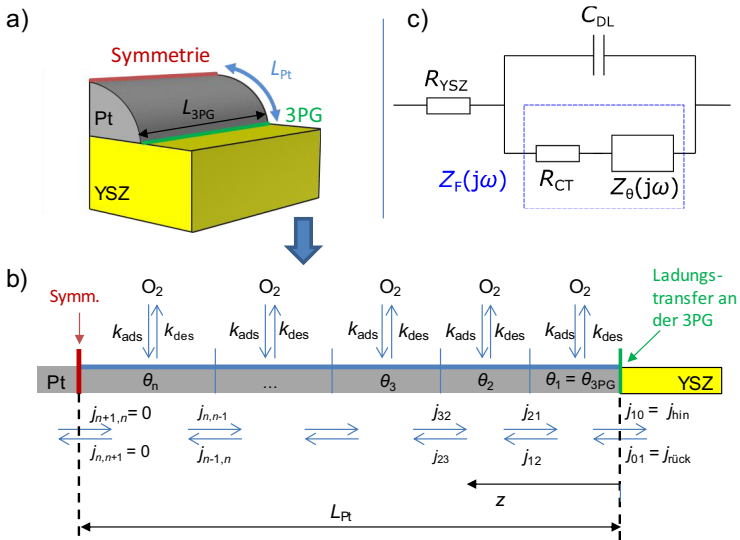


Abbildung 3-1: Übersicht zum Elektrodenmodell: a) Simulierter Platinstreifen mit verwendeten Randbedingungen; b) schematische Darstellung des 1D-Modells mit den Prozessen Adsorption/Desorption und Oberflächendiffusion; c) Einordnung des Modells im Ersatzschaltbild (nach [73]).

sich immer der Diffusionslänge δ anpasst. Im vorliegenden Fall kann das Simulationsgebiet jedoch unter Umständen kürzer sein als die Diffusionslänge der Oberflächendiffusion. Bei sehr porösen Cermetelektroden mit Platinkörnern von wenigen μm Größe könnte dieser Fall tatsächlich auftreten.

Das 1D-Simulationsgebiet ist in Segmente aufgeteilt (siehe Abbildung 3-1b), für die jeweils eine Massenbilanzgleichung aus Adsorption/Desorption und Diffusion aufgestellt wird. Das Segment an der 3PG, wo der Ladungstransfer stattfindet, besitzt zusätzlich eine Gleichung für das Ladungsgleichgewicht.

Wie die modellierten Prozesse im Ersatzschaltbild (ESB) eingeordnet werden können, wird in Abbildung 3-1c gezeigt. Während der modellierte Ladungstransfer sich durch einen einfachen Widerstand R_{CT} darstellen lässt, bildet der Co-Prozess Adsorption und Oberflächendiffusion eine komplexe, konzentrationsabhängigen Impedanz Z_θ [73]. Zusammengesetzt ergibt sich die sogenannte Faraday'sche Impedanz Z_F . Um die simulierte Impedanz Z_F mit gemessenen Im-

pedanzspektren einer Halbzelle zu vergleichen, müssen noch der Elektrolytwiderstand R_{YSZ} sowie die Doppelschichtkapazität C_{DL} wie im gezeigten ESB hinzugefügt werden. Diese beiden Größen haben theoretisch keinen Einfluss auf Z_f und können auch nachträglich berücksichtigt werden.

3.1.1 Adsorption/Desorption

Die Beschreibung von Adsorption/Desorption im Modell basiert auf der Langmuir-Isotherme für dissoziative Adsorption, die bereits im Kapitel 2.2.1.2 vorgestellt wurde. Es wird von der Gleichgewichtsreaktion ausgegangen:



Dabei steht s für einen unbesetzten Oberflächenplatz und k_{ads} bzw. k_{des} sind die Raten für Adsorption- bzw. Desorption von Sauerstoff auf polykristallinem Pt. Die Raten sind temperaturaktiviert und haben die Form:

$$k_{\text{ads}} = v_{\text{ads}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{ads}}}{RT}\right) \text{ bzw. } k_{\text{des}} = v_{\text{des}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad (3-2)$$

Hierbei sind v_{ads} bzw. v_{des} die Frequenzfaktoren und E_{ads} bzw. E_{des} die Aktivierungsenergien für Adsorption bzw. Desorption. Es wird vereinfachend davon ausgegangen, dass die Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien konstant, also unabhängig von T und $p\text{O}_2$ sind.

Für den Umsatz auf der Oberfläche durch Adsorption/Desorption gilt [73]:

$$\frac{d[\text{O}_{\text{ad}}]}{dt} = 2k_{\text{ads}}x_{\text{O}_2}[s]^2 - 2k_{\text{des}}[\text{O}_{\text{ad}}]^2 \quad (3-3)$$

Hierbei ist

$$x_{\text{O}_2} = \frac{p\text{O}_2}{1 \text{ bar}} \quad (3-4)$$

der Stoffmengenanteil von O_2 im Gesamtgas, welches wiederum einen Druck von 1 bar besitzt. Mit den Beziehungen

$$[\text{O}_{\text{ad}}] = N_0\theta \text{ sowie } [s] = N_0(1-\theta) \quad (3-5)$$

lässt sich die Gleichung auch bezogen auf die relative Oberflächenbedeckung θ darstellen:

$$\frac{d\theta}{dt} = 2k_{\text{ads}} x_{\text{O}_2} N_0 (1-\theta)^2 - 2k_{\text{des}} N_0 \theta^2. \quad (3-6)$$

N_0 steht hierbei für die Dichte der Adsorptionsplätze auf der Pt-Oberfläche und hat die Einheit mol/m². Im Gleichgewichtszustand ist die Änderung der Bedeckung mit der Zeit gleich Null, und somit lässt sich die Gleichung in die bekannte Langmuir-Adsorptionsisotherme aus Kapitel 2.2.1.2 überführen. Die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante lautet dann:

$$K(T) = \sqrt{\frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}}}. \quad (3-7)$$

3.1.2 Ladungstransfer

Es wird angenommen, dass der Ladungstransfer und der Einbau bzw. Ausbau des Sauerstoffs in einem Schritt mit einem 2-Elektronen-Übertrag vorstattengehen:



$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ steht für eine Leerstelle im YSZ und $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ für eine mit Sauerstoff besetzte Stelle. Die elektrochemischen Ratenkonstanten für die Hinreaktion (Reduktion bzw. kathodische Reaktion) k_{hin} und Rückreaktion (Oxidation bzw. anodische Reaktion) $k_{\text{rück}}$ sind exponentiell von der Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ zwischen Pt und YSZ abhängig [73]:

$$k_{\text{hin}} = k_{\text{hin,C}}(T) \cdot \exp\left(-\frac{2F \cdot \alpha_{\text{k}}}{RT} \cdot \Delta\varphi\right) \text{ bzw.} \quad (3-9)$$

$$k_{\text{rück}} = k_{\text{rück,C}}(T) \cdot \exp\left(\frac{2F \cdot \alpha_{\text{a}}}{RT} \cdot \Delta\varphi\right). \quad (3-10)$$

Hierbei sind $k_{\text{hin,C}}$ und $k_{\text{rück,C}}$ sind die potential-unabhängigen chemischen Ratenkonstanten, die temperaturaktiviert sind:

$$k_{\text{hin,C}}(T) = k_{\text{hin,C0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{hin}}}{RT}\right) \text{ bzw.} \quad (3-11)$$

$$k_{\text{rück,C}}(T) = k_{\text{rück,C0}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{rück}}}{RT}\right). \quad (3-12)$$

Diese Raten sind nicht unabhängig voneinander. Der Zusammenhang wird im Abschnitt 3.1.5 gezeigt. Die Parameter α_k und α_a , sind, wie im Abschnitt 2.2.2 erwähnt, die Ladungstransferkoeffizienten für die kathodische bzw. anodische elektrochemische Reaktion. Es wird wie in [73] angenommen, dass die Hin- und Rückreaktion in vorliegendem Fall zusammengehörige Elementarreaktionen sind, sodass gilt:

$$\alpha_k + \alpha_a = 1. \quad (3-13)$$

Somit kann im Folgenden $\alpha_k = \alpha$ und $\alpha_a = 1 - \alpha$ gesetzt werden.

Die Potentialdifferenz $\Delta\phi$ setzt sich zusammen aus dem Gleichgewichtspotential ϕ_0 an der Arbeitselektrode und der Überspannung η . Eine detaillierte Betrachtung der Potentiale im System erfolgt im Abschnitt 3.1.4.

Die Ströme für Hin- bzw. Rückreaktion lauten [73]:

$$I_{\text{hin}} = -z \cdot F \cdot A_{3\text{PG}} \cdot k_{\text{hin}} \cdot [\text{O}_{\text{ad}}] \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{**}] \text{ und} \quad (3-14)$$

$$I_{\text{rück}} = z \cdot F \cdot A_{3\text{PG}} \cdot k_{\text{rück}} \cdot [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] \cdot [s], \quad (3-15)$$

mit $z = 2$ (Anzahl der transferierten Ladungen). $A_{3\text{PG}}$ ist die Fläche der 3PG, die sich aus dem Produkt der Länge der 3PG $L_{3\text{PG}}$ und einer angenommenen Ausdehnung der 3PG $W_{3\text{PG}}$ ergibt:

$$A_{3\text{PG}} = L_{3\text{PG}} \times W_{3\text{PG}}. \quad (3-16)$$

Die tatsächliche Ausdehnung der 3PG ist bislang vor allem bei hohen Temperaturen unbekannt, da eine experimentelle Bestimmung mit Tracern bei über 450 °C ungenau ist [134]. Wie in [73] wird deshalb hier eine Größe von 10 nm angenommen.

Der Gesamtstrom an der 3PG ergibt sich aus der Summe der Ströme für Hin- und Rückreaktion:

$$I_F = I_{\text{hin}} + I_{\text{rück}} = 2FA_{3\text{PG}} \cdot \left(k_{\text{rück}} \cdot [\text{O}_0^x] \cdot [s] - k_{\text{hin}} \cdot [\text{O}_{\text{ad}}] \cdot [\text{V}_0^{**}] \right). \quad (3-17)$$

In Bezug auf die Oberflächenbedeckung ausgedrückt lautet der Strom:

$$I_F = 2N_0FA_{3\text{PG}} \cdot \left(k_{\text{rück}} \cdot [\text{O}_0^x] \cdot (1-\theta) - k_{\text{hin}} \cdot [\text{V}_0^{**}] \cdot \theta \right). \quad (3-18)$$

Für die Massenbilanz an der 3PG mit Berücksichtigung der Adsorption/Desorption gilt ohne Berücksichtigung der Diffusionsanteile:

$$\frac{d\theta}{dt} = 2k_{\text{ads}}x_{\text{O}_2}N_0 \cdot (1-\theta)^2 - 2k_{\text{des}}N_0 \cdot \theta^2 - k_{\text{hin}}[\text{V}_0^{**}] \cdot \theta + k_{\text{rück}} \cdot [\text{O}_0^x] \cdot (1-\theta). \quad (3-19)$$

3.1.3 Oberflächendiffusion

Zur Beschreibung der Oberflächendiffusion wird Fick'sche Diffusion angenommen. Nach dem 2. Fick'schen Gesetz gilt für Diffusion entlang der Achse z für die Konzentration c [73]:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D(c) \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) \right] = \frac{\partial D(c)}{\partial z} \frac{\partial c}{\partial z} + D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{\partial D(c)}{\partial c} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)^2 + D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \quad (3-20)$$

Vereinfachend wird angenommen, dass der Diffusionskoeffizient D unabhängig von der Konzentration und nur abhängig von der Temperatur ist. Er hat dann die Form

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{RT}\right), \quad (3-21)$$

mit der Aktivierungsenergie für die Diffusion E_{diff} . So vereinfacht sich die Gleichung (3-20) zu:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \quad (3-22)$$

Der dazugehörige Teilchenfluss (mit der Einheit mol/(m·s), da die Diffusion nur entlang der Pt-Oberfläche stattfindet) ist entsprechend dem 1. Fickschen Gesetz

$$j_{\text{DIFF}} = D \frac{dc}{dz} \text{ oder } j_{\text{DIFF}} = N_0 D \frac{d\theta}{dz}. \quad (3-23)$$

Die Konzentration c lässt sich im vorliegenden Fall durch $c = N_0 \theta$ ersetzen.

Für die Implementierung in MATLAB muss eine Diskretisierung des Diffusionspfades vorgenommen werden. Dies erfolgt nach der Vorgehensweise von [73]. Wie in Abbildung 3-2 gezeigt, wird die betrachtete Platinoberfläche in Segmente zerlegt, innerhalb derer jeweils eine konstante Bedeckung über die Achse z angenommen wird. Für die Berechnung der Ableitungen wird dabei jeweils der Bedeckungswert in der Mitte des Segments verwendet (zentrale Differenzenmethode).

Der Teilchenfluss in das bzw. aus dem i -ten Segment lässt sich schreiben als

$$j_{i-1,i} = D \cdot N_0 \cdot \left(\frac{\theta_{i-1} - \theta_i}{\frac{\Delta z_{i-1}}{2} + \frac{\Delta z_i}{2}} \right) \text{ und } j_{i,i+1} = D \cdot N_0 \cdot \left(\frac{\theta_i - \theta_{i+1}}{\frac{\Delta z_i}{2} + \frac{\Delta z_{i+1}}{2}} \right), \quad (3-24)$$

wobei Δz_i die Länge des i -ten Segments ist.

Die Massenbilanzgleichung für das i -te Segment lässt sich aufstellen durch

$$N_0 \cdot \frac{d\theta}{dt} = \frac{j_{i-1,i} - j_{i,i+1}}{\Delta z_i}. \quad (3-25)$$

Wenn die Teilchenflüsse eingesetzt werden, ergibt sich nach leichter Umformulierung:

$$\frac{\Delta z_i^2}{2D} \frac{d\theta}{dt} = \theta_{i-1} \cdot \frac{1}{\frac{\Delta z_{i-1}}{\Delta z_i} + 1} - \theta_i \cdot \left(\frac{1}{\frac{\Delta z_{i-1}}{\Delta z_i} + 1} + \frac{1}{\frac{\Delta z_{i+1}}{\Delta z_i} + 1} \right) + \theta_{i+1} \cdot \frac{1}{\frac{\Delta z_{i+1}}{\Delta z_i} + 1}. \quad (3-26)$$

Dabei entspricht der Faktor vor der Ableitung die Zeitkonstante des Diffusionsprozesses im Segment i :

$$\tau_{\text{DIFF},i} = \frac{\Delta z_i^2}{2D}. \quad (3-27)$$

Da der Konzentrationsgradient nahe bei der 3PG größer ist als weit entfernt von der 3PG, soll sich die Breite der Segmente mit der Entfernung zur 3PG vergrößern. Die Vergrößerung von einem Segment zum nächsten sei der Serienfaktor q :

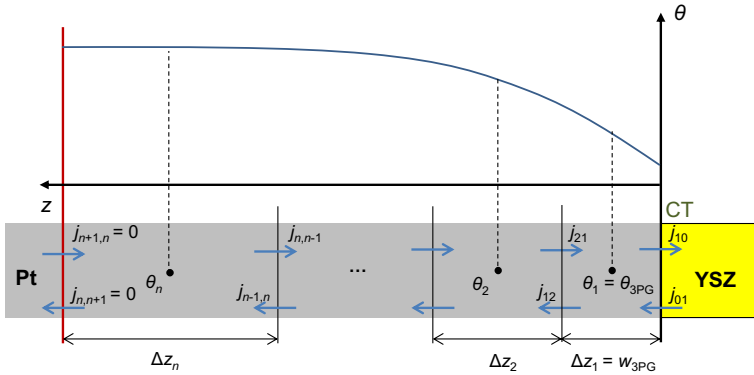


Abbildung 3-2: Finite-Differenzen-Modell für die Oberflächendiffusion.

$$q = \frac{\Delta z_{i+1}}{\Delta z_i} \quad (3-28)$$

Unter Berücksichtigung der Adsorptions-/Desorptionskinetik lautet also die Massenbilanzgleichung für das i -te Element:

$$\boxed{\frac{d\theta_i}{dt} = 2k_{\text{ads}}x_{\text{O}_2}N_0 \cdot (1-\theta_i)^2 - 2k_{\text{des}}N_0 \cdot \theta_i^2 + \frac{1}{\tau_{\text{DIFF},i}} \left(\theta_{i-1} \frac{q}{q+1} - \theta_i + \theta_{i+1} \frac{1}{1+q} \right)} \quad (3-29)$$

Für das erste Element an der 3PG wird angenommen, dass dessen Ausdehnung $\Delta z_1 = \Delta z_{3PG} = W_{3PG} = 10 \text{ nm}$ entspricht. Richtung YSZ ist die Grenzfläche blockiert. Es gibt keine Segmente „davor“, d.h. $\theta_{3PG-1} = 0$ und $\Delta z_{3PG-1} = \infty$. Zusätzlich kommt für das 3PG-Segment noch die Ladungstransferreaktion hinzu. Die Massenbilanzgleichung für die 3PG lautet also

$$\boxed{\frac{d\theta_1}{dt} = 2k_{\text{ads}}x_{\text{O}_2}N_0 \cdot (1-\theta_1)^2 - 2k_{\text{des}}N_0 \cdot \theta_1^2 - k_{\text{hin}}[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot \theta_1 + k_{\text{rück}}[O_{\text{O}}^{\times}] \cdot (1-\theta_1) + \frac{1}{\tau_{\text{DIFF},1}} \left(-\theta_1 \frac{1}{1+q} + \theta_2 \frac{1}{1+q} \right)} \quad (3-30)$$

Für das Element, das am weitesten von der 3PG entfernt ist und sich auf der Mitte der Platinoberfläche befindet, gilt zum nächsten Element die Symmetrie- und speziell für die Bedeckung die Kontinuitäts-Randbedingung. Das bedeutet

$$\theta_{n+1} = \theta_n \Rightarrow j_{n,n+1} = j_{n+1,n} = 0. \quad (3-31)$$

Dies entspricht mathematisch einer Neumann-Randbedingung für die Flüsse. Damit ergibt sich für das n-te Element

$$\frac{d\theta_n}{dt} = 2k_{\text{ads}} x_{\text{O}_2} N_0 \cdot (1 - \theta_n)^2 - 2k_{\text{des}} N_0 \cdot \theta_n^2 + \frac{1}{\tau_{\text{DIFF},n}} (\theta_{n-1} - \theta_n) \left(\frac{q}{q+1} \right) \quad (3-32)$$

Dies weicht vom Mitterdorfer-Modell ab, wo das letzte Element die Gleichgewichtsbedeckung haben soll. Mathematisch gesehen verwendet Mitterdorfer eine Dirichlet-Randbedingung.

3.1.4 Ladungsbilanz und Potentiale

Aus Gleichung (3-18) lässt sich durch Einsetzen der Gleichungen (3-9) und (3-10) der Faraday'sche Strom der Ladungstransferreaktion hergeleiten, der die Form einer abgewandelten Butler-Volmer-Gleichung besitzt:

$$I_F = 2N_0 F A_{3PG} \cdot \left[\left[\text{O}_0^x \right] \cdot (1 - \theta) \cdot k_{\text{rück,C}} \cdot \exp\left(\frac{2F(1-\alpha)}{RT} \Delta\varphi\right) - \left[\text{V}_0^{**} \right] \cdot \theta \cdot k_{\text{hin,C}} \cdot \exp\left(-\frac{2F\alpha}{RT} \Delta\varphi\right) \right] \quad (3-33)$$

Wie bereits erwähnt, setzt sich die einzusetzende Potentialdifferenz zwischen Pt und YSZ $\Delta\varphi$ zusammen aus dem Gleichgewichtspotential φ_0 und der Überspannung η :

$$\Delta\varphi = \varphi_0 + \eta. \quad (3-34)$$

Da es nicht möglich ist, eine Messung durchzuführen ohne eine Überspannung, also ein Abweichen vom Gleichgewicht zu erzeugen, kann das Gleichgewichtspotential nur theoretisch berechnet werden. Im Gleichgewicht gilt $\eta = 0$ und der einbauende und der ausbauende Strom sollten sich genau ausgleichen, d.h. $I_F(\eta = 0) = 0$. Daraus folgt

$$0 = 2N_0FA \cdot \left[\left[O_0^x \right] \cdot (1-\theta) \cdot k_{\text{rück,C}} \cdot \exp\left(\frac{2F(1-\alpha)}{RT} \cdot \varphi_0\right) - \left[V_0^{**} \right] \cdot \theta \cdot k_{\text{hin,C}} \cdot \exp\left(-\frac{2F\alpha}{RT} \cdot \varphi_0\right) \right] \quad (3-35)$$

Die Gleichung lässt sich nach φ_0 auflösen und wir erhalten eine Art Nernstgleichung:

$$\varphi_0(T, x_{O_2}) = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{k_{\text{hin,C}}(T)}{k_{\text{rück,C}}(T)} \cdot \frac{[V_0^{**}]}{[O_0^x]} \cdot \frac{\theta(T, x_{O_2})}{1-\theta(T, x_{O_2})} \right) \quad (3-36)$$

Hierbei ist zu beachten, dass das Gleichgewichtspotential an der 3PG einer belasteten Elektrode vom Gleichgewichtspotential im unbelasteten Zustand abweichen kann. Dies wird in Abbildung 3-3 verdeutlicht. Dargestellt sind die Potentiale in einer Pt|YSZ-Probe mit einer Sauerstoff-einbauenden Elektrode (Kathode), einer Sauerstoff-ausbauenden Elektrode (Anode) und einer unbelasteten Referenzelektrode, die sich alle in der gleichen Gasatmosphäre befinden. Durch Verwendung der Referenzelektrode ist es möglich, nur eine Halbzelle zu charakterisieren (s. Abschnitt 2.3.3). Hier wird angenommen, dass die Referenzelektrode genau auf dem Potential in der Mitte des Elektroyten zwischen Anode und Kathode liegt.

Es wird in der Abbildung von einer Betriebsbedingung ausgegangen, bei der eine so niedrige Sauerstoffbedeckung auf der Pt-Oberfläche vorherrscht, dass das Gleichgewichtspotential nach (3-36) bereits ohne Belastung negativ ist, sodass $\Delta\varphi_0(\theta_0) < 0$ gilt. Bei einer zusätzlichen Anregung (mit einer externen Spannung oder einem externen Strom), die an der Kathode zur Einbaureaktion führt, sinkt dort die lokale Bedeckung an der 3PG. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewichtspotential der Kathode $\varphi_0(\theta_{Ein})$ zu noch negativeren Werten. Zusätzlich entsteht durch die Einbaureaktion eine negative Überspannung. Beide Effekte zusammen ergeben die Potentialdifferenz $\Delta\varphi(\theta_{Ein}, I)$ zwischen der 3PG und dem Elektrolyten an der Kathode.

sich. Die Überspannung verringert zusätzlich die Potentialdifferenz zwischen Anode und YSZ. Die Messspannung zwischen Anode und Referenz wäre somit:

$$\Delta U_{\text{Mess,Aus}} = -\Delta\varphi(\theta_{\text{Aus}}, I) + \Delta\varphi_0(\theta_0) + \frac{\Delta U_{\text{YSZ}}}{2}. \quad (3-38)$$

3.1.5 Modellparameter

Für die Simulationen in diesem Kapitel werden Modellparameter aus der Literatur verwendet. Aktivierungsenergien der Prozesse Adsorption, Desorption und Oberflächendiffusion wurden bereits im Abschnitt 2.2 vorgestellt. Weitere benötigte Parameter, wie z.B. die Frequenzfaktoren der Prozesse werden zunächst vom Mitterdorfer-Modell [73] übernommen. Eine Übersicht aller verwendeten Parameter für die ersten Simulationen ist in Tabelle 3-1 zu finden.

Bei den Modellparametern zum Ladungstransfer ist noch zu berücksichtigen, dass die Hin- und Rückreaktion abhängig voneinander sind. Die Abhängigkeit zwischen $k_{\text{hin,C}}$ und $k_{\text{rück,C}}$ kann mithilfe eines gewählten Referenzzustandes definiert werden. Dazu wird zunächst die Beziehung aus Gleichung (2-6)

$$\frac{\theta(T, x_{\text{O}_2})}{1-\theta(T, x_{\text{O}_2})} = K(T) \sqrt{x_{\text{O}_2}} \quad (3-39)$$

in Gleichung (3-36) eingesetzt. Nun lässt sich das Gleichgewichtspotential in einen rein temperaturabhängigen und einen rein x_{O_2} -abhängigen Term aufteilen:

$$\varphi_0(T, x_{\text{O}_2}) = \frac{RT}{2F} \cdot \left[\ln \left(\frac{k_{\text{hin,C}}(T)}{k_{\text{rück,C}}(T)} \cdot \frac{[\text{V}_\text{O}^{**}]}{[\text{O}_\text{O}^x]} \cdot K(T) \right) + \ln(\sqrt{x_{\text{O}_2}}) \right]. \quad (3-40)$$

Der Referenzzustand $(T^0, x_{\text{O}_2}^0)$ soll so gewählt werden, dass das Gleichgewichtspotential Null wird.

$$\varphi_0(T^0, x_{\text{O}_2}^0) \equiv 0 = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left[\frac{k_{\text{hin,C}}(T^0)}{k_{\text{rück,C}}(T^0)} \cdot \frac{[\text{V}_\text{O}^{**}]}{[\text{O}_\text{O}^x]} \cdot K(T^0) \right] + \frac{RT}{2F} \cdot \ln(\sqrt{x_{\text{O}_2}^0}). \quad (3-41)$$

Tabelle 3-1: Angenommene Modellparameter für erste Vorab-Simulationen

Sym- bol	Bezeichnung	Wert	Einheit	Quelle
L_{3PG}	Länge der Dreiphasengrenze	1	m	Festlegung
L_{Pt}	Ausdehnung der simulierten Pt-Oberfläche	$100 \cdot 10^{-6}$	m	Festlegung
$[V_o^{**}]$	Konzentration an Oxidionen-leerstellen im YSZ	$4,65 \cdot 10^3$	mol/m ³	Annahme in [73]
$[O_o^x]$	Konzentration an besetzten Stellen im YSZ	$4,45 \cdot 10^4$	mol/m ³	Annahme in [73]
N_0	Anzahl Adsorptionsplätze auf pro Fläche auf Pt	$1,66 \cdot 10^{-5}$	mol/m ²	[49]
V_{ads}	Frequenzfaktor der Adsorption	$1 \cdot 10^9$	m ² /(mol*s)	Annahme in [73]
V_{des}	Frequenzfaktor der Desorption	$2 \cdot 10^{12}/N_0$	m ² /(mol*s)	Annahme in [73]
E_{ads}	Aktivierungsenergie der Adsorption	20	kJ/mol	zwischen [50] u. [51]
E_{des}	Aktivierungsenergie der Desorption	200	kJ/mol	[73,51]
E_{hin}	Aktivierungsenergie für die Hinreaktion des Ladungsstroms (Einbau)	125	kJ/mol	Annahme in [73]
$E_{rück}$	Aktivierungsenergie für Rückreaktion des Ladungsstroms (Ausbau)	135	kJ/mol	Annahme in [73]
α	Ladungsstromkoeffizient	0,6	-	ähnlich [73]
T_0	Referenztemperatur	1000	K	Festlegung
$k_{hin,C0}$	chem. Geschwindigkeitskonstante der Einbaureaktion	$2 \cdot 10^6$	m ³ /(mol*s)	Annahme in [73]
Δz_1	Ausdehnung der TPB	$10 \cdot 10^{-9}$	m	Annahme in [73]
q	Serienfaktor für Segmentierung	1...2	-	Fit
n	Elementanzahl	100	-	Festlegung
D_0	Diffusionskonstante der Oberflächendiffusion	$4,67 \cdot 10^{-4}$	m ² /s	[55]
E_{diff}	Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion	135	kJ/mol	Mittelwert aus [55]

Am einfachsten ist es, $x_{O_2}^0 = 1$ zu wählen, sodass der rechte Term wegfällt.

Dann kann folgender Zusammenhang für $k_{hin,C}(T^0)$ und $k_{rück,C}(T^0)$ formuliert werden:

$$k_{\text{rück,C}}(T^0) = k_{\text{hin,C}}(T^0) \cdot \frac{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]}{[O_{\text{O}}^{\times}]} \cdot K(T^0). \quad (3-42)$$

Die Referenztemperatur T^0 kann hierbei beliebig festgelegt werden, z.B. auf 1000 K.

3.2 Anregung- und Auswertemethoden

3.2.1 Impedanzsimulation mit Rapid Impedance

Zur Simulation von Impedanzspektren wird das Rapid-Impedance-Verfahren von W. G. Bessler [135] verwendet. Bei dieser Methode wird das System durch einen exponentiellen Spannungssprung im Zeitbereich mit der Form

$$U_{\text{step}}(t) = U_0 + \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \cdot dU \quad (3-43)$$

angeregt, wobei U_0 einer konstant angelegten Spannung, dU der Höhe des Potentialsprungs und τ der Zeitkonstanten des Spannungssprungs entspricht. Dies führt zu einer zeitabhängigen Stromantwort. Durch eine Fouriertransformation der Zeitsignale kann anschließend die komplexe Impedanz \underline{Z} bestimmt werden. Die komplexe Faraday'sche Impedanz \underline{Z}_F erhält man durch

$$\underline{Z}_F(j\omega) = \frac{\Delta\varphi(j\omega)}{I_F(j\omega)}. \quad (3-44)$$

Hierbei sind $\Delta\varphi$ und I_F jeweils die Fouriertransformierten von der Potentialdifferenz zwischen Pt und YSZ $\Delta\varphi$ bzw. dem Faraday'schen Strom I_F .

Die maximale Frequenz des simulierten Impedanzspektrums ist durch die Zeitkonstante τ des Anregungssignals begrenzt. In der vorliegenden Arbeit wurde $\tau = 1$ ns gewählt. Bei der Wahl der Sprunghöhe dU muss sichergestellt werden, dass diese so klein ist, dass das Simulationsergebnis nicht beeinflusst wird. Es wurde in diesem Fall $dU = 0,1$ mV verwendet.

Das Rapid-Impedance-Verfahren ist im Vergleich zum konventionellen Vorgehen, bei dem sinusförmige Anregungssignale für verschiedene Frequenzen angewendet werden, sehr viel schneller. Im Vergleich zum Linearisierungsverfahren von Mitterdorfer [73] hat das Rapid Impedance Verfahren den Vorteil, dass das Modell nicht in Simulink implementiert werden muss. Ein genauer Vergleich zwischen den Methoden wurde von Dormann vorgestellt [28].

3.2.2 Berechnung der Elektrodenwiderstände

Um die Entwicklung der Impedanz über einen weiten Temperatur- und pO_2 -Bereich zu betrachten, werden im Folgenden der Ladungstransferwiderstand R_{CT} , der Konzentrations- bzw. Transportwiderstand $R_D = \text{Re}(Z_\theta)$ und der Gesamtelektrodenwiderstand bzw. Polarisationswiderstand R_P ausgewertet. Die Widerstände werden folgendermaßen bestimmt [73]:

$$R_{CT} = \lim_{f \rightarrow \infty} \text{Re}(Z_F) \quad (3-45)$$

$$R_P = \lim_{f \rightarrow 0} \text{Re}(Z_F) \quad (3-46)$$

$$R_D = R_P - R_{CT} \quad (3-47)$$

Im Prinzip würde es genügen, nur zwei der oben genannten Widerstände zu betrachten, da der dritte Widerstand sich aus den anderen beiden berechnen lässt. Da bei den experimentellen Ergebnissen jedoch, je nach Verhalten der Impedanzen, die eine oder andere Auswertform sinnvoller sein kann, werden für die bessere Vergleichbarkeit zunächst alle drei Widerstände ausgewertet.

3.2.3 Lokale Aktivierungsenergien und pO_2 -Abhängigkeiten

Üblicherweise werden Aktivierungsenergien von Prozessen, die zumindest abschnittsweise einem Zusammenhang

$$G \propto \sigma = k_A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (3-48)$$

gehörchen, mittels eines Arrhenius-Diagramms bestimmt. Hierbei ist G der Leitwert bzw. σ die Leitfähigkeit, k_A der Vorfaktor, E_A die Aktivierungsenergie und R

die universelle Gaskonstante. Zur Bestimmung der E_A wird $\ln(G)$ oder $\ln(\sigma)$ über $1/T$ aufgetragen und an eine Geradengleichung angepasst. Die Steigung der Gerade entspricht dann $-E_A/R$.

Wenn jedoch mehrere Prozesse beteiligt sind, sind Arrhenius-Diagramme häufig wegen der auftretenden Krümmungen nicht mehr oder nur noch abschnittsweise durch Geraden zu beschreiben. Eine Möglichkeit damit umzugehen ist die Berechnung der „effektiven“ oder „lokalen“ Aktivierungsenergie aus den vorliegenden Daten über die lokale Steigung an der Stelle $1/T_m$:

$$\frac{E_A(T_m, pO_2)}{-R} = \frac{\ln(G(T_{i+1}, pO_2)/S) - \ln(G(T_i, pO_2)/S)}{1/T_i - 1/T_{i+1}}. \quad (3-49)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde für T_m

$$T_m = \frac{T_j + T_{i+1}}{2} \quad (3-50)$$

eingesetzt. Ein graphisches Beispiel ist in Abbildung 3-4 gezeigt.

Das gleiche Vorgehen wie bei der Bestimmung der lokalen Aktivierungsenergie kann zur Bestimmung der lokalen pO_2 -Abhängigkeit genutzt werden. Hierbei gilt für eine pO_2^β -Abhängigkeit:

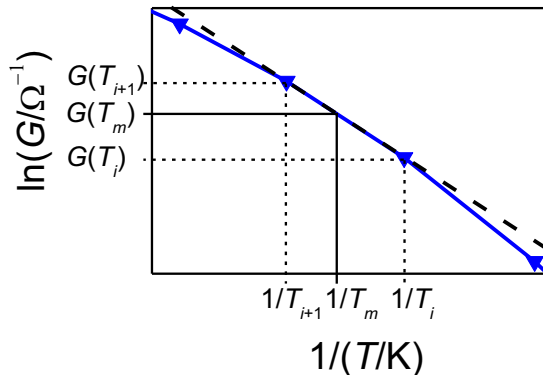


Abbildung 3-4: Bestimmung der lokalen Aktivierungsenergie (schematisch).

$$\beta_{\text{CT/D/P}}(T, p\text{O}_{2,m}) = \frac{\log[R_{\text{CT/D/P}}(T, p\text{O}_{2,i+1}) / \Omega] - \log[R_{\text{CT/D/P}}(T, p\text{O}_{2,i}) / \Omega]}{\log(p\text{O}_{2,i+1} / \text{bar}) - \log(p\text{O}_{2,i} / \text{bar})}, \quad (3-51)$$

mit

$$\log(p\text{O}_{2,m} / \text{bar}) = \frac{\log(p\text{O}_{2,i} / \text{bar}) + \log(p\text{O}_{2,i+1} / \text{bar})}{2}. \quad (3-52)$$

3.3 Simulationsergebnisse

Mithilfe der Simulation soll vorab eine Grundlage für die Interpretation der experimentell ermittelten Impedanzspektren in Kapitel 5 geschaffen werden. Es soll z.B. aufgezeigt werden, welche Temperatur-, $p\text{O}_2$ - oder Geometrie-Abhängigkeiten von den einzelnen Elektrodenprozessen zu erwarten sind.

Mit den Modellparametern aus Tabelle 3-1 wurden Impedanzspektren und daraus abgeleitete Elektrodenwiderstände R_{CT} , R_{P} und R_{D} im Temperaturbereich von 550 °C (823 K) bis 850 °C (1123 K) und im $p\text{O}_2$ -Bereich von 10^{-5} bar (10 μbar) bis 1 bar simuliert. Im Folgenden werden zunächst die Form der simulierten Impedanzspektren, dann die Temperatur und die $p\text{O}_2$ -Abhängigkeiten der Widerstände vorgestellt. Anschließend werden weitere Einflüsse der Modellparameter, vor allem der geometrischen Parameter, diskutiert.

3.3.1 Simulierte Impedanzspektren

Eine simulierte Faraday'sche Impedanz Z_{F} ist beispielhaft in Abbildung 3-5 dargestellt. Die Form entspricht einer Gerischer-Impedanz (siehe Abschnitt 2.3.1.2), was bei einer Co-Limitierung von Adsorption und Oberflächendiffusion zu erwarten ist. Die Verschiebung auf der realen Achse kennzeichnet den Widerstand R_{CT} , und der Wert am niederfrequenten Ende ist der Polarisationswiderstand R_{P} . Der Wert für R_{D} berechnet sich aus der Differenz $R_{\text{P}} - R_{\text{CT}}$.

Die Frequenz ω_{max} , bei der der Imaginärteil von Z_{F} betragsmäßig maximal wird, hängt von Temperatur und $p\text{O}_2$ ab. Ähnlich wie bei Mitterdorfer [73] konnte folgende Eigenschaft von ω_{max} durch Auswertung der simulierten Faraday'schen Impedanzen ermittelt werden:

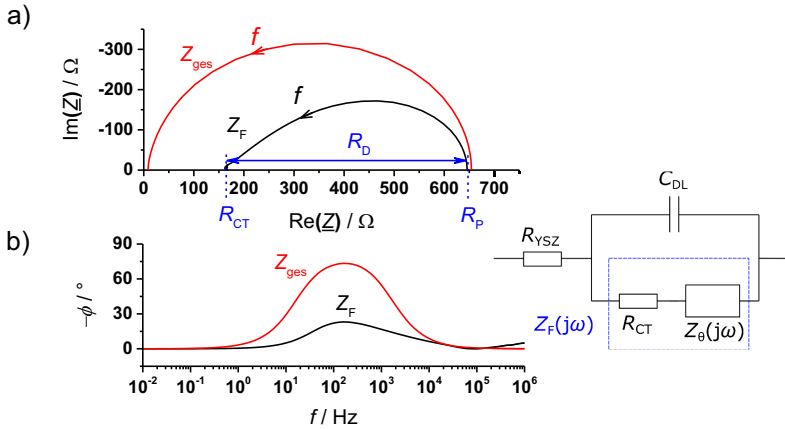


Abbildung 3-5: a) Nyquist- und b) Phasendarstellung im Bode-Diagramm der simulierten Faraday'schen Impedanz Z_F und der Gesamtimpedanz Z_{ges} mit bei $T = 1073 \text{ K}$ ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) und $p\text{O}_2 = 10^{-2} \text{ bar}$. Es wurden $C_{DL} = 10 \text{ }\mu\text{F}$ und $R_{YSZ} = 8,5 \text{ }\Omega$ angenommen.

$$\omega_{\max} \propto p\text{O}_2^{1/2} \cdot \exp\left(20,5 - \frac{107808 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{RT}\right). \quad (3-53)$$

Das Maximum verschiebt sich also mit steigendem $p\text{O}_2$ oder steigender Temperatur zu höheren Frequenzen.

Beispielhaft ist in Abbildung 3-5 außerdem eine „Gesamtimpedanz“ Z_{ges} dargestellt, die aus Z_F erweitert um eine Doppelschichtkapazität und einen Elektrolytwiderstand berechnet wird. Hier wurde $C_{DL} = 10 \text{ }\mu\text{F}$ und $R_{YSZ} = 8,5 \text{ }\Omega$ angenommen. In diesem Fall ist offensichtlich bei Z_{ges} keine einfache Trennung von Ladungstransfer und Transportprozessen möglich, da nur ein idealer Halbkreis zu sehen ist.

Ob eine Prozesstrennung möglich ist, hängt u.a. von der Doppelschichtkapazität ab. Denn die Zeitkonstante des Ladungstransfers $R_{CT} \cdot C_{DL}$ muss stark genug von den Zeitkonstanten der Transportprozesse abweichen, damit verschiedene Prozesse im Impedanzspektrum sichtbar werden. In Abbildung 3-6 sind simulierte Gesamtimpedanzen mit identischem Z_F , aber verschiedenen C_{DL} dargestellt. Bei $C_{DL} = 1 \text{ }\mu\text{F}$ ist im Bode-Diagramm der Phase bereits ein Ansatz von

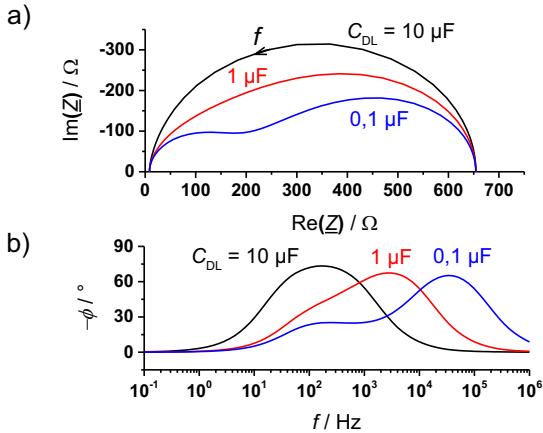


Abbildung 3-6: a) Nyquist-Diagramm und b) Phase im Bode-Diagramm von simulierten Impedanzen Z_{ges} bei $T = 1073 \text{ K}$ ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) und $p\text{O}_2 = 10^{-2} \text{ bar}$ mit verschiedenen C_{DL} .

zwei Prozessen zu sehen, bei $0,1 \mu\text{F}$ ist eine deutliche Trennung zu erkennen, da der Ladungstransferprozess sich mit der kleineren Doppelschichtkapazität zu höheren Frequenzen verschoben hat, während die Transportprozesse ihr $|\phi|$ -Maximum unabhängig von C_{DL} bei etwa 200 Hz behalten.

3.3.2 Abhängigkeiten von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur

Die Verläufe der Widerstände R_{CT} , R_{D} und R_{P} für konstante Temperaturen als Funktion von $p\text{O}_2$ sind in der linken Spalte von Abbildung 3-7 dargestellt. Es fällt auf, dass die verschiedenen Widerstands Isothermen für jede Temperatur ein Minimum bei einem bestimmten $p\text{O}_2 = p\text{O}_2^*$ besitzen, wobei dieses sich mit steigender Temperatur zu höheren $p\text{O}_2$ verschiebt. Links von den Minima ist die Gesamtreaktion also durch Sauerstoffmangel limitiert, d.h. dominierende Prozesse können Adsorption, Oberflächendiffusion und Einbau sein. Rechts davon behindert Sauerstoff die Gesamtreaktion, entsprechend dominieren in diesem Fall Ausbau oder Desorption.

In der rechten Spalte von Abbildung 3-7 sind die lokalen pO_2 -Abhängigkeiten der Widerstände dargestellt. Der Ladungstransferwiderstand zeigt Abhängigkeiten von etwa $pO_2^{-0,2}$ bei niedrigen pO_2 und hohen Temperaturen bis zu etwa $pO_2^{+0,3}$ bei hohen pO_2 und niedrigen Temperaturen. Laut Mitterdorfer [73] sollte für die pO_2 -Abhängigkeit des Ladungstransfers gelten:

$$\begin{aligned} R_{CT} &\propto pO_2^{-(1-\alpha)/2} \text{ bei Sauerstoffmangel} \\ R_{CT} &\propto pO_2^{\alpha/2} \text{ bei Sauerstoffüberschuss} \end{aligned} \quad (3-54)$$

Mit $\alpha = 0,6$ im vorliegenden Beispiel passt die Zuordnung. Diese Gültigkeit der genannten Abhängigkeiten konnte auch nach einer Variation des Ladungstransferkoeffizienten bestätigt werden. Die in der Literatur [10,85] häufig genannte $pO_2^{+0,25}$ -Abhängigkeit gilt für $\alpha = 0,5$.

Bei Ladungstransferlimitierung kann die Austauschstromdichte i_0 aus dem Ladungstransferwiderstand bestimmt werden:

$$i_0 = \frac{RT}{2F} \frac{1}{R_{CT}(\eta=0)}. \quad (3-55)$$

Entsprechend der Minima der R_{CT} -Isothermen existieren also Maxima für i_0 -Isotherme an den Stellen $pO_{2,CT}^*$. Die Positionen lassen sich beschreiben mit [82]:

$$\frac{pO_{2,CT}^*}{1 \text{ bar}} = \left[\frac{1-\alpha}{\alpha \cdot K(T)} \right]^2. \quad (3-56)$$

Sie sind also sowohl von dem Ladungstransferkoeffizienten als auch von der Gleichgewichtskonstante für Adsorption/Desorption abhängig. Ein größeres Verhältnis von k_{ad} zu k_{des} würde z.B. die i_0 -Maxima (und somit die R_{CT} -Minima) zu niedrigeren pO_2 verschieben.

Wenn für die verschiedenen Temperaturen die jeweilige Austauschstromdichte $i_0(pO_{2,CT}^*)$ in ein Arrhenius-Diagramm aufgetragen wird, soll daraus die Enthalpie des Ladungstransfers ΔH_{CT} bestimmt werden können. Für diese gilt der Zusammenhang [73]:

$$\Delta H_{CT} = (1-\alpha) E_{hin} + \alpha E_{rück}. \quad (3-57)$$

Die Kenntnis dieser Größe ermöglicht also die Einschätzung der Aktivierungsenergien für den Ein- und Ausbau. Tests mit verschiedenen Modellparametern zeigen, dass ΔH_{CT} tatsächlich in der Regel so bestimmt werden kann.

Mit einem Arrhenius-Diagramm von $\ln(pO_{2,CT}^*)$ über $1/T$ soll es außerdem nach [11] möglich sein, die Adsorptionenthalpie ΔH_{ad} , zu bestimmen, für die gilt

$$\Delta H_{ad} = E_{des} - E_{ads} \quad (3-58)$$

Mit dem vorgeschlagenen Verfahren ergab sich ein ΔH_{ad} von 181 kJ/mol, was gut zu den Eingabeparametern $E_{des} = 200$ und $E_{ads} = 20$ kJ/mol passt. Allerdings funktioniert es nur gut, wenn $pO_{2,CT}^*$ sich auch tatsächlich im betrachteten Bereich befindet. Wird der betrachtete pO_2 -Bereich zu klein gewählt, muss $pO_{2,CT}^*$ durch Näherungsverfahren gefunden werden, was zu Fehlern führen kann.

Der Transportwiderstand R_D zeigt bei niedrigen Temperaturen und hohen Sauerstoffpartialdrücken etwa eine $pO_2^{0,25}$ -Abhängigkeit. Der Exponent sinkt mit sinkenden Partialdrücken und steigender Temperatur bis auf etwa -0,75. Diese Abhängigkeit entsteht in diesem Fall durch die Co-Limitierung von Adsorption ($\sim pO_2^{-1}$) und Oberflächendiffusion ($\sim pO_2^{-0,5}$).

Der Polarisationswiderstand R_P wird im vorliegenden Beispiel hauptsächlich von R_D dominiert, sodass auch die pO_2 -Abhängigkeit sehr ähnlich wie bei R_D ist. Ob R_D oder R_{CT} dominiert, hängt von der Wahl der Modellparameter ab. Dies wird am Ende dieses Abschnitts genauer beleuchtet.

Zuvor sollen noch die Temperaturabhängigkeiten betrachtet werden. Abbildung 3-8 zeigt Arrhenius-Diagramme zu den einzelnen Widerständen (linke Spalte) sowie daraus abgeleitete lokale Aktivierungsenergien (rechte Spalte). Der Ladungstransfer besitzt lokale effektive Aktivierungsenergien zwischen etwa 85 kJ/mol bei niedrigen Sauerstoffanteilen und hoher Temperatur und 175 kJ/mol bei hohem Sauerstoffgehalt und niedriger Temperatur. Sowohl die Werte als auch die pO_2 -Abhängigkeit der Aktivierungsenergien passen in etwa zu experimentellen Daten aus der Literatur [19]. Laut Mitterdorfer sind die minimalen und maximalen effektiven Aktivierungsenergien der Austauschstromdichte i_0 auf folgende Weise definiert [73]:

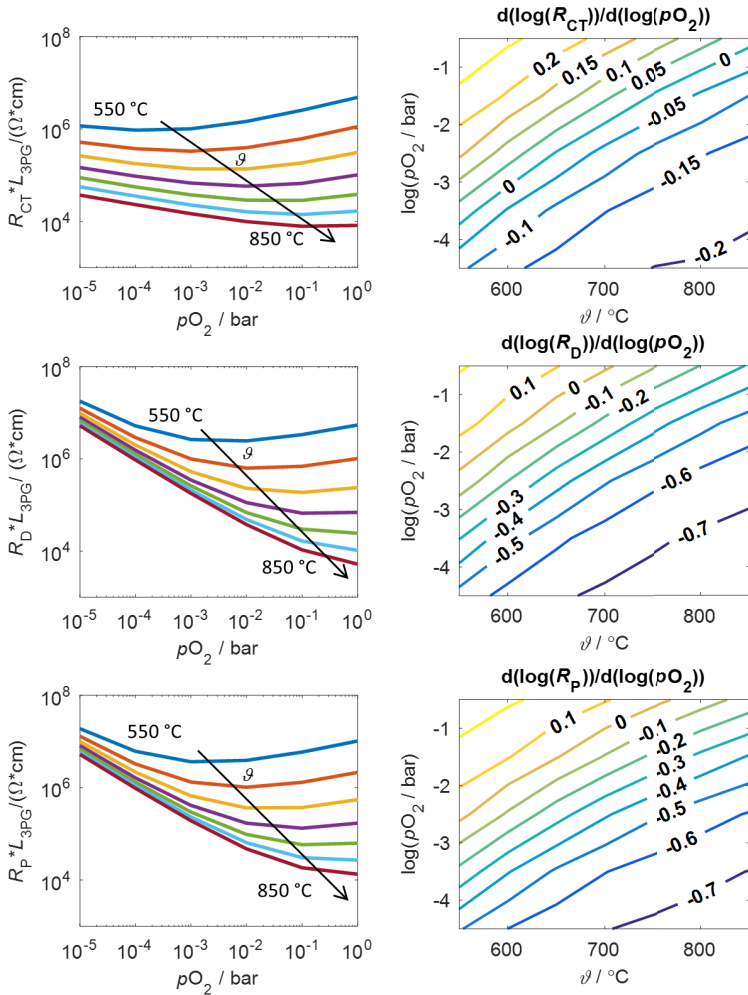


Abbildung 3-7: Simulierte Widerstandswerte für verschiedene Temperaturen als Funktion von p_{O_2} (links) sowie die Steigung der Kurven als Konturkarte (rechts).

$$\Delta H_{\text{CT,eff}}^{\text{min}} = \Delta H_{\text{CT}} - \frac{1-\alpha}{2} \Delta H_{\text{ad}} \quad (3-59)$$

$$\Delta H_{\text{CT,eff}}^{\text{max}} = \Delta H_{\text{CT}} + \frac{\alpha}{2} \Delta H_{\text{ad}} \quad (3-60)$$

Im vorliegenden Beispiel ist $\Delta H_{\text{CT}} = 131 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{ad}} = 180 \text{ kJ/mol}$ und $\alpha = 0,6$. Daraus folgen $\Delta H_{\text{CT,eff}}^{\text{max}} = 185 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta H_{\text{CT,eff}}^{\text{min}} = 95 \text{ kJ/mol}$. Tatsächlich konnten diese Werte für i_0 bestätigt werden. Die aus R_{CT} ermittelten effektiven Aktivierungsenergien sind im Vergleich zu den genannten Werten für i_0 etwa 7-9 kJ/mol kleiner, was durch den Temperatur-abhängigen Vorfaktor bei i_0 zustande kommt (siehe Gleichung (3-55)). Die effektiven Aktivierungsenergien für den Ladungstransfer werden also im Wesentlichen durch die Enthalpien ΔH_{CT} und ΔH_{ad} bestimmt. Da für ΔH_{ad} in der Literatur auch Werte bis zu 250 kJ/mol zu finden sind, kann im Prinzip $\Delta H_{\text{CT,eff}}^{\text{max}}$ auch über 200 kJ/mol liegen.

Die Aktivierungsenergien von R_{D} decken im vorliegenden Beispiel den Bereich von etwa 25 kJ/mol bis hin zu etwa 190 kJ/mol ab. Der niedrigste Wert ist bei niedrigen Sauerstoffgehalten und hoher Temperatur zu finden und entspricht fast der Aktivierungsenergie der Adsorption (Modell-Eingabe: 20 kJ/mol). Dagegen ist der höchste Wert nahe bei der Aktivierungsenergie der Desorption (Modell-Input: 200 kJ/mol) und tritt bei hohem $p\text{O}_2$ und niedriger Temperatur auf.

Die kleine verbleibende Differenz lässt sich dadurch erklären, dass die Oberflächendiffusion noch mit Adsorption/Desorption co-limitiert ist und somit die Aktivierungsenergie zwischen E_{ad} und E_{diff} bzw. zwischen E_{des} und E_{diff} liegt. Die Aktivierungsenergien der Prozesse Adsorption/Desorption könnten also ggf. mit R_{D} abgeschätzt werden – vorausgesetzt, eine Trennung von R_{CT} und R_{D} ist möglich.

Die Aktivierungsenergien von R_{P} unterscheiden sich im vorliegenden Beispiel nur bei niedrigen Temperaturen und hohen $p\text{O}_2$ von R_{D} , da an den anderen Arbeitspunkten $R_{\text{D}} \gg R_{\text{CT}}$ gilt.

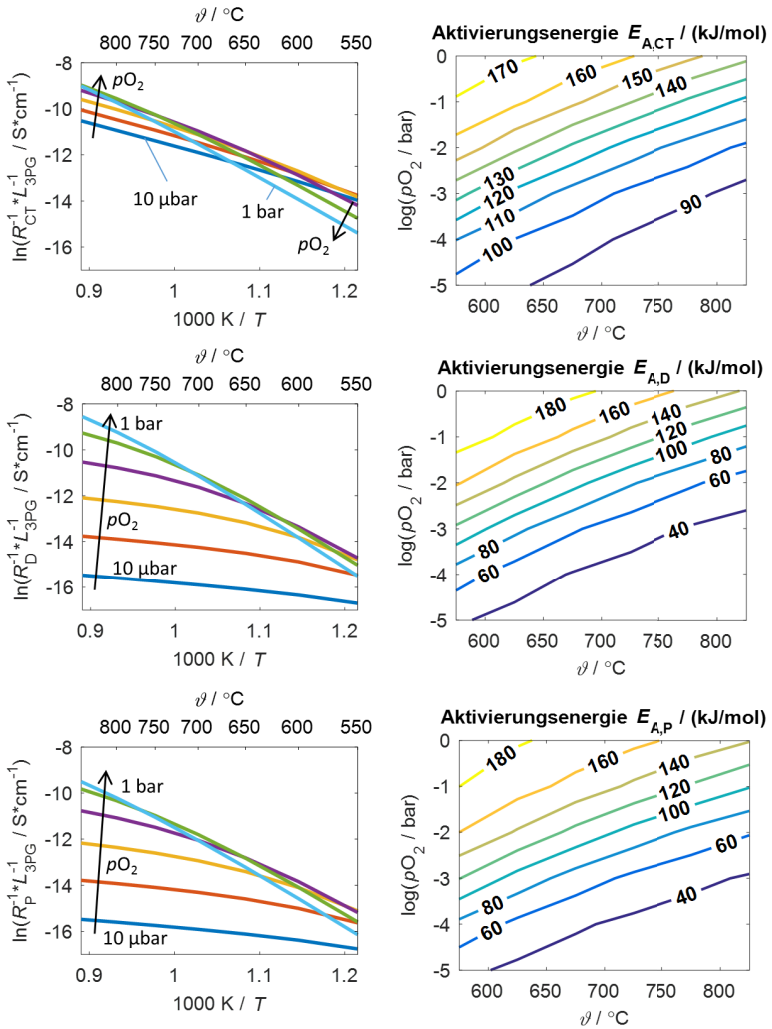


Abbildung 3-8: Simulierte Arrhenius-Kurven für verschiedene pO_2 (links) sowie die daraus abgeleiteten Aktivierungsenergien als Kontur-Karte (rechts).

Während die Einflüsse der Aktivierungsenergien von Adsorption, Desorption sowie des Ein- und Ausbaus direkt aus den oben gezeigten Daten ersichtlich werden, ist der Einfluss der Oberflächendiffusion nicht auf dem ersten Blick klar. So ist es kaum möglich E_{diff} aus den lokalen Aktivierungsenergien zu bestimmen, da ein entsprechendes Plateau fehlt. Die Höhe von E_{diff} hat aber im vorliegenden Modell dennoch einen Einfluss auf die lokalen Aktivierungsenergien, wie in Abbildung 3-9 zu sehen ist. Eine niedrigere Diffusionsaktivierungsenergie verschiebt quasi die gesamte Aktivierungsenergiekarte zu niedrigeren Temperaturen und höheren $p\text{O}_2$, während ein höheres E_{diff} die Karte in die entgegengesetzte Richtung verschiebt.

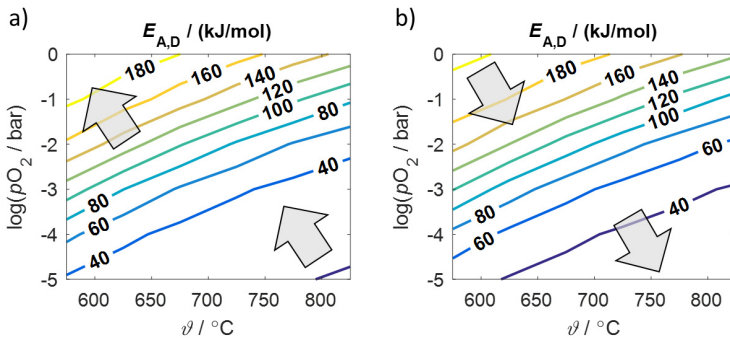


Abbildung 3-9: Lokale Aktivierungsenergien von R_D für a) $E_{\text{diff}} = 125$ kJ/mol und b) $E_{\text{diff}} = 145$ kJ/mol.

Eine Erhöhung von E_{diff} führt auch insgesamt zu höheren R_D und somit auch höheren Gesamt-Elektrodenwiderständen. Eine Veränderung von R_D ohne Einfluss auf effektive Aktivierungsenergien oder $p\text{O}_2$ -Koeffizienten kann durch die Variation des Diffusionsvorfaktors D_0 erreicht werden, wofür in der Literatur eine große Bandbreite von Werten vorhanden ist (Voraussetzung ist jedoch eine ausreichend große Pt-Oberfläche, siehe Abschnitt 3.3.3.2). Da D_0 auch kaum einen Einfluss auf R_{CT} hat, ist damit eine Möglichkeit gegeben, die Gewichtung von R_D und R_{CT} im Gesamtwiderstand zu ändern. Eine weitere Möglichkeit zur Änderung der Gewichtungen bietet im begrenzten Rahmen der Ladungstransfer-Vorfaktor $k_{\text{hin,CO}}$. Dieser Parameter skaliert R_{CT} , ohne die Temperatur und $p\text{O}_2$ -Abhängigkeiten des Widerstandes oder R_D zu verändern.

3.3.3 Geometrieinflüsse

In dem vorliegenden 1D-Modell spielen zwei geometrische Größen eine Rolle: die Fläche der 3PG $A_{3PG} = L_{3PG} \times W_{3PG}$ und die Ausdehnung der Platinoberfläche zwischen den 3PG, die die Länge L_{Pt} des Simulationsgebietes festlegt. Die Zweiphasengrenzflächen sollten nur einen Einfluss auf die Doppelschichtkapazität und den Elektrolytwiderstand haben, die hier nicht explizit simuliert werden.

3.3.3.1 Einfluss der Dreiphasengrenze

Eine Variation von L_{3PG} zeigt, dass diese einfach nur die Werte der Widerstände verschiebt, ohne Temperatur- und pO_2 -Abhängigkeiten zu verändern (Abbildung 3-10). Sowohl R_{CT} als auch R_D sind unabhängig vom Arbeitspunkt proportional zu L_{3PG}^{-1} . Dieser Zusammenhang ist auch in der Literatur zu finden [19]. In Form von Ersatzschaltbildern gesehen entspricht eine Erhöhung von L_{3PG} etwa dem Hinzufügen weiterer parallelgeschalteter Z_F .

Eine Vergrößerung der 3PG-Länge ohne eine gleichzeitige Erhöhung der Doppelschichtkapazität hat auf die Ortskurvenform der Gesamtimpedanz Z_{ges} einen ähnlichen Effekt wie eine kleinere Kapazität, d.h. eine Trennung von Ladungstransfer und Transportprozessen wird besser sichtbar (s. Abbildung 3-11). Dies liegt daran, dass die Frequenz mit maximalem Imaginärteil von Z_F sich nicht mit L_{3PG} ändert, während die Frequenz des Ladungstransfers sich bei größeren L_{3PG} zu höheren Frequenzen verschiebt. Modellhaft kann man sich dies so vorstellen: Beim niederfrequenten Transportprozess verkleinert sich der Widerstand R_D durch das Hinzufügen paralleler Widerstände bei längeren L_{3PG} , allerdings erhöhen sich gleichzeitig die kapazitiven Einflüsse durch parallel geschaltete Kapazitäten. Bei der Ladungstransferreaktion ist dagegen nur ein Widerstand vorhanden, der durch Parallelschaltung abnimmt. Dadurch nimmt die Zeitkonstante (inverse Frequenz) des Ladungstransfers bei gleichbleibender Doppelschichtkapazität ab. Daraus folgt, dass eine Erhöhung der 3PG-Dichte ohne Erhöhung der 2PG-Fläche zu einer stärkeren Auftrennung der Prozesse führen würde.

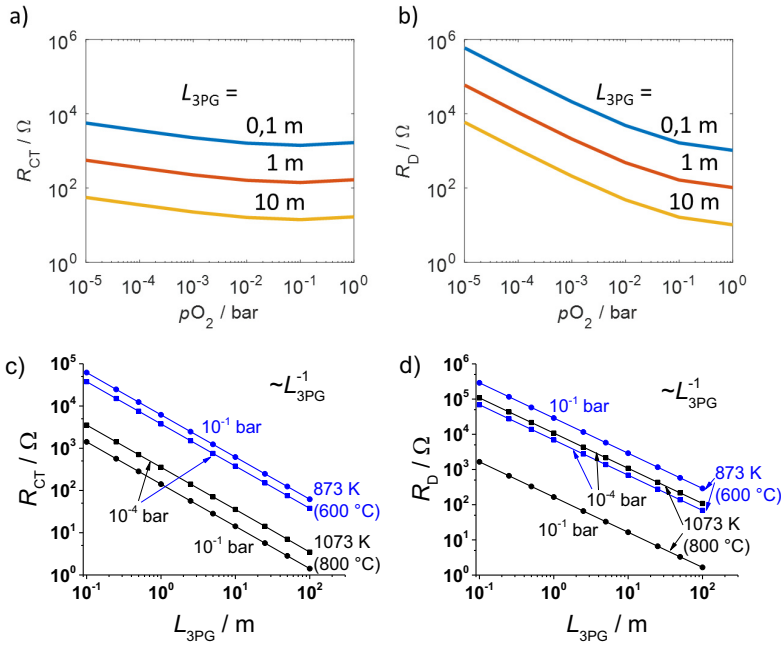


Abbildung 3-10: a) R_{CT} und b) R_D bei 1073 K (800 °C) über pO_2 für verschiedene Dreiphasengrenzlängen L_{3PG} ; c) R_{CT} und d) R_D über L_{3PG} für verschiedene Arbeitspunkte.

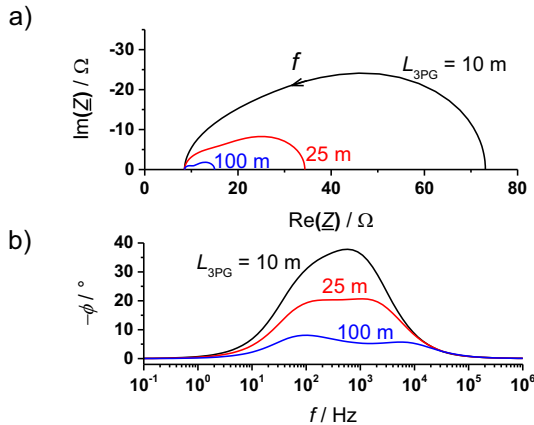


Abbildung 3-11: Impedanzspektrien von Z_{ges} bei $T = 1073$ K (800 °C) und $pO_2 = 10^{-2}$ bar für verschiedene 3PG-Längen mit $C_{DL} = 10$ μ F und $R_{YSZ} = 8,5$ Ω .

3.3.3.2 Einfluss der Platinoberflächenausdehnung

Beim Mitterdorfer Modell ist die Ausdehnung der Pt-Oberfläche stets ein Mehrfaches der Diffusionslänge oder Eindringtiefe, nämlich 6δ . Die Größe δ schätzte er mit Gleichung (2-32) (s. Abschnitt 2.3.1.2) ab, unter der Annahme, dass die Faraday'sche Impedanz einem finiten Warburg-Element entspricht. Da die Konzentrationsverteilung somit nicht von der Größe der Oberfläche abhängt, entspricht sein Modell der Beschreibung einer unendlich ausgedehnten Pt-Oberfläche. Im Modell der vorliegenden Arbeit wird jedoch von einer Pt-Elektrode endlicher Größe ausgegangen. Es kann Effekte der begrenzten Ausdehnung (engl. *finite size effects*) abbilden, wenn die Ausdehnung der Pt-Oberfläche L_{Pt} in die Dimension der Eindringtiefe δ oder darunter fällt. Für die gewählten Parameter im vorliegenden Modell liegt δ typischerweise im Bereich von $0,25 \mu\text{m}$ für $pO_2 = 1 \text{ bar}$ und niedrigen Temperaturen und etwa $6 \mu\text{m}$ für hohe Temperaturen und $pO_2 = 10^{-5} \text{ bar}$.

Wird im Modell L_{Pt} kleiner als δ gewählt, so steigt R_D stark an, was z.B. in der Faraday'schen Impedanz Z_F in Abbildung 3-12 zu sehen ist. Auffällig ist die Ausprägung eines niederfrequenten Halbkreises, dessen Durchmesser mit abnehmender Länge L_{Pt} zunimmt. Die Form passt in diesem Fall tatsächlich besser zum finiten Warburg-Element als zum Gerischer Element. R_{CT} ist im vorliegenden Beispiel relativ klein und kaum sichtbar. Er ändert sich nicht mit L_{Pt} .

In Abbildung 3-13 ist der Widerstand R_D bei ausgewählten Arbeitspunkten gegen L_{Pt} aufgetragen. Besonders deutlich ist bei niedrigen pO_2 eine L_{Pt}^{-1} Abhängigkeit erkennbar, wenn L_{Pt} eine kritische Länge unterschreitet, die in der Größenordnung von δ liegt. Bei höheren pO_2 ist diese Länge zu niedrigeren L_{Pt} verschoben. Oberhalb der kritischen Länge ist R_D so gut wie unabhängig von der Ausdehnung der Pt-Oberfläche.

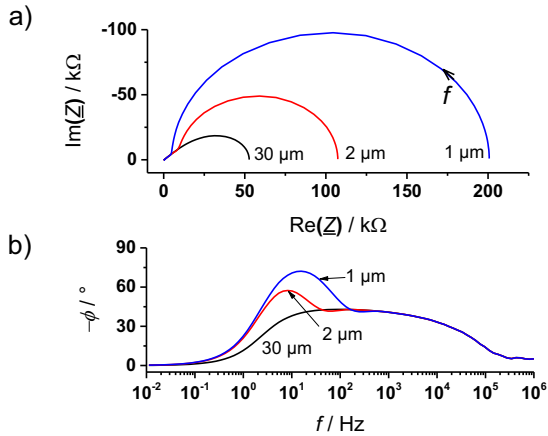


Abbildung 3-12: Impedanzspektren von Z_F bei $T = 1123 \text{ K}$ (850°C) und $p_{\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ bar}$ für verschiedene Pt-Oberflächenausdehnungen L_{Pt} : a) Nyquist-Diagramm, b) Phase im Bode-Diagramm.

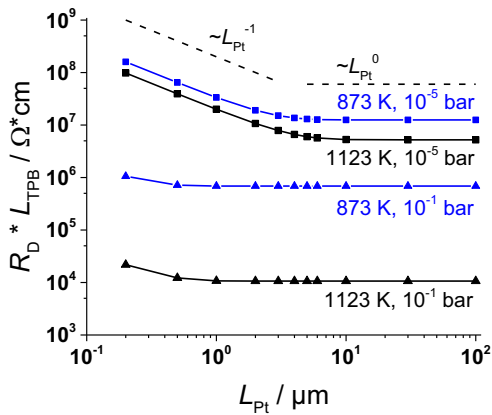


Abbildung 3-13: Transportwiderstand R_D aufgetragen über die Ausdehnung der Platinoberfläche L_{Pt} .

Der Effekt der begrenzten Ausdehnung wirkt sich auch auf die effektiven Aktivierungsenergien und pO_2 -Abhängigkeiten aus. So ist in Abbildung 3-14 a) und Abbildung 3-14 b) zu sehen, dass die minimale Aktivierungsenergie und der kleinste pO_2 -Koeffizient $\beta_{D,min}$ für $L_{Pt} = 1 \mu m$ deutlich kleiner ist als im Beispiel im Abschnitt 3.3.2, wo $L_{Pt} = 100 \mu m$ gewählt war. In Abbildung 3-14 c) und Abbildung 3-14 d) sind die minimalen $E_{A,D}$ und β_D gegen L_{Pt} aufgetragen. Es scheint jeweils einen Grenzwert für große bzw. kleine L_{Pt} zu geben. So nähert sich $E_{A,D,min}$ bei sehr kleinen L_{Pt} etwa 12 kJ/mol an, während sie bei großen L_{Pt} bei etwa 24-25 kJ/mol liegt. Der minimale pO_2 -Exponent geht von -0,75 bei großen L_{Pt} gegen etwa -1 bei kleinen L_{Pt} .

Das Verhalten kann folgendermaßen interpretiert werden: Ist die Ausdehnung der Platinoberfläche größer als δ , stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den co-limitierten Prozessen Adsorption und Oberflächendiffusion ein, was zu einem $pO_2^{-0,75}$ Verhalten von R_D führt. Ist Pt-Oberfläche dagegen kleiner als die Diffusionslänge, so ist die Fläche für Adsorption verkleinert, während durch Diffusion weiterhin Sauerstoff an die 3PG transportiert wird. Dadurch sinkt die Gesamt-Oberflächenbedeckung auf der simulierten Strecke, wie in Abbildung 3-15 zu sehen ist. Je kleiner die Pt-Oberfläche, desto kleiner ist die Oberflächenbedeckung im Mittel, desto stärker limitiert somit die Sauerstoff-Adsorption. Dies führt im Extremfall zu einer pO_2^{-1} -Abhängigkeit, bei der nur noch Adsorption limitiert.

Analog ist die Interpretation bzgl. der Aktivierungsenergie. Dass die minimale effektive Aktivierungsenergie sogar etwas kleiner wird als die Aktivierungsenergie der Adsorption, ist vermutlich auf das komplexe Zusammenspiel der verschiedenen Prozesse zurückzuführen.

In der Realität geht normalerweise eine Verkleinerung der Pt-Oberflächen-ausdehnung zwischen 3PG mit einer Erhöhung der 3PG-Dichte einher, was wiederum den Elektroden-Widerstand verringern würde. Für einen minimalen Elektrodenwiderstand müssten also beide Parameter zusammen berücksichtigt werden. Die Einflüsse auf die Aktivierungsenergien und pO_2 -Abhängigkeiten sollten aber unabhängig davon gültig sein.

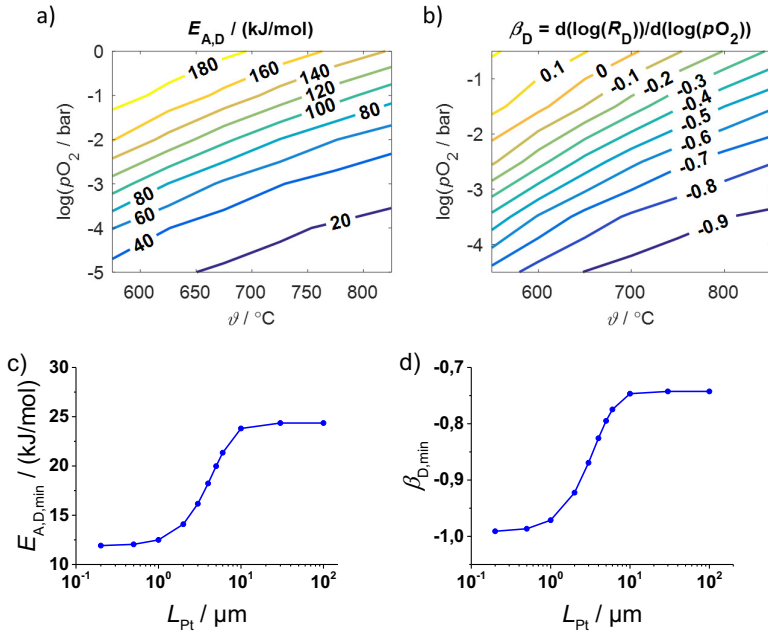


Abbildung 3-14: Auswirkung des Finite Size Effekts auf effektive Aktivierungsenergie und effektive pO_2 -Abhängigkeiten von R_D : a) Aktivierungsenergiekarte und b) β_D -Konturkarte für $L_{Pt} = 1 \mu\text{m}$; c) Abhängigkeit der kleinsten Aktivierungsenergie und d) des kleinsten pO_2 -Abhängigkeitskoeffizienten β_D von L_{Pt} ($T = 1123 \text{ K}$ und $pO_2 = 10^{-5} \text{ bar}$).

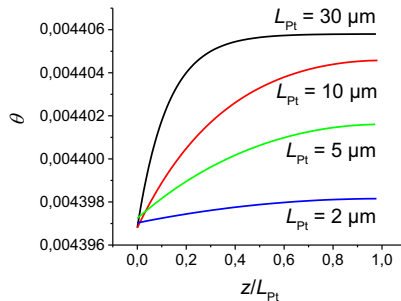


Abbildung 3-15: Simulierte Verteilung der Sauerstoffbedeckung auf der Pt-Oberfläche bei $T = 1123 \text{ K}$ und $pO_2 = 10^{-5} \text{ bar}$ für verschiedene Pt-Oberflächen-ausdehnungen.

3.4 Zusammenfassung der Simulationsergebnisse

Auf Basis eines Modells von Mitterdorfer [73] wurden Impedanzspektren und daraus abgeleitete Größen für verschiedene Arbeitspunkte und Geometrien simuliert. Wesentlicher Unterschied zum Mitterdorfer-Modell ist die Randbedingung für die Oberflächendiffusion (Neumann statt Dirichlet). Dies hat vor allem Auswirkungen bei kleinen Platinoberflächenausdehnungen. Weitere Unterschiede sind die Art der Systemanregung, die Anzahl der simulierten Elemente und einige Modellparameter. Die Erkenntnisse aus den Simulationen sind im Folgenden noch mal zusammengefasst.

Impedanzspektren basierend auf den Prozessen Oberflächendiffusion mit paralleler Adsorption und anschließendem Ladungstransfer haben die Form einer Gerischer-Impedanz, die auf der reellen Achse um den Ladungstransferwiderstand R_{CT} verschoben ist. Dies gilt allerdings nur, wenn die Ausdehnung der Pt-Oberfläche zwischen den 3PG viel größer als die Diffusionslänge ist. Bei kleineren Pt-Oberflächen ändert sich die Form zu einer finiten Warburg-Impedanz. Wird diese sogenannte Faraday'sche Impedanz um eine Doppelschichtkapazität C_{DL} erweitert, können ein oder zwei Halbkreise im Nyquist-Diagramm zu sehen sein. Wie stark die Halbkreise bzw. entsprechende Prozesse getrennt sichtbar sind, hängt von der Größe von C_{DL} und der 3PG-Dichte ab. Je kleiner C_{DL} oder je höher die 3PG-Dichte, desto besser ist die Auftrennung der Prozesse Ladungstransfer und Transport. Das liegt daran, dass die Zeitkonstante des Ladungstranfers sich in diesen Fällen verkleinert, während die Zeitkonstante der Transportprozesse unabhängig von C_{DL} und der 3PG-Länge sind. Die Frequenz, bei der der Imaginärteil der Faraday'schen Impedanz maximal wird, entspricht der Frequenz des niederfrequenten Prozesses im Gesamt-Impedanzspektrum und wird vor allem durch den Diffusionskoeffizienten der Oberflächendiffusion sowie pO_2 und Temperatur bestimmt. Mit steigendem pO_2 und steigender Temperatur erhöht sich diese Frequenz.

Die simulierten Widerstände des Ladungstranfers R_{CT} und der Transportprozesse R_D zeigen im doppellogarithmischen Diagramm über pO_2 bei jeder Temperatur ein Minimum, welches sich mit steigender Temperatur zu höheren pO_2 verschiebt. Dies gilt auch für den Gesamtelektrodenwiderstand R_P .

Die pO_2 -Abhängigkeiten des Ladungstransferwiderstandes R_{CT} hängen weitestgehend vom Ladungstransferkoeffizienten α sowie von den Reaktionsraten der Adsorption und Desorption ab. Typischerweise zeigt R_{CT} ungefähr eine $pO_2^{\pm 0,25}$ -Abhängigkeit. Lokale Aktivierungsenergien des Ladungstransferwiderstandes $E_{A,CT}$ können je nach Wahl der Modellparameter Werte zwischen 80 kJ/mol bis über 200 kJ/mol annehmen.

Der Transportwiderstand R_D weist bei niedrigen pO_2 und hohen Temperaturen lokale Aktivierungsenergien im Bereich der Aktivierungsenergie für Adsorption auf. Die lokale Aktivierungsenergie steigt mit höheren pO_2 und niedrigeren Temperaturen und liegt bei etwa 550 °C und $pO_2 = 1$ bar etwa auf dem Niveau der Aktivierungsenergie für Desorption. Die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion wirkt sich nur leicht auf das Gesamtniveau der lokalen Aktivierungsenergien aus.

Sowohl R_{CT} als auch R_D skalieren mit der inversen 3PG-Länge L_{3PG}^{-1} . Wenn die Pt-Oberflächenausdehnung zwischen den 3PG ($2 \times L_{Pt}$) viel größer als der Einzugsbereich der Oberflächendiffusion ist, hat die Größe L_{Pt} keinen Einfluss. Bei kleinen L_{Pt} im Bereich der Diffusionslänge skaliert R_D jedoch mit L_{Pt}^{-1} . Die Widerstandszunahme ist mit einer stärkeren Adsorptionslimitierung durch eine kleinere Pt-Oberfläche zu erklären, was auch zu einer geringeren Oberflächenkonzentration von Sauerstoff führt. Aktivierungsenergien und pO_2 -Koeffizienten zeigen in diesem Fall ebenfalls eine stärkere Limitierung durch Adsorption.

In der Praxis erhöht sich oft L_{3PG} , wenn L_{Pt} sich verringert, weil vor allem poröse Cermetelektroden solche kleinen Pt-Korngrößen besitzen. Da sich L_{3PG} aber kaum auf Temperatur- und pO_2 -Abhängigkeiten auswirkt, sollte in diesem Fall vor allem L_{Pt} Einfluss auf Aktivierungsenergien und pO_2 -Koeffizienten ausüben.

Die 2PG-Fläche zwischen Pt und YSZ hat im vorgestellten Standmodell keinen Einfluss auf die Widerstände. Dadurch, dass die Doppelschichtkapazität flächenabhängig ist, kann die 2PG die Form von Impedanzspektren beeinflussen.

4 Experimentelles

Nachdem im letzten Kapitel die Simulationsergebnisse der erwarteten Elektrodenprozesse vorgestellt wurden, geht es in den folgenden Kapiteln um die experimentelle Untersuchung von verschiedenen Pt|YSZ-Elektrodensystemen. In diesem Kapitel werden die Probenherstellung, die Morphologie der Proben sowie die verwendete Messtechnik zur elektrochemischen Charakterisierung in unterschiedlichen Atmosphären und Temperaturen vorgestellt.

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Dickschicht-Proben

Die meisten in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden mittels Dickschichtverfahren hergestellt. Die wesentlichen Schritte bestehen dabei aus Pastenvorbereitung, Siebdruck und Sintern. Hergestellt wurden die Proben von und in der Zentralen Forschung und Vorausentwicklung der Robert Bosch GmbH.

Eine Übersicht über die Feststoff-Zusammensetzung der verwendeten Elektrodenpasten ist in Tabelle 4-1 dargestellt. Die Pt-Al₂O₃-Elektrode enthält neben Platin vor allem Aluminiumoxid als elektrochemisch inaktives Stützgerüst für die mechanische Stabilität. Ein Mg-haltiger Sinterzusatz wurde noch hinzugegeben, das als Sinterhilfsmittel zur Verdichtung der Keramik bekannt ist [136–138]. Hergestellt wurde die Paste durch das Mischen von Platinflocken (99,98 % Reinheit) mit Keramikpulvern (99,99% Reinheit) und organischen Lösemitteln sowie Bindern.

Eine poröse Elektrode mit elektrochemisch aktivem Stützgerüst (YSZ) diene immer als Gegen- und Referenzelektrode und in einer Untersuchung auch als Arbeitselektrode. Von den Eigenschaften her ist diese Elektrode vergleichbar mit der „Mikroelektrode“, die in [133] verwendet wurde. In dieser Arbeit wird sie als Pt-YSZ-Elektrode oder poröse Cermetelektrode bezeichnet.

Tabelle 4-1: Materialzusammensetzung der Dickschichtelektroden nach dem Sintern (Angaben bezogen auf den Feststoffanteil)

Elektrodentyp	Pt-Al ₂ O ₃	Pt-YSZ
Porosität	Geringe, geschlossene Porosität	Offene Porosität
Pt-Anteil in Vol-%	83,09	80
Stützgerüst-Anteil in Vol-%	16,91	20
Hauptbestandteil Stützgerüst	α -Al ₂ O ₃	YSZ (8 mol-% Y ₂ O ₃)

Als Substrat wurden 0,5 mm dicke teilstabilisierte YSZ-Folien mit 4,5 mol % Y₂O₃ verwendet. Diese Art von YSZ wird wegen der besseren mechanischen Stabilität gegenüber vollstabilisiertem YSZ in der Industrie bevorzugt. Die Folien wurden im Grünzustand bedruckt. Das dazugehörige Probenlayout ist in Abbildung 4-1 vereinfacht dargestellt. Auf jeder Seite sind zwei oder drei Druckschritte notwendig:

1. Al₂O₃-basierte Isolationsschicht zur Separation der Zuleitungen vom YSZ,
2. Zuleitungen und Referenzelektroden aus Pt-YSZ und
3. Elektrodenschicht.

Die Sinterung erfolgte anschließend bei etwa 1400 °C in Luft.

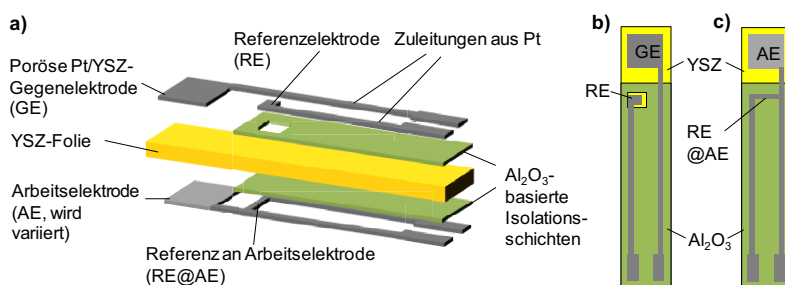


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Probenlayouts der Dickschichtelektroden, mit Explosionszeichnung (a), Ansicht von der Gegenelektrode (b) und der Arbeitselektrode (c).

Die Form und die Zusammensetzung der Arbeitselektrode wurde bei der jeweiligen Untersuchung angepasst, während die Gegenelektrode immer die mit der oben genannten porösen Pt-YSZ-Elektrodenpaste hergestellt wurde. Geometrische Größen sind in 4.2.2.1 und 4.2.2.2 angegeben. Weitere Details zur Messanordnung werden im Abschnitt 4.3.2 vorgestellt.

4.1.2 Dünnschicht-Proben

Für die Herstellung der Dünnschichtelektroden wurden 10 mm x 10 mm x 1 mm große kubisch-vollstabilisierte YSZ-Einkristalle mit 8 mol% Y_2O_3 -Dotierung verwendet. Die Oberflächenorientierung war (111) oder (100). Ähnliche Substrate wurden in vielen anderen wissenschaftlichen Arbeiten zum Pt|YSZ-System verwendet [21,22,48,77,139–141].

Zunächst wurde auf der einen Seite des Plättchens mit einem Spaten die Paste der porösen Cermet-Elektrode dünn aufgetragen und das Ganze bei 1200 °C für 5 Stunden lang gesintert. Eine höhere Sintertemperatur war in diesem Fall nicht notwendig, da als Keramik lediglich das YSZ innerhalb der Elektrode zu sintern war. Eine lockere Cermet-Elektrodenstruktur als aktive Gegenelektrode mit zu vernachlässigendem Widerstand war in diesem Fall erwünscht.

Nach dem Sintern wurde die noch nicht beschichtete Seite des Plättchens 10 min lang durch einen Argon-Plasma-Ätzvorgang gereinigt. Anschließend wurde Platin durch eine Schattenmaske hindurch auf das Plättchen gesputtert. Die Schattenmaske bestand aus 1 mm dickem Aluminium und hatte Aussparungen der Durchmesser von etwa 6 mm. Für das Sputtern wurde ein Platin-Target mit 99,95 % Reinheit und ein DC-Magnetron-Plasma verwendet, wobei die Sputterrate bei 200 nm/min lag. Die Schichtdicke ließ sich also durch die Dauer der Sputterzeit kontrollieren. Es wurden Dünnschichtelektroden mit einer Fläche von etwa 30 mm² und Schichtdicken von 350 nm, 500 nm und 750 nm hergestellt.

Anschließend wurden die Proben mit einem isolierenden Hochtemperatur-Keramikleber (Aremco Ceramabond™ 569) auf Probenträger mit Zuleitungen geklebt. Die Kontaktierung zwischen Probe und Probenträger erfolgte mit dem Keramikleber und etwas Pt-Leitpaste, wie in Abbildung 4-2 dargestellt.

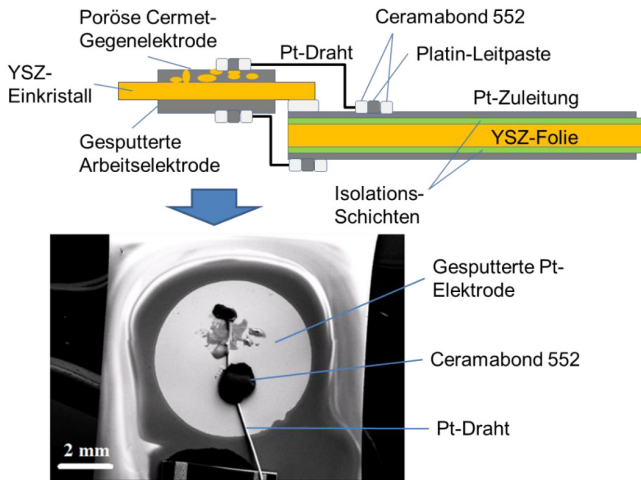


Abbildung 4-2: Probenaufbau für eine Dünnschichtelektrode.

4.2 Mikrostrukturuntersuchung und Geometrieviation

4.2.1 Methoden für Mikrostrukturuntersuchung

Für die Untersuchung der Mikrostruktur wurden Lichtmikroskope (LM) oder bei stärkerer Vergrößerung ein Rasterelektronenmikroskop (REM oder engl. SEM = Scanning Electron Microscope) des Typs SUPRA 35 VP verwendet.

Bei Dickschichtelektroden wurden auch Bilder vom Elektrodenquerschnitt angefertigt. Für die Realisierung wurden verschiedene Möglichkeiten genutzt:

- a) Querschliff und REM: Dazu wird die Probe in Epoxidharz eingebettet, gehärtet, und anschließend senkrecht zur Ebene bis zur Mitte der Elektrode geschliffen. Vom so angefertigten Querschliff können REM-Bilder angefertigt werden.
- b) Focused Ion Beam (FIB): Ein FIB, auch Ionenfeinstrahlanlage genannt, funktioniert ähnlich wie REM, jedoch werden statt Elektronen Ionen (in dieser Arbeit Ga^+) verwendet. Dabei wird der Ionenstrahl mithilfe von elektro-

statischen und magnetischen Linsen in einem Punkt fokussiert und zeilenweise über die Oberflächen geführt. Je nach Strahlstromstärke kann das FIB für Materialabtrag oder für Bildgebung genutzt werden. Um ein Bild von einem Querschnitt anzufertigen, wird zunächst von der Oberfläche ausgehend solange Elektrodenmaterial abgetragen, bis die gewünschte Stelle im Elektrodenvolumen erreicht ist. Anschließend kann mit dem FIB mit geringerer Stromstärke ein Bild aufgenommen werden, was durch Detektion der Sekundärelektronen geschieht. Der Vorteil von FIB: Durch den Channeling-Effekt wird das Material von verschiedene Kristallorientierungen unterschiedlich stark abgetragen, sodass ein Kontrastunterschied zwischen einzelnen Körnern desselben Materials entsteht [142]. Dadurch können Korngrenzen visualisiert werden. Der Nachteil ist, dass nur kleine Querschnitte angeschaut werden können, da der Materialabtrag im Vergleich zum Schliff sehr langsam ist.

Eine Pt-Al₂O₃-Dickschichtelektrode wurde zusätzlich mit dem sogenannten „FIB-REM“-Verfahren untersucht, um eine 3D-Rekonstruktion der Mikrostruktur zu generieren. Dabei wird abwechselnd mit dem FIB Schichten abgetragen und mit dem REM Bilder aufgenommen. Schließlich liegt ein Bilderstapel vor, aus dem ein 3D-Würfel mit der Probenstruktur rekonstruiert werden kann. Dieses Verfahren wird bereits seit einigen Jahren zur Untersuchung von Brennstoffzellen-Elektroden von verschiedenen Forschern verwendet [143–146]. Für diese Arbeit kam ein X-beam 1540 ESB der Carl Zeiss AG in Einsatz. Die Schrittweite und die Voxelgröße betragen beide 20 nm. Die Rekonstruktion erfolgte mit der kommerziellen Software Avizo Fire.

Mit einem Röntgen-Diffraktometer (engl. X-Ray Diffractometer, Abk. XRD) können Kristallorientierungen von dünnen gleichmäßigen Schichten festgestellt werden. Dieses Verfahren wurde bei einer Dünnschichtprobe mit dem Gerät Bruker-AXS D8discover angewendet.

Die Aufnahme der LM-, FIB- und REM-Bilder sowie die XRD-Analyse erfolgten durch Mitarbeiter der Zentralen Forschung und Vorausentwicklung der Robert Bosch GmbH.

4.2.2 Morphologie/Geometrie von Pt-Al₂O₃-Dickschichtelektroden

Pt-Al₂O₃-Dickschichtelektroden dienen in dieser Arbeit als Modellelektroden zur Geometrievariation. Während anhand von Elektroden mit Gitterstruktur die Zwei- und Dreiphasengrenzen variiert wurden, dienten quadratischen Elektroden zur Variation unterschiedlicher Schichtdicken. Im Folgenden wird zunächst auf die Geometrievariation, dann auf die Elektrodenbeschaffenheit eingegangen.

4.2.2.1 Variation der Zwei- und Dreiphasengrenzen

Zur Identifikation des Einflusses der Drei- und Zweiphasengrenzen (3PG und 2PG) wurden Elektroden mit Gitterstrukturen verwendet. Erste experimentelle Untersuchungen mit dieser Art von Elektroden wurden bereits von Dormann [28] durchgeführt. Das schematische Layout und die Maße der Gitterelektroden sind in Abbildung 4-3 dargestellt. Anzahl und Breite der einzelnen Gitter wurden so variiert, dass verschiedene Elektrodenumfänge und -flächen, also verschiedene 3PG-Längen und 2PG-Flächen erreicht werden konnten. Details zum Elektrodenlayout sind im Anhang C2 zu finden.

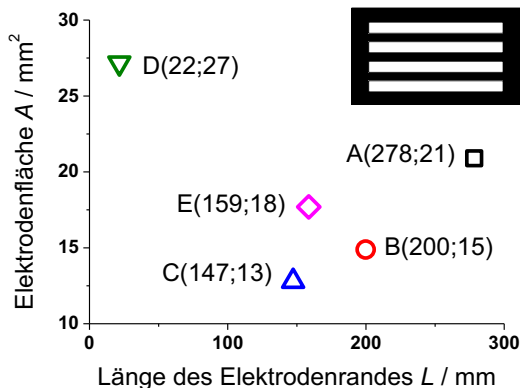


Abbildung 4-3: Layout (schematisch) und theoretische Maße der Gitterelektroden. Nomenklatur: Probenname(Randlänge in mm; Fläche in mm²).

Eine Lichtmikroskop- und eine REM-Aufnahme von einer Gitterelektrode sind in Abbildung 4-4 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Elektrodenränder eine große Welligkeit zeigen, sodass die tatsächliche Dreiphasengrenzlänge L_{3PG} von der theoretischen Länge des Randes L abweicht. Dormann hat bereits in ihrer Arbeit mit dem Programm AxioVision einen Längenfaktor von $L_{3PG}/L \approx 3,34$ aus REM-Aufnahmen bestimmt [28]. Die tatsächliche Dreiphasengrenzlänge lässt sich jedoch nicht mit absoluter Sicherheit bestimmen, da mit steigender Bildvergrößerung und -Auflösung die ermittelbare Länge des Randes zunimmt. Es ist jedoch möglich, die Gitterelektroden miteinander zu vergleichen, da alle Elektrodenränder eine ähnliche Welligkeit aufweisen.

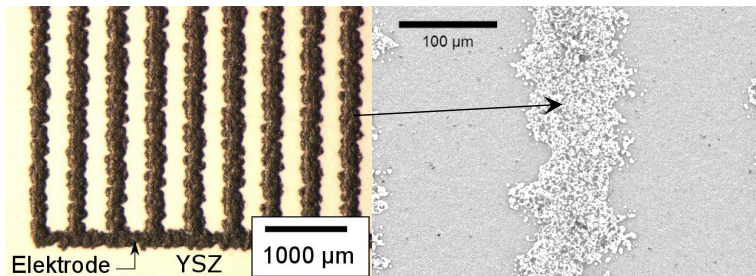


Abbildung 4-4: Licht-Mikroskop- (links) und REM-Aufnahme (rechts) von einer Gitterelektrode

4.2.2.2 Variation der Elektrodendicke

Die Dicke von Dickschichtelektroden konnten im begrenzten Maße variiert werden, indem mehrere Druckvorgänge mit derselben Maske durchgeführt werden. Zwischen jedem Druckvorgang wurde die Elektrodenpaste bei 80 °C 8 Minuten lang getrocknet.

Elektroden mit einer Elektrodenfläche von ca. 4 mm x 4 mm wurden ein- bis vierfach gedruckt und anschließend gesintert. Nach der Sinterung betrug die Fläche durch Schrumpfung nur noch etwa 3.5 mm x 3.5 mm. Die Schichtdicken der Elektroden wurden nach dem Sintern mit einem Schichtdickenmessgerät der Firma Fries Research & Technology GmbH vermessen, das nach dem Prinzip der chromatischen Weißlichtmessung arbeitet. Die gemessenen Schichtdicken

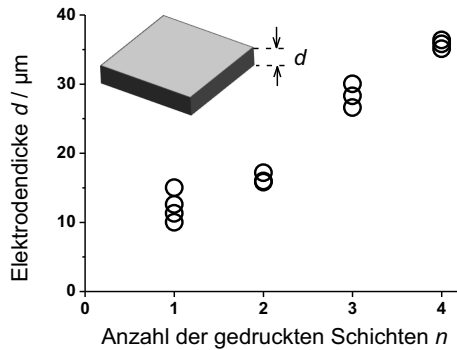


Abbildung 4-5: Variation der Elektrodendicke. Maße in Abhängigkeit der Anzahl der Druckschichten.

sind in Abbildung 4-5 für eine verschiedene Anzahl von Druckvorgängen dargestellt. Es ist festzustellen, dass die Dicke der einfach gedruckten Elektrode sich nur geringfügig von der der zweifach gedruckten Elektrode unterscheidet, während Dicke der zweifach bis vierfach gedruckten Elektroden deutlicher mit der Anzahl der Druckschichten skalieren.

REM-Bilder von der Oberfläche der einfach und zweifach gedruckten Elektroden sind in Abbildung 4-6 wiedergegeben. Auffällig sind die „Löcher“ von bis zu 100 μm Durchmesser in der einfach gedruckten Schicht, die zum YSZ-Substrat durchgängig sind (in der Abbildung rot markiert). In der zweifach gedruckten Schicht sind im REM keine Löcher zu erkennen. Beide REM-Bilder zeigen zudem regelmäßig angeordnete dunklere Schattierungen, was auf eine starke Welligkeit der Schicht hindeutet. Die welligen Strukturen sind von den Maschen der Siebdruckmasken verursacht worden, die einen Teil der zu bedruckenden Fläche abdecken. Dies kann zu Löchern in der einfach gedruckten Elektrodenschicht führen, die beim erneuten (zweiten) Druck gefüllt werden. Aus diesem Grund ist die Dickenzunahme vom einfachen auf zweifachen Druck nur gering.

Festzuhalten ist, dass die einfach gedruckte Elektrode nicht direkt mit den mehrfach gedruckten Elektroden verglichen werden kann, da sowohl die Dichte als auch die offene Dreiphasengrenzlänge unterschiedlich ist. Sie muss deshalb

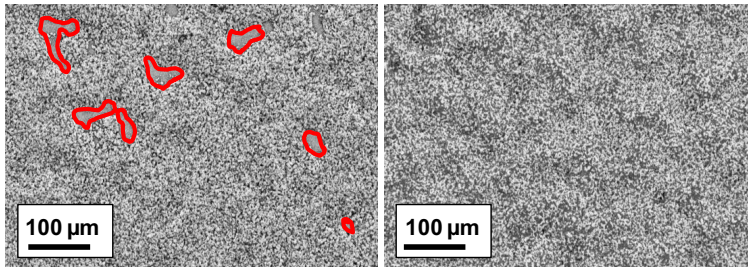


Abbildung 4-6: REM-Bilder der Elektrodenoberfläche von einer einfach gedruckten Elektrode (links) und einer zweifach gedruckten Elektrode (rechts). Löcher in der Elektrodenschicht sind markiert.

gesondert betrachtet werden. Im Folgenden wird diese als „undichte“ Pt-Al₂O₃-Elektrode bezeichnet, während die anderen Varianten ohne Löcher in der Druckschicht als „dicht“ gelten.

4.2.2.3 Elektrodenbeschaffenheit

In Abbildung 4-7 b) und c) sind REM-Aufnahmen von Oberfläche und Querschnitt der Pt-Al₂O₃-Elektrode dargestellt. Die Keramik-Partikel haben eine durchschnittliche Größe von 1 bis 5 µm und befinden sich vor allem auf der Oberfläche. Die Verteilung im Elektrodenvolumen ist dennoch gleichmäßig, wie im Querschliff zu sehen. Außerdem sind vereinzelt Hohlräume von etwa 1-2 µm Durchmesser an Grenzflächen von Platin und Keramik zu sehen. In Abbildung 4-7 d) ist ein FIB-Bild vom Querschnitt der Elektrode dargestellt. Aufgrund des Channeling-Effekts werden hier die verschieden orientierten Platinkörner durch die unterschiedlichen Grauschattierungen deutlich. Die Pt-Körner sind zwischen 2 und 8 µm groß.

Um festzustellen, ob die Hohlräume zu einem durchgängigen Porensystem gehören, ist eine 3D-Betrachtung notwendig. Das aus FIB-REM-Daten rekonstruierte Volumen ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Obwohl die Keramikphase im Querschliff scheinbar nur einen kleinen Anteil hat, kann im rekonstruierten 3D-Volumen festgestellt werden, dass sie weitestgehend perkoliert. Auch die Restporosität spielt eine größere Rolle als es im 2D-Bild aussieht. Vor allem befinden sich vermehrt Poren an der Grenzfläche zwischen Keramik und Platin. Vermutlich

werden diese Hohlräume durch unterschiedliche Sinterschwindungen der Materialien verursacht.

Im untersuchten Quader sind die Poren nicht als Netzwerk verbunden. Gase müssen noch eine Dicke von ca. 3-4 μm Platin oder Keramik überwinden, um von einer Pore zur nächsten zu gelangen, d.h. es handelt sich meist um geschlossene Poren. Möglicherweise ist der Abstand auch geringer, da einige geschlossene Poren durch fehlende Infiltrierung mit Harz nicht vom Porenhintergrund unterschieden werden können. Hohlräume, die kleiner als die Voxelgröße sind, können natürlich ebenso wenig abgebildet werden. Auch eine Perkolation der Gasphase an einer anderen Stelle der Probe wäre nicht auszuschließen.

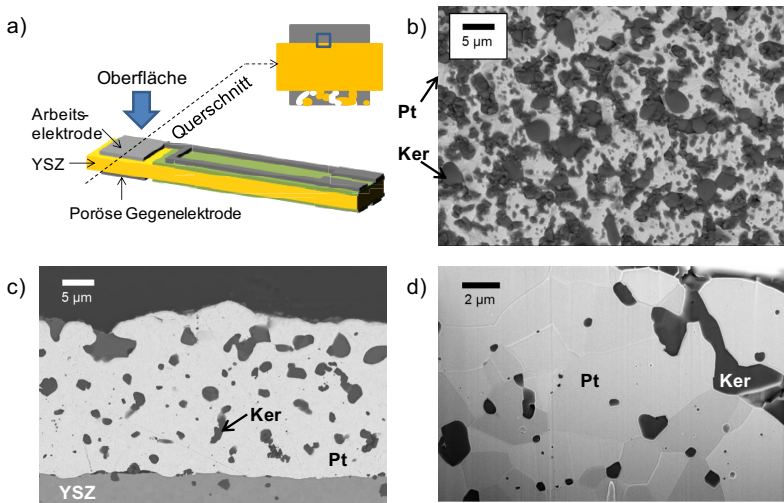


Abbildung 4-7: REM und FIB-Aufnahmen einer zweifach gedruckten, nicht-porösen Dickschichtelektrode bestehend aus Platin (hellgrau) und Al_2O_3 -basierter Keramik (dunkelgrau), auf YSZ-Substrat (mittelgrau in c). a) Lokalisierung der Bilder, b) Elektroden-Oberfläche, c) Querschliff, d) FIB-Schnitt.

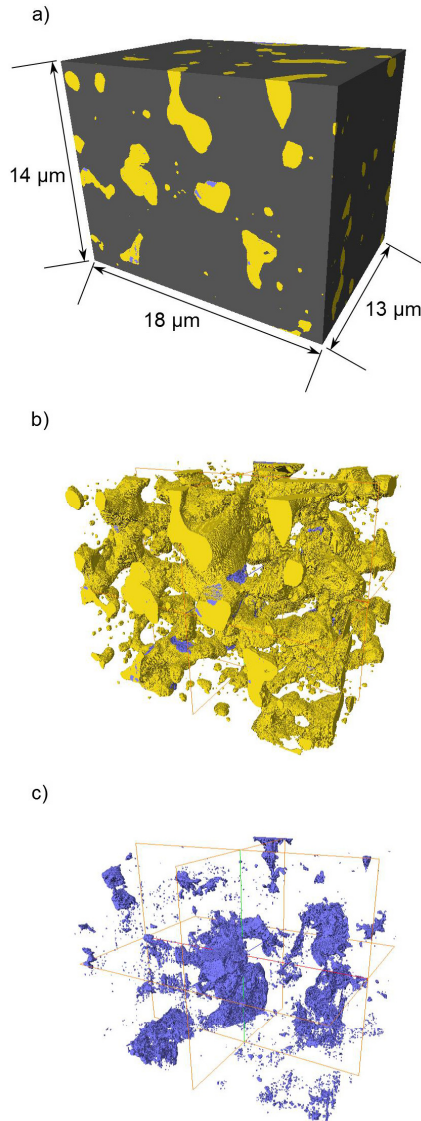


Abbildung 4-8: 3D-Rekonstruktion der Pt-Al₂O₃-Dickschichtelektrode bestehend aus Platin (grau), inerter Keramik (gelb) und Hohlräumen (blau); a) alle Komponenten; b) ohne Platin; c) nur Poren, ohne Keramik und Platin.

4.2.3 Morphologie von porösen Pt-YSZ-Dickschichtelektroden

Die Mikrostruktur der porösen Pt-YSZ-Dickschichtelektrode ist in Abbildung 4-9 dargestellt. Im Vergleich zur Pt-Al₂O₃-Elektrode sind hier deutliche offene Poren zu erkennen. Da im Gegensatz zur Pt-Al₂O₃-Elektrode hier ionenleitendes YSZ innerhalb der Elektrode vorhanden ist, besteht in der Pt-YSZ-Elektrode eine wesentlich höhere 3PG-Dichte. Trotz einiger nicht angebundener YSZ-Partikel beträgt der Abstand zwischen benachbarten 3PG anhand der REM-Bildern geschätzt bei etwa 2 bis 8 µm. Laut FIB-REM-Untersuchungen in [133] liegt die 3PG-Dichte in dieser Art von Elektroden in der Größenordnung von 10^{11} bis 10^{12} m/m³. Bei einer Elektrodenfläche von etwa 3,5 mm x 3,5 mm und einer Schichtdicke von etwa 10 µm würde die absolute 3PG-Länge also bei etwa 10^3 bis 10^4 m liegen. Die absoluten Werte aus 3D-Rekonstruktionen müssen jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da verschiedene Optimierungsmechanismen zur Bestimmung der 3PG zu unterschiedlichen Werten führen können.

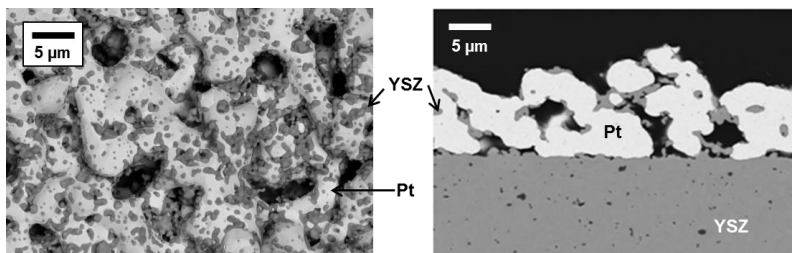


Abbildung 4-9: REM-Aufnahmen der porösen Pt-YSZ-Kompositelektrode.

4.2.4 Morphologie von Pt-Dünnschichtelektroden

Da es bekannt ist, dass dünne Pt-Schichten auf YSZ zur Entnetzung neigen, wurde eine Dünnschichtelektrode (hier auf YSZ(100)) bei verschiedenen Temperaturen ausgeheizt. In Abbildung 4-10 ist der Rand der Elektrode nach den verschiedenen Ausheizschritten dokumentiert. Bereits bei einer Ausheiztemperatur

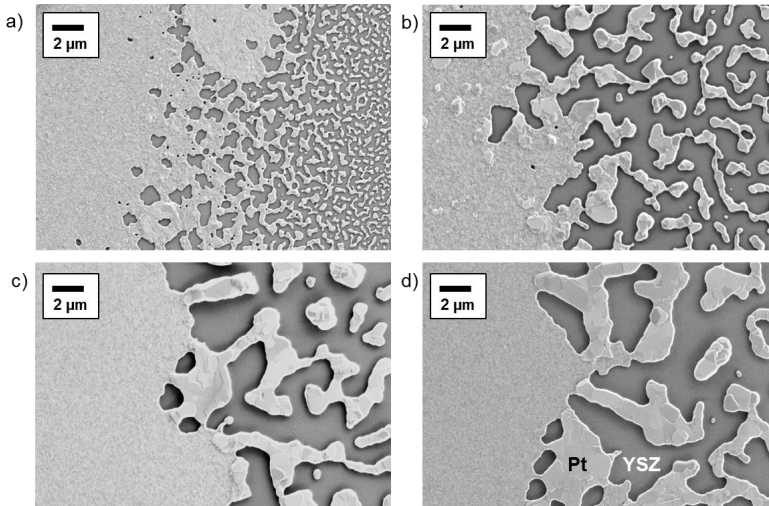


Abbildung 4-10: Rand der Dünnschichtelektrode nach dem Ausheizen in Luft: a) nach 5 Stunden bei 600 °C, b) nach weiteren 5 Stunden bei 700 °C, c) nach weiteren 5 Stunden bei 800 °C, d) nach weiteren 5 Stunden bei 600 °C.

von 600 °C haben sich feine entnetzte Strukturen am Rand gebildet. Diese wurden immer größer, je höher die Ausheiztemperatur war. Nachdem die Probe 5 h lang bei 800 °C ausgeheizt wurde, fanden keine weiteren erkennbaren Veränderungen mehr bei 600 °C statt. Sämtliche Dünnschicht-Proben wurden deshalb vor den Messungen 24 h lang bei 800 °C in Luft ausgeheizt.

REM-Aufnahmen von der Mitte der Dünnschichtelektrode nach dem Ausheizen in Abbildung 4-11 zeigen, dass die Elektroden zumindest mikroskopisch gesehen dicht sind. Bei Pt auf YSZ(100) haben sich einige Platin-Körner auf der Oberfläche gebildet, die aber keinen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften haben sollten. In der Schicht selbst sind Platinkörner der Größe von etwa 50-100 nm zu sehen.

Die Pt-Schicht auf YSZ(111) erscheint sehr gleichmäßig und es sind keine deutlichen Korngrenzen zu erkennen. Es wurde mit XRD festgestellt, dass ausschließlich Pt mit der (111)-Oberflächenorientierung vorliegt (s. Abbildung 4-12).

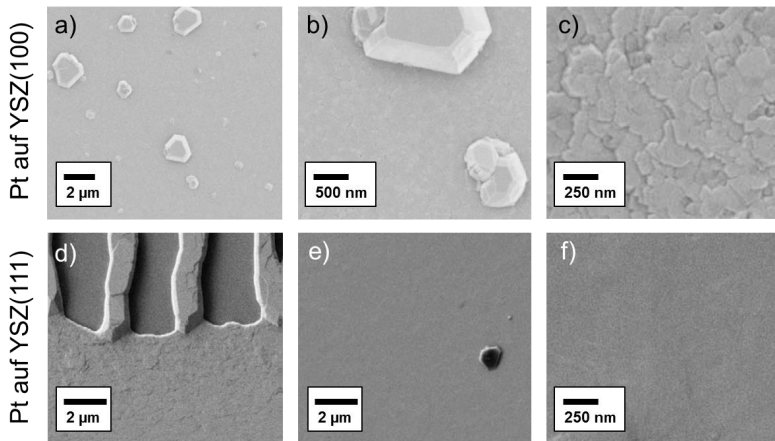


Abbildung 4-11: Oberflächen-REM-Aufnahmen von bei 800 °C ausgeheizten Dünnschichtelektroden; a-c) Pt auf YSZ(100); d-f) Pt auf YSZ(111) am Rand (d) und in der Mitte (e-f).

Um herauszufinden, ob es sich hier um eine polykristalline oder einkristalline Schicht handelt, wurde der Pt(111)-Reflex während einer Rotation um die Probennormale („ φ_{xrd} -Drehung“) betrachtet. Bei einem Einkristall sollte sich die Intensität des Reflexes während der φ_{xrd} -Drehung periodisch ändern, wie z.B. in [140,147] gezeigt. Der Reflex müsste z.T. verschwinden, um an anderer Position auf dem Detektorschirm wieder aufzutauchen [148, S. 337ff]. Bei dieser Probe blieb aber der Reflex über eine Drehung von 360° fast unverändert und immer an derselben Stelle. Daraus wird gefolgert, dass es sich um Platin-Polykristalle mit der (111)-Netzebene parallel zur Substratoberfläche handelt, die unterschiedlich zueinander gedreht sind.

Auffällig ist noch, dass die Fransen an der Elektrodenkante bei (111)-Proben sich senkrecht zur Kante ausbildeten (Abbildung 4-11d), während Fransen von Proben auf YSZ(100) ungleichmäßiger waren (Abbildung 4-10). Die 3PG-Länge bei (100)-Proben könnten also etwas höher sein.

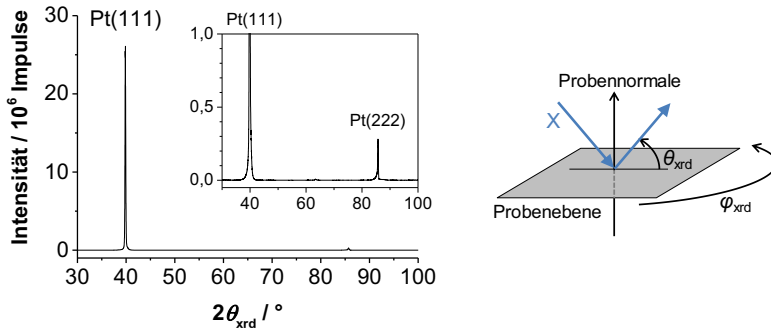


Abbildung 4-12: XRD-Spektrum der Pt-Dünnschichtprobe auf YSZ(111).

4.3 Messtechnik für elektrochemische Untersuchungen

4.3.1 Aufbau des Messstands

Der Messstand für die elektrochemische Charakterisierung wurde vom Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg geliefert und ist schematisch in Abbildung 4-13 dargestellt. Ein Gasmischung aus Sauerstoff und Stickstoff wird mit Massenflussreglern voreingestellt und zunächst in die Elektrolysezelle 1 geleitet. Mithilfe des Elektrolysegerätes (SGM5EL, Zirox GmbH) kann im Bereich von 20,6 Vol.-% bis 0,5 Vol.-% ppm O₂ die Sauerstoffkonzentration mit weniger als 5 % Fehler eingestellt und gemessen werden. Analog zu einer Lambdasonde pumpt die Elektrolysezelle Sauerstoff elektrochemisch in den oder aus dem Messstand. Da der Pumpstrom begrenzt ist, ist eine passende Vorabdosierung mit Massenflussreglern Voraussetzung.

Das genau eingestellte Gasmischung wird anschließend in einen Rohrofen (Eurotherm) der Länge 68 cm geleitet, in dessen Mitte sich die zu charakterisierende Probe befindet. Die Probe ist an einem Keramikhalter mit innen geführten Platindrähten mithilfe eines Klemmkontakts befestigt. Der elektrische Kontakt ist durch die Platindrähte gegeben.

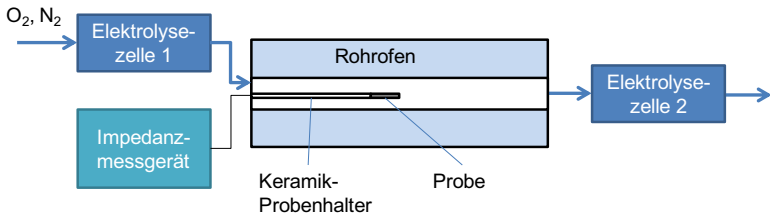


Abbildung 4-13: Schematischer Aufbau des verwendeten Messstands.

Das Gas verlässt den Rohröfen auf der anderen Seite und wird in eine zweite Elektrolysezelle geleitet, mit der die Sauerstoffkonzentration überprüft wird. Eine Abweichung durch Leckagen von ca. 40 ppm wurde typischerweise bei niedrigen pO_2 beobachtet. Bei Angaben von Sauerstoffkonzentrationen im Ergebnisteil wird stets auf Messwerte der hinteren Elektrolysezelle zurückgegriffen.

4.3.2 Elektrochemische Charakterisierung

Für Impedanzmessungen, die ohne Bias durchgeführt worden sind, wurde der Impedanzanalysator Solartron 1260 verwendet. Für Zyklovoltammetrie kam der Potentiostat Reference 600 von Gamry zum Einsatz.

Die Messungen erfolgten bei Dickschichtelektroden über eine Dreipunkt-Anordnung (siehe auch Abschnitt 2.3.3) mit einer zusätzlichen Zuleitungs-kompensation. Vereinfacht wird deshalb in hier von einer „3+1-Versuchs-anordnung“ gesprochen. Das Schaltbild und das Schema in Abbildung 4-14 sollen das Messprinzip veranschaulichen: Aufgeprägt wird die Wechselspannung $u(t)$ zwischen Arbeits- und Gegenelektrode (AE bzw. GE). Gemessen werden der im System entstehende Strom $i_{\text{mess}}(t)$, der zwischen AE und GE fließt, sowie der Spannungsabfall zwischen den beiden stromlosen Referenzelektroden RE@AE (Referenz an der Arbeitselektrode) und RE (Referenz).

Der Kontakt RE@AE greift über eine separate Zuleitung das Potential direkt an der AE ab, während die RE durch ihre Positionierung das Potential in der Mitte des Elektrolyten abgreifen sollte. Denn bei symmetrischer Anordnung und gleicher Aktivität und Größe von AE und GE sowie einem Abstand zwischen RE und

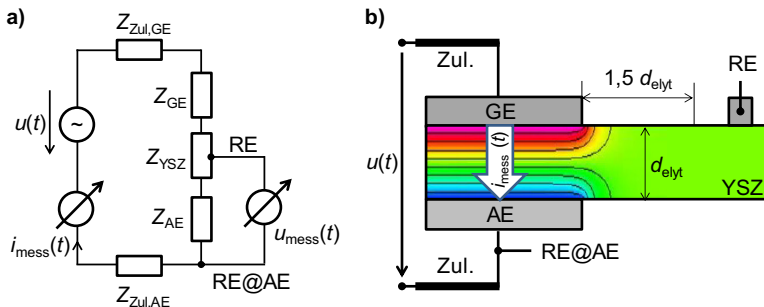


Abbildung 4-14: Dreipunkt-Messanordnung mit Zuleitungskompensation: a) Ersatzschaltbild, b) schematische Darstellung mit elektrischer Feldverteilung im Elektrolyten basierend auf [149] für den Fall von symmetrischen Elektroden.

AE bzw. GE von mindestens 1,5-mal der Elektrolytdicke liegt die RE theoretisch auf dem gleichen Potential wie ein Punkt in der Mitte des Elektrolyten (siehe Abbildung 4-14b) [149]. Somit wird nur die Impedanz der AE und die von einem Teil des Elektrolyten gemessen. Die Zuleitungen und die Gegenelektrode sind nur an der Stromleitung beteiligt, aber nicht in der gemessenen Impedanz enthalten.

Bei Versatz oder unterschiedlicher Größe bzw. Aktivität von AE und GE verschieben sich die Äquipotentiallinien des elektrischen Feldes. Die Folge ist, dass der Ort des Potentialabgriffs näher an einer der Elektroden erfolgt, was praktisch dazu führt, dass der gemessene Serienwiderstand nicht ganz dem halben Elektrolytwiderstand entspricht. Dies könnte bei Proben mit einer dichten Elektrode als AE und porösen Elektrode als GE der Fall sein. Da in dieser Arbeit die Elektrodenprozesse im Vordergrund stehen und der Elektrolytwiderstand nur identifiziert, aber nicht weiter analysiert werden, ist diese Messanordnung dennoch optimal, da der Einfluss der Gegenelektrode eliminiert werden kann.

Die Auswirkung der verschiedenen Messanordnungen ist beispielhaft in Abbildung 4-15 gezeigt. Hierbei handelt es sich um eine „undichte“ Pt-Al₂O₃-Dickschichtelektrode. Die Durchmesser der Halbkreise bei der 3-Leiter-Anordnung mit oder ohne Zuleitungskompensation sind fast gleich. Die Zuleitungskompensation führt also lediglich zu einer Verschiebung des Halbkreises auf der Realachse. Zusätzlich ist eine leichte Verschiebung des hochfrequenten Anteils auf

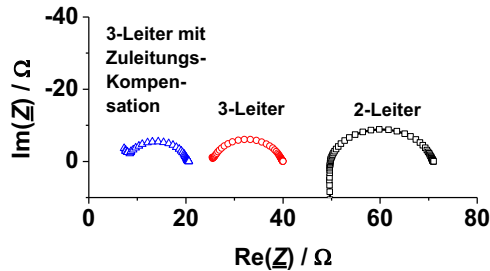


Abbildung 4-15: Impedanzspektren gemessen mit verschiedenen Messanordnungen.

der Imaginär-Achse zu erkennen. Dies ist vermutlich ein Artefakt, das aber für die Kompensation des Zuleitungswiderstands in Kauf genommen werden kann.

Bei der 2-Leiter-Anordnung ist ein induktiver Einfluss zu sehen, der üblicherweise Zuleitungen zugeschrieben wird. Der Verschiebung des Halbkreises auf der reellen Achse ist etwa doppelt so groß wie die Verschiebung bei der 3-Leiteranordnung, was auch erwartet wird. Der Halbkreisdurchmesser sollte theoretisch der Summe der Elektrodenwiderstände von Arbeits- und Gegenelektrode entsprechen. In diesem Fall ist der Durchmesser etwa 1,5-mal so groß wie bei 3-Leiteranordnungen. Da die poröse Gegenelektrode einen etwas kleineren Widerstand besitzt als die Arbeitselektrode, ist dies ein realistischer Wert.

Bei Dünnschichtelektroden werden lediglich 2-Leiter-Messungen durchgeführt. Die Referenzkontakte der Messgeräte werden hierbei jeweils an AE bzw. GE kontaktiert. Da die Gegenelektrode als poröse Pt-YSZ-Elektrode viel aktiver ist als die dichte Dünnschichtelektrode, kann der Einfluss der ersteren vernachlässigt werden.

Wenn nicht anders angegeben, wurden Impedanzmessungen im Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 mHz bei einer Anregungsspannungsamplitude von 10 mV durchgeführt. Der Temperaturbereich lag, wenn nicht anders angegeben, zwischen 550 °C und 850 °C und der Sauerstoffpartialdruck wurde zwischen 4×10^{-5} bar und 1 bar variiert. Üblicherweise wurde bei Parameter-Variationen zuerst bei niedrigen Temperaturen und Partialdrücken gemessen. Dann wurde

entweder die Temperatur in 50 K-Schritten oder der pO_2 Dekaden-weise erhöht. Dieses Vorgehen erwies sich als pragmatisch, da das Abkühlen des Ofens sehr viel langsamer war als das Aufheizen und das Reduzieren des Sauerstoffgehalts im Ofen sehr viel länger dauerte als eine Erhöhung des pO_2 .

Zur Auswertung wurden Ersatzschaltbilder verwendet, deren-Parameter mit der komplexen nicht-linearen Methode der kleinsten Quadrate (engl. *Complex Nonlinear Least-Square*, CNLS) an die Messdaten angepasst wurden. Dies erfolgte mit der kommerziellen Software Zview (Scribner).

5 Einfluss der Elektrodenbeschaffenheit auf die Impedanz

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Elektrodenmorphologie auf die elektrochemische Funktion der Elektroden mithilfe der Impedanzspektroskopie untersucht. Zunächst wird auf die „dichten“ Pt-Al₂O₃-Dickschichtelektroden eingegangen, in denen verschiedene Sauerstoffreaktionspfade gefunden wurden. Anschließend werden Eigenschaften von „undichten“ Pt-Al₂O₃-Dickschichtelektroden (Definition s. 4.2.2.2), porösen Pt-YSZ-Dickschichtelektroden und dichten Dünnschichtelektroden vorgestellt und jeweils miteinander verglichen. Abschließend werden in einer zusammenfassenden Diskussion die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der verschiedenen Pt|YSZ-Systeme erörtert.

5.1 „Dichte“ Pt-Al₂O₃-Dickschichtelektroden

Zu den „dichten“ Pt-Al₂O₃-Dickschichtproben gehören die Gitterelektroden sowie die mehrfach gedruckten flächigen Elektroden. Sie wiesen durchgängige Druckschichten aus und hatten auch ähnliche elektrochemische Eigenschaften, was sich in einer einheitlichen Form der Impedanzspektren, Temperatur- und p_{O_2} -Abhängigkeiten widerschlägt. Zunächst werden deshalb die Charakteristika dieser Proben am Beispiel einer repräsentativen Probe vorgestellt. Im zweiten Schritt werden die Geometrieinflüsse (2PG-Fläche, 3PG-Länge, Elektrodendicke) beleuchtet. Schließlich werden die verschiedenen gefundenen Sauerstoff-Reaktionspfade mithilfe spezieller Probenkonfigurationen getrennt untersucht.

5.1.1 Charakteristik einer dichten Pt-Al₂O₃-Elektrode

5.1.1.1 Impedanzspektren und Auswertung

Als Beispiel für eine dichte Elektrode wird die Probe E(159;18) (Randlänge = 159 mm, Fläche = 18 mm², s. Abbildung 4-3) betrachtet, eine Gitterelektrode mit durchschnittlicher Dreiphasengrenzlänge und Elektrodenfläche. In Abbildung 5-1

sind die Impedanzspektren bei 800 °C und verschiedenen p_{O_2} als Nyquist- und als Phase im Bode-Diagramm dargestellt. Im Bode-Diagramm sind zwei Peaks sowie eine Andeutung eines weiteren Peaks bei hohen Frequenzen zu erkennen. Im Folgenden wird einfachheitshalber von „niederfrequentem“ (NF), „mittelfrequentem“ (MF) und „hochfrequentem“ (HF) Prozess gesprochen.

Alle Spektren liegen im hochfrequenten Bereich etwa aufeinander. Erst unterhalb von 20 kHz beginnen deutliche p_{O_2} -Abhängigkeiten sichtbar zu werden. Das Betragsmaximum der Phase des mittelfrequenten Prozesses befindet sich bei ca. 1 kHz bei allen p_{O_2} , aber auf unterschiedlichen Niveaus. Beim niederfrequenten Prozess verschiebt sich das Betragsmaximum der Phase mit sich änderndem p_{O_2} . Zwischen $p_{O_2} = 10^{-4}$ bar und 10^{-2} bar ist eine leichte Verschiebung in Richtung höherer Frequenzen mit steigendem p_{O_2} zu erkennen. Ab einem p_{O_2} von 10^{-2} bar verschiebt sich der Peak jedoch mit zunehmendem p_{O_2} in Richtung niedrigerer Frequenzen. Ein solches Verhalten wurde bei den Simulationen nicht beobachtet. Die experimentellen Ergebnisse deuten also auf nicht berücksichtigte Prozesse im Modell hin.

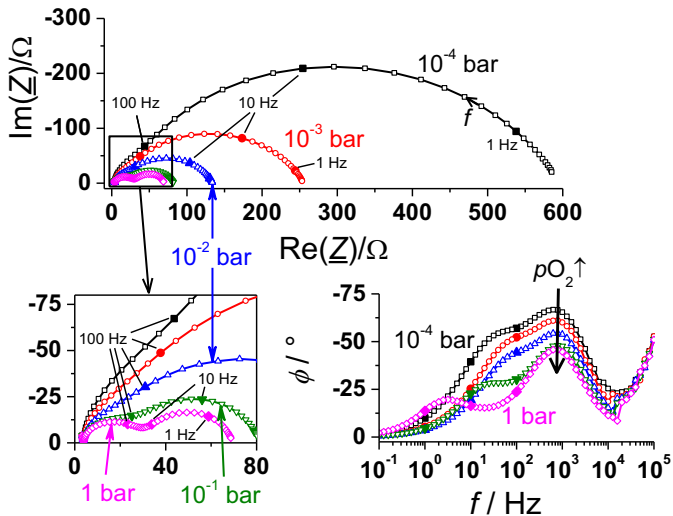


Abbildung 5-1: Impedanzspektren der Gitterelektrode E(159;18) bei 800°C und verschiedenem p_{O_2} . Markiert sind die Frequenzen 1 Hz, 10 Hz und 100 Hz.

Im Nyquist-Diagramm ist zu sehen, dass der Schnitt mit der Realteilachse im hochfrequenten Bereich bei allen pO_2 bei ca. 4Ω liegt, während die Größe der Gesamtimpedanz mit steigendem pO_2 abnimmt. Dabei dominiert der Halbkreis im Niederfrequenzbereich bei niedrigem pO_2 . Mit steigendem pO_2 verkleinert sich der Halbkreis des niederfrequenten Prozesses stärker als der des hochfrequenten Prozesses, sodass bei $pO_2 = 1$ bar beide Prozesse ungefähr ähnlich stark zur Gesamtimpedanz beitragen.

Bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sind die Trends in Abhängigkeit von pO_2 etwas anders, wie in Abbildung 5-2 zu sehen ist: Bei niedrigen pO_2 verkleinert sich die Impedanz mit steigendem pO_2 ; ab 10^{-2} bar dreht sich der Trend jedoch um und die Größe der Impedanz wächst mit steigendem pO_2 (siehe Nyquist-Diagramm Abbildung 5-2a).

In der Phase der Bode-Diagramme Abbildung 5-2b) und c) kann beobachtet werden, dass auch bei dieser Temperatur die Frequenz des „Phasenpeaks“ beim niederfrequenten Prozess partialdruckabhängig ist. Während sie bei niedrigen pO_2 (erkennbar als Schulter links vom Maximum des mittelfrequenten Prozesses) sich mit steigendem pO_2 leicht zu höheren Frequenzen verschiebt, läuft der Trend bei höheren pO_2 (ab 10^{-2} bar) in die Gegenrichtung. Dies führt sogar dazu, dass ein Großteil des niederfrequenten Prozesses bei 10^{-1} bar nicht mehr innerhalb des gemessenen Frequenzbereichs liegt. Im Nyquist-Diagramm ist entsprechend nur ein kleiner „Ast“, der einen weiteren Halbkreis andeutet, zu erkennen. Bei 1 bar (hier aus Übersichtlichkeitsgründen nicht dargestellt) ist der niederfrequente Prozess überhaupt nicht mehr im gemessenen Frequenzbereich.

Die Frequenzen des mittelfrequenten Prozesses sind auch bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ kaum abhängig vom pO_2 , wobei die Größe des Halbkreises eine gewisse pO_2 -Abhängigkeit zeigt. Das Betragsmaximum der Phase befindet sich nun bei etwa 50 Hz, also bei einer deutlich niedrigeren Frequenz als bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Der hochfrequente „Ast“ ist wieder komplett unbeeinflusst vom pO_2 . Der Widerstand beim Berührungspunkt mit der Realachse liegt hier bei ca. 30Ω .

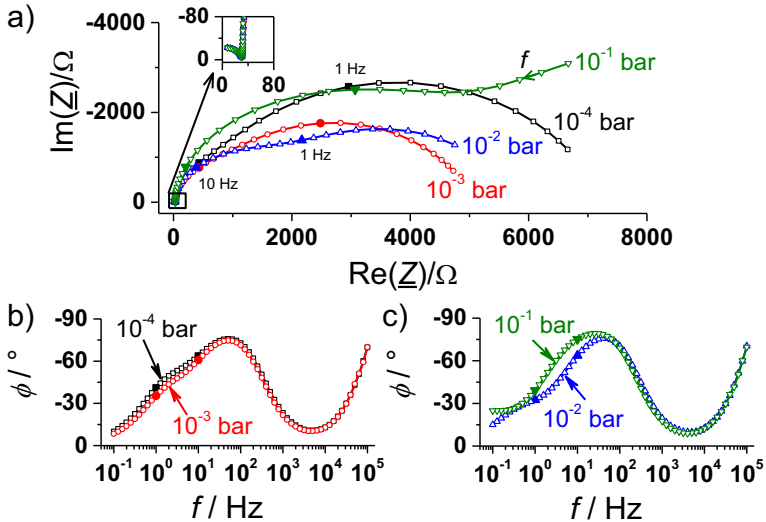


Abbildung 5-2: Impedanzspekren der Gitterelektrode E(159;18) bei 600 °C und verschiedenem $p\text{O}_2$, a) Nyquist-Diagramm; b) Phase im Bode-Diagramm bei niedrigem $p\text{O}_2$; c) Phase im Bode-Plot bei hohem $p\text{O}_2$: Markiert sind jeweils die Frequenzen 1 Hz und 10 Hz.

Aufgrund der $p\text{O}_2$ -Unabhängigkeit kann davon ausgegangen werden, dass der angedeutete hochfrequente Prozess dem Elektrolyt YSZ zuzuordnen ist. Wegen der speziellen „3+1-Punkt-Versuchsanordnung“ (siehe Abschnitt 4.3.2) ist ein Verkabelungswiderstand nicht zu erwarten. Eine einfache Testrechnung bestätigt dies: Bei 800 °C besitzt YSZ eine Leitfähigkeit von ca. $3,18 \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ (siehe Abschnitt 2.1.1). Mit der Gleichung

$$R_{\text{YSZ}} = \frac{1}{\sigma_{\text{YSZ}}} \frac{l}{A} \quad (5-1)$$

lässt sich der Elektrolytwiderstand $R_{\text{YSZ}}(800^\circ\text{C})$ von ca. $4,3 \Omega$ berechnen (bei Annahme einer Elektrodenfläche von 18 mm^2 und einer halben Elektrolytdicke von ca. $250 \mu\text{m}$). Analog ergibt sich bei 600 °C mit einer Elektrolyt-Leitfähigkeit von $4,49 \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ein Elektrolytwiderstand von $R_{\text{YSZ}}(600^\circ\text{C}) = 30,9 \Omega$. Diese Werte liegen sehr nah bei den abgelesenen Werten. Der Elektrolyt-Anteil wird im Folgenden als Serienwiderstand im Ersatzschaltbild (ESB) interpretiert.

Um den mittel- und den niederfrequenten Prozess genau zuzuordnen zu können, ist zuvor eigentlich die Untersuchung verschiedener Abhängigkeiten (z.B. von Temperatur, pO_2 , Geometrie) notwendig. Für die Untersuchung selbst muss allerdings zunächst ein Modell gewählt werden, das durch ein ESB ausgedrückt wird. Im Abschnitt 2.3.1.3 wurden verschiedene ESB-Modelle vorgestellt. Unter Verwendung dieser Modelle wurden testweise die Spektren bei 800 °C und verschiedenen pO_2 gefittet. Der Vergleich ist in Abbildung 5-3 dargestellt. Der Widerstand des niederfrequenten Prozesses ist hier bei allen verwendeten ESB sehr ähnlich. Leichte Abweichungen sind nur bei hohem pO_2 zu sehen. Stärkere Unterschiede sind beim mittelfrequenten Prozess zu erkennen. Dabei ergeben das Randles-ESB und das parallele ESB ähnliche Werte, während Ergebnisse des seriellen ESBs einen etwas anderen Verlauf zeigen. Die Ähnlichkeit der Fit-ergebnisse mit den verschiedenen ESB ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der niederfrequente Halbkreis in den meisten Fällen dominiert. Nur in den Fällen, in denen R_{MF} und R_{LF} ähnlich groß sind, kommt es zu Abweichungen.

Für eine bessere Vergleichbarkeit mit dem vorgestellten Elektroden-Modell wird im Folgenden das Randles-Ersatzschaltbild verwendet, das noch mal in Abbildung 5-4 dargestellt ist. Statt einem Gerischer Element wie im Modell wurde für Z_θ ein R-CPE-Glied verwendet, da dieses sich besser an die Spektren anpassen ließ.

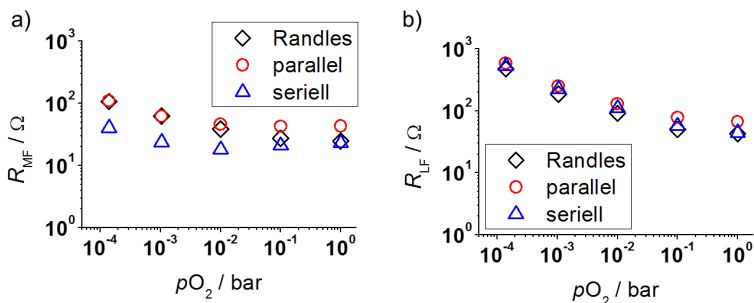


Abbildung 5-3: Fit-Ergebnisse unter Verwendung verschiedener Ersatzschaltbildmodelle.

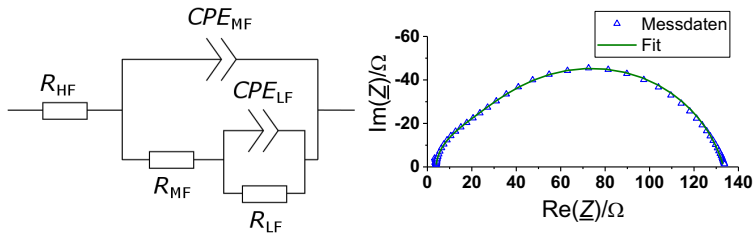


Abbildung 5-4: Verwendetes Ersatzschaltbild (links) sowie Beispiel für eine gemessene und eine gefittete Impedanz (rechts).

Da üblicherweise davon ausgegangen wird, dass Transportprozesse (z.B. Diffusion) sehr viel langsamer ablaufen als der Ladungstransfer, wäre die erste Annahme, dass der Widerstand des mittelfrequenten Prozesses zum Ladungstransfer gehört ($R_{MF} = R_{CT}$) und der des niederfrequenten Prozesses zum Transport ($R_{LF} = R_D$). Ob diese Annahme zutrifft, wird nach der Vorstellung der Ergebnisse in Abschnitt 5.1.5 noch mal diskutiert.

5.1.1.2 Temperatur- und pO_2 -Abhängigkeiten der Widerstände

Die gefitteten Widerstände R_{MF} und R_{LF} sind in Abbildung 5-5 für verschiedene Temperaturen über pO_2 dargestellt. Da der niederfrequente Prozess sich bei hohen pO_2 und niedrigen Temperaturen teilweise nicht mehr im Messbereich befindet, fehlen entsprechende Werte bei R_{LF} .

Ähnlich wie in der Simulation ist sowohl bei R_{MF} als auch bei R_{LF} bei jeder Temperatur ein Widerstandsminimum zu beobachten, welches sich mit steigender Temperatur zu höheren pO_2 verschiebt. Die Lage der Minima für R_{MF} und R_{LF} sind hierbei bei fast identischem pO_2 . Dies unterscheidet sich von Simulationsergebnissen, bei denen die Lage der Minima von R_{CT} und R_D unterschiedlich sind.

Würde R_{MF} als R_{CT} angenommen werden, könnten aus den Widerständen an den Minima über die Austauschstromdichte i_0 die Ladungstransferenthalpie ΔH_{CT} berechnet werden, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Die Enthalpie hätte in diesem Fall einen Wert von etwa 170 kJ/mol. Auch die anderen Gitterelektroden haben Werte zwischen 170 und 180 kJ/mol. Diese Werte wären deutlich höher als im Mitterdorfer Modell angenommen (ca. 130 kJ/mol [73]).

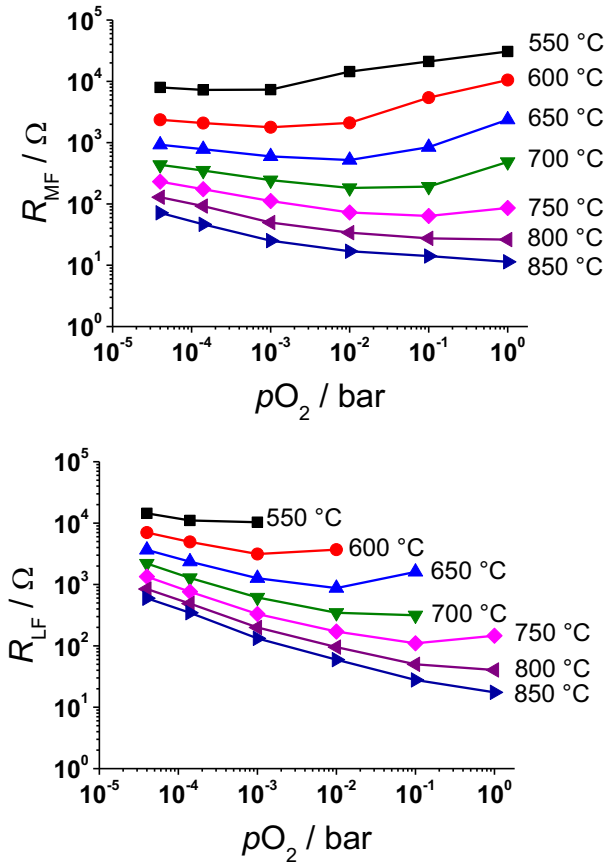


Abbildung 5-5: Verlauf der Fitwiderstände R_{MF} (oben) und R_{LF} (unten) der Gitterelektrode E(159;18) als Isotherme über pO_2 .

Die lokale pO_2 -Abhängigkeit der beiden Widerstände ist in Abbildung 5-6 dargestellt. Für R_{MF} wird an den Grenzbereichen etwa $pO_2^{-0,2}$ bzw. $pO_2^{+0,3}$ beobachtet, was zum Ladungstransfer in den Simulationen passt. Bei R_{LF} kann der Bereich bei niedrigen Temperaturen und hohem pO_2 wie erwähnt nicht ausgewertet werden. Der Bereich bei hohen Temperaturen und niedrigem pO_2 zeigt eine $pO_2^{-0,5}$ -Abhängigkeit. Diese Abhängigkeit ist geringer als aus den Simulationen

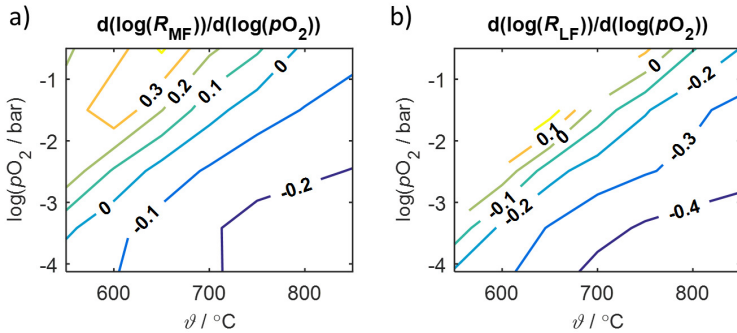


Abbildung 5-6: pO_2 -Abhängigkeiten von a) R_{MF} und b) R_{LF} der Gitterelektrode E(159;18).

errechnet. Dort wurde für diesen Arbeitsbereich eine $pO_2^{-0.75}$ -Abhängigkeit festgestellt, die aus der Co-Limitierung von Oberflächendiffusion parallel zur Adsorption resultiert. Wie in Abschnitt 2.2.1.3 erwähnt, wurde eine $pO_2^{-0.5}$ -Abhängigkeit in der Literatur manchmal als Diffusionslimitierung interpretiert [78]. Jedoch könnten theoretisch auch mehrere Prozesse mit unterschiedlichen pO_2 -Abhängigkeiten co-limitieren und diese effektive Abhängigkeit erzeugen.

In Abbildung 5-7 sind die Arrhenius-Graphen zu R_{MF} und R_{LF} dargestellt. Bei beiden Fällen ist bei hohen Temperaturen eine niedrigere Steigung zu beobachten als bei niedrigeren Temperaturen. Der Übergang des Steigungswechsels verschiebt sich mit steigendem pO_2 zu höheren Temperaturen. Diese Tendenzen entsprechen ebenfalls den Simulationen.

Die daraus bestimmten lokalen Aktivierungsenergien sind in Abbildung 5-8 gezeigt. Die Aktivierungsenergie zu R_{MF} liegt im Bereich 110-120 kJ/mol bei hohen Temperaturen und niedrigen pO_2 und steigt an auf über 200 kJ/mol in Richtung niedrige Temperaturen und hohem pO_2 . Bei ganz hohem pO_2 ist wieder ein leichtes Absinken der Aktivierungsenergie zu beobachten. In der Simulation ist grundsätzlich ein ähnliches Verhalten für R_{CT} feststellbar, bis auf die Wiederabnahme der Aktivierungsenergie bei hohem pO_2 und niedriger Temperatur.

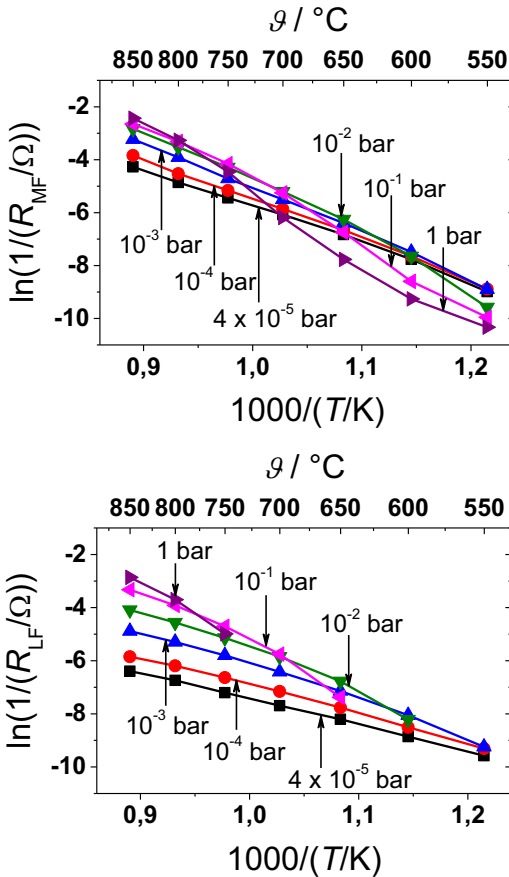


Abbildung 5-7: Arrhenius-Diagramme mit $1/R_{MF}$ (oben) und $1/R_{LF}$ (unten) der Gitterelektrode E(159;18).

Bei R_{LF} liegt die niedrigste Aktivierungsenergie bei knapp unter 80 kJ/mol und die höchste ebenfalls bei über 200 kJ/mol. Über das Verhalten bei sehr hohem p_{O_2} und niedriger Temperatur kann keine Aussage getroffen werden. In der Simulation ist die minimale Aktivierungsenergie von R_D deutlich niedriger als bei R_{LF} in der Messung. Möglicherweise steckt also noch ein weiterer Prozess in R_{LF} als nur Adsorption/Desorption und Oberflächendiffusion.

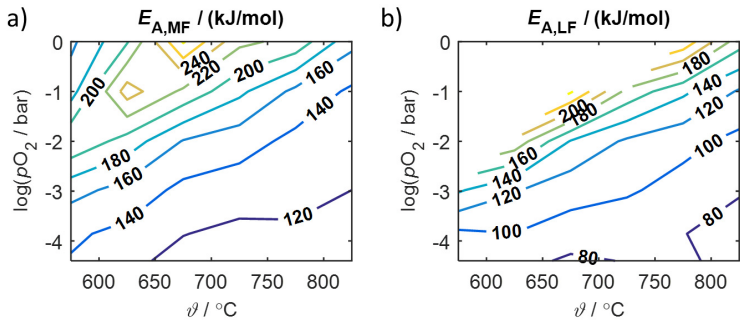


Abbildung 5-8: Lokale Aktivierungsenergien bzgl. a) R_{MF} und b) R_{LF} von Gitterelektrode E(159;18).

Auch der Widerstand des hochfrequenten Prozesses R_{HF} wurde ausgewertet. Da er unabhängig vom pO_2 ist, wird exemplarisch das Arrhenius-Diagramm von $pO_2 = 1$ mbar in Abbildung 5-9 dargestellt. Eine Aktivierungsenergie von etwa 80 kJ/mol konnte aus der Steigung ermittelt werden. Dies passt sehr gut zu den Literaturwerten für YSZ und bestätigt die bisherige Annahme.

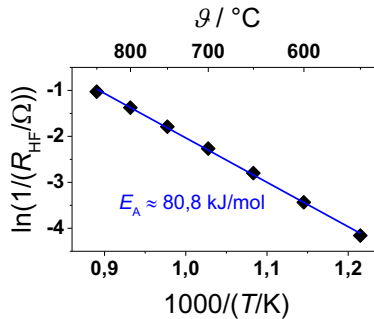


Abbildung 5-9: Arrhenius-Diagramm von R_{HF} der Gitterelektrode E(159;18), hier exemplarisch Werte von $pO_2 = 1$ mbar.

5.1.1.3 Temperatur und pO_2 -Abhängigkeiten der Kapazitäten

Die Kapazitäten wurden aus den gefitteten Werten der CPE-Elemente (Y_0 und Exponent α_{CPE}) sowie den dazugehörigen Widerständen mit der Gleichung aus [150] berechnet:

$$C = \left(R^{1-\alpha_{CPE}} Y_0 \right)^{1/\alpha_{CPE}}, \quad (5-2)$$

wobei in diesem Fall für den mittelfrequenten Prozess $R = R_{MF}$ und für niederfrequenten Prozess $R = R_{LF}$ eingesetzt wird.

Die Kapazität, die dem mittelfrequenten Prozess zugeordnet ist, wird üblicherweise der Doppelschicht-Kapazität zugeschrieben. Sie ist in Abbildung 5-10 für verschiedene Temperaturen über pO_2 dargestellt. Die Werte liegen zwischen 60 und 160 $\mu F/cm^2$. Es ist fast keine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Mit steigendem pO_2 steigt die Kapazität nur leicht (Faktor 3 über 3 pO_2 -Dekaden).

Die geringe pO_2 - und Temperaturabhängigkeiten deuten darauf hin, dass es sich bei C_{MF} tatsächlich um die Doppelschichtkapazität handelt. Dass die Werte sich kaum mit der Temperatur verändern, spricht dafür, dass der Einfluss der diffusen Kapazität eher vernachlässigbar ist. Für eine reine Helmholtz-Kapazität,

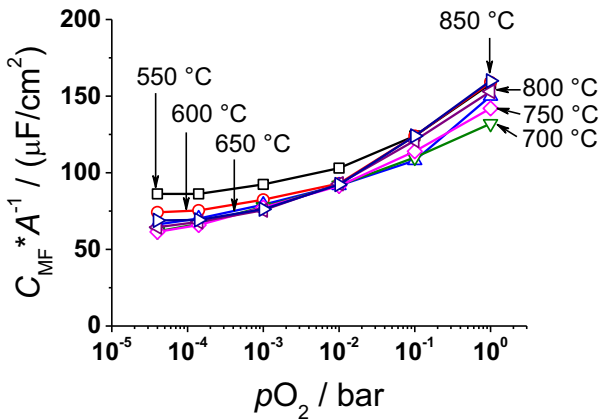


Abbildung 5-10: pO_2 -Abhängigkeit der Kapazität des mittelfrequenten Prozesses von der Gitterelektrode E(159;18).

die rechnerisch bei etwa $14 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ erwartet wird (siehe Abschnitt 2.2.3), sind die gemessenen Werte jedoch zu hoch. Sie passen allerdings in den Bereich der typischen Literaturwerte für aus ESBs bestimmte Doppelschichtkapazitäten, die zwischen 30 und $350 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ liegen [87].

Für die Kapazität im mittelfrequenten Bereich könnte theoretisch auch eine durch Sauerstoff-Adsorbate hervorgerufene Kapazität in Frage kommen. Die leichte $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit würde dies unterstützen. In diesem Fall müsste sich die Kapazität allerdings analog zur Oberflächenbedeckung auf dem Platin verhalten, d.h. mit steigender Temperatur abnehmen (siehe Abbildung 5-11). Dies ist jedoch nicht zu beobachten, deswegen spielt die Adsorbat-Kapazität vermutlich keine dominierende Rolle und es kann von einer Grenzflächenkapazität ausgegangen werden.

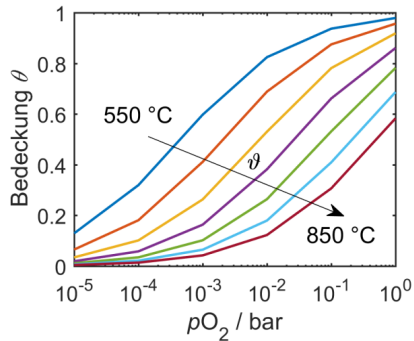


Abbildung 5-11: $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung berechnet mit der Langmuir-Isotermie, Gleichung (2-6), und Parametern aus Tabelle 3-1.

Auch die Kapazität des niederfrequenten Prozesses, die in Abbildung 5-12 dargestellt ist, besitzt bis auf wenige Ausnahmen eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Tendenziell ist eher eine Abnahme der Kapazität mit steigender Temperatur zu beobachten. Deutlicher ist die starke $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit (logarithmische Skala!). Ab 10^{-2} bar kann etwa eine $p\text{O}_2^1$ -Abhängigkeit festgestellt werden. Die Werte liegen zwischen $150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bei niedrigen und fast $0,2 \text{ mF}/\mu\text{A}$ bei hohen $p\text{O}_2$.

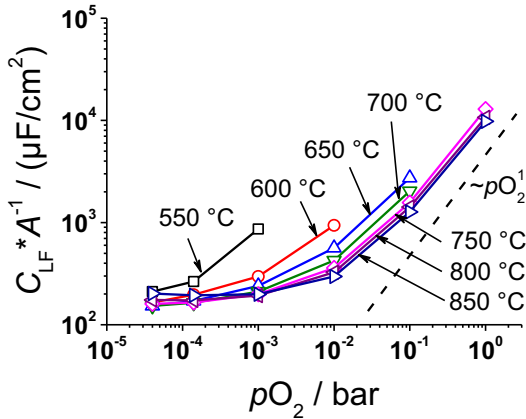


Abbildung 5-12: pO_2 -Abhängigkeit der Kapazität des niederfrequenten Prozesses von der Gitterelektrode E(159;18).

Die hohen Kapazitätswerte bei hohen pO_2 sprechen für eine Pseudo-Kapazität. Die pO_2^1 -Abhängigkeit deutet auf geschlossene Poren an der Pt|YSZ-Grenzfläche hin (siehe Abschnitt 2.2.3). Die geringe Temperaturabhängigkeit passt ebenfalls dazu.

Im vorgestellten Simulationsmodell (Kapitel 3) konnte auch eine Kapazität durch die Prozesse Adsorption/Desorption und Oberflächendiffusion festgestellt werden. Diese Kapazität müsste aber mit steigendem pO_2 kleiner werden oder zumindest konstant bleiben, da die Frequenz ω_{max} des simulierten niederfrequenten Prozesses mit steigendem pO_2 sich zu höheren Frequenzen verschiebt. Die Dimension der Porenkapazität scheint in diesem Fall aber deutlich größer zu sein. Diese sorgt dafür, dass das niederfrequente Phasenmaximum im Bodediagramm ab einem pO_2 von 10^{-2} bar sich zu niedrigeren Frequenzen mit steigendem pO_2 verschiebt. Nur im Bereich des niedrigen pO_2 könnte die Kapazität aus der Faradayschen Impedanz evtl. eine Rolle spielen.

Die große Porenkapazität und die hohen Widerstandswerten bei niedrigen Temperaturen sind wohl zusammen dafür verantwortlich, dass der niederfrequente Halbkreis bei hohen pO_2 und niedrigen Temperaturen nicht mehr im gemessenen Frequenzbereich liegt.

5.1.2 Einfluss der Geometrie auf die Impedanz

5.1.2.1 Einfluss der Drei- und Zweiphasengrenzen

Für die Untersuchung der Geometrieinflüsse durch variierende Zwei- und Dreiphasengrenzen wurden die verschiedenen Gitterelektroden aus 4.2.2.1 verwendet. Da die Charakteristik einer Gitterelektrode im letzten Abschnitt vorgestellt wurde, wird in diesem Abschnitt vor allem auf die Geometrieinflüsse eingegangen. Laut dem vorgestellten Elektrodenmodell ist eine Abhängigkeit von der 3PG-Länge zu erwarten. Da die Mindestbreite eines Gitterarms bei 50 μm liegt, wird kein Effekt durch begrenzte Oberflächenausdehnung erwartet.

Die aus der Anpassung an das ESB in Abbildung 5-4 gewonnenen Widerstände R_{MF} und R_{LF} sind in Abbildung 5-13 jeweils linear über die Länge des Elektrodenrandes L bzw. über die Elektrodenfläche A aufgetragen. Es werden beispielhaft drei Arbeitspunkte betrachtet: hohe Temperatur und niedriger $p\text{O}_2$, hohe Temperatur und hoher $p\text{O}_2$, sowie niedrige Temperatur und hoher $p\text{O}_2$.

Es kann beobachtet werden, dass R_{MF} bei allen betrachteten Arbeitspunkten mit der Elektrodenfläche abnimmt. Einen Zusammenhang zwischen Länge des Elektrodenrandes und R_{MF} kann dagegen nicht direkt festgestellt werden. Die Geometrie-Abhängigkeiten von R_{MF} sind bei allen betrachteten Arbeitspunkten etwa gleich.

Das Verhalten von R_{LF} ist etwas komplexer: Bei hoher Temperatur und niedrigem $p\text{O}_2$ nimmt dieser Widerstand insgesamt mit der Umfangslänge ab. Eine Abnahme mit der Fläche ist bei diesem Arbeitspunkt nur bei den Proben Flächen kleiner als 25 mm^2 zu beobachten, während die Probe mit der größten Fläche aus dem Trend herausfällt. Bei hohem $p\text{O}_2$ „fügt“ sich diese Probe dem Trend der anderen Proben in Bezug auf Flächenabhängigkeit. Dagegen ist die Abhängigkeit von der Umfangslänge bei diesen Betriebspunkten nicht mehr eindeutig.

Um die Wechselwirkung der Einflussgrößen identifizieren zu können, wurde im nächsten Schritt eine explorative Datenanalyse (EDA) mit dem Programm Cornerstone der Firma camLine durchgeführt. Mithilfe dieser Software können Zusammenhänge zwischen Eingangs- und Ausgangsgrößen eines semi-unbekannten Systems mithilfe von Regressionsgleichungen beschrieben werden.

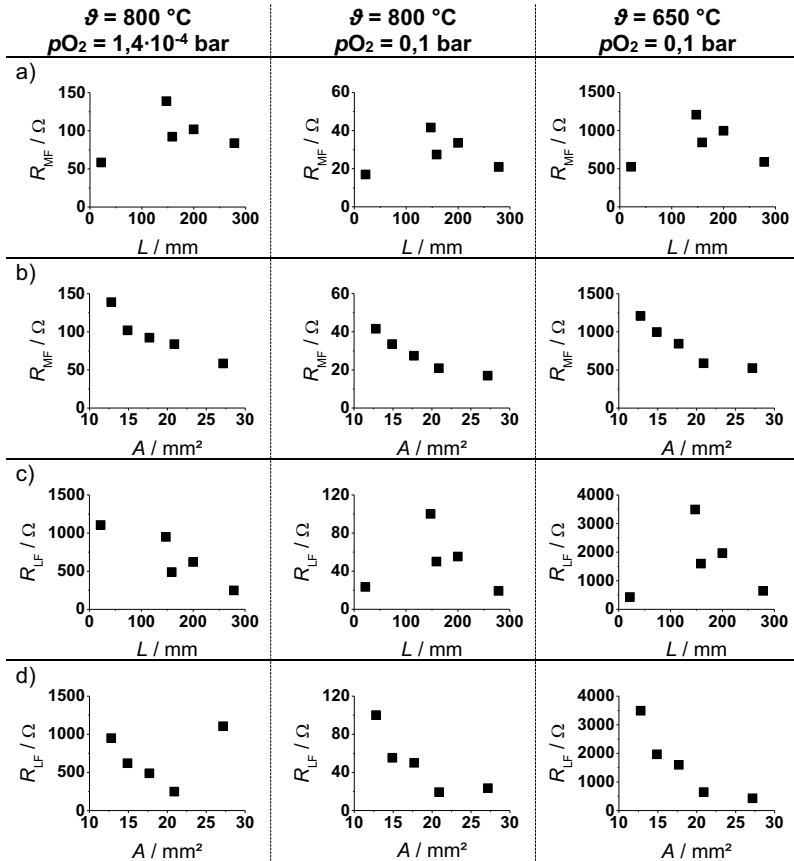


Abbildung 5-13: Aus Anpassungen gewonnene Widerstände R_{MF} (a, b) und R_{LF} (c, d) über Länge des Elektrodenrandes und Elektrodenfläche bei ausgewählten Temperaturen und pO_2 .

Im vorliegenden Fall wurden als Eingangsparameter $\ln(A/\text{mm}^2)$, $\ln(L/\text{mm})$, $\ln(pO_2/\text{bar})$ sowie $1000/(T/\text{K})$ und als Ausgangsparameter $\ln(R_{MF}/\Omega)$ und $\ln(R_{LF}/\Omega)$ gewählt. Es liegen für alle Gitterelektroden Daten für Temperaturen zwischen 650 °C und 800 °C sowie für pO_2 zwischen $4 \cdot 10^{-5}\text{ bar}$ und $0,1\text{ bar}$ vor. Als Regressionsgleichung wurde hier

$$\ln\left(\frac{R_i}{\Omega}\right) = a_{0,i} + a_{1,i} \ln\left(\frac{A}{\text{mm}^2}\right) + a_{2,i} \ln\left(\frac{L}{\text{mm}}\right) + a_{3,i} \frac{1000}{T/K} + a_{4,i} \ln\left(\frac{p\text{O}_2}{\text{bar}}\right) + a_{5,i} \ln\left(\frac{p\text{O}_2}{\text{bar}}\right)^2 + a_{6,i} \ln\left(\frac{p\text{O}_2}{\text{bar}}\right) \frac{1000}{T/K}, \quad i = \text{MF,LF} \quad (5-3)$$

gewählt, wobei $a_{n,i}$ die anzupassenden Koeffizienten sind. Wie im Kapitel 3 vorgestellt, sind die Abhängigkeiten der Elektrodenwiderstände von Temperatur und $p\text{O}_2$ eigentlich komplexer. Da hier jedoch die geometrischen Einflussgrößen im Vordergrund stehen und nur ein eingeschränkter Arbeitsbereich betrachtet wird, sollte Gleichung (5-3) in diesem Fall erst mal ausreichen.

Die ausführlichen Ergebnisse der Regression sind im Anhang A6 zu finden. Während bei R_{MF} eine relativ gute Anpassung mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,99 erreicht werden konnte, mussten bei R_{LF} für eine zufriedenstellende Anpassung die Daten der vollflächigen Probe D(22;27) entfernt werden.

In Abbildung 5-14 und Abbildung 5-15 sind die angepassten Antwortgraphen (engl. *Adjusted Response Graphs*) dargestellt. Diese stellen die Ausgangsgrößen in Abhängigkeit von jeweils einer einzigen Eingangsgröße dar, während die Effekte der anderen Eingangsgrößen durch entsprechende Mittelwerte kompensiert werden. Zum Beispiel wird für die Betrachtung des Flächeneinflusses die gemessenen Widerstandsdaten $R_{i,\text{mess}}$ folgendermaßen bearbeitet, um die „adjustierten“ Werte $R_{i,\text{adj}}$ zu erhalten:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{R_{i,\text{adj}}}{\Omega}\right) &= f\left(\frac{A}{\text{mm}^2}\right) \\ &= \ln\left(\frac{R_{i,\text{mess}}}{\Omega}\right) - a_{2,i} \ln\left(\frac{L - \bar{L}}{\text{mm}}\right) - a_{3,i} \left(\frac{1000}{T/K} - \frac{1000}{\bar{T}/K}\right) - a_{4,i} \ln\left(\frac{p\text{O}_2 - \overline{p\text{O}_2}}{\text{bar}}\right) \\ &\quad - a_{5,i} \ln\left(\frac{p\text{O}_2 - \overline{p\text{O}_2}}{\text{bar}}\right)^2 + a_{6,i} \ln\left(\frac{p\text{O}_2 - \overline{p\text{O}_2}}{\text{bar}}\right) \left(\frac{1000}{T/K} - \frac{1000}{\bar{T}/K}\right), \end{aligned} \quad (5-4)$$

$i = \text{MF,LF}.$

Hierbei bezeichnen alle Größen mit einem Querstrich (\bar{x}) Mittelwerte der jeweiligen Eingangsparameter.

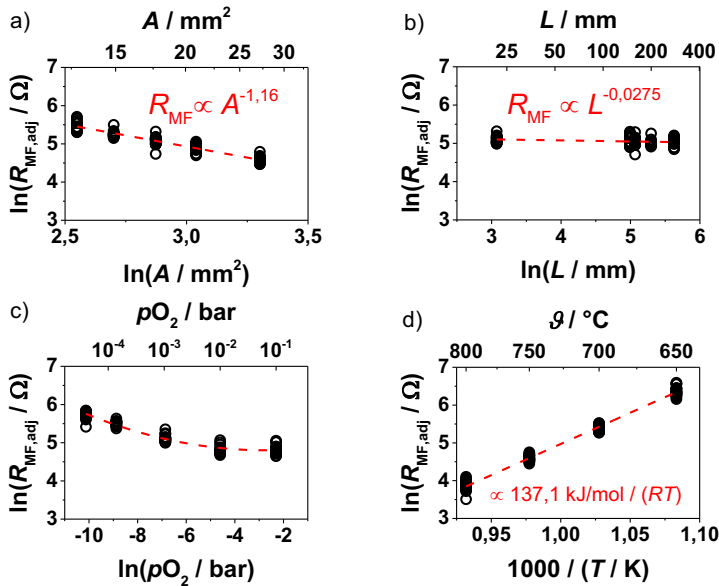


Abbildung 5-14: Angepasste Antwortgraphen von R_{MF} : a) Flächenabhängigkeit, b) Abhängigkeit von der Länge des Elektrodenrandes, c) pO_2 -Abhängigkeit, d) Temperaturabhängigkeit.

Bei R_{MF} kann, wie bereits beobachtet, geometrisch nur eine Flächenabhängigkeit festgestellt werden, und zwar ist der Widerstand etwa proportional zu A^{-1} . Die Abhängigkeit vom Rand der Elektrode ist dagegen quasi vernachlässigbar. Bei R_{LF} hingegen ist sowohl eine Flächen- als auch eine Randabhängigkeit zu finden. Dabei ist die Abhängigkeit des Widerstands von der Fläche mit etwa $A^{-2,32}$ deutlich stärker als die vom Elektrodenrand mit ca. $L^{-0,74}$.

Laut dem Elektrodenmodell wird eigentlich eine L^{-1} -Abhängigkeit und keine Flächenabhängigkeit von den Elektrodenwiderständen erwartet. Da nun eine etwas schwächere L -Abhängigkeit, dafür aber starke A -Abhängigkeit vorhanden ist, kann davon ausgegangen werden, dass zusätzliche Sauerstofftransportpfade durch das Elektrodenvolumen hindurch vorhanden sind. Diese sorgen dafür, dass auch die Fläche unter der Elektrode als aktive 3PG fungieren können.

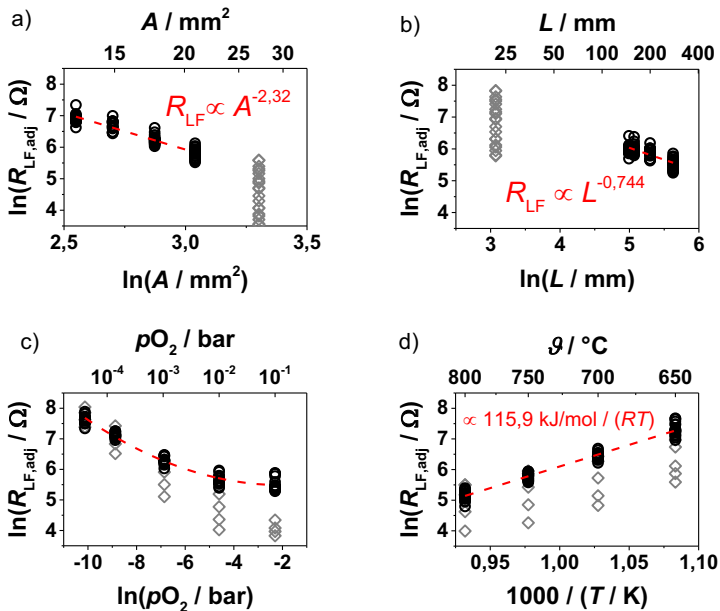


Abbildung 5-15: Angepasste Antwortgraphen von R_{LF} : a) Flächenabhängigkeit, b) Abhängigkeit von der Länge des Elektrodenrandes, c) pO_2 -Abhängigkeit, d) Temperaturabhängigkeit. Nur Daten der Gitterelektroden (Kreissymbol \circ) wurden für die Regression verwendet, nicht jedoch die Daten von der flächigen Probe (graue Rautesymbole \diamond).

Wären die Transportpfade und die Einbaustellen unter der Elektrode homogen über die gesamte Elektrodenfläche verteilt, so dürfte eigentlich nur eine A^{-1} Abhängigkeit zu beobachten sein. Dies wird allerdings nur für R_{MF} beobachtet. Die $A^{-2,32}$ -Abhängigkeit von R_{LF} deutet daraufhin, dass weitere Effekte vorhanden sind. Eine mögliche Erklärung könnte z.B. sein, dass die Transportpfade durch das Elektrodenvolumen nur zu einem kleinen Teil perkolieren. Im Anhang A6 wird ein Beispiel gezeigt, wie eine A^{-2} -Abhängigkeit zustande kommen kann.

Dass das Verhalten der flächigen Probe stark von den Gitterelektroden abweicht, liegt vermutlich an der sehr unterschiedlichen Form der Elektroden. Während Gitterelektroden sich aus schmalen „Linien“ zusammensetzen, die natürlicherweise in der Mitte dicker sind als an den Seiten, hat die flächige Elektrode

im Vergleich eine deutlich homogenere Schichtdicke. Der Einfluss von der Schichtdicke wird im Abschnitt 5.1.2.2 näher vorgestellt.

Auch die Kapazitäten der verschiedenen Gitterelektroden wurden untersucht. Die Fitergebnisse sind in Abbildung 5-16 dargestellt. Wie erwartet, kann nur eine (fast lineare) Flächenabhängigkeit der Kapazitäten festgestellt werden, jedoch keine Abhängigkeit vom Umfang. Dies gilt für alle Arbeitspunkte.

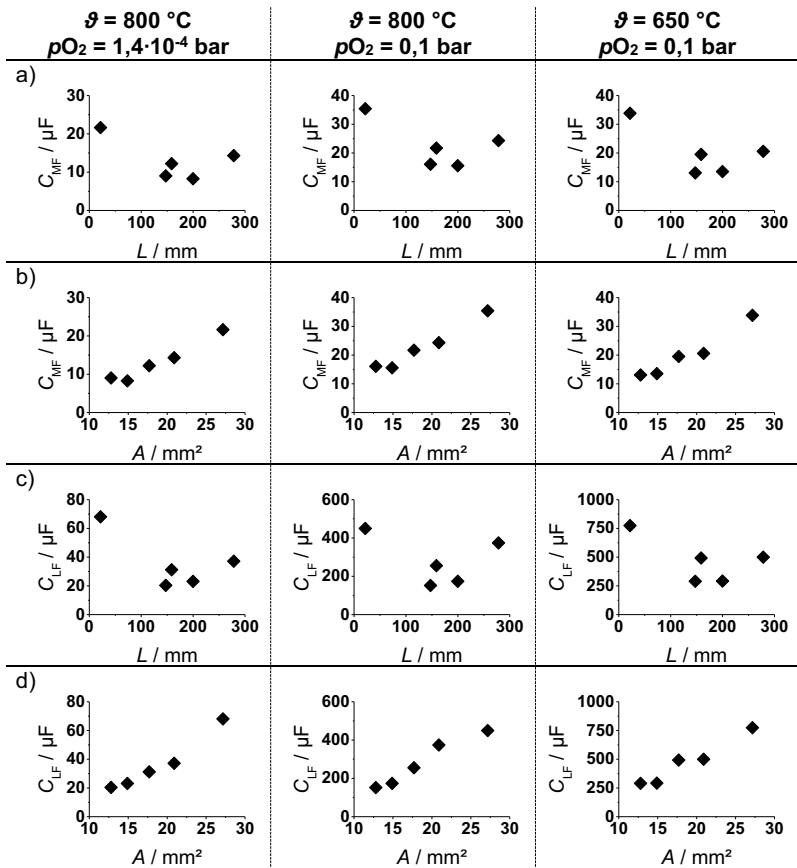


Abbildung 5-16: Aus Anpassungen gewonnene Kapazitäten C_{MF} (a, b) und C_{LF} (c, d) über Länge des Elektrodenrandes und Elektrodenfläche bei ausgewählten Temperaturen und pO_2 .

5.1.2.2 Einfluss der Elektroden Dicke

Elektroden unterschiedlicher Dicke könnten weitere Informationen über den vermuteten Sauerstofftransportpfad durch das Elektrodenvolumen liefern. Es wird erwartet, dass der Elektrodenwiderstand bei dickeren Elektroden größer ist, da Sauerstoff dann weniger leicht durch die Elektrode hindurch diffundieren kann.

Die mehrfach gedruckten Elektroden wurden bei 800 °C und verschiedenen pO_2 untersucht. In Abbildung 5-17 sind beispielhaft Impedanzspektren abgebildet, die bei $\vartheta = 800^\circ\text{C}$ und $pO_2 = 100$ mbar an den zwei- bis vierfach gedruckten Elektroden aufgenommen worden sind. Besonders auffällig ist, dass die Kurven bei Frequenzen über 100 Hz übereinanderliegen, und nur der niederfrequente Bereich sich unterscheidet. Mit steigender Elektroden Dicke vergrößert sich der Halbkreis im niederfrequenten Bereich deutlich. Auch im Bode-Diagramm ist eine Vergrößerung und Frequenzverschiebung (Richtung niedrigerer Frequenzen) des niederfrequenten „Peaks“ mit zunehmender Elektroden Dicke zu sehen.

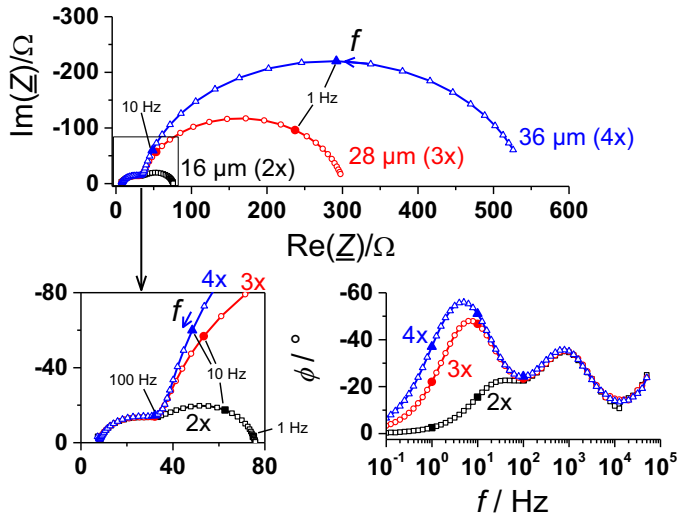


Abbildung 5-17: Impedanzspektren von Elektroden verschiedener Dicke bei 800 °C und $pO_2 = 100$ mbar (angegeben ist jeweils die durchschnittliche Schichtdicke für eine Variante mit x-fachem Druck). Die Frequenzpunkte 1 Hz, 10 Hz und 100 Hz sind markiert.

Die Impedanzspektren wurden ebenfalls mit dem ESB aus Abbildung 5-4 ausgewertet. In Abbildung 5-18 sind die ermittelten Widerstände R_{MF} und R_{LF} gezeigt. Wie bereits im Impedanzspektrum erkennbar, ist R_{MF} kaum von der Schichtdicke abhängig. Wieder ist ein Verlauf mit einer $pO_2^{-0,25}$ -Abhängigkeit bei niedrigem pO_2 zu finden. Dies ist typisch für einen Ladungstransfer-Widerstand.

Bei R_{LF} sind deutliche Schichtdickeneinflüsse erkennbar. So zeigt die dünnste Probensorte etwa eine $pO_2^{-0,5}$ -Abhängigkeit bei niedrigen pO_2 , während die dickeren Varianten eher eine $pO_2^{-0,25}$ -Abhängigkeit aufweisen. Durch diese unterschiedlichen Abhängigkeiten ist die Abweichung der Widerstände zwischen den Varianten mit unterschiedlichen Schichtdicken besonders groß bei hohem pO_2 . Generell ist der Unterschied zwischen 2-fach und 3-fach gedruckten Elektroden deutlich stärker als zwischen 3-fach und 4-fach gedruckten Elektroden.

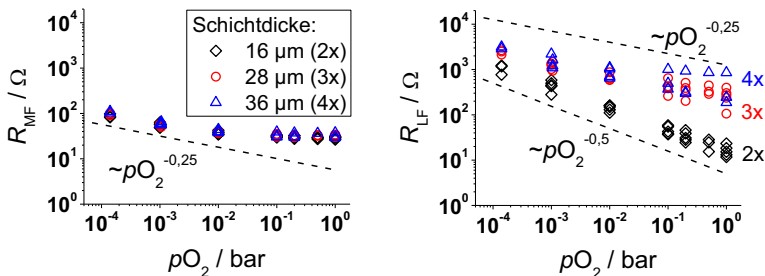


Abbildung 5-18: Aus Anpassungen gewonnene Widerstände für verschiedene Elektroden-Schichtdicken (angegeben ist jeweils die durchschnittliche Schichtdicke für eine Variante mit x-facher Druckhäufigkeit).

Die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes bekräftigt die Vermutung, dass es einen Transportweg für Sauerstoff durch das Elektrodenvolumen hindurch geben muss, der u. U. ratenbestimmend ist. Damit dieser Transportweg signifikant beiträgt, darf die Elektrode wohl nicht zu dick sein. Ab einem Dreifach-Druck scheint die Elektrode so dick zu sein, dass der Transportweg durch das Elektrodenvolumen hindurch ungünstig wird, sodass eine weitere Schichtdicken-erhöhung nicht mehr viel verändert. Dass dann ein anderer Prozess dominiert, wird durch die veränderte pO_2 -Abhängigkeit des Widerstands deutlich.

5.1.3 Trennung der Sauerstofftransportwege

Die Geometrie-Abhängigkeiten der Elektrodenwiderstände zeigten im letzten Abschnitt, dass zusätzlich zum Reaktionspfad über die äußere 3PG am Elektrodenrand noch ein weiterer Sauerstofftransportpfad durch die Elektrode hindurch vorhanden sein muss. Um die Einflüsse des Elektrodenrandes und der Elektrodenfläche zu trennen, wurden spezielle Proben verwendet, die in Abbildung 5-19 dargestellt sind:

1. Flächige Proben, deren Ränder mit Al_2O_3 verdeckt und deren Oberflächen frei sind, d.h. der Sauerstofftransport wäre nur durch die Elektrode möglich.
2. Flächige Proben, deren Oberflächen mit Al_2O_3 verdeckt und deren Ränder frei sind, d.h. der Sauerstofftransport wäre nur über den Rand möglich.
3. Flächige Proben ohne Abdeckungen als Vergleich.

Die Möglichkeit, statt einer Abdeckung eine Isolierschicht zwischen Pt und YSZ einzubringen, ähnlich wie in [151], wurde verworfen, da diese das elektrische Feld im Elektrolyten verzerren würde und somit bei Messungen mit Referenzelektroden stören könnte.

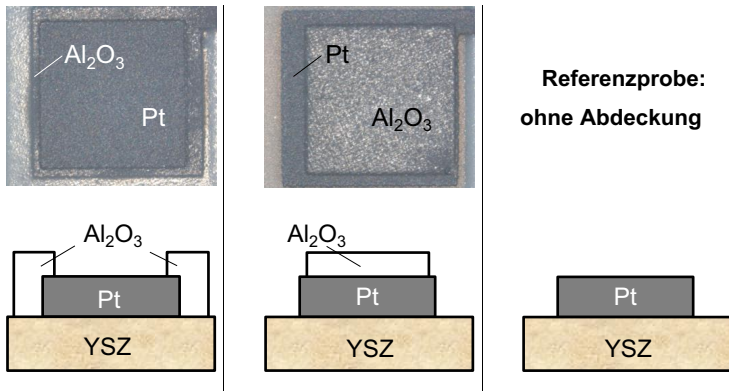


Abbildung 5-19: Proben zur Separation der Transportwege. Links: Rand bedeckt, Sauerstoff-Transport nur durch Elektrodenvolumen. Mitte: Oberfläche bedeckt/Rand frei, Sauerstoff-Transport nur über den Rand. Rechts: Referenzprobe ohne Abdeckung.

Die Al_2O_3 -Schichten wurden vor der Sinterung mittels Siebdruck auf die Elektroden aufgebracht. Nach dem Sintern hat der Al_2O_3 -Rahmen bei Proben mit abgedeckten Rändern eine Breite von etwa $900\ \mu\text{m}$, wobei je nach Seite etwa $50\text{--}500\ \mu\text{m}$ des Rahmens sich auf der Elektrode befinden. Bei Proben mit abgedeckter Fläche sind analog etwa $50\text{--}500\ \mu\text{m}$ des Elektrodenrandes frei. Die Dichtigkeit der Al_2O_3 -Schichten wurde im REM untersucht. Auf den Oberflächenbildern sind kleine Löcher von typischerweise $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ Durchmesser zu sehen, vereinzelt auch bis zu $5\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Die Dichte der Löcher liegt bei etwa $0,33$ pro $100\ \mu\text{m}^2$. Trotz dieser leichten Undichtigkeit sollte die Schicht dazu führen, dass der jeweils zu blockierende Transportpfad deutlich verlangsamt wird.

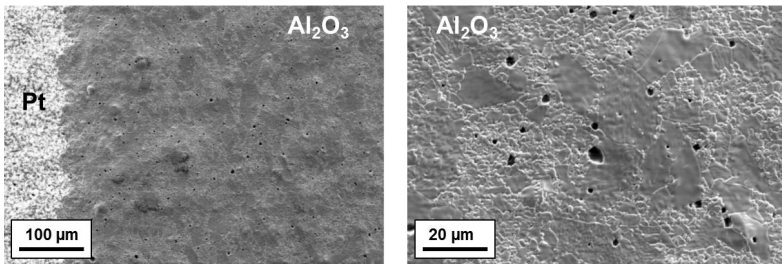


Abbildung 5-20: REM-Aufnahmen der Al_2O_3 -Schicht zur teilweisen Blockade von Transportwegen.

Für die elektrochemische Charakterisierung wurden Impedanzspektren im Bereich von 600 bis $850\ ^\circ\text{C}$ aufgenommen. Bei noch niedrigeren Temperaturen war die Auswertung nicht mehr sinnvoll möglich, da dann der Halbkreis des niederfrequenten Prozesses zum größten Teil nicht mehr im gemessenen Frequenzbereich lag. In Abbildung 5-21 sind die Impedanzspektren der verschiedenen abgedeckten Proben beispielhaft am Arbeitspunkt $800\ ^\circ\text{C}$ und $p\text{O}_2 = 10\ \text{mbar}$ gezeigt. Auffällig ist, dass wie bei der Schichtdickenvariation der hoch- und mittelfrequente Teil der Impedanzspektren aufeinander liegen, während der niederfrequente Halbkreis stark von der Abdeckung abhängig ist. Außerdem dominiert der niederfrequente Prozess die Gesamtimpedanz.

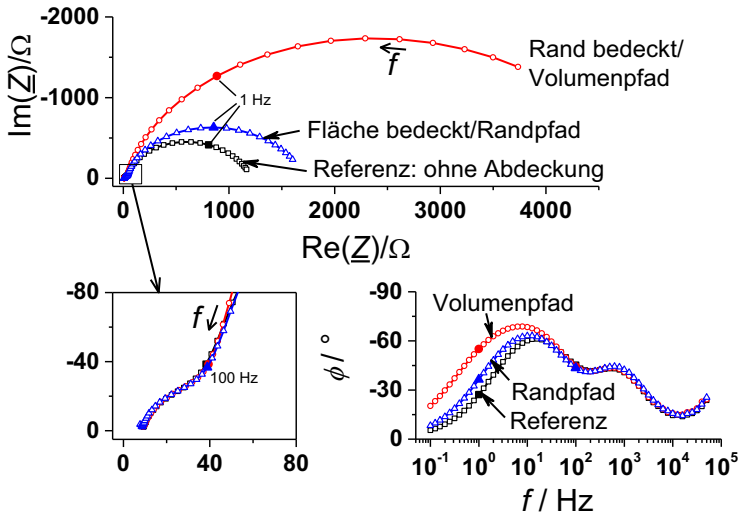


Abbildung 5-21: Impedanzspektrum von teilweise abgedeckten Elektroden bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 10^{-2}\text{ bar}$. Die Frequenzpunkte 1 Hz und 100 Hz sind markiert.

Es wurde wieder das Randles-Ersatzschaltbild aus Abbildung 5-4 zum Auswerten verwendet. Da der mittelfrequente Prozess einen viel kleineren Anteil hat als der niederfrequente Prozess, musste der CPE-Exponent des mittelfrequenten Prozesses auf $0,9$ fixiert werden, um plausible Fitergebnisse zu erhalten.

In Abbildung 5-22 und Abbildung 5-23 sind die mit ESB ausgewerteten Widerstände der drei Geometrie-Varianten über p_{O_2} für ausgewählte Temperaturen dargestellt. Wie bereits in den Spektren sichtbar, unterscheiden sich die Widerstände des mittelfrequenten Prozesses zwischen den verschiedenen Varianten kaum. Der Widerstand zum mittelfrequenten Prozess scheint also nur von der Fläche zwischen Pt und YSZ abzuhängen, denn diese ist für alle Varianten gleich. Die p_{O_2} -Abhängigkeiten bei verschiedenen Temperaturen sind analog zu R_{MF} der anderen Elektrodenvarianten (Dickenvariation, Gitterelektroden), passen also zur Ladungstransferreaktion.

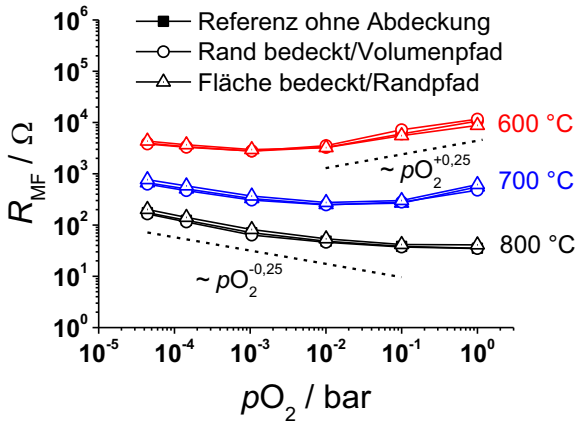


Abbildung 5-22: Aus Anpassung ermittelter Widerstand R_{MF} der unterschiedlich abgedeckten Elektroden über pO_2 für verschiedene Temperaturen.

Die Widerstände des niederfrequenten Prozesses zeigen dagegen je nach Elektrodenabdeckung verschiedene pO_2 -Abhängigkeiten (Abbildung 5-23). So hängt der Widerstand der Elektrode mit abgedeckter Fläche (nur Randpfad) weniger stark vom pO_2 ab als es bei der Elektrode mit bedecktem Rand (nur Volumenpfad) der Fall ist. Dadurch ist bei einem bestimmten pO_2 ein Kreuzungspunkt (Crossover) der Widerstandsisotherme vorhanden. Bei hohem pO_2 trägt offenbar die Elektrodenfläche mehr zur Gesamttransport bei, während bei niedrigem pO_2 der Rand der Elektrode den leitfähigeren Pfad bietet. Die Position dieses Kreuzungspunktes hängt zudem von der Temperatur ab. Bei 600 °C ist der Schnittpunkt bei einem viel niedrigeren pO_2 zu finden als bei 800 °C.

Die Widerstandskurve der nicht abgedeckten Referenzprobe hat eine Steigung, die zwischen den Steigungen der teils abgedeckten Varianten liegt. Der Widerstand nimmt bei sehr hohem oder sehr niedrigem pO_2 jeweils den niedrigeren Widerstandswert der teils abgedeckten Proben an. Dieses Verhalten lässt vermuten, dass es sich bei den getrennten Sauerstoff-Transportwegen um parallele Prozesse handelt. Dies wird nun anhand einer einfachen Berechnung überprüft. Hierbei sei $R_{LF,par}$ die Parallelschaltung der Transportwiderstände von der Probe mit Randbedeckung (nur Volumenpfad) und der Probe mit Flächenbedeckung (Randpfad), d.h.

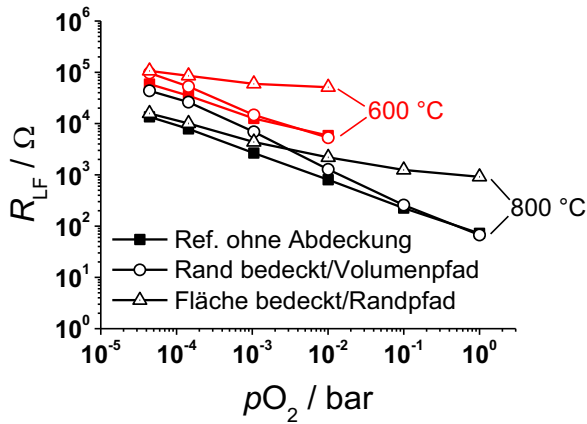


Abbildung 5-23: Aus Anpassung ermittelter Widerstand R_{LF} der unterschiedlich abgedeckten Elektroden über pO_2 für 600 °C und 800 °C. Da der niederfrequente Teil des Impedanzspektrums bei hohen pO_2 und niedrigen Temperaturen außerhalb des Messfensters liegen, fehlen bei 600 °C einige Punkte.

$$R_{LF,par} = \left(\frac{1}{R_{LF,Volumenpfad}} + \frac{1}{R_{LF,Randpfad}} \right)^{-1} \quad (5-5)$$

Nun wird der berechnete Widerstand mit dem der nicht abgedeckten Probe verglichen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-24 dargestellt. Tatsächlich liegen die Werte bei verschiedenen Temperaturen und im mittleren pO_2 -Bereich recht gut aufeinander mit Fehlern unter 7 %. Etwas größere Abweichungen von etwa 13-15 % sind bei den Randwerten zu beobachten. Dabei ist der berechnete Widerstand stets kleiner als der von der Referenzprobe.

Diese Abweichungen könnten durch die kleinen Löcher in der Al_2O_3 -Schicht zu erklären sein, die zu einer gewissen Gasdurchlässigkeit in den Abdeckungen führen. Dadurch sind die Widerstände der teils abgedeckten Elektroden etwas kleiner als bei einer idealen, gasdichten Abdeckung. Zusätzliche Fehler können dadurch entstehen, dass die Trennung der Transportwege nicht ganz „sauber“ ist. Es gibt z.B. bei der Probe mit abgedeckter Fläche einen Streifen von etwa

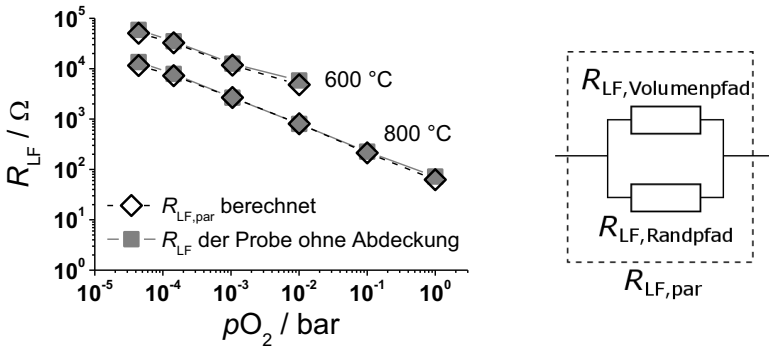


Abbildung 5-24: Vergleich von R_{LF} der Probe ohne Abdeckung mit $R_{LF,par}$, welcher aus der Parallelschaltung der teils abgedeckten Proben berechnet wurde.

$100\ \mu\text{m}$ Breite, der nicht abgedeckt ist und Transport durch das Elektrodenvolumen ermöglicht. Außerdem können generell auch der Fit und die Herstellungsschwankungen zwischen verschiedenen Proben zu Fehlern führen.

In Abbildung 5-25 sind Arrhenius-Graphen bzgl. R_{LF} für die verschiedenen Geometrien bei verschiedenen pO_2 dargestellt. Die Steigung der zum Randpfad gehörigen Arrhenius-Kurve ist stets etwas steiler als bei der, die zum Volumenpfad gehört. Bei niedrigen Temperaturen dominiert also der Volumenpfad, während der Randpfad bei hohen Temperaturen leitfähiger ist. Es existiert also auch über die Temperatur ein Kreuzungspunkt. Dieser verschiebt sich mit steigendem pO_2 sich zu höheren Temperaturen und liegt bei 100 mbar bereits über der maximalen Messtemperatur.

Die lokal ausgewerteten pO_2 -Abhängigkeiten und Aktivierungsenergien von R_{LF} sind in Abbildung 5-26 dargestellt. Betrachtet werden nun zuerst die pO_2 -Abhängigkeiten. Während die Elektrode mit abgedecktem Rand (Volumenpfad) einen pO_2 -Koeffizienten von bis zu $-0,7$ besitzt, ist die stärkste pO_2 -Abhängigkeit bei der Elektrode mit abgedeckter Fläche (Randpfad) $pO_2^{-0,4}$. Die ungedeckte Probe zeigt hauptsächlich eine $pO_2^{-0,5}$ -Abhängigkeit.

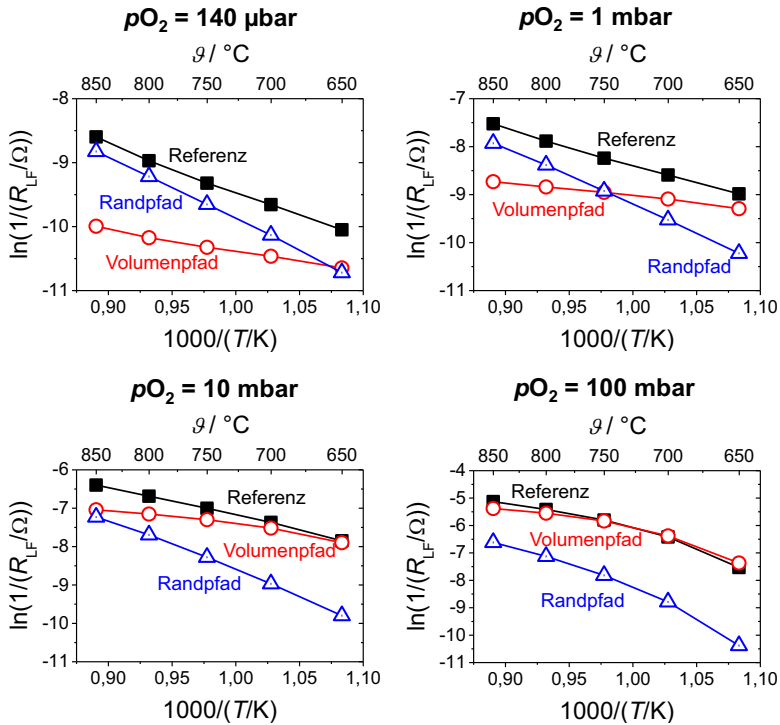


Abbildung 5-25: Arrhenius-Darstellungen von R_{LF} bei verschiedenen pO_2 für den Temperaturbereich 650-850 °C (bei 600 °C war R_{LF} teilweise nicht mehr auswertbar).

Die pO_2 -Abhängigkeit von R_{LF} beim Randpfad hat Ähnlichkeiten mit dem Ladungstransferwiderstand, ist aber mit bis zu $pO_2^{-0,4}$ -ein wenig stärker pO_2 -abhängig als dieser. Eine $pO_2^{-0,5}$ -Abhängigkeit, die eine Diffusionslimitierung nach erfolgter dissoziativer Adsorption beschreibt, wird aber nicht erreicht. Möglicherweise handelt es sich um eine Mischung zwischen Ladungstransfer und einem stärker pO_2 abhängigen Transportprozess.

Bei der Probe mit abgedecktem Rand (Volumenpfad) sind alle pO_2 -Koeffizienten negativ, d.h. die Reaktion ist im gesamten Messbereich limitiert durch Sauerstoffmangel. In der Konturkarte ist ein breites „Tal“ mit Werten bei etwa -0,75 zu erkennen. Ein $pO_2^{-0,75}$ -Verhalten würde zu einer Co-Limitierung von zwei Prozessen passen, wovon der eine pO_2^{-1} -Abhängigkeit besitzt und der andere eine

$pO_2^{-0.5}$ -Abhängigkeit. Ersterer kann z.B. Adsorption oder Gasphasendiffusion sein und letzterer Diffusion auf der Pt-Oberfläche oder entlang Korngrenzen. Dass der pO_2 -Exponent bei noch niedrigeren pO_2 wieder ansteigt, ist wahrscheinlich ein Artefakt durch nicht vollständig abgedichteten Randpfad, der bei niedrigen pO_2 dominiert.

Schließlich werden noch die Aktivierungsenergien in Abbildung 5-26 rechts betrachtet. Im Vergleich besitzt der Widerstand des Randpfades viel höhere effektive Aktivierungsenergien als der Widerstand des Volumenpfades. Die unverdeckte Probe liegt, wie erwartet, dazwischen.

Die effektiven Aktivierungsenergien des Randpfades liegen zwischen etwa 75 kJ/mol bei hohen Temperaturen und niedrigem pO_2 und 200 -250 kJ/mol bei hohem pO_2 . Dieses Verhalten passt zu einem Ladungstransfer-Widerstand, was die Aussage der pO_2 -Abhängigkeiten unterstützt.

Beim Volumenpfad sind effektive Aktivierungsenergien zwischen etwa 25 und 150 kJ/mol zu finden, wobei ein großer Bereich bei etwa 30 kJ/mol liegt. Hier ist, ähnlich wie bei den pO_2 -Exponenten, ein „Tal“ in der Kontur-Karte zu sehen, der vermutlich auf Einflüsse durch den nicht vollständig blockierten Randpfad zurückzuführen ist. Eine Aktivierungsenergie bei 30 kJ/mol würde, wie die $pO_2^{-0.75}$ -Abhängigkeit, zu einer Co-Limitierung von Adsorption oder Gasphasendiffusion mit Diffusion auf Platin passen. Dieser Wert liegt aber auch in dem Bereich der Aktivierungsenergien, die in der Literatur der Sauerstoffdiffusion entlang Platinkorngrenzen zugeschrieben werden (ca. 20 bis 80 kJ/mol) [105,22,107]. Da es sich in der Literatur auch um effektive Aktivierungsenergien handelt, könnte die tatsächliche Aktivierungsenergie der Diffusion durch Korngrenzen auch davon abweichen.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass der Randpfad anscheinend vorwiegend Ladungstransfer-limitiert ist, während beim Volumenpfad die Transportprozesse dominieren. Während ersterer mehr bei hohen Temperaturen und niedrigen pO_2 zur Gesamtreaktion beiträgt, dominiert letzterer die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen und hohen pO_2 . Die beiden Reaktionspfade sind parallel angeordnet.

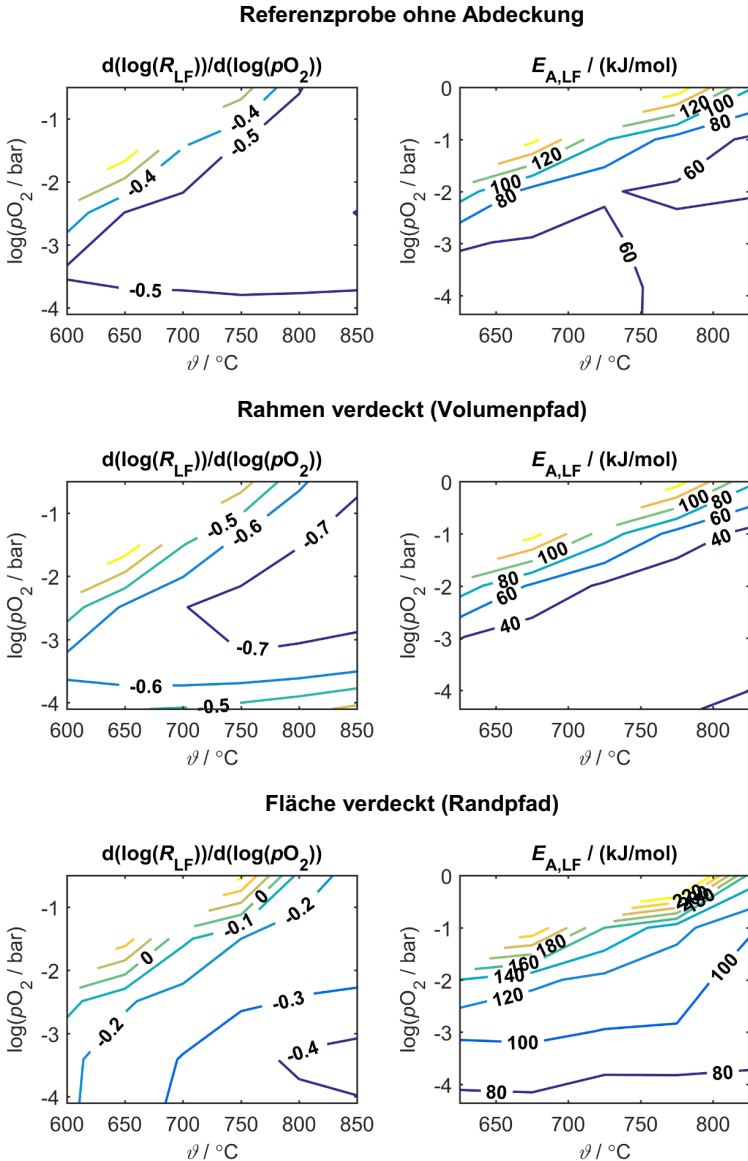


Abbildung 5-26: pO_2 -Abhängigkeiten (links) und Aktivierungsenergien (rechts) von R_{LF} der verschieden abgedeckten Probenvarianten.

5.1.4 Visualisierung des Sauerstoff-Einbauortes

Für die Identifikation der limitierenden Prozesse im Volumenpfad ist es hilfreich, den genauen Einbauort des Sauerstoffs zu kennen. Um den Einbauort unter der Elektrode zu lokalisieren, wurde ein $^{18}\text{O}_2$ -Tracer-Experiment an einer Probe mit abgedecktem Rand durchgeführt. Dass ^{18}O sich als Tracer für YSZ-basierte Systeme eignet, wurde bereits in mehreren anderen Arbeiten gezeigt [134,152,153]. Der einzige Nachteil ist die schnelle Sauerstoffionen-Diffusion im YSZ, sodass der Versuch nur bei niedrigen Temperaturen aussagekräftig ist.

Die Probe wurde unter einer 20 %igen $^{18}\text{O}_2$ -Atmosphäre (Rest Stickstoff) mit 500 mV für 10 Minuten polarisiert. Um die Verteilung des Sauerstoffs im Elektrolyten einzuschränken, wurde dieser Versuch bei 400 °C durchgeführt. Nach den 10 Minuten wurde die Probe zügig abgekühlt. Es wurde dann ein Querschliff erstellt, an dem anschließend eine Analyse mit der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie (Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectroscopy, Abk. ToF-SIMS) durchgeführt wurde. Mit ToF-SIMS kann die chemische Zusammensetzung einer Festkörper-Oberfläche in den obersten Monolagen ermittelt werden. Dazu wird die Oberfläche mit Ionen beschossen, in diesem Fall Bi^+ , sodass Sekundärionen sich von der Oberfläche lösen. Sowohl die Flugzeit als auch die Masse des Sekundärions dienen der Bestimmung des Elementes bzw. des Moleküls. Durch Abtastung einer Fläche mit dem Primärionenstrahl kann ein massenaufgelöstes 2D-Bild erzeugt werden. Die ToF-SIMS-Analyse in dieser Arbeit wurde von der Tascon GmbH mit dem Gerät IONTOF TOF.SIMS⁵ durchgeführt.

In Abbildung 5-27 ist das Ergebnis der Analyse dargestellt. Es wurde eine Stelle an der Grenzfläche zwischen der Elektrode und dem Festelektrolyt untersucht. Platin ist hierbei blau eingefärbt. In Rot dargestellt ist übliches ^{16}O , was in diesem Fall zu einer oxidhaltigen Keramik gehören sollte. Das Isotop ^{18}O ist grün gefärbt und vermehrt an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Substrat zu sehen. Die Ausdehnung des Bereiches mit erhöhter ^{18}O -Konzentration hat eine Größe von etwa 2,5 μm . Die Diffusionslänge L_D für die Zeitdauer t kann mithilfe des Diffusionskoeffizienten für Ionenleitung D_{ion} abgeschätzt werden:

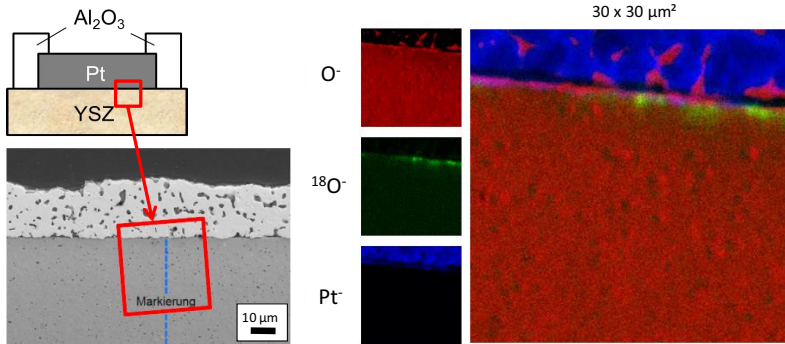


Abbildung 5-27: Experiment zur Visualisierung des Einbauortes. Links: Kennzeichnung des untersuchten Bereichs im ToF-SIMS; rechts: ToF-SIMS-Ergebnis. Rot: oxidhaltige Keramik, blau: Platin, grün: Isotop ¹⁸O (Analyse durchgeführt von der Tascon GmbH, Münster).

$$L_D = \sqrt{D_{\text{ion}} t}. \quad (5-6)$$

Der Diffusionskoeffizient kann mit der Nernst-Einstein-Gleichung (Gleichung (2-2)) berechnet werden und beträgt für 400 °C und 4,5 mol-% Y₂O₃ etwa $1,8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ (detaillierte Berechnung siehe Anhang A5). Damit lässt sich eine Diffusionslänge von etwa 3,3 µm nach $t = 600 \text{ s}$ abschätzen. Dass die tatsächliche Ausdehnung der ¹⁸O-Ionen etwas kleiner ist, kann damit erklärt werden, dass die tatsächliche Verweilzeit der Ionen im YSZ kürzer ist, weil die Isotope zuerst durch die Elektrode hindurch diffundieren müssen.

Auffällig ist, dass die Konzentration der Isotope direkt unter einer oxidhaltigen Keramik erhöht ist, während direkt unter Platin fast kein ¹⁸O zu sehen ist. Dies ist möglicherweise ein Hinweis dafür, dass die inerte Keramik innerhalb der Elektrode zum Transportprozess beiträgt. Die inerte Keramik dürfte aber selbst kein guter Sauerstoffionenleiter sein, da innerhalb dieser Keramik kein ¹⁸O zu detektieren ist. Es können also noch die Grenzfläche Pt-Keramik oder die Poren zum Transport beitragen.

Eine alternative Erklärung könnte eine ungleichmäßige Stromdichteverteilung im Elektrolyt sein. Die inerte Keramik stellt einen Isolator dar. Das elektrische Feld unter der Keramik ist deshalb schwächer als unter Platin. Möglicherweise

führt dies dazu, dass die eingebauten Ionen unter Platin schneller wegdiffundieren, als unter einem Isolator. Bei dieser Hypothese geht man also davon aus, dass nur die nicht wegdiffundierten ^{18}O -Ionen im Bild zu sehen sind. Die Voraussetzung ist der gleichmäßige Sauerstoffeinbau an jeder Stelle unter der gesamten Elektrode. Ob diese Voraussetzung erfüllt ist, kann nach derzeitigem Stand nicht beurteilt werden.

Es muss zuletzt noch berücksichtigt werden, dass dieses Experiment bei einer Temperatur durchgeführt wurde, die weit unterhalb der sonstigen Messtemperaturen liegt. Das Verhalten bei den Standard-Betriebstemperaturen kann hiervon abweichen, obwohl die elektrochemischen Untersuchungen gezeigt haben, dass der Volumenpfad bei niedrigen Temperaturen eher dominiert. Wegen der schnellen Sauerstoffionen-Diffusion im Elektrolyten bei höherer Temperatur ist es schwierig, den Hochtemperaturfall mit diesem Experiment abzubilden.

5.1.5 Zusammenfassende Diskussion „dichte“ Pt- Al_2O_3 -Elektroden

Bei „dichten“ Al_2O_3 -Elektroden sind im Impedanzspektrum typischerweise zwei mehr oder weniger gut getrennte Prozesse abgesehen vom hochfrequenten Elektrolytprozess zu finden. Der Prozess bei mittleren Frequenzen hat einen Widerstand, der Aktivierungsenergien und $p\text{O}_2$ -Abhängigkeiten wie ein Ladungstransferwiderstand besitzt. Dieser Widerstand ist nur von der Grenzfläche zwischen Pt und YSZ abhängig und ansonsten unabhängig von anderen geometrischen Größen wie Schichtdicke, freie Elektrodenoberfläche oder Länge der äußeren 3PG. Typischerweise ist dieser Widerstand, R_{MF} , sehr viel kleiner als der Widerstand des niederfrequenten Prozesses R_{LF} . Der Widerstand R_{MF} steht also vermutlich für einen Ladungstransferwiderstand an der 2PG, der abgekoppelt vom restlichen System ist. Das wäre z.B. bei geschlossenen Poren an der 2PG der Fall. Es reichen dabei wohl kleine Poren, wie in [21] gezeigt. Es handelte sich bei der zitierten Arbeit um Dünnschichtelektroden, die ebenfalls eine kleine flächenabhängige mittelfrequente Schulter im Impedanzspektrum besaß.

Komplexe Geometrieabhängigkeiten zeigten sich beim Widerstand des dominierenden niederfrequenten Prozesses, R_{LF} . Es konnten zwei Reaktionspfade mit

unterschiedlichen Eigenschaften getrennt werden, die parallel zueinander verlaufen. Der Pfad über den Elektrodenrand besitzt ähnliche Merkmale wie der Ladungstransferwiderstand: Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 75 und 250 kJ/mol und es existiert eine $pO_2^{-0,4...+0,3}$ -Abhängigkeit. Dieser Reaktionspfad trägt vor allem bei niedrigem pO_2 und hohen Temperaturen zur Gesamtleitfähigkeit bei. Bei niedrigen Temperaturen und hohem pO_2 dominiert der Reaktionspfad durch das Volumen der Elektrode. Mit relativ niedrigen Aktivierungsenergien zwischen 25 und 150 kJ/mol und pO_2 -Koeffizienten zwischen -0,7 und -0,3 scheint dieser Pfad entweder durch Adsorption oder Gasphasendiffusion zusammen mit einer Art von Diffusion auf Platin co-limitiert zu sein.

Dass die Gasphase möglicherweise eine wichtige Rolle spielt, zeigte die 3D-Rekonstruktion aus einer FIB-REM-Analyse. In dem rekonstruierten Volumen konnten vermehrt Poren an der Platin-Keramik-Grenzfläche gefunden werden. Passend dazu konnte in einem ^{18}O -Tracer-Experiment festgestellt werden, dass der Sauerstoff-Einbauort unter der Elektrode vor allem dort im YSZ zu finden ist, wo sich in der Elektrode direkt an der Grenzfläche zum Substrat Al_2O_3 befindet. Das führt zu der Vermutung, dass ein Großteil des Sauerstofftransports durch die Porosität an der Pt- Al_2O_3 -Grenzfläche erfolgt. Da in der 3D-Rekonstruktion kein durchgängiger Porenpfad gefunden wurde, sind vermutlich stellenweise auch Korngrenzpfade zu überwinden.

Für ein Gesamtbild sind die kapazitiven Effekte im System nicht zu vernachlässigen. Die gemessenen Kapazitäten sind rein abhängig von der Elektrodenfläche. Da die Kapazität des mittelfrequenten Prozesses fast unabhängig von der Temperatur und sehr wenig pO_2 -abhängig ist, passt sie am besten zur Doppelschichtkapazität an der 2PG. Die Werte von 60 bis 160 $\mu F/cm^2$ fallen in den Bereich typischer Werte für Doppelschichtkapazitäten in der Literatur. Die Kapazität im niederfrequenten Bereich ist ebenfalls kaum von der Temperatur abhängig, steigt allerdings stark mit dem pO_2 an. Bei hohem pO_2 liegt eine pO_2^1 -Abhängigkeit vor, was für eine Kapazität durch geschlossene Poren an der Pt|YSZ-Grenzfläche spricht. Es könnte sich hierbei um dieselben Poren handeln, die für die Entstehung von R_{MF} verantwortlich sind.

In Abbildung 5-28 sind nochmals schematisch alle Prozesse mit deren Eigenschaften dargestellt. Der niederfrequente Widerstand einer Pt-Al₂O₃-Elektrode ergibt sich aus der Parallelschaltung des Widerstands vom Randpfad und des Widerstands vom Volumenpfad. Die Gewichtung der Widerstände erfolgt einerseits durch die Betriebsbedingungen (pO_2 , T), andererseits aber auch durch Geometrie (Dicke, Umfang, Fläche). So konnte z.B. in Abschnitt 5.1.2.2 beobachtet werden, dass der Randpfad mit zunehmender Elektrodendicke an Einfluss gewinnt, weil der Volumenpfad dann immer schwerer zugänglich wird. Bei Elektroden mit verschiedenem Umfang/verschiedener Fläche (Abschnitt 5.1.2.1) zeigte sich bei niedrigem pO_2 und hoher Temperatur die Dominanz des Randpfades bei R_{LF} . Bei hohem pO_2 war nur noch die Flächenabhängigkeit zu beobachten, die für den Volumenpfad spricht.

Alle anderen Prozesse sind, wie bereits ausgeführt, rein abhängig von der Elektrodenfläche. Die Anordnung der genannten Prozesse führen zu einem etwas anderen Ersatzschaltbild als ursprünglich angenommen (s. Abbildung 5-29).

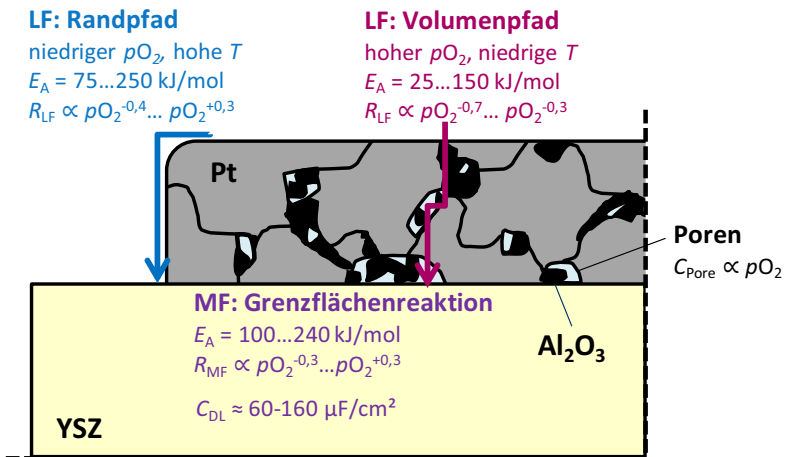


Abbildung 5-28: Schematische Übersicht über Sauerstoff-Reaktionspfade in „dichten“ Pt-Al₂O₃-Elektroden.

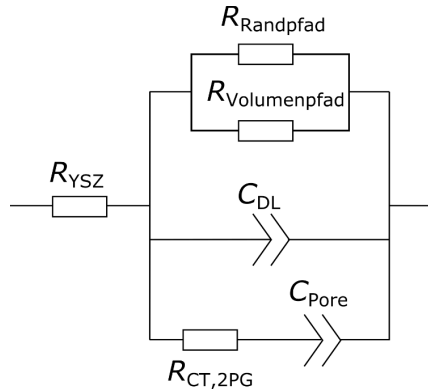


Abbildung 5-29: Neues Ersatzschaltbild für „dichte“ Pt-Al₂O₃-Elektroden basierend auf Erkenntnissen aus Experimenten.

Das neue Ersatzschaltbild entspricht im Wesentlichen der „Parallelschaltung“ aus Abbildung 2-12, wobei R_{LF} aus der Parallelschaltung von $R_{Randpfad}$ und $R_{Volumenpfad}$ besteht. Bei der Verwendung von unterschiedlichen Ersatzschaltbildern können sich theoretisch unterschiedliche Werte für die Fitparameter ergeben. In diesem Fall wurde bereits die Parallelschaltung getestet und festgestellt, dass die Abweichungen zum Randles-Ersatzschaltbild relativ gering sind, wie bereits in Abbildung 5-3 gezeigt. Die ermittelten Abhängigkeiten der Fitparameter sind also auch im neuen Ersatzschaltbild gültig.

Anzumerken ist noch die Ähnlichkeit der Ergebnisse zu Arbeiten an Dünnschichtelektroden in der Literatur. In Arbeiten der TU Wien [22,24] wurden ebenso parallele Sauerstofftransportpfade in dichten, aber Korngrenzen-behafteten Dünnschichtelektroden gefunden. Der „Oberflächenpfad“, der dem „Randpfad“ in der vorliegenden Arbeit entspricht, dominiert dort ebenfalls bei höheren Temperaturen, während der Volumenpfad bei niedrigen Temperaturen den Gesamtwiderstand bestimmt. Die Aktivierungsenergie für den Randpfad in den genannten Arbeiten liegt bei 1,6 eV, also etwa 154 kJ/mol. Dies passt sehr gut zur ausgewerteten Aktivierungsenergie der vorliegenden Arbeit bei hohem pO_2 .

Für den Volumenpfad haben die Autoren sehr niedrige Aktivierungsenergie gefunden, die noch niedriger sind als in der vorliegenden Arbeit. Bei den Dünnschichtproben waren sicher keine Poren in der Platinschicht vorhanden, die zum Transport beitragen würden. Ob diese niedrige effektive Aktivierungsenergie tatsächlich der Diffusion durch Korngrenzen zugeschrieben werden kann oder ob vielleicht andere Effekte dazu führen, wird im Kapitel 6 erörtert. Dort werden die verschiedenen gefundenen Transportpfade mit dem Simulationsmodell aus Kapitel 3 verglichen.

5.2 „Undichte“ Pt-Al₂O₃-Elektrode

Die einfach gedruckte Pt-Al₂O₃-Elektrode mit Löchern in der Druckschicht gilt als „undicht“ und stellt ein Zwischensystem zwischen dichten Dickschichtelektroden und porösen Dickschichtelektroden dar. Eine Untersuchung dieser Elektrode kann deshalb zum Gesamtverständnis beitragen.

Impedanzspektren von Messungen bei 800 °C und verschiedenen pO_2 sind in Abbildung 5-30 dargestellt. Anders als bei den „dichten“ Systemen können nur bei niedrigem pO_2 zwei getrennte Prozesse im mittel- und niederfrequenten Bereich identifiziert werden. Mit steigendem pO_2 verschiebt sich der niederfrequente Phasenpeak im Bodediagramm zu höheren Frequenzen, sodass ab einem pO_2 von 10^{-2} bar nur noch ein Phasenpeak im Bode-Diagramm zu sehen ist. Die Frequenz zum Phasenbetragsmaximum liegt bei 1 kHz, wie beim mittelfrequenten Prozess des „dichten“ Systems. Die Frequenzabhängigkeiten sind vom Trend ähnlich wie in der Simulation.

Wie bei den „dichten“ Elektroden ist auch hier der hochfrequente Bereich >10 kHz unabhängig von pO_2 und kann somit ebenfalls dem Elektrolyten zugeordnet werden. Eine weitere Gemeinsamkeit mit bereits betrachteten Elektroden ist die Abnahme der Widerstände mit steigendem pO_2 bei dieser Temperatur.

Bei 600 °C ist in den Impedanzspektren jeweils nur noch ein Prozess (ein Halbkreis) zu sehen (siehe Abbildung 5-31), wobei nicht auszuschließen ist, dass mehrere Prozesse darin vereint sind. Der Widerstand sinkt bei niedrigem pO_2 und

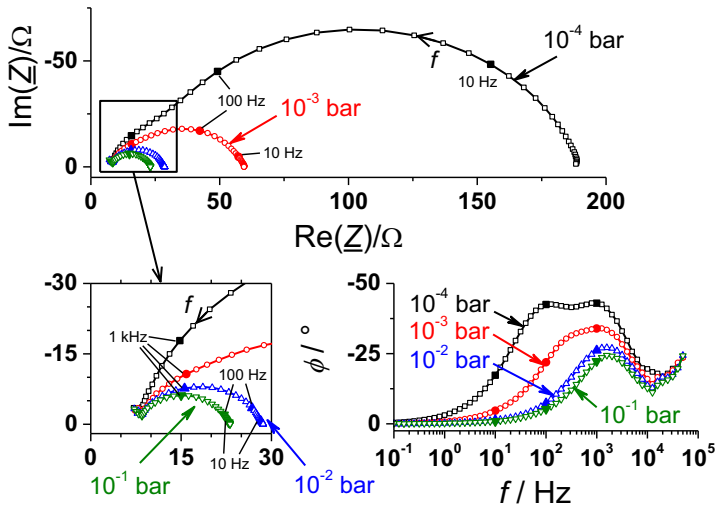


Abbildung 5-30: Impedanzspektren der einfach gedruckten, undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode bei 800 °C und verschiedenen p_{O_2} . Markiert sind die Frequenzpunkte 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

wächst ab 10^{-2} bar mit steigendem Partialdruck. Dieses Verhalten passt zu den bisherigen Ergebnissen.

Ein Unterschied zum dichten System ist, dass die Impedanz auch bei hohen p_{O_2} und niedrigen Temperaturen vollständig im gemessenen Frequenzbereich bleibt. Daraus kann geschlossen werden, dass bei der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode weniger geschlossene Poren vorhanden sind, die eine große p_{O_2} -abhängige Kapazität verursachen. Wegen der Undichtigkeit sind die Poren in diesem Fall wohl gut mit der umliegenden Gasphase verbunden.

Da bei der Mehrheit der gemessenen Impedanzspektren nur ein Prozess deutlich erkennbar ist, während lediglich einzelne Spektren zwei Prozesse zeigen, wird bei dieser Elektrode nur der Polarisationswiderstand R_P ausgewertet. Für dessen Bestimmung wird vom Gesamtwiderstand der Elektrolytwiderstand abgezogen, wie in Abbildung 5-32 veranschaulicht.

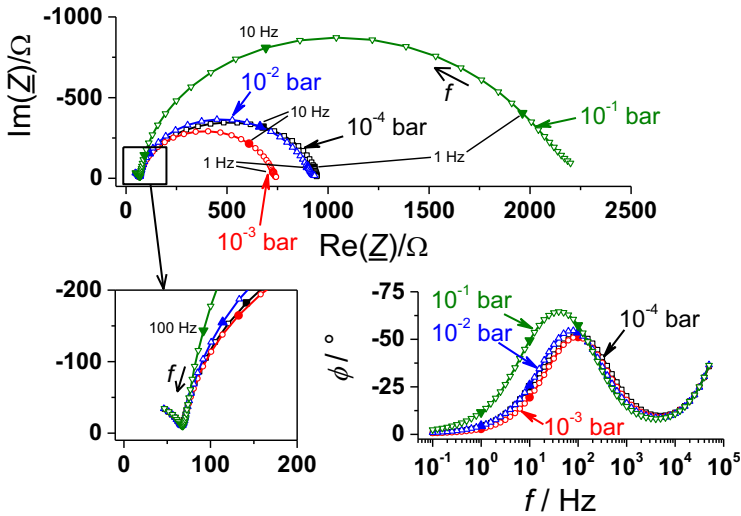


Abbildung 5-31: Impedanzspektren der einfachen, undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode bei 600 °C und verschiedenen p_{O_2} . Markiert sind die Frequenzpunkte 1 Hz, 10 Hz und 100 Hz.

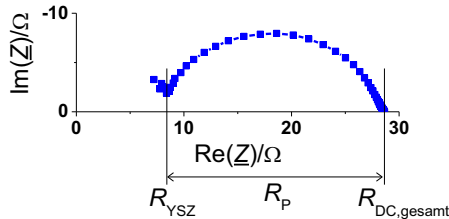


Abbildung 5-32: Auswertung des Polarisationswiderstands R_P aus dem Impedanzspektrum.

Der doppellogarithmische Graph von R_P über p_{O_2} ist in Abbildung 5-33 dargestellt. Die Form der Kennlinien hat große Ähnlichkeiten mit der der simulierten Widerstände R_P . Auch hier sind Widerstandsminima bei jeder Temperatur zu erkennen.

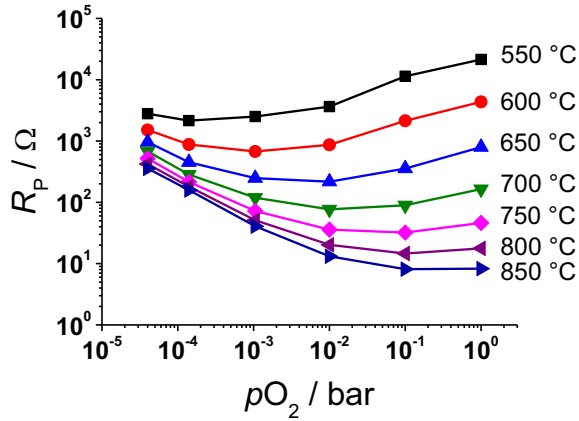


Abbildung 5-33: Isotherme des Polarisationswiderstands der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode über pO_2

Die lokalen pO_2 -Abhängigkeiten sind in Abbildung 5-34 links dargestellt. Bei niedrigen pO_2 und hohen Temperaturen ist fast eine $pO_2^{-0.7}$ -Abhängigkeit zu finden. Der pO_2 -Exponent nimmt dann in Richtung niedrige Temperaturen und hohem pO_2 kontinuierlich zu und endet bei etwa +0,3. Dieses Verhalten entspricht etwa dem Widerstand R_D im Simulationsmodell. Es scheinen also über weite Bereiche die Transportprozesse zu limitieren, obwohl bei den meisten Arbeitspunkten nur ein mittelfrequenter Prozess im Impedanzspektrum zu finden ist. In diesem einen Halbkreis sind wohl mehrere Prozesse zusammengefasst. Vermutlich liegt hier ein Fall vor, bei dem die Zeitkonstante des Ladungstransfers mit der der Transportprozesse zusammenfällt. Solche Fälle konnten auch im Simulationsmodell beobachtet werden (siehe Abschnitt 3.3.1). Nur bei hohen Temperaturen und niedrigen pO_2 trennt sich der niederfrequente Prozess. Bei diesen Bedingungen ist typischerweise der Transportwiderstand R_D durch die geringe Sauerstoff-Bedeckung auf Pt besonders groß, was zur deutlichen Verlangsamung des niederfrequenten Prozesses führt. Dadurch kann eine stärkere Trennung der Prozesse bei diesen Bedingungen auftreten.

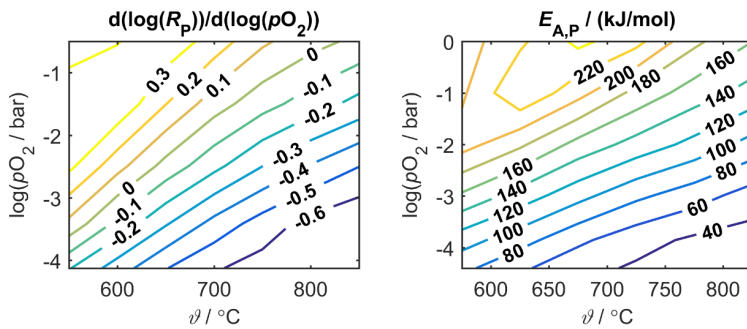


Abbildung 5-34: Kontur-Karten des pO_2 -Exponenten (links) und der Aktivierungsenergien (rechts) der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode.

Das Arrhenius-Diagramm ist in Abbildung 5-35 und die daraus gewonnenen Aktivierungsenergien sind in Abbildung 5-34 rechts dargestellt. Die Werte reichen von etwa 30 kJ/mol bei hoher Temperatur und niedrigem pO_2 bis hin zu über 200 kJ/mol bei niedriger Temperatur und hohem pO_2 . Dieses Verhalten spricht auch für eine Dominanz des Transportwiderstands, zumindest bei hoher Temperatur und niedrigem pO_2 . Eine reine Adsorptionslimitierung liegt nicht vor, d.h. der Effekt durch eine begrenzte Pt-Oberflächenausdehnung ist in diesem Fall nicht besonders ausgeprägt, was auch bei einer Elektrode ohne elektrochemisch aktives Stützgerüst zu erwarten ist.

Dass die Transportprozesse bei der undichten Elektrode stärker dominieren als bei dichten Pt-Al₂O₃-Elektroden liegt vermutlich daran, dass hier der Transportpfad durch das Volumen durch die Undichtigkeit erleichtert ist. Da der Randpfad und der Volumenpfad parallel zueinander angeordnet sind, trägt letzter in diesem Fall mehr zur Gesamtleitfähigkeit bei.

Auch hier ist eine leichte Abnahme der Aktivierungsenergie bei Temperaturen unter 600 °C und hohem pO_2 zu beobachten, jedoch weniger deutlich als bei den „dichten“ Varianten.

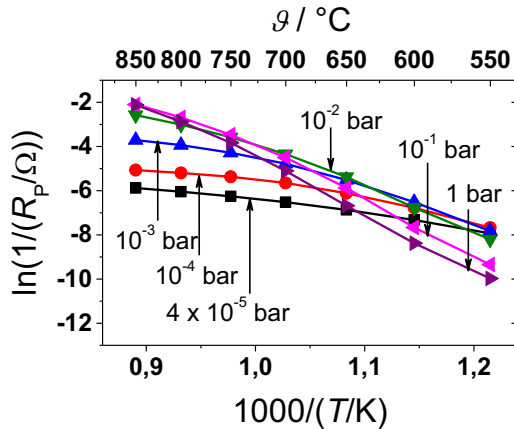


Abbildung 5-35: Arrhenius-Diagramm der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode für verschiedene pO_2 .

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Eigenschaften der undichten Elektrode relativ gut zum Transportwiderstand R_b des Simulationsmodells aus Kapitel 3 passen. Durch die Abwesenheit einer Kapazität durch geschlossene Poren kann auch bei niedrigen Temperaturen und hohen pO_2 das gesamte Impedanzspektrum ausgewertet werden. Für weiterführende Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen ist diese Eigenschaft von Vorteil. Auch für den Vergleich mit anderen Systemen (Poröse Pt-YSZ-Elektrode und Dünnschicht) an den Arbeitspunkten niedrige Temperatur und hoher pO_2 ist diese Elektrode geeigneter als die „dichten“ Pt-Al₂O₃-Elektroden.

5.3 Poröse Pt-YSZ-Dickschicht-Elektrode

Eine poröse Pt-YSZ-Dickschichtelektrode wurde zum Vergleich mit Pt-Al₂O₃-Elektroden an den gleichen Arbeitspunkten mit Impedanzspektroskopie untersucht. In Abbildung 5-36 sind Impedanzspektren bei 800 °C dargestellt. Wie erwartet sind die Widerstandswerte wegen der höheren 3PG-Dichte deutlich kleiner als bei Pt-Al₂O₃-Elektroden. Die Form des Impedanzspektrums bei niedrigen pO_2

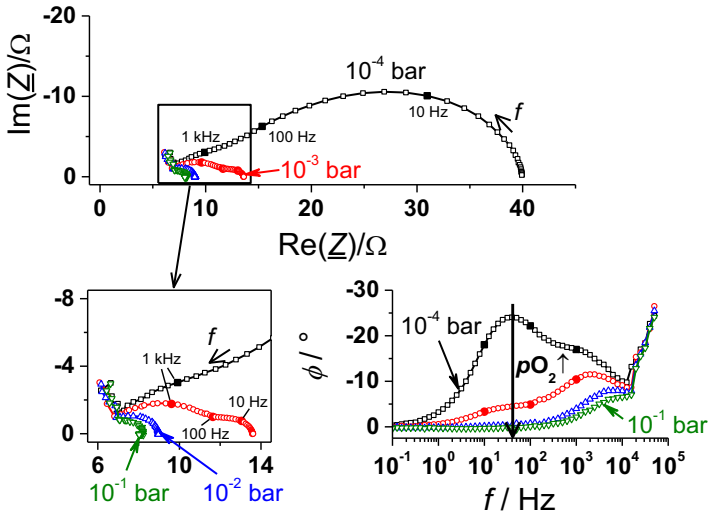


Abbildung 5-36: Impedanz Spektren der porösen Pt-YSZ-Dickschichtelektroden bei 800 °C und verschiedenem pO_2 . Markiert sind die Frequenzpunkte 10 Hz, 100 Hz und 1 kHz.

erinnert an das finite Warburg-Element. Bei etwas höherem pO_2 ist die Gesamtimpedanz noch deutlich kleiner. Der niederfrequente Anteil schrumpft mit steigendem pO_2 so stark, dass er ab 10^{-2} bar nicht mehr im Spektrum sichtbar ist.

In der Simulation wurde eine finite Warburg-Impedanz beobachtet, wenn die Ausdehnung der Pt-Oberfläche in der Größenordnung der Diffusionslänge oder darunter lag. Bei der vorliegenden Cermetelektrode könnte dies bei niedrigen pO_2 tatsächlich zutreffen, da die Abstände zwischen 3PG bei etwa 2-8 μm liegen. Somit wäre die Größe L_{Pt} im Modell zwischen 1 und 4 μm .

Für die bessere Vergleichbarkeit der verschiedenen Arbeitspunkte wurde wie bei der „undichten“ Pt- Al_2O_3 -Elektrode der Gesamtelektrodenwiderstand R_P ausgewertet. Dieser ist über pO_2 in Abbildung 5-37 und als Arrhenius-Diagramm in Abbildung 5-38 dargestellt.

Die Verläufe sind sehr ähnlich wie bei der „undichten“ Pt- Al_2O_3 -Elektrode und im Modell. Die Unterschiede sind nur als Nuancen erkennbar. So scheinen die Abstände zwischen den Widerstands Isothermen bei niedrigen pO_2 und hohen

Temperaturen kleiner zu sein und die Steigung über pO_2 etwas steiler als bei der undichten Pt- Al_2O_3 -Elektrode. Im Arrhenius-Diagramm ist der Übergang zwischen dem Bereich mit flacher Steigung und steiler Steigung bei etwas niedrigeren Temperaturen.

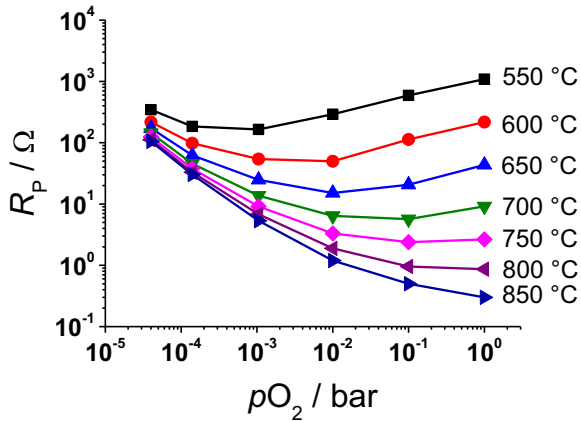


Abbildung 5-37: Isotherme des Polarisationswiderstands der porösen Dickschichtelektrode über pO_2 .

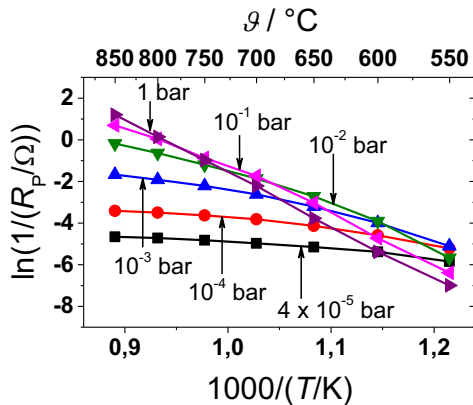


Abbildung 5-38: Arrhenius-Diagramm des Polarisationswiderstands der porösen Dickschichtelektrode für verschiedene pO_2 .

Die Auswertungen der lokalen pO_2 -Abhängigkeit und Aktivierungsenergie (Abbildung 5-39) bestätigen die Beobachtungen. Bei hohen Temperaturen und niedrigem pO_2 ist fast eine pO_2^{-1} -Abhängigkeit des Widerstands erkennbar. Die Aktivierungsenergie liegt bei unter 20 kJ/mol. Diese Situation passt sehr gut zu dem simulierten Effekt der begrenzten Oberflächenausdehnung, der im Abschnitt 3.3.3.2 beschrieben wurde.

Bei den anderen Betriebspunkten sind kaum Unterschiede zur undichten Pt- Al_2O_3 -Elektrode feststellbar. Ein Wiederabsinken der Aktivierungsenergie bei niedriger Temperatur und hohem pO_2 ist angedeutet, jedoch nicht so deutlich wie bei den Pt- Al_2O_3 -Elektroden.

Insgesamt passt das Verhalten der porösen Pt-YSZ-Elektrode qualitativ ebenfalls gut zum Simulationsmodell aus Kapitel 3. Die Unterschiede zur undichten Pt- Al_2O_3 -Elektrode liegen vor allem im Bereich der hohen Temperaturen und des niedrigen Sauerstoffpartialdrucks und sind z.B. durch den Effekt der begrenzten Ausdehnung erklärbar.

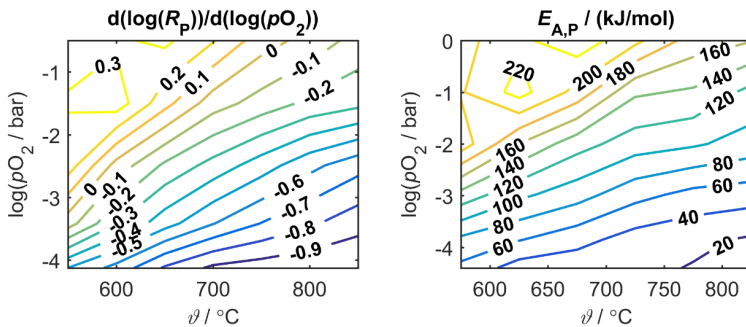


Abbildung 5-39: pO_2 -Abhängigkeit (links) und Aktivierungsenergie (rechts) der porösen Pt-YSZ-Elektrode.

5.4 Dünnschichtelektroden

Schließlich werden zum Vergleich der Systeme Pt-Dünnschichtelektroden untersucht. Wegen der Neigung zur Entnetzung von Dünnschichten wurde die höchste Mess-Temperatur auf max. 800 °C begrenzt. Zunächst werden die Charakteristika der Dünnschichtelektroden anhand einer Probe beispielhaft vorgestellt. Anschließend wird die Möglichkeit einer Diffusion durch Korngrenzen diskutiert.

5.4.1 Charakteristik einer Dünnschichtelektrode

Impedanzspektren von einer Dünnschichtprobe auf YSZ(111), gemessen bei 800 °C und verschiedenen pO_2 , sind in Abbildung 5-40 gezeigt. Auf dem ersten Blick ist nur ein großer Halbkreis zu sehen, doch bei der Vergrößerung des hochfrequenten Bereichs kann eine kleine zusätzliche Schulter festgestellt werden. Diese Beobachtung wurde auch in anderen Arbeiten zu Dünnschichtelektroden gemacht, z.B. in [21]. Mit steigendem pO_2 verschiebt sich der Phasenpeak leicht zu höheren Frequenzen. Insgesamt scheint die pO_2 -Abhängigkeit jedoch nicht so stark zu sein wie bei den porösen Systemen. Der Gesamtwiderstand ist, wie erwartet wegen der kleineren 3PG-Länge, deutlich größer als bei undichten und porösen Elektroden.

Da die Elektroden nicht ganz temperaturstabil waren, zeigen die Halbkreise im Nyquist-Diagramm bei niedrigen Frequenzen Tendenzen der Einschnürung. Dies deutet daraufhin, dass der Widerstand mit der Zeit langsam abnimmt, was vermutlich mit der Verlängerung der 3PG-Länge am Elektrodenrand durch weitere Ausfransung zu tun hat. Bei niedrigeren Temperaturen sind diese Effekte nicht zu beobachten.

Es wurde für die bessere Vergleichbarkeit mit den undichten und porösen Dickschicht-Systemen wieder der Gesamtelektrodenwiderstand R_P ausgewertet. Die Widerstandsisotherme über pO_2 sind in Abbildung 5-41 dargestellt. Anders als bei den undichten bzw. porösen Systemen besitzt R_P sehr geringe Steigungen im Diagramm. Dies hat große Ähnlichkeiten mit dem Ladungstransferwiderstand aus dem Modell. Auch das Arrhenius-Diagramm in Abbildung 5-42 erinnert

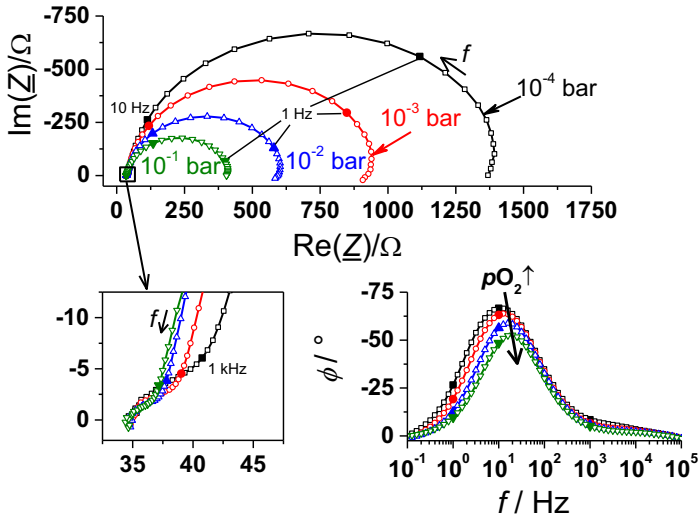


Abbildung 5-40: Impedanzspektren der Dünnschichtelektrode auf YSZ(111) bei 800 °C und verschiedenem pO_2 . Markiert sind die Frequenzpunkte 1 Hz, 10 Hz und 1 kHz.

an den Ladungstransfer, wobei die Kurve zu $pO_2 = 1$ bar eine unerwartete Krümmung aufweist.

Die Auswirkung auf die resultierenden Aktivierungsenergien sowie die pO_2 -Koeffizienten sind in Abbildung 5-43 zu finden. Das Wiederabsenken der Aktivierungsenergie bei hohen pO_2 und niedrigen Temperaturen scheint bei den Dünnschichtelektroden besonders stark ausgeprägt zu sein. Ansonsten sieht die E_A -Karte der des Ladungstransferwiderstands sehr ähnlich. Auch die pO_2 -Abhängigkeiten passen zum Ladungstransfer bis auf den Bereich bei niedrigen Temperaturen und hohen pO_2 .

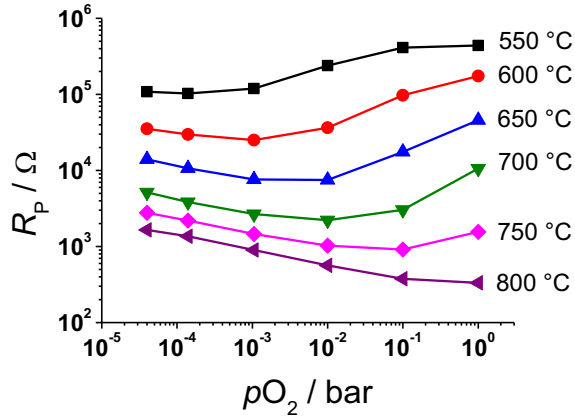


Abbildung 5-41: Widerstandsisotherme einer dichten Pt-Dünnschichtelektrode auf YSZ(111) mit 500 nm Schichtdicke.

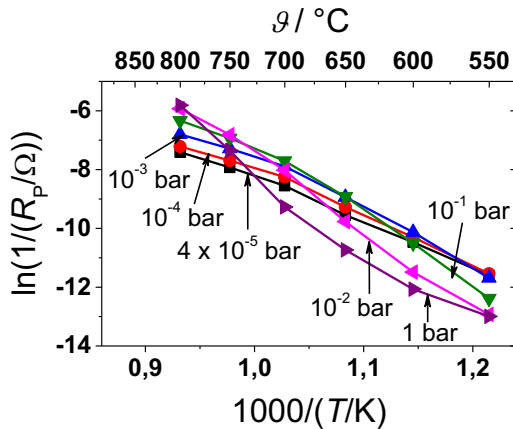


Abbildung 5-42: Arrhenius-Diagramm einer dichten Pt-Dünnschichtelektrode auf YSZ(111) mit 500 nm Schichtdicke.

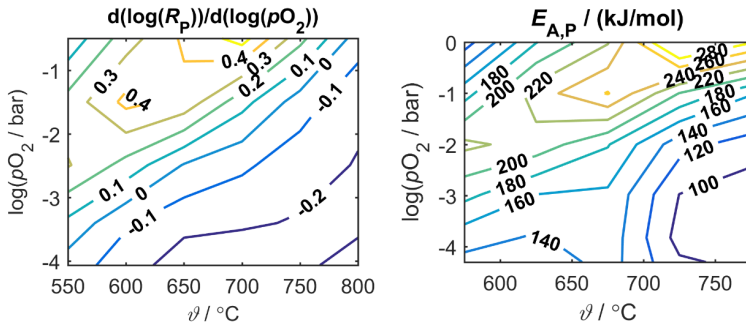


Abbildung 5-43: Lokale pO_2 -Abhängigkeit und Aktivierungsenergien aus R_P einer Dünnschichtelektrode auf YSZ(111) mit 500 nm Schichtdicke.

Ein Wechsel von niedriger Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen auf hohe Aktivierungsenergie bei hohen Temperaturen ist typischerweise ein Indiz für parallele Prozesse, wie in [22] gezeigt. Dort wurde dieses Verhalten bei Dünnschichtelektroden auf den parallelen Transportpfad durch Korngrenzen zurückgeführt. Ob dies im vorliegenden Fall auch die Ursache ist, wird im nächsten Abschnitt bewertet.

5.4.2 Bewertung des Einflusses der Korngrenzen

Ähnlich wie bei den Pt- Al_2O_3 -Dickschichtelektroden sollte auch bei Dünnschichtelektroden der Einfluss eines Volumenpfades sich über eine Schichtdickenvariation zeigen. Laut [24] sollte der Übergang zwischen Randpfad-Dominanz (hohe Aktivierungsenergie) und Volumenpfad-Dominanz (niedrige Aktivierungsenergie) mit sinkender Korngrenzdicke sich zu niedrigeren Temperaturen bewegen. Elektroden mit höheren Schichtdicken sollten sich so verhalten wie Elektroden mit niedrigeren Korngrenzichten.

Die Arrhenius-Diagramme der Elektroden auf YSZ(111) mit jeweils 350 nm, 500 nm und 750 nm Schichtdicke sowie einer Elektrode auf YSZ(100) mit 500 nm Schichtdicke sind in Abbildung 5-43 dargestellt. Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Schichtdicken zu erkennen. Der Übergang zwischen hoher und niedriger Aktivierungsenergie ist bei Elektroden auf

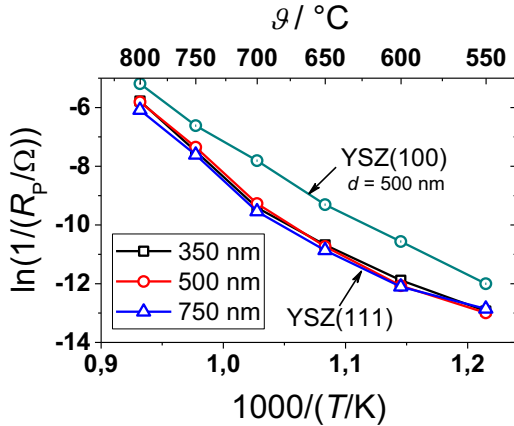


Abbildung 5-44: Arrhenius-Diagramm bzgl. Elektrodenwiderstand von Pt-Dünnschichtelektroden unterschiedlicher Schichtdicke bzw. mit unterschiedlichen YSZ-Substraten bei $p_{\text{O}_2} = 1$ bar.

YSZ(111) stets an der gleichen Stelle. Nur die Probe auf YSZ(100) hat eine höhere Leitfähigkeit, was vermutlich daran liegt, dass die Fransen am Rand der Elektrode auf YSZ(100) fraktaler sind und somit eine größere 3PG-Länge existiert. Hier ist auch kein Übergang zwischen verschiedenen Steigungen zu erkennen.

Vermutlich sind die vorliegenden Schichtdicken bereits zu hoch, um Diffusion durch Korngrenzen zuzulassen. Bei den Arbeiten, in denen ein aktiver Korngrenzpfad vermutet wurde, lagen die Schichtdicken bei oder unter 350 nm. Somit ist im vorliegenden Fall eine Diffusion durch Korngrenzen nicht die Erklärung für das Absinken der Aktivierungsenergie.

Eine alternative Erklärung für die Steigungsänderung im Arrhenius-Diagramm ist der Einfluss von Platinoxid. Bei Temperaturen unter 600 °C und hohem p_{O_2} beginnt die Bildung vom Platin-Oberflächenoxid, wie in 2.2.1 vorgestellt. Zum einen ist die Aktivierungsenergie der Diffusion auf Pt-Oxid deutlich geringer als auf Pt, zum anderen ist auch die Aktivierungsenergie der Desorption vom Pt-Oxid geringer [79]. Eine detailliertere Untersuchung der Niedertemperatur-Phänomene erfolgt in Kapitel 7.

5.5 Zusammenfassender Vergleich der Elektroden-Systeme

In diesem Kapitel wurden Elektrodenprozesse in „dichten“ und „undichten“ Pt-Al₂O₃-Elektroden, einer porösen Pt-YSZ-Elektrode und dichten Dünnschichtelektroden mittels Impedanzspektroskopie untersucht.

Die „dichten“ Pt-Al₂O₃-Elektroden besitzen zwei verschiedene Reaktionspfade für Sauerstoff, die parallel angeordnet sind. Einer davon ist der üblicherweise in Literatur angenommene Pfad über die Oberfläche und die außenliegende 3PG. Dieser Pfad über den Rand der Elektrode scheint aufgrund der Temperatur- und p_{O_2} -Abhängigkeiten vor allem durch Ladungstransfer limitiert zu sein. Sehr ähnlich ist das Verhalten der dichten Dünnschichtelektroden, die in dieser Arbeit untersucht worden sind. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Transportprozesse wie Adsorption oder Oberflächendiffusion bei Elektroden mit einer offenen, ausgedehnten Pt-Oberfläche und weiten Abständen zwischen 3PG eher eine untergeordnete Rolle spielen.

Bei der „dichten“ Pt-Al₂O₃-Elektrode existiert parallel zum Randpfad auch ein Transportpfad durch das Elektrodenvolumen hindurch, der vermutlich durch die Porosität an der Pt-Al₂O₃-Grenzfläche und teilweise durch Korngrenzen ermöglicht wird. In diesem Fall dominieren laut Aktivierungsenergien und p_{O_2} -Abhängigkeiten entweder Adsorption oder Gasphasendiffusion zusammen mit einer Art von Diffusion auf Pt. Eine genaue Identifizierung soll im nächsten Kapitel mithilfe des Simulationsmodells vorgenommen werden. Der Ladungstransferprozess ist in diesem Fall weniger dominant, da eine große Anzahl an Einbaustellen unterhalb der Elektrode vorhanden ist.

Die Gesamtleitfähigkeit einer Pt-Al₂O₃-Elektrode setzt sich zusammen aus den Beiträgen des Randpfades und denen des Volumenpfades. Je nach Elektrodenstärke, Länge der äußeren 3PG und Elektrodenfläche sind die Pfade unterschiedlich gewichtet. Bei einer undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode scheint der Volumenpfad zu dominieren, da die Temperatur- und p_{O_2} -Abhängigkeiten auf eine Transportlimitierung hindeuten. Hier ist allerdings der Transport durch das Volumen offenbar weniger beschwerlich als bei dichten Pt-Al₂O₃-Elektroden, da die Widerstände deutlich kleiner sind. Das Verhalten der Widerstände erinnert insgesamt stark an den Transportwiderstand des simulierten Beispiels in Abschnitt 3.3.2.

Zusätzlich könnte die Dominanz des Transportwiderstands auch durch eine begrenzte Pt-Oberflächenausdehnung zwischen 3PG hervorgerufen werden. Durch die Undichtigkeit ist dieser Abstand sicher kleiner als bei den „dichten“ Pt-Al₂O₃-Elektroden. Eine starke Ausprägung des Effektes durch begrenzte Oberflächenausdehnungen, die sich durch eine reine Adsorptionslimitierung zeigen würde, konnte allerdings nicht beobachtet werden.

Anders ist es bei der porösen Pt-YSZ-Elektrode. Hier wurden sowohl eine pO_2 ¹-Abhängigkeit als auch Aktivierungsenergien unter 20 kJ/mol gefunden, die für eine Adsorptionslimitierung sprechen. Auch die Form der Impedanzspektren bei hohen Temperaturen und niedrigen pO_2 zeigen Merkmale (finite Warburg-Impedanz), die in der Simulation dem „Finite-Size“-Effekt der Pt-Oberfläche zugeschrieben werden. Hier dominieren Transportprozesse also nicht wegen schwer zugänglichen 3PG wie bei Pt-Al₂O₃-Elektroden, sondern vor allem durch den geringen Abstand zwischen den 3PG.

Zusammengefasst bestimmen also folgende Faktoren, ob der Transportwiderstand oder der Ladungstransfer limitiert:

1. Verhältnis der Anzahl von offen zugänglichen (z.B. am Elektrodenrand) und schwer zugänglichen (z.B. durch das Elektrodenvolumen) Einbaustellen: Je größer das Verhältnis desto mehr dominiert Ladungstransfer.
2. Dabei spielt auch der Grad der Zugänglichkeit der schwer zugänglichen 3PG eine Rolle: Je schwerer diese zugänglich sind (z.B. durch dickere Elektrodenschichten bei Pt-Al₂O₃-Elektroden), desto eher dominiert Ladungstransfer.
3. Abstand zwischen den (offenen) 3PG: Je kleiner der Abstand, desto mehr dominieren Transportprozesse.

Diese Aussagen sind soweit auch im Einklang mit der Modellvorstellung des Simulationsmodells aus Kapitel 3. In Kapitel 6 werden weitere, quantitative Vergleiche der experimentellen Ergebnisse mit dem Modell durchgeführt.

Bestimmte Grenzen des Modells sind jedoch bei den experimentellen Ergebnissen bereits deutlich geworden. Bei niedrigen Temperaturen und hohen pO_2 findet bei allen Systemen eine leichte Abnahme der Aktivierungsenergie statt.

Während dieser Effekt fast unscheinbar bei der porösen Elektrode ist, ist er stärker ausgeprägt bei dichten Systemen, besonders bei der Dünnschicht-Elektrode. Wegen der Dicke der untersuchten Dünnschichtelektroden kann Diffusion durch Korngrenzen eigentlich ausgeschlossen werden. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, dass die Bildung von Platinoxid eine Rolle spielt. Laut Phasendiagramm (s. Abschnitt 2.2.1.1) beginnt in dem betreffenden Bereich ($\vartheta < 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} > 0,1 \text{ bar}$) die Bildung eines Oberflächenoxids auf Pt. Dass die dichte Dünnschichtelektrode am meisten von diesem Effekt betroffen ist, könnte an der großen Pt-Oberfläche im Verhältnis zur 3PG-Länge liegen. Inwieweit Pt-Oxid dieses Phänomen verursacht, wird im Rahmen von weiterführenden Untersuchungen in Kapitel 7 anhand einer undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode bewertet.

6 Modellanpassung und –validierung

In diesem Kapitel werden die wichtigsten vorgestellten Messergebnisse mit dem physikochemischen Elektrodenmodell aus Kapitel 3 abgeglichen. Dafür werden die Modellparameter im physikalisch sinnvollen Rahmen angepasst. Für den Volumenpfad bei den Pt-Al₂O₃-Elektroden werden auch andere Modellgleichungen getestet. Der Vergleich der erhaltenen Modellparameter gibt Aufschlüsse über die verschiedenen relevanten Elektrodenprozesse in Abhängigkeit von der Elektrodenmorphologie.

6.1 Modellierung der Reaktionspfade in Pt-Al₂O₃-Elektroden

Für den Vergleich zwischen Simulation und Messdaten muss zunächst überlegt werden, welche Parameter eigentlich verglichen werden dürfen. Bei dichten Pt-Al₂O₃-Elektroden wurden mehrere Effekte beobachtet, die nicht im vorgestellten Elektrodenmodell berücksichtigt sind. Dazu gehören der Ladungstransferwiderstand an der 2PG (R_{MF}) und die Kapazität durch geschlossenen Poren (C_{LF}). Dass die Doppelschichtkapazität und der Elektrolytwiderstand aus Experimenten bestimmt und ins Modell eingefügt werden müssen, war bereits bekannt.

Die Messergebnisse an Proben mit abgedeckter Fläche (nur Transport über den Rand) legen nahe, dass im niederfrequenten Prozess auch der Ladungstransfer enthalten ist. Somit entspricht also der Widerstand des niederfrequenten Prozesses, R_{LF} , am ehesten dem Polarisationswiderstand im Modell. Im Folgenden wird deshalb R_P aus der Simulation mit R_{LF} aus den Messungen verglichen. Um Impedanzspektren vergleichen zu können, müssten der Faraday'schen Impedanz aus dem Modell die Fitparameter aus den Messungen wie in Abbildung 6-1 angegeben angefügt werden.

Für den Vergleich mit der Simulation werden Messdaten der teilweise abgedeckten Pt-Al₂O₃-Elektroden im Temperaturbereich von 650 bis 850 °C und im p_{O_2} -Bereich von $4 \cdot 10^{-5}$ bis 0,1 bar herangezogen. Niedrigere Temperaturen und höhere Partialdrücke waren ungeeignet, da bei 600 °C bzw. bei 1 bar mehrere Datenpunkte für R_{LF} fehlen.

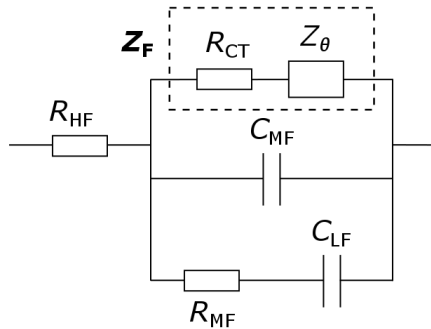


Abbildung 6-1: Ersatzschaltbild zur Verdeutlichung, welche Parameter im Modell simuliert werden.

6.1.1 Reaktionspfad über die offene Dreiphasengrenze

Der Reaktionspfad über die äußere 3PG, der in dieser Arbeit als Randpfad bezeichnet wird, sollte theoretisch genau den Vorstellungen entsprechen, auf die das vorgestellte Modell basiert. Deswegen wurde versucht, die Modellparameter des vorhandenen Modells so modifizieren, dass sie zu den experimentellen Daten passen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Parameter im physikalisch sinnvollen Rahmen liegen.

Schnell wurde klar, dass die Reaktionsraten der Transportprozesse deutlich höher sein müssen als die Ladungstransferraten, also dass R_D im Vergleich zu R_{CT} deutlich kleiner sein muss, damit die Messdaten korrekt beschrieben werden können. Dies kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden, zu einem durch die Erhöhung der Adsorptions-/Desorptionsraten, zum anderen durch einen größeren Diffusionskoeffizienten. Eine Verlangsamung des Ladungstransfers wäre auch denkbar.

Begrenzt werden die Variationsmöglichkeiten durch die Größenordnung der 3PG-Länge sowie die realistischen Größenordnungen der Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren, die in der Literatur angegeben sind (siehe Anhang B). Die Spielräume sind jedoch teilweise sehr groß. So entspricht zwar die 3PG-Länge theoretisch der Länge des Elektrodenrandes multipliziert mit dem Korrekturfaktor der Welligkeit ($4 \times 3,5 \text{ mm} \times 3,34 = 46,76 \text{ mm}$), jedoch existiert ebenso ein Strei-

von freier Elektrodenfläche von 50 – 500 μm Breite (je nach Seite). Darunter befinden sich auch potentielle Einbaustellen, die sich aus dem nicht abgedeckten Volumenpfad am Rand ergeben. Mit der Annahme, dass in dem nicht abgedeckten Randbereich alle 6-8 μm ein Volumenpfad vorhanden ist, wäre auch eine ca. 20 Mal so lange 3PG möglich (siehe auch Abschnitt 6.1.2 für die Abschätzung der 3PG-Länge beim Volumenpfad). Diese 3PG unter der Elektrode sind allerdings auch schwerer zugänglich für den Sauerstoff, sodass deren Beitrag in diesem Fall schwer abzuschätzen ist.

Noch größere Spielräume existieren für die Reaktionsraten. Es wurde bereits in Abschnitt 2.2.1.3 gezeigt, dass vor allem der Oberflächendiffusionskoeffizient je nach Literatur über mehrere Dekaden unterschiedlich sein kann. Es gibt also mehr als einen Satz realistischer Parameter, der die Messergebnisse sehr gut beschreibt. Zur genauen Parameterbestimmung ist das Modell deswegen nicht geeignet. Es ist dennoch hilfreich dabei, die Verhältnisse der Reaktionsraten zueinander abzuschätzen und Aussagen über die Dominanz einzelner Prozesse zu machen.

Die Simulationsergebnisse, die mit einem angepassten Parametersatz (Tabelle 6-1) erzeugt wurden, sind in Abbildung 6-2 zusammen mit den Messdaten dargestellt. Bei den meisten Arbeitspunkten passen die R_P -Werte aus der Simulation sehr gut zu den entsprechenden R_{LF} -Werten aus den Experimenten. Lediglich bei dem Punkt bei $\vartheta = 650$ °C und $p_{\text{O}_2} = 0,1$ bar ist eine deutliche Abweichung vorhanden. Dies führt auch zu Abweichungen bzgl. der p_{O_2} -Abhängigkeit und der Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen und hohen p_{O_2} .

Tabelle 6-1: Verwendeter Parametersatz zur Anpassung des Modells an Messdaten der Elektrode mit abgedeckter Fläche.

Parameter	Einheit	Wert	Parameter	Einheit	Wert
L_{3PG}	m	0,3741	v_{ads}	$\text{m}^2/(\text{mol}\cdot\text{s})$	10^9
L_{Pt}	m	$100 \cdot 10^{-6}$	v_{des}	$\text{m}^2/(\text{mol}\cdot\text{s})$	$3,614 \cdot 10^{18}$
D_0	m^2/s	$3 \cdot 10^{-2}$	E_{ads}	kJ/mol	20
E_{diff}	kJ/mol	126	E_{des}	kJ/mol	220
E_{hin}	kJ/mol	125	α	-	0,4
ΔH_{CT}	kJ/mol	160	$k_{\text{hin,CO}}$	$\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$	$2 \cdot 10^6$
n	-	100	q	-	1,067
$[\text{O}_\circ^x]$	mol/m^3	$9,3 \cdot 10^4$	$[\text{V}_\circ^{**}]$	mol/m^3	$2,1 \cdot 10^3$

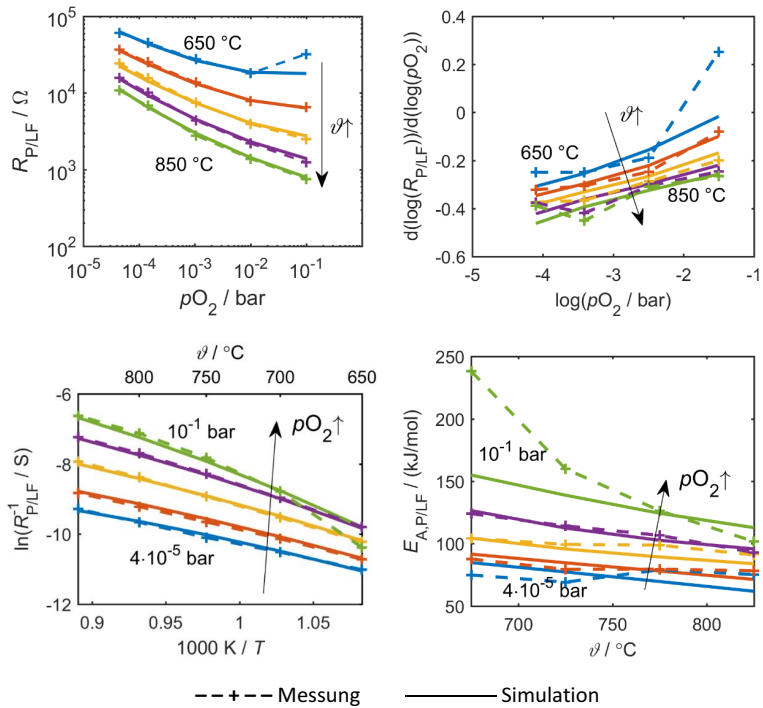


Abbildung 6-2: Vergleich simulierter und gemessener Daten bzgl. der Pt-Al₂O₃-Elektrode mit verdeckter Fläche.

Für die Abweichung sind zwei Erklärungen möglich. Zum einen kann es daran liegen, dass der niederfrequente Prozess bei niedrigen Temperaturen und hohen p_{O_2} nur noch teilweise im gemessenen Frequenzbereich ist und die Auswertung mit dem ESB deshalb fehlerbehaftet war. Zum anderen könnte es auch sein, dass das Modell an seine Grenzen stößt, weil bestimmte Reaktionen (z.B. Platinoxid) oder Abhängigkeiten (Bedeckungsabhängigkeiten der Adsorption/Desorption und der Diffusion) fehlen.

Um die Größenordnung Reaktionsraten nicht unrealistisch erhöhen zu müssen, musste die Dreiphasengrenzlänge um Faktor 8 im Vergleich zum Umfang

der Elektrode (inkl. Welligkeit) erhöht werden. Dies liegt aber noch im realistischen Rahmen, wenn die zusätzlichen Einbaustellen unter dem Rand mitberücksichtigt werden.

Die größte Abweichung zum bisher angenommenen Modell ist beim Diffusionskoeffizienten zu finden. Ein Vorfaktor in der Größenordnung 10^{-2} m²/s und eine Aktivierungsenergie $E_{\text{diff}} = 126$ kJ/mol führen zu einem Diffusionskoeffizienten, der im oberen Bereich der Literaturwerte liegt, aber durchaus realistisch ist.

Während die Messdaten keine klare Trennung von Ladungstransferwiderstand R_{CT} und Transportwiderstand R_{D} erlaubten, ist mit der Simulation die Einzelbetrachtung möglich (Abbildung 6-3). Es kann bestätigt werden, dass R_{CT} bei allen Arbeitspunkten größer, bei einigen Arbeitspunkten sogar deutlich größer ist als R_{D} . Besonders groß ist der Unterschied bei niedrigen Temperaturen und hohem $p\text{O}_2$ (etwa Faktor 75). Bei diesen Bedingungen ist die Sauerstoffbedeckung auf der Oberfläche so hoch, dass der Transport von Sauerstoff die Gesamtreaktion nicht beeinträchtigt. Der kleinste Unterschied zwischen R_{CT} und R_{D} ist bei hohen Temperaturen und niedrigen $p\text{O}_2$ zu finden (Faktor 1,3). Hier ist die Oberflächenbedeckung durch Sauerstoff sehr niedrig und Transportprozesse dominieren die Reaktion fast genauso stark wie der Ladungstransfer. Im Durchschnitt über alle betrachteten Arbeitspunkte liegt R_{CT} jedoch um ca. Faktor 20 über R_{D} , d.h. der Ladungstransfer ist bei dieser Elektrodenvariante die Hauptlimitierung und Transportprozesse spielen kaum eine Rolle.

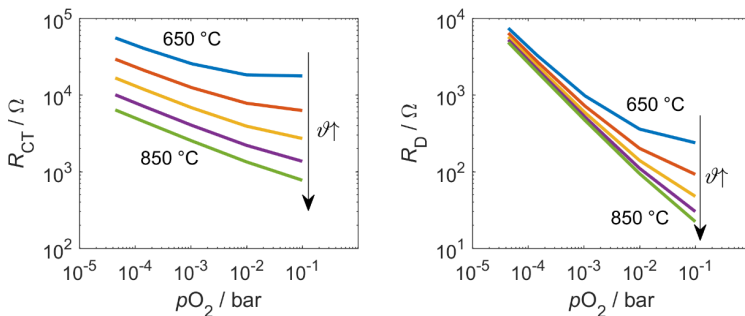


Abbildung 6-3: Widerstände R_{CT} und R_{D} aus der Simulation mit dem angepassten Parametersatz für die Pt-Al₂O₃-Elektrode mit abgedeckter Fläche.

6.1.2 Transport durch das Elektrodenvolumen

Beim Volumenpfad wurden Co-Limitierungen von verschiedenen Prozessen vermutet. Dazu gehören die Prozesse Korngrenzdiffusion oder Oberflächendiffusion und Gasphasendiffusion oder Adsorption. Als erstes geht es um die Frage, ob die Korngrenzdiffusion eine Rolle spielt und wie groß der Anteil ist. Im zweiten Teil geht darum, den Einfluss der Gasphasendiffusion abzuschätzen.

6.1.2.1 Modellierung eines Korngrenzpfades

Um einen Korngrenzpfad zu simulieren wurde das vorhandene Modell leicht modifiziert: Die Anzahl der Simulationselemente, auf denen Adsorption/Desorption stattfindet, wurde als Variable n_{surf} definiert. Auf den Elementen 1 (=3PG) bis n' , mit

$$n' = n - n_{\text{surf}} \tag{6-1}$$

wurden die Adsorptions-/Desorptionsterme weggelassen (siehe schematische Darstellung in Abbildung 6-4. Diese Elemente bilden den Bereich innerhalb der Korngrenzen ab. Hierbei wird zunächst vereinfachend davon ausgegangen, dass die Oberflächendiffusion und die Korngrenzdiffusion den gleichen Diffusionskoeffizienten besitzen und dass sich die Korngrenzbedeckung durch Sauerstoff genauso definieren lässt wie die Oberflächenbedeckung.

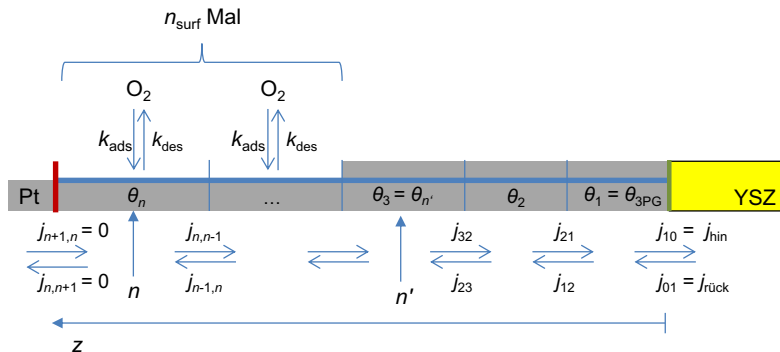


Abbildung 6-4: Modell für die Beschreibung des Korngrenzpfades mit variabler Anzahl an Oberflächenelementen (n_{surf}).

Für eine grobe Abschätzung der 3PG-Länge wurde angenommen, dass Einbaustellen überall dort sind, wo Korngrenzen (zwischen Pt-Körnern oder zwischen Pt und Al_2O_3) auf YSZ an der Grenzfläche Elektrode/Substrat aufeinandertreffen. Vereinfacht würden die Einbaustellen also eine Art Gitternetz bilden, dessen Gitterabstände den durchschnittlichen Korngrößen entsprechen (Abbildung 6-5). Die 3PG-Länge ergibt sich dann aus der Anzahl der Gitterlinien multipliziert mit der Länge einer Gitterlinie. Wegen der quadratischen Form der Elektrode sind die Längen und Anzahl der Linien in Längs- und Querrichtung gleich. Da die Anzahl der Linien etwa $2 \cdot (L_{\text{Kante}}/d_{\text{Korn}} - 1)$ beträgt und die Linienlänge L_{Kante} entspricht, lässt die 3PG-Länge hiermit abschätzen:

$$L_{\text{3PG}} = 2 \left(\frac{L_{\text{Kante}}}{d_{\text{Korn}}} - 1 \right) \cdot L_{\text{Kante}} \quad (6-2)$$

Da die Kanten selbst abgedeckt sind, zählen sie nicht dazu. Der Beitrag wäre aber ohnehin vergleichsweise gering. Es ergeben sich 3PG-Längen zwischen etwa 3 m (bei Korngrößen von $8 \mu\text{m}$) und 24,5 m (bei Korngrößen von $1 \mu\text{m}$).

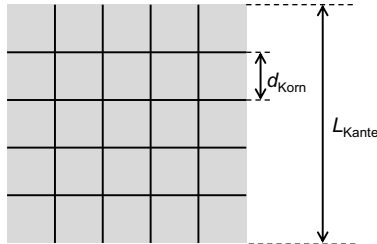


Abbildung 6-5: Vereinfachte Darstellung der Einbaustellen für den Volumenpfad.

Nun wird zunächst davon ausgegangen, dass nur das äußerste Element für Adsorption und Desorption zur Verfügung steht, d.h. $n_{\text{surf}} = 1$. Zum Kennenlernen dieses Modells wurden folgende zwei Situationen betrachtet:

1. Schnelle Adsorption/Desorption, langsame Diffusion
2. Langsame Adsorption/Desorption, schnelle Diffusion

Die verwendeten Modellparameter sind weitestgehend vom Modell für den Randpfad übernommen. Abweichende Parameter sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Dabei steht L_{Pt} für die Länge des Simulationsgebietes und beinhaltet in diesem Fall sowohl die Strecke entlang der Korngrenzen und als auch die Platinoberfläche.

Die simulierten Elektrodenwiderstände R_P sowie deren pO_2 -Abhängigkeiten und Aktivierungsenergien sind in Abbildung 6-6 dargestellt. Im ersten Fall, wenn die Prozesse Adsorption/Desorption schnell verlaufen und Diffusion limitierend ist, kann wie in der Literatur beschrieben eine $pO_2^{-0,5}$ -Abhängigkeit bei hohen Temperaturen und niedrigen pO_2 beobachtet werden. Ist dagegen die Diffusion schnell im Vergleich zur Adsorption (Fall 2), kann eine pO_2^{-1} -Abhängigkeit festgestellt werden, die typischerweise bei einer Adsorptionslimitierung zu beobachten ist. Dies hängt mit der stark eingeschränkten Pt-Oberflächenausdehnung zusammen, da nur ein Element für die Adsorption zur Verfügung steht.

Die effektiven Aktivierungsenergien sind in beiden Fällen relativ niedrig und liegen bei hohen Temperaturen sowie niedrigen pO_2 um etwa 20 kJ/mol, was der Aktivierungsenergie der Adsorption entspricht. Der Unterschied zwischen den beiden Fällen liegt darin, dass dieselben E_A -Werte beim zweiten Fall (Adsorptionslimitierung) etwas zu niedrigeren Temperaturen und höheren pO_2 verschoben sind im Vergleich zum ersten Fall (Diffusionslimitierung).

Bei $pO_2 = 10^{-1}$ bar liegen die Aktivierungsenergien je nach Temperatur beim diffusionslimitierten Fall zwischen 60 und 160 kJ/mol. Im Modell wurde eine Aktivierungsenergie $E_{diff} = 126$ kJ/mol angenommen. Dies zeigt, dass die Aktivierungsenergie für Diffusion nicht einfach aus den effektiven Aktivierungsenergien bestimmt werden kann.

Tabelle 6-2: Verwendete Modellparameter zum Kennenlernen des Modells mit $n_{surf} = 1$. Angegeben sind nur die Parameter, die von Tabelle 6-1 abweichen.

Parameter	Einheit	Diffusion langsamer als Adsorption	Diffusion schneller als Adsorption
L_{3PG}	m	16	
L_{Pt}	m	$20 \cdot 10^{-6}$	
q	-	1,047	
V_{ads}	$m^2/(mol \cdot s)$	10^9	$8 \cdot 10^7$
D_0	m^2/s	10^{-6}	10^{-2}

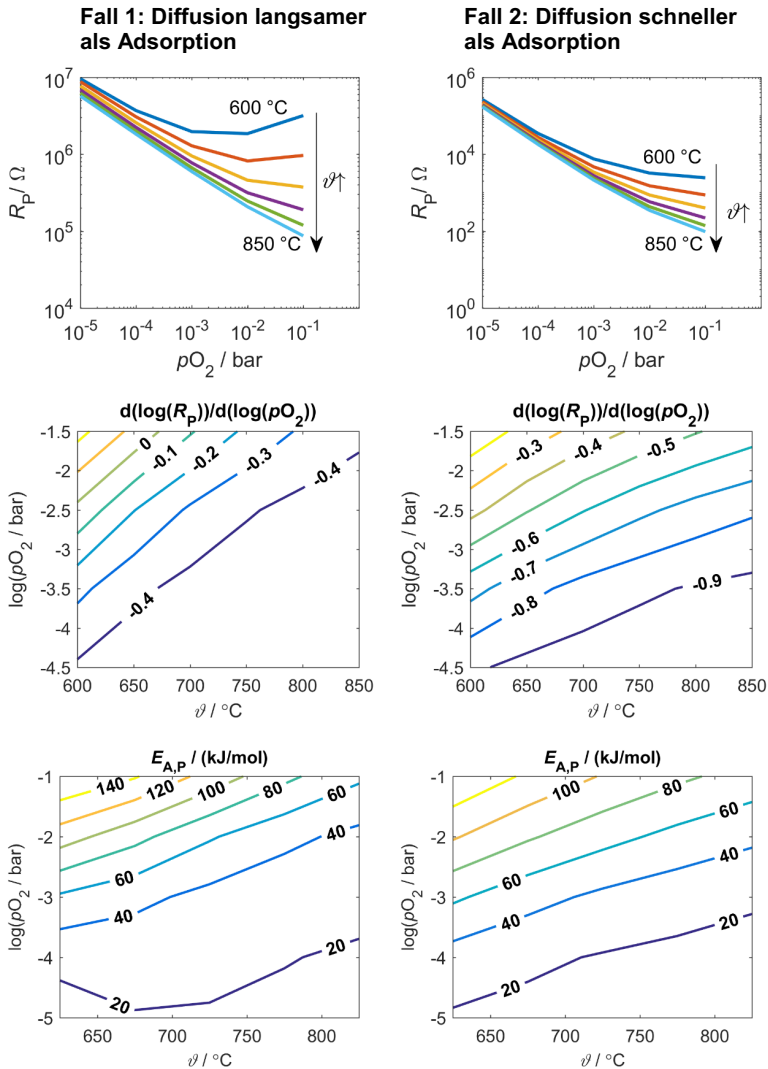


Abbildung 6-6: Simulierte Elektrodenwiderstände sowie deren p_{O_2} -Abhängigkeiten und Aktivierungsenergien aus dem Modell mit $n_{\text{surf}} = 1$ und „Modellparametern zum Kennenlernen“. Links: Diffusion ist langsamer als Adsorption; rechts: Diffusion ist schneller als Adsorption.

In verschiedenen Arbeiten zu Sauerstoffdiffusion durch Pt-Korngrenzen wurde eine effektive Aktivierungsenergie zwischen 20 und fast 80 kJ/mol [22,107] durch Impedanz- oder Widerstandsmessung ermittelt. Möglicherweise wurden diese Werte durch den Adsorptionsprozess beeinflusst und dürfen nicht direkt als die eigentliche Aktivierungsenergie für Diffusion durch Korngrenzen angenommen werden.

Es wurde nun nach Parametern gesucht, die mit dem Korngrenzpfad-Modell die Ergebnisse des Volumenpfads am besten beschreiben können. Theoretisch müsste einfach ein Optimum zwischen Adsorption/Desorption und Diffusion gefunden werden, da die Grenzfälle $pO_2^{-0.5}$ und pO_2^{-1} ja erreicht werden können. Mit dem Parametersatz in Tabelle 6-3 konnte eine akzeptable Annäherung an die Messwerte erreicht werden (s. Abbildung 6-7 oben). Die Form der simulierten Widerstandsisotheime weicht jedoch etwas von den Messdaten ab, vor allem bei hohen und mittleren pO_2 . Fehler durch den nicht vollständig abgedeckten Randpfad sollten sich allerdings erst bei niedrigen pO_2 bemerkbar machen. Evtl. würde also eine andere Modellkonfiguration den Volumenpfad bei Pt-Al₂O₃-Elektroden besser beschreiben.

Tabelle 6-3: Verwendete Modellparameter zur Anpassung der Modelle mit unterschiedlicher Anzahl an Oberflächenelementen n_{surf} an die Messdaten der Elektrode mit abgedecktem Rand. Angegeben sind nur die Parameter, die von Tabelle 6-1 abweichen. Abkürzungen: OF = Oberfläche, KG = Korngrenze.

Parameter	Einheit	Adsorption, dann KG-Diffusion	Co-Prozess Adsorption/OF-Diffusion, dann KG-Diffusion	Co-Prozess Adsorption/OF-Diffusion (Modell aus Kapitel 3)
n_{surf}		1	10	n
L_{3PG}	m	16	20	16
L_{Pt}	m	$20 \cdot 10^{-6}$	$35 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^{-6}$
q	-	1,047	1,054	1,047
v_{ads}	$m^2/(mol \cdot s)$	$8 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$
D_0	m^2/s	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-7}$
$D_{0,KG}$	m^2/s	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	-

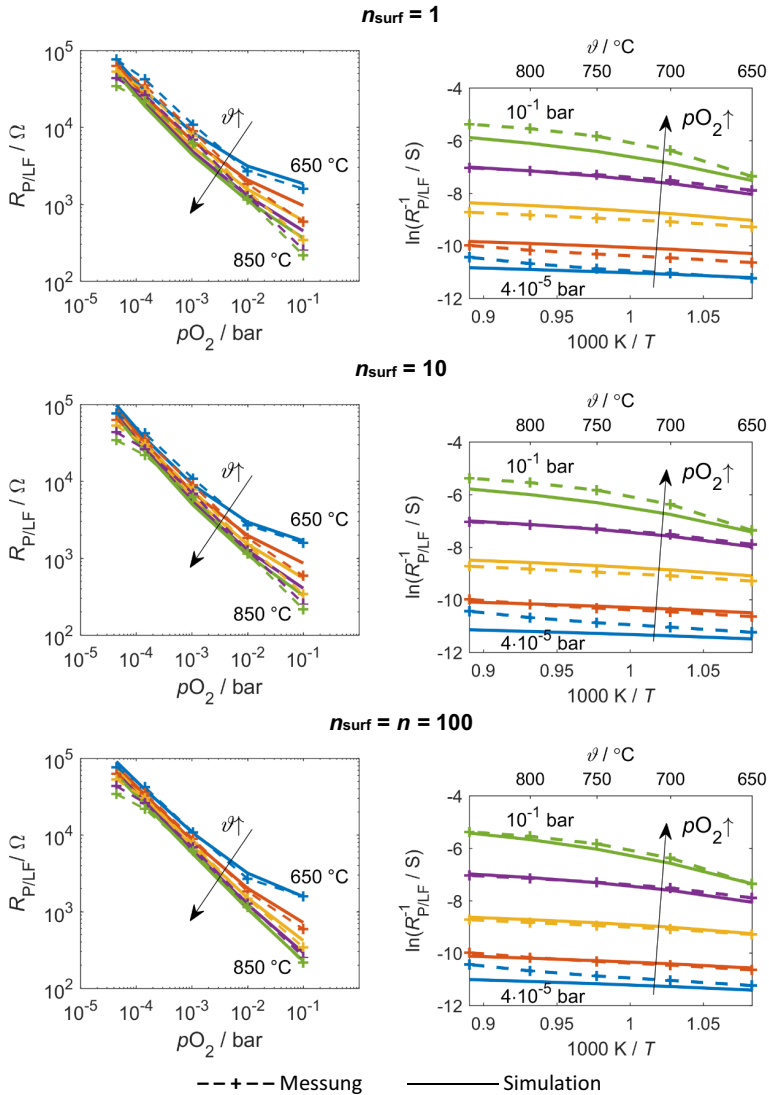


Abbildung 6-7: Vergleich simulierter und gemessener Daten bzgl. der Pt-Al₂O₃-Elektrode mit verdecktem Rand für verschiedene Anzahl an „offenen“ Segmenten. Links: Widerstands-isotherme bei verschiedenen Temperaturen. Rechts: Arrhenius-Diagramme bei verschiedenen $p\text{O}_2$.

Da in der Realität auch bei dominierender Diffusion durch Korngrenzen eine gewisse freie Pt-Oberfläche existiert, ist $n_{\text{surf}} = 1$ wohl ohnehin unrealistisch. Die Anzahl der Elemente für Adsorption/Desorption wurde deshalb auf 10 erhöht. Während die Länge des Diffusionspfades durch Korngrenzen etwa gleich sein soll wie bei $n_{\text{surf}} = 1$, wird nun zusätzlich eine Ausdehnung der angrenzenden Pt-Oberfläche angenommen. Die Gesamtlänge des Simulationsgebiets erhöht sich dadurch auf 35 μm .

Außerdem wird zwischen dem Diffusionskoeffizienten auf der Oberfläche (Vorfaktor D_0) und in den Korngrenzen (Vorfaktor $D_{0,\text{KG}}$) unterschieden. Der Diffusionskoeffizient auf der Oberfläche wurde vom Randpfad übernommen, während der für die Korngrenzen aus dem Modell von $n_{\text{surf}} = 1$ herangezogen wurde. Die anderen Parameter wurden so angepasst, dass eine möglichst gute Annäherung an die Messdaten gegeben war. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 6-3 zu finden und in Abbildung 6-7 Mitte ist das Ergebnis dargestellt. Eine leicht bessere Annäherung im mittleren $p\text{O}_2$ -Bereich konnte erreicht werden, jedoch sind immer noch Abweichungen bei hohen $p\text{O}_2$ vorhanden.

Schließlich wurde auch die Modell-Variante getestet, bei der alle Elemente auch Oberflächenelemente sind ($n_{\text{surf}} = n$). Dies entspricht dem Modell aus Kapitel 3. Mit diesem Modell konnte eine weitere Annäherung der Messdaten erreicht werden, wie in Abbildung 6-7 unten zu sehen. Sowohl im mittleren als auch im hohen $p\text{O}_2$ -Bereich zeigen sich gute Übereinstimmungen. Die Abflachung der gemessenen Widerstands-isotherme bei sehr niedrigem $p\text{O}_2$ kann vernachlässigt werden, da diese ja vermutlich durch Undichtigkeiten in der Abdeckung des Randes begründet ist.

Dass das Modell mit dem Co-Prozess Adsorption und Diffusion über die komplette Platinoberfläche die Ergebnisse am besten beschreibt, zeigt, dass die Gasphase über den ganzen Volumenpfad verteilt vorhanden sein muss. Dabei ist eine durchgängige Pore nicht unbedingt notwendig. In Abbildung 6-8 sind verschiedene mögliche Transportprozesse im Volumenpfad dargestellt. Der „Co-Prozess“ könnte beim Volumenpfad durch eine regelmäßige Abwechslung von Adsorption/Desorption auf Pt in Poren und Diffusion auf der Pt-Oberfläche in Poren oder durch Korngrenzen (zwischen Pt-Körnern oder zwischen Pt und Al_2O_3)

erklärt werden. Transport über die Gasphase erfolgt entweder durch Lücken zwischen Pt und Keramik oder durch kleine Poren innerhalb der Keramik. Da der Diffusionskoeffizient des Volumenpfades deutlich kleiner ist als der des Randpfades und auch die Adsorptionsrate etwas kleiner ist, ist eine komplett offene Porosität unwahrscheinlich. Möglicherweise existiert aber auch ein pO_2 -Gradient durch Gasphasendiffusion, der den Transportvorgang mit limitiert. Dies wird im nächsten Abschnitt überprüft.

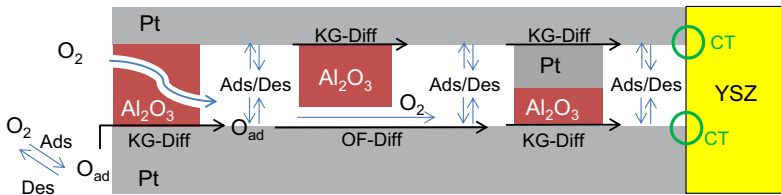


Abbildung 6-8: Verschiedene mögliche Transportprozesse im Volumenpfad der Pt-Al₂O₃-Elektrode (Ads = Adsorption, Des = Desorption, KG-Diff = Diffusion durch Korngrenzen, OF-Diff = Oberflächendiffusion, CT = Ladungstransfer).

Es sei noch angemerkt, dass bei allen Modellvarianten für den Volumenpfad der Transportwiderstand größer bzw. deutlich größer ist als der Ladungstransferwiderstand. Bei hohen Temperaturen und niedrigen pO_2 ist R_D etwa 200 Mal größer als R_{CT} , bei niedrigen Temperaturen und hohen pO_2 beträgt der Faktor etwa 2.

6.1.2.2 Annahme eines Gradienten in der Gasphase

Um zu überprüfen, ob Gasphasendiffusion im Volumenpfad eine dominierende Rolle spielt, wird eine einfache Form davon im Modell „Co-Prozess“ implementiert. Da die Poren innerhalb der Elektrode meist im Bereich von 1 μm oder darunter sind, können sowohl molekulare Diffusion als auch Knudsendiffusion eine Rolle spielen. Die Definitionen der Diffusionskoeffizienten sind in Abschnitt 2.2.4 zu finden. Im vorliegenden Fall ist die Spezies A Sauerstoff (O_2) und die Spezies B Stickstoff (N_2). Die Berechnung der für die molekulare Diffusion benötigten Parameter ist im Anhang A3 beschrieben.

Der Gesamt-Diffusionskoeffizient setzt sich zusammen aus dem Gasphasendiffusionskoeffizienten für O_2 in N_2 und dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten:

$$D_{O_2}^{ges} = \left(\frac{1}{D_{O_2, N_2}} + \frac{1}{D_{K, O_2}} \right)^{-1}. \quad (6-3)$$

Zusätzlich müssen bei der Diffusion durch das Elektrodeninnere die Porosität ψ und die Umwege des Gases (Tortuosität ξ) berücksichtigt werden:

$$D_{O_2}^{ges, eff} = \frac{\psi}{\xi} D_{O_2}^{ges}. \quad (6-4)$$

Diese Parameter können allerdings vorerst nur geschätzt werden, da die 3D-Rekonstruktion nicht alle Poren korrekt abbilden konnte.

Für das Aufstellen der Modellgleichungen wurden folgende vereinfachende Annahmen getroffen:

- Der Gesamt-Druck p ist über den gesamten Transportpfad konstant. Es ändert sich lediglich die Konzentration von Sauerstoff.
- Keine Interaktion zwischen den Molekülen
- Die Reibung ist vernachlässigbar.
- Strömungen sind sehr klein.
- Die Diffusion gehorcht dem Fick'schen Gesetz.

Die Sauerstoffdiffusion über die Gasphase kann somit analog zur bereits im Modell vorhandenen Oberflächendiffusion implementiert werden. Die Konzentration des Sauerstoffs hängt über dem idealen Gasgesetz mit dem pO_2 bzw. x_{O_2} zusammen:

$$c_{O_2} N_A = \frac{p \cdot x_{O_2}}{RT} = \frac{pO_2}{RT}, \quad (6-5)$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante ist. Da x_{O_2} bereits im vorhandenen Modell verwendet wird, werden die neuen Modellgleichungen auch darauf bezogen. Für die Diskretisierung des Simulationsgebiets wurden genau die gleichen Elementgrößen angenommen wie auf der Pt-Oberfläche. Eine schematische Darstellung des Modells ist in Abbildung 6-9 dargestellt. Der pO_2 jedes Elements in der Gasphase

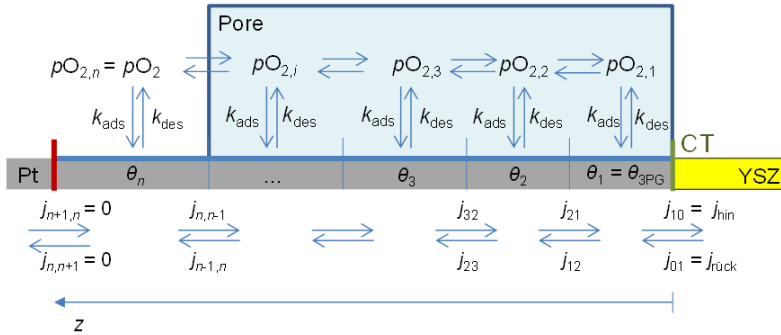


Abbildung 6-9: Schematische Darstellung des erweiterten Modells mit Gasphasendiffusion.

ist über Adsorption/Desorption mit der Oberflächenbedeckung des entsprechenden Elements auf Pt gekoppelt.

Beim ersten Segment werden die gleichen Randbedingungen angenommen wie das 3PG-Element, allerdings bleibt der Ladungstransferterm nur dem Oberflächenpfad vorbehalten. Es gilt also für das erste Element ($i = 1$):

$$\frac{dx_{O_2,1}}{dt} = -2k_{ads}x_{O_2,1}N_0 \cdot (1-\theta_1)^2 + 2k_{des}N_0 \cdot \theta_1^2 + \frac{1}{\tau_{Gas,1}} \left(-x_{O_2,1} \frac{1}{1+q} + x_{O_2,2} \frac{1}{1+q} \right), \quad (6-6)$$

wobei τ_{Gas} die Abkürzung ist für:

$$\tau_{Gas,i} = \frac{\Delta z_i^2}{2D_{O_2}^{ges,eff}}. \quad (6-7)$$

Beim äußersten Element wird die Dirichlet-Randbedingung angenommen, da davon ausgegangen wird, dass an der äußeren Oberfläche der Elektrode der pO_2 dem Partialdruck der Umgebung entspricht und über die Messung konstant ist. Für das äußerste Element ($i = n$) gilt also:

$$\frac{dx_{O_2,n}}{dt} = -2k_{\text{ads}} x_{O_2,n} N_0 \cdot (1 - \theta_n)^2 + 2k_{\text{des}} N_0 \cdot \theta_n^2 + \frac{1}{\tau_{\text{Gas},n}} \left(x_{O_2,n-1} \frac{q}{q+1} - x_{O_2,n} \frac{2q+1}{1+q} + x_{O_2} \right) \quad (6-8)$$

Und für die Elemente dazwischen ($i = 2 \dots n-1$) gilt:

$$\frac{dx_{O_2,i}}{dt} = -2k_{\text{ads}} x_{O_2,i} N_0 \cdot (1 - \theta_i)^2 + 2k_{\text{des}} N_0 \cdot \theta_i^2 + \frac{1}{\tau_{\text{Gas},i}} \left(x_{O_2,i-1} \frac{q}{q+1} - x_{O_2,i} + x_{O_2,i+1} \frac{1}{1+q} \right) \quad (6-9)$$

Die verwendeten Modellparameter für die Gasphasendiffusion, die modifizierbar sind, sind in Abbildung 6-10 neben dem Diagramm der simulierten bzw. gemessenen Widerstände angegeben. Die restlichen Modellparameter wurden aus dem Modell mit dem Co-Prozess Adsorption/Diffusion für den Volumenpfad übernommen (s. Tabelle 6-3) bzw. sind durch die Eigenschaften der Gase festgelegt (z.B. molare Masse von O_2 bzw. N_2).

Verglichen mit den Simulationsergebnissen aus dem Modell Co-Prozess Adsorption/Oberflächendiffusion ohne Gasphasendiffusion sind so gut wie keine Unterschiede in den Widerständen festzustellen. Die Auswertung der pO_2 -Verteilung über den Volumenpfad (s. Abbildung 6-11) zeigt, warum: der pO_2 -Gradient ist einfach sehr klein. Der stärkste Gradient war bei 850°C und $pO_2 = 44 \mu\text{bar}$ zu

Parameter	Einheit	Wert
p	bar	1
d_{Pore}	m	$5 \cdot 10^{-7}$
ψ	-	0,01
ξ	-	4

---+--- Messung
 ————— Simulation

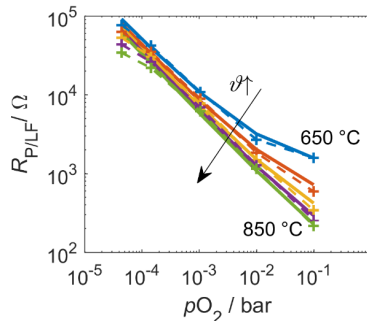


Abbildung 6-10: Angenommene Parameter für die Gasphasendiffusion (links) sowie die simulierten Polarisationswiderstände verglichen mit den gemessenen Widerständen (rechts).

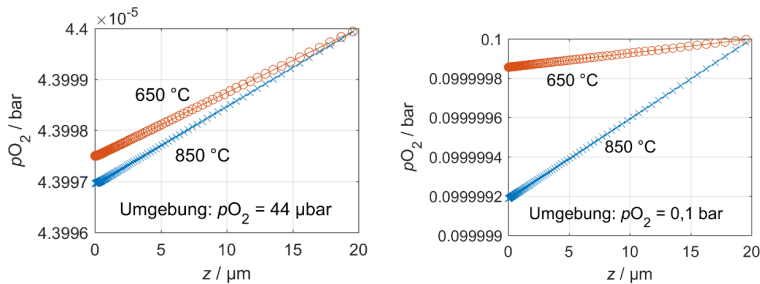


Abbildung 6-11: p_{O_2} -Verteilung entlang des Volumenpfades bei unterschiedlichen Bedingungen. Man beachte, dass die p_{O_2} -Achsen stark vergrößert sind.

finden. Der Unterschied zwischen dem Umgebungspartialdruck und dem p_{O_2} an der 3PG liegt bei $3 \cdot 10^{-9}$ bar. Dies entspricht 0,0068 % des Umgebungspartialdrucks. Eine Erhöhung der Tortuosität oder eine Verringerung der Porosität um bis zu Faktor 5 änderten das Ergebnis nur unwesentlich. Die Gasphasendiffusion scheint also im vorliegenden System vernachlässigbar zu sein.

Natürlich muss berücksichtigt werden, dass im vorliegenden Modell viele vereinfachende Annahmen getroffen und einige Modellparameter nur geschätzt wurden. Eine physikalisch genauere Beschreibung würde z.B. das „Binary Friction“-Modell bieten [154], das jedoch etwas komplizierter aufgebaut ist. Dies wäre eine mögliche Weiterarbeit für die Zukunft.

6.1.2.3 Zusammenfassung zum Volumenpfad

Es wurden verschiedene Modellvarianten zur Beschreibung des Transports im Volumenpfad getestet. Dazu gehörten:

1. Diffusion durch Korngrenzen nach Adsorption
2. Diffusion durch Korngrenzen nach dem Co-Prozess Adsorption und Oberflächendiffusion
3. Co-Prozess Adsorption und Diffusion (Oberfläche oder Korngrenzen)
4. Gasphasendiffusion parallel zum Co-Prozess Adsorption und Diffusion

Es stellte sich heraus, dass die beste Anpassung an Messdaten mit dem Modell „Co-Prozess Adsorption und Diffusion“ erzielt werden konnte. Ob die Gasphasendiffusion berücksichtigt wurde oder nicht, wirkte sich nicht wesentlich auf die Elektrodenwiderstände aus, da die pO_2 -Gradienten im vorliegenden Fall sehr klein sind. Der Transport durch den Volumenpfad beruht also hauptsächlich auf Adsorption von Sauerstoff auf Pt in Poren sowie Diffusion auf dem Platin oder entlang von Korngrenzen. Poren und Korngrenzen wechseln sich auf der Transportstrecke immer wieder ab, sodass insgesamt gesehen eine Co-Limitierung die Reaktion am besten beschreibt.

Durch die Simulationen stellte sich außerdem heraus, dass die effektive Aktivierungsenergie wegen der Co-Limitierung mit Adsorption im gesamten Messbereich relativ niedrig ist (~ 20 - 120 kJ/mol). Die eigentliche Aktivierungsenergie der Diffusion ist nicht eindeutig aus den effektiven Aktivierungsenergien zu ermitteln.

6.1.3 Vergleich von Rand- und Volumenpfad

Da sowohl die Reaktionen über den Elektrodenrand als auch die Prozesse im Volumenpfad mit dem gleichen Modell beschrieben werden können, sollten die Modellparameter bis auf einige Ausnahmen gleich sein. Die Modellparameter, die sich in den beiden Fällen unterscheiden, sind noch mal in Tabelle 6-4 zusammengefasst. Die Werte sollten hierbei nicht als „in Stein gemeißelt“ betrachtet werden, sondern nur relativ miteinander verglichen werden.

Die stärksten Unterschiede sind bei der Länge der 3PG (\sim Faktor 43) und dem Vorfaktor des Diffusionskoeffizienten D_0 (Faktor 37500) zu finden. Bei der 3PG ist der Unterschied geometrisch nachvollziehbar. Während der Randpfad eben nur den Elektrodenrand als Einbaustelle besitzt, steht beim Volumenpfad Einbaustellen über die gesamte 2PG verteilt zur Verfügung. Beim Diffusionskoeffizienten besteht die Frage, ob im Inneren der Elektrode der Diffusionsprozess selbst langsamer ist, oder ob die Diffusionsrate einfach durch die vielen Hindernisse (z.B. Keramik) deutlich verkleinert wird. Vermutlich spielen beide Faktoren eine Rolle.

Tabelle 6-4: Parameter zum Modell „Co-Prozess Adsorption/Diffusion“, die sich zwischen Randpfad und Volumenpfad unterscheiden.

Parameter	Einheit	Randpfad	Volumenpfad
L_{3PG}	m	0,3741	16
L_{Pt}	m	$100 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^{-6}$
q	-	1,067	1,047
v_{ads}	$m^2/(mol \cdot s)$	10^9	$2,5 \cdot 10^8$
D_0	m^2/s	$3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-7}$

Unterschiede sind auch bzgl. der Adsorptionsrate v_{ads} vorhanden. Da die Oberfläche für die Adsorption im Elektrodenvolumen deutlich eingeschränkt ist im Vergleich zur Elektrodenoberfläche, ist es nachvollziehbar, dass die Adsorptionsrate im Volumenpfad kleiner ist.

Die unterschiedliche Ausdehnung der Pt-Oberfläche hat hier kaum eine Auswirkung. Ein Effekt durch begrenzte Flächenausdehnung ist in beiden Fällen nicht vorhanden, da beim Randpfad L_{Pt} ausreichend groß ist und beim Volumenpfad die Diffusionslänge wegen des kleinen Diffusionskoeffizienten relativ kurz ist.

Zusammengefasst, besteht der wesentliche Unterschied zwischen Randpfad und Volumenpfad darin, dass

- beim Randpfad der Transport ungehindert ist, aber die Länge der 3PG begrenzend wirkt
- beim Volumenpfad der Transport durch die Elektrode schwierig ist, aber viele Einbaustellen vorhanden sind.

Diese Feststellungen bestätigen die Schlussfolgerungen aus Abschnitt 5.5.

6.2 Undichte und poröse Dickschicht-Elektroden

In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass die Charakteristika der undichten Pt- Al_2O_3 -Elektrode und die der porösen Pt-YSZ-Elektrode sehr ähnlich waren. Sie sollten deshalb durch ähnliche Modellparameter zu beschreiben sein. Für die Anpassung wurde das Standard-Modell aus Kapitel 3 zugrunde gelegt. Verglichen werden jeweils die Elektrodenpolarisationswiderstände R_P bei Temperaturen zwischen 550 und 850 °C und p_{O_2} von $4 \cdot 10^{-5}$ bis 1 bar.

Tabelle 6-5: Parameter für die Anpassung des Modells an Messdaten der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode und der porösen Pt-YSZ-Elektrode. Es werden nur die Parameter angegeben, die von den Werten in Tabelle 6-1 abweichen.

Parameter	Einheit	undichte Pt-Al ₂ O ₃ -Elektrode	poröse Pt-YSZ-Elektrode
L_{3PG}	m	22	300
L_{Pt}	m	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-6}$
v_{des}	$m^2/(mol \cdot s)$	$1,807 \cdot 10^{18}$	
α	-	0,65	
D_0	m^2/s	10^{-3}	

Im Vergleich zu den „dichten“ Pt-Al₂O₃-Elektroden sollte die undichte Elektrode eine etwas höhere 3PG-Länge aufweisen. Außerdem ist die Ausdehnung der Pt-Oberfläche zwischen den 3PG durch die Undichtigkeit kleiner. In Tabelle 6-5 sind die angepassten Parameter angegeben. Um vergleichbar mit den anderen Pt-Al₂O₃-Elektroden zu sein, wurden die Reaktionsraten soweit wie möglich übernommen. Einige Änderungen waren jedoch nicht zu vermeiden. So ist z.B. die Desorptionsrate etwas kleiner und der Ladungstransferkoeffizient liegt über 0,5. Das bedeutet, dass bei der undichten Elektrode die Prozesse Desorption und Ausbau stärker limitieren bzw. Adsorption und Einbau weniger stark limitieren als bei den „dichten“ Elektroden. Ein α von 0,65 und der Wert für v_{des} liegen aber auch näher an den Parametern, die Mitterdorfer [73] annahm. Möglicherweise führen die Abdeckungen der „dichten“ Pt-Al₂O₃-Elektroden zu einer stärkeren Adsorptionslimitierung, als es bei nicht abgedeckten Elektroden der Fall wäre.

Der Diffusionskoeffizient ist etwas niedriger als beim Randpfad. Dies ist auch zu erwarten, da bei dieser Elektrode Volumenpfade existieren. Durch die Undichtigkeiten ist Diffusion durch das Elektrodenvolumen in diesem Fall wahrscheinlich deutlich leichter als bei der „dichten“ Pt-Al₂O₃-Elektrode. Deswegen ist der Diffusionskoeffizient auch deutlich höher als beim reinen Volumenpfad.

Um die Widerstände der Pt-YSZ-Elektrode zu beschreiben, mussten im Vergleich zur undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode nur zwei Parameter verändert werden: Die 3PG-Länge und die Ausdehnung der Pt-Oberfläche.

Bereits in Abschnitt 3.3.3.2 wurde beschrieben, dass die Pt-Oberflächenausdehnung einen wesentlichen Einfluss auf die Impedanz hat, wenn diese die Diffusionslänge unterschreitet. Die Diffusionslänge hängt wiederum stark von dem

Diffusionskoeffizienten ab. Aus der Simulation des Randpfades folgte, dass der Diffusionskoeffizient deutlich größer ist als ursprünglich in der Simulation angenommen. Dadurch ist die Diffusionslänge auch größer. Bei einer Diffusionskonstanten von $D_0 = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ und einer Aktivierungsenergie $E_{\text{diff}} = 126 \text{ kJ/mol}$ würde bereits bei einer Platinoberflächenausdehnung $L_{\text{Pt}} = 10 \text{ }\mu\text{m}$ sich der Effekt durch begrenzte Pt-Oberflächenausdehnung bei hohen Temperaturen und niedrigen $p\text{O}_2$ im Transportwiderstand R_D bemerkbar machen. Die undichte Pt- Al_2O_3 -Elektrode wäre damit bereits an der Grenze von diesem Effekt und die poröse Pt-YSZ-Elektrode wäre in einem großen Temperatur- und $p\text{O}_2$ -Bereich davon betroffen.

Was die 3PG-Länge betrifft, so scheint es Diskrepanzen zwischen 3D-Rekonstruktion und der elektrochemischen Simulation zu geben. Laut der 3D-Analyse in [133] müssten diese Art von porösen Pt-YSZ-Elektroden für die gegebene Elektrodengeometrie 3PG-Längen von 10^3 bis 10^4 m besitzen. Dies liegt mindestens eine Größenordnung über dem Wert im vorliegenden Modell. Folgende Fehlerquellen sind möglich:

- Die Reaktionsraten im vorliegenden Modell wurden evtl. insgesamt zu hoch angenommen. Würden alle Reaktionsraten verringert werden, könnten höhere 3PG-Längen angenommen werden. Dies würde allerdings für alle simulierten Elektroden gelten, also auch für die teils abgedeckten Pt- Al_2O_3 -Elektroden. Bei diesen Elektroden würden aber noch höhere 3PG-Längen physikalisch keinen Sinn ergeben.
- Der Anteil nicht-funktionsfähiger 3PG bei dieser Elektrode ist sehr hoch, z.B. weil Pt- oder YSZ-Phasen in der Elektrode nicht leitend angebunden sind oder weil viele 3PG verunreinigt sind.
- Die 3D-Rekonstruktion überschätzt die 3PG-Längen, z.B. weil der Auswerte-Algorithmus nicht dafür angepasst war.

Um den Sachverhalt bewerten zu können, müssten weitere Untersuchungen in Zusammenhang mit 3D-Rekonstruktionen durchgeführt werden. Eine Auswertung von nur angebundenen 3PG sowie das Testen verschiedener Auswerte-Algorithmen sollte weitere Klarheit bringen.

Die mit dem elektrochemischen Modell simulierten Widerstände beider Elektrodenvarianten sind in Abbildung 6-12 zusammen mit den Messdaten dargestellt.

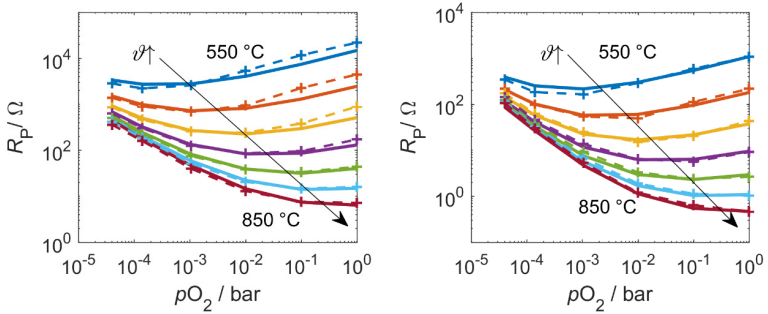


Abbildung 6-12: Simulierte und gemessene Widerstands- isotherme der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode (links) und der porösen Pt-YSZ-Elektrode (rechts).

Bei hohen Temperaturen ist der Unterschied zwischen modellierten und gemessenen Widerständen relativ klein bei beiden Varianten. Zwischen 550 und 650 °C sind bei der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode Abweichungen zwischen Modell und Experiment vorhanden, vor allem bei hohen p_{O_2} . Bei der Pt-YSZ-Elektrode sind Abweichungen weniger deutlich zu erkennen. Die Abweichungen könnten mit dem Niedertemperatur-Effekt zusammenhängen, die bei wenig porösen Systemen stärker auftritt als bei porösen Systemen.

Ein Vergleich zwischen R_D und R_{CT} im Simulationsmodell zeigt, dass R_D nur bei hohen Temperaturen und niedrigen p_{O_2} dominiert (bis zu ca. 30-fach bei der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode und bis zu ca. 70-fach bei der Pt-YSZ-Elektrode), während bei hohen p_{O_2} oder niedrigen Temperaturen das Verhältnis fast 1:1 ist.

Insgesamt lassen sich die undichte Pt-Al₂O₃-Elektrode und die Pt-YSZ-Elektrode relativ gut durch das angenommene Elektrodenmodell beschreiben. Ihre Unterschiede können allein durch die Länge der 3PG und die Ausdehnung der Pt-Oberfläche erklärt werden.

6.3 Dünnschichtelektroden

Auch bei den Dünnschichtelektroden sollte das „Standard-Modell“ aus Kapitel 3 gelten, da keine Diffusion durch Korngrenzen in diesem Fall festgestellt wurde. Für den Vergleich wurde der Gesamtelektrodenwiderstand herangezogen, wobei

dieser fast dem Widerstand des niederfrequenten Prozesses entspricht, da die mittelfrequente Schulter nur etwa ein Hundertstel so groß ist wie der niederfrequente Halbkreis. Für den Vergleich wurden Daten zwischen 550 und 800 °C mit p_{O_2} von $4 \cdot 10^{-5}$ bis 1 bar verwendet.

Parameter, mit denen sich die gemessenen Daten gut annähern ließen, sind in Tabelle 6-6 aufgeführt. Im Vergleich zu den Dickschichtproben muss berücksichtigt werden, dass die Leerstellen- und Ionenkonzentration anders ist (8 mol % Y_2O_3 statt 4,5 mol %). Dass die anderen Parameter für Ladungstransfer (ΔH_{CT} und α) leicht von den Dickschichtproben abweichen, ist deswegen nicht überraschend. Auch hier ist, wie bei den porösen bzw. undichten Systemen, der Ausbau etwas stärker hemmend als der Einbau von Sauerstoff. Alle Transport-bestimmenden Raten (Adsorption, Diffusion) sind höher als bei den Dickschichtsystemen. Dies kann damit erklärt werden, dass auf der Pt-Oberfläche bei Dünnschichtelektroden so gut keine Hindernisse vorhanden sind, während bei den Dickschicht-Elektroden die Keramikpartikel den Diffusionspfad behindern und die effektive Pt-Oberfläche verringern können.

Für die Elektroden auf unterschiedlich orientierten Substraten ergaben sich bei bestimmten Parametern jeweils leicht unterschiedliche Werte. Leichte Unterschiede bzgl. Adsorption- und Desorptionsraten können sich aus den verschiedenen Oberflächenorientierungen ergeben. Während Pt auf YSZ(111) auch eine (111)-Oberfläche besitzt, sind verschiedene Oberflächenorientierungen bei Pt auf YSZ(100) vorhanden.

Stärker sind die Unterschiede bzgl. der Länge der 3PG. Für die Modellparameteranpassung musste bei der Elektrode auf YSZ(100) $L_{3\text{PG}}$ etwa doppelt so lang sein wie bei der Elektrode auf YSZ(111). Dass die Form des Elektrodenrandes bei der (100)-Probe zu einem etwas größeren Umfang führen würde als bei der (111)-Probe, war bereits in den REM-Aufnahmen zu erkennen (Vgl. Abschnitt 4.2.4). Eine theoretische Abschätzung der 3PG-Längen (theoretischer Elektrodenumfang mal Korrekturfaktor für die Welligkeit) hätte allerdings nur eine Länge von 0,16 m ergeben. Dass die simulierte Länge 2-5 Mal so lang ist, kann verschiedene Ursachen haben:

Tabelle 6-6: Parameter zur Anpassung des Modells an Dünnschichtelektroden. Angegeben sind nur die Werte, die von Tabelle 6-1 abweichen.

Parameter	Einheit	Wert für Pt auf YSZ(100)	Wert für Pt auf YSZ(111)
L_{3PG}	m	0,7428	0,3095
L_{Pt}	m	$150 \cdot 10^{-6}$	
q	-	1,0724	
V_{ads}	$m^2/(mol \cdot s)$	10^{10}	$7 \cdot 10^9$
V_{des}	$m^2/(mol \cdot s)$	$3,614 \cdot 10^{18}$	$4,216 \cdot 10^{18}$
$[V_O^{**}]$	mol/m^3	$3,5 \cdot 10^3$	
$[O_O^x]$	mol/m^3	$9,12 \cdot 10^4$	
ΔH_{CT}	kJ/mol	170	
α	-	0,55	
D_0	m^2/s	0,2	
E_{diff}	kJ/mol	120	

- Die Welligkeit ist doch stärker, als im REM zu sehen war
- Da die Schichtdicke am Rand geringer ist als in der Mitte, findet doch teilweise Korngrenzendiffusion statt und es gibt mehr Einbaustellen als nur direkt am Rand.

Eine größere Breite der 3PG (W_{3PG}) kann den Effekt nicht erklären, da dies nur den Ladungstransferwiderstand senkt, jedoch nicht den Transportwiderstand. Laut Messergebnis muss allerdings der Ladungstransfer limitierend sein, d.h. $R_{CT} > R_d$. Bei einer Erhöhung von W_{3PG} müssten also die Reaktionsraten der Transportprozesse noch weiter erhöht werden, damit Ladungstransfer limitiert. Dies wäre jedoch unrealistisch, da die Werte für Adsorption/Desorption und Diffusion bereits an der oberen Grenze der Literaturwerte liegen.

Die simulierten Widerstände der Dünnschichtelektroden sind in Abbildung 6-13 zusammen mit den gemessenen Widerständen dargestellt. Für die Elektrode auf YSZ(100) passt die Modellbeschreibung sehr gut. Abweichungen sind nur bei hohem pO_2 , vor allem bei 550 °C zu sehen. Die Probe auf YSZ(111) zeigt ebenfalls Abweichungen bei hohem pO_2 , allerdings viel stärker als bei der (100)-Probe. Möglicherweise ist die Pt-Oberfläche der (111)-Probe anfälliger für Veränderungen wie Oxid-Aufbau.

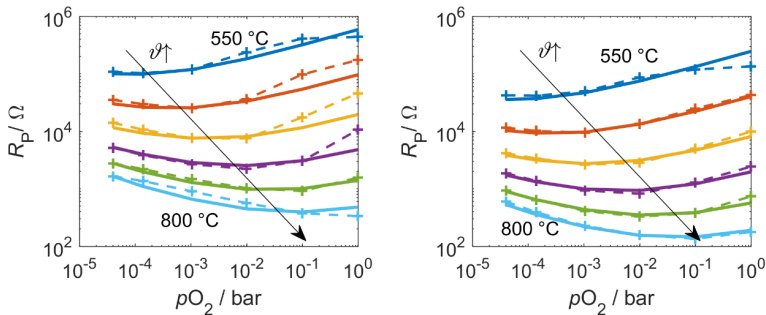


Abbildung 6-13: Simulierte und gemessene (---+---) Widerstandsisotheime der Dünnschichtelektroden; links: Pt auf YSZ(111), rechts: Pt auf YSZ(100).

Insgesamt haben die Dünnschichtelektroden große Ähnlichkeit mit dem Randpfad bei Pt-Al₂O₃-Elektroden, bei dem auch Ladungstransfer limitiert. Die einzigen Unterschiede bestehen darin, dass bei Dünnschichtelektroden die Transportraten noch etwas höher sind und der Ladungstransfer tendenziell mehr Ausbau-limitiert ist. Wie in Abschnitt 6.2 bereits erwähnt, ist der zweite Effekt vermutlich darauf zurückzuführen, dass teils abgedeckte Elektroden tendenziell mehr durch Sauerstoffmangel und damit stärker durch Einbau oder Adsorption limitiert sind. Somit wäre der wesentliche Unterschied zwischen gesputterten Dünnschicht-Elektroden und gedruckten Dickschicht-Kompositelektroden die schnelleren Transportprozesse auf Dünnschicht-Platin.

6.4 Zusammenfassung des Vergleichs Modell-Experiment

Mit dem Modell aus Kapitel 3 wurden die Elektrodenwiderstände der wichtigsten Probenvarianten aus Kapitel 5 nachsimuliert. Es konnten mit einem ähnlichen Parametersatz die Messergebnisse aller Varianten beschrieben werden.

Der Unterschied zwischen dem Randpfad und dem Volumenpfad bei Pt-Al₂O₃-Elektroden besteht darin, dass Transportprozesse, vor allem Diffusion, im Volumenpfad deutlich langsamer ablaufen als auf der äußeren Oberfläche der Elektrode. Dagegen ist die Anzahl an Sauerstoff-Einbaustellen beim Volumenpfad deutlich größer als beim Randpfad. Dadurch ist der Randpfad stets durch den Ladungstransfer limitiert, während der Volumenpfad transportlimitiert ist.

Im Volumenpfad spielen die Poren eine wichtige Rolle, da eine Co-Limitierung von Adsorption und Diffusion (auf der Pt-Oberfläche oder entlang verschiedenen Korngrenzen) die gemessenen Widerstände am besten beschreibt. Diffusion durch die Gasphase limitiert jedoch nicht, denn der pO_2 -Gradient durch Gasphasendiffusion ist vernachlässigbar klein.

Bei undichten und porösen Elektrodensystemen hängt der dominierende Elektrodenprozess vom Betriebspunkt ab. Während bei niedrigen Temperaturen oder hohen pO_2 die Anteile von Ladungstransfer und Transport ähnlich groß sind, dominiert der Transportwiderstand bei hohen Temperaturen und niedrigen pO_2 . Unter anderem trägt auch die begrenzte Pt-Oberflächenausdehnung zwischen den 3PG zum dominierenden Transportwiderstand bei. Dies ist besonders bei der porösen Pt-YSZ-Elektrode ausgeprägt. Bei dem angenommenen Diffusionskoeffizienten für Oberflächendiffusion auf Pt kann Adsorption bereits bei einem Abstand von 20 μm Pt-Oberfläche zwischen benachbarten 3PG limitierend werden (bei 850 °C und niedrigen pO_2). Der Unterschied zwischen der undichten Pt- Al_2O_3 -Elektrode und der porösen Pt-YSZ-Elektrode kann alleine durch die 3PG-Länge und den Abstand zwischen den benachbarten 3PG erklärt werden.

Die Dünnschichtelektroden sind vor allem durch Ladungstransfer limitiert. Transportprozesse wie Adsorption und Oberflächendiffusion laufen auf gesputtertem Pt schneller ab als bei den Dickschichtelektroden. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass die Oberfläche weniger Hindernisse wie Keramikpartikel aufweist.

Insgesamt untermauern die Simulationsergebnisse die Erkenntnisse und Hypothesen aus Kapitel 5. Durch den Vergleich der ermittelten Modellparameter untereinander konnten detailliertere Unterschiede zwischen den Elektrodenvarianten ausgearbeitet werden. Lediglich bei niedrigen Temperaturen unter 650 °C und hohen pO_2 sind teilweise Abweichungen zwischen Modell und experimentellen Daten vorhanden. Das Verhalten des Elektrodensystems Pt|YSZ bei niedrigen Temperaturen wird im folgenden Kapitel experimentell näher untersucht.

7 Untersuchungen im Niedertemperaturbereich

Die meisten Prozesse konnten nun mithilfe des vorgestellten Elektrodenmodells erklärt werden. Jedoch konnten bei niedrigen Temperaturen auch Grenzen des Modells festgestellt werden. So ist im Kapitel 5 bei allen Proben bei niedrigen Temperaturen und hohem pO_2 ein Wechsel des Aktivierungsenergieverhaltens aufgefallen, das nicht im Simulationsmodell beinhaltet ist. Hier spielt vermutlich Platinoxid eine verstärkte Rolle. Deswegen wird in diesem Kapitel das elektrochemische Verhalten des Pt|YSZ-Elektrodensystems bei Temperaturen unterhalb von 550 °C untersucht. Dafür wurde exemplarisch eine undichte Pt-Al₂O₃-Elektrode verwendet, da diese auch bei niedrigen Temperaturen auswertbare Impedanzspektren besitzt.

Wie in Kapitel 2 erwähnt, kann Pt-Oxid auf der Oberfläche oder an der 2PG lokalisiert sein. Während im Impedanzspektrum Einflüsse beider Oxidarten möglich sind, wird mit der Methode Zyklovoltmetrie vor allem Oxidation und Reduktion von Pt an der Pt|YSZ-Grenzfläche untersucht. Im Folgenden wird zunächst die Untersuchung mit Impedanzspektroskopie analog zu Kapitel 5 durchgeführt. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden Ergebnisse mit Zyklovoltmetrie vorgestellt.

7.1 Impedanzuntersuchungen

Es wurden Impedanzspektren im Bereich 400 bis 850 °C an einer undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode aufgenommen. Der Frequenzbereich wurde für Temperaturen unterhalb von 550 °C auf 10 MHz ausgedehnt, da die Elektroden-Prozesse sich bei diesen Temperaturen zu sehr niedrigen Frequenzen verschieben. Der hochfrequente Bereich wurde auf 1 MHz erweitert, da der Elektrolyteinfluss bei niedrigen Temperaturen und hohen Frequenzen im Spektrum gut sichtbar wird.

In Abbildung 7-1 sind beispielhaft die Impedanzspekten bei 450 °C und verschiedenen pO_2 dargestellt. Auf dem ersten Blick ist nur ein großer (abgeflachter) Halbkreis zu sehen, der von den Frequenzen her den Elektrodenprozessen zugeordnet werden kann. Bei dieser Temperatur steigen die Elektrodenwiderstände

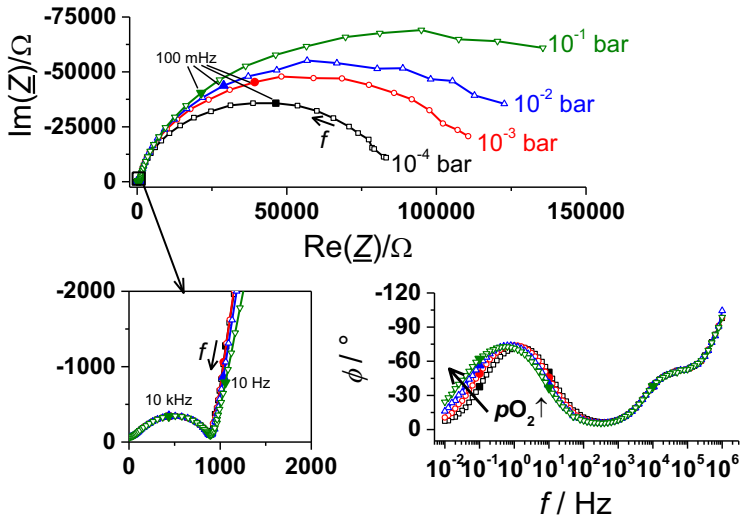


Abbildung 7-1: Impedanzspektren einer undichten Pt-Al₂O₃-Elektroden bei 450 °C und verschiedenem p_{O_2} . Markiert sind die Frequenzpunkte 100 mHz, 10 Hz und 10 kHz.

mit steigendem p_{O_2} . Bei hohen Frequenzen ist ein im Vergleich zum Elektrodenhalbkreis ein sehr kleiner Halbkreis zu finden. Dieser ist unabhängig vom p_{O_2} und wird deshalb dem Festelektrolyten zugeordnet.

Um den Elektrodenwiderstand zu bestimmen, wurde ein einfaches R_{P} -CPE-Parallelglied mit einem Serienwiderstand als Ersatzschaltbild verwendet. Für den Fit wurde dann nur der Frequenzbereich unterhalb von 500 Hz betrachtet, der dem Elektrodenprozess zugeordnet wird. Die Auswertung von R_{P} bei höheren Temperaturen erfolgte analog zum Verfahren im Abschnitt 5.3.

Die ermittelten Widerstände R_{P} sind in Abbildung 7-2 (oben) über dem p_{O_2} dargestellt. Die p_{O_2} -Abhängigkeit nimmt mit sinkenden Temperaturen immer weiter ab und ist bei 400 °C ganz verschwunden. Dies ist auch in der Konturkarte der p_{O_2} -Koeffizienten in Abbildung 7-2 (unten) zu sehen. In der Konturkarte kann ein „Streifen“ mit maximaler p_{O_2} -Abhängigkeit ($\beta \approx 0,3$ bis $0,4$) beobachtet werden, der von etwa 650 °C und 1 bar auf 450 °C und $4 \cdot 10^{-5}$ bar geht.

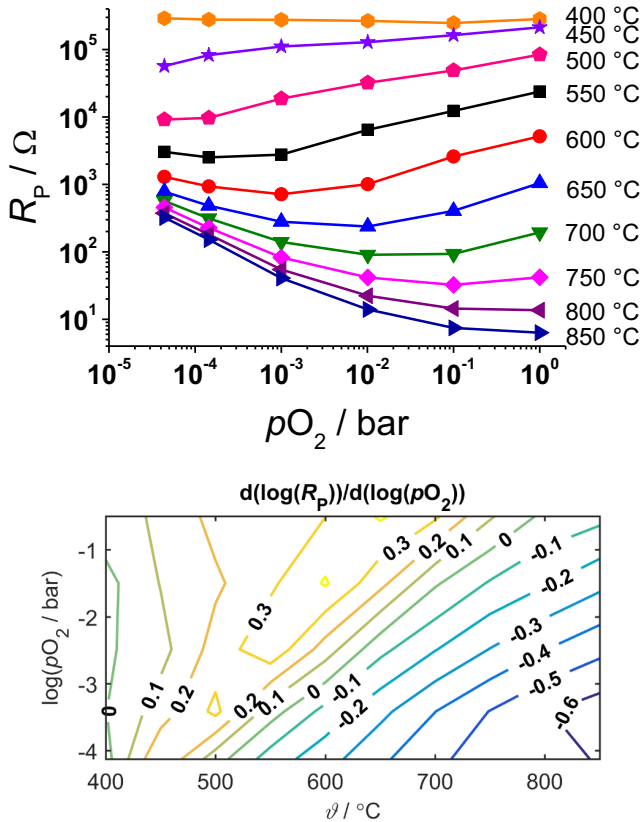


Abbildung 7-2: Widerstands isotherme (oben) und Konturkarte der pO_2 -Koeffizienten (unten) einer undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode für den Temperaturbereich 400 – 850 °C.

In Abbildung 7-3 oben ist das entsprechende Arrhenius-Diagramm für verschiedene pO_2 dargestellt. Besonders bei den Kurven bei hohen Partialdrücken, z.B. $pO_2 = 1$ bar, können deutlich zwei verschiedene Steigungswechsel im betrachteten Temperaturbereich festgestellt werden. Von hohen zu mittleren Temperaturen erfolgt ein Wechsel von niedriger Steigung auf hohe Steigung. Von mittleren Temperaturen auf niedrige Temperaturen erfolgt der zweite Steigungswechsel von hoher auf niedrige Steigung. Mit abnehmendem pO_2 verschieben

sich die Steigungswechsel zu niedrigeren Temperaturen. Wie oben bereits beobachtet, fallen bei 400 °C alle Kurven zusammen, d.h. eine p_{O_2} -Abhängigkeit ist nicht mehr gegeben.

Die dazugehörigen Aktivierungsenergien sind in Abbildung 7-3 (unten) als Konturkarte visualisiert. An der gleichen Stelle, wo in der Konturkarte der p_{O_2} -Abhängigkeit ein „Streifen“ der Maxima zu finden war, befinden sich auch die höchsten Aktivierungsenergien. Bei niedrigeren Temperaturen sinkt die Aktivierungsenergie bis unter 40 kJ/mol.

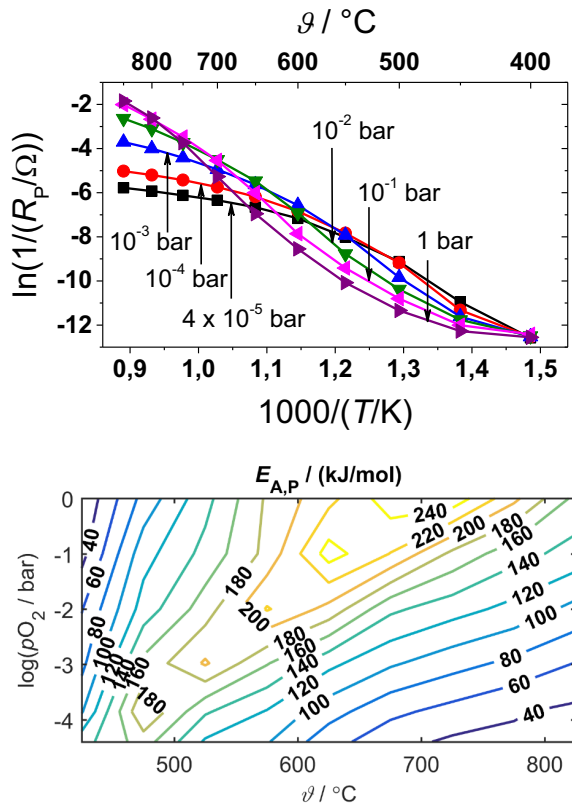


Abbildung 7-3: Arrhenius-Diagramm (oben) und Konturkarte der Aktivierungsenergien (unten) einer undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode.

Das Abnehmen der Aktivierungsenergien, das bei allen Probenvarianten in Kapitel 5 beobachtet wurde, ist also kein Artefakt, sondern beschreibt einen Wechsel von Prozessen bei niedrigen Temperaturen. Wie in Abschnitt 5.4.2 bereits dargelegt, ist dieser Wechsel auch dann zu beobachten, wenn keine Diffusion durch Korngrenzen stattfinden kann. Es wurde deshalb die Hypothese aufgestellt, dass Pt-Oxid dieses Phänomen verursacht.

In Abbildung 7-4 ist die Aktivierungsenergie-Karte überlagert mit dem Phasendiagramm der Pt-Oberfläche aus Abbildung 2-3 dargestellt. Der Bereich mit maximaler Aktivierungsenergie liegt etwa in dem Bereich im Phasendiagramm, wo $\Theta = 0,25$ ML thermodynamisch stabil ist. Wie bereits in Abschnitt 2.2.1.1 erwähnt, entspricht diese Bedeckung der maximalen Bedeckung für Sauerstoff auf Pt. Dies bestätigt, dass die hohe Aktivierungsenergie mit Desorption- oder Ausbaulimitierung korrespondiert. Von dort ausgehend sinken die Aktivierungsenergien mit steigenden Temperaturen und abnehmendem pO_2 . Thermodynamisch wird in diese Richtung eine leere Pt-Oberfläche ($\Theta = 0$ ML) immer stabiler, somit limitieren immer mehr Antransport- und Einbauprozesse.

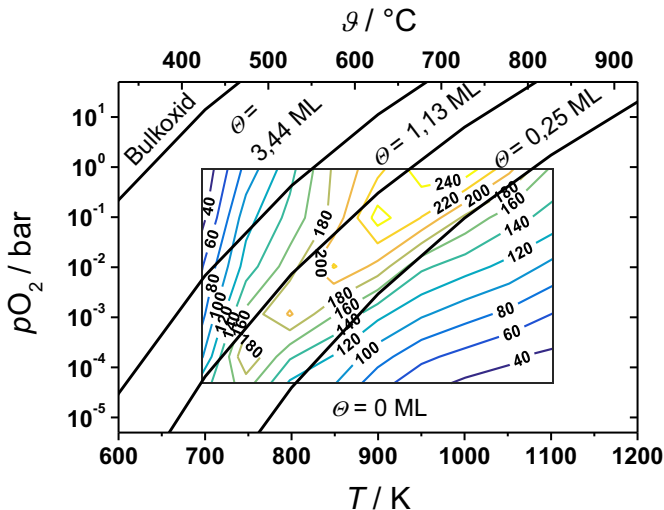


Abbildung 7-4: Aktivierungsenergiekarte aus Elektrodenwiderständen R_P der undichten Pt- Al_2O_3 -Elektrode überlagert mit dem Phasendiagramm der Pt-Oberfläche in Kontakt mit Sauerstoff (abgeleitet aus [67]).

Auf der anderen Seite des E_A -Maximums, wenn die Temperatur abnimmt bzw. der pO_2 ansteigt, beginnt Pt-Oberflächenoxid günstiger zu werden. Die Abnahme der Aktivierungsenergie beginnt etwa am Übergang zwischen den Phasen $\Theta = 0,25$ ML und $\Theta = 1,13$ ML. Diese gute Übereinstimmung liefert also ein weiteres Argument für den Einfluss vom Oberflächenoxid. Bei dem Übergang zwischen $\Theta = 1,13$ ML und $\Theta = 3,44$ ML liegen die Isolinien der Aktivierungsenergien jedoch nicht mehr parallel zum Phasenübergang. Ungenauigkeiten in der DFT-Rechnung dürften nur zur Parallelverschiebung der Phasenübergangslinien führen (s. Anhang A1) und erklären nicht die Abweichung. Allerdings wären folgende Ursachen denkbar:

1. Der Elektrodenwiderstand wird nicht von der Dicke der Oxidschicht beeinflusst, sondern nur davon, ob überhaupt Oxid vorhanden ist. Bei Vorhandensein einer Oxidschicht dominieren andere Prozesse, die weniger pO_2 -abhängig sind.
2. Bei niedrigen Temperaturen ist der Oxidaufbau so langsam, dass das thermodynamische Gleichgewicht nicht mehr erreicht wird. Der gemessene Wert gibt also nur einen Zwischenstand wieder. In diesem Fall wäre der Widerstand im Gleichgewicht eigentlich größer und die E_A höher. Wiederholte Messungen an einem dieser Arbeitspunkte über eine längere Zeit wären erforderlich, um diese Erklärung zu validieren.

Es existieren also starke Hinweise, dass Pt-Oberflächenoxid für die Abnahme der E_A bei niedrigen Temperaturen verantwortlich ist. Die Frage besteht nun, welcher Prozess damit in Zusammenhang steht. Folgende Prozesse wären prinzipiell möglich:

1. Desorption des Sauerstoffs von Pt-Oberflächenoxid:
 - a. In atomistischen Simulationen wurde festgestellt, dass die Desorptionsenergie bei absoluten Sauerstoff-Bedeckungen von $> 0,6$ ML leicht abnimmt, da nun nicht der assoziative Desorptionsprozess, sondern die Sauerstoffdiffusion durch das Oxid hindurch zur Oberfläche limitiert [79,155]. Der Unterschied ist allerdings nicht sehr groß (186 kJ/mol statt 225 kJ/mol).

- b. Experimentell wurde ebenfalls eine Abnahme der Aktivierungsenergie für Desorption bei sehr hohen Sauerstoff-Bedeckungen beobachtet: Weaver et al. stellten eine Abnahme der Aktivierungsenergie von 188 kJ/mol bei 0,25 ML auf 109 kJ/mol bei 0,76 ML fest [71]. Dies liegt allerdings immer noch deutlich über der effektiven Aktivierungsenergie von etwa 40 kJ/mol bei Temperaturen unter 450 °C in der vorliegenden Arbeit. Wenn überhaupt würde dieser Prozess nur bei ca. 500 °C und hohen pO_2 oder Temperaturen < 500 °C und niedrigen pO_2 dominieren.
2. Sauerstoff-Diffusion auf Pt-Oberflächenoxid: Laut Molekulardynamik-Simulationen ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion auf eine durch „Buckling“ aufgeraute Pt-Oberfläche niedriger als auf glatten Oberflächen und liegt bei 0,8 bis 0,9 eV [64]. Es wurde allerdings bereits in der vorliegenden Arbeit festgestellt, dass die Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion sich nicht unbedingt in der effektiven Aktivierungsenergie des Gesamtsystems bemerkbar macht (s. Abschnitt 3.3.2).
 3. Dissoziative Adsorption: Möglicherweise herrscht ein „Mangel“ an Sauerstoff für die Elektrodenreaktion, da kaum noch freie Adsorptionsplätze für die dissoziative Adsorption vorhanden sind. Der auf der Oberfläche liegende Sauerstoff wird vor allem ins Pt-Oxid eingebaut und steht dadurch nicht mehr für die Ladungstransferreaktion an der 3PG zur Verfügung. Die Aktivierungsenergie für Adsorption bei einer Bedeckung $\Theta = 0,75$ ML ist mit etwa 58 kJ/mol laut [52] sogar sehr gut passend für Bereich $pO_2 > 0,1$ bar. Auch Mizusaki et al. [156,11] stellten die Hypothese auf, dass die dissoziative Adsorption im Temperaturbereich < 500 °C limitierend ist. Ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit waren lag die Aktivierungsenergie bei Mizusaki et al. bei niedrigen Temperaturen und $pO_2 = 10^{-4}$ bar bei etwa 155 kJ/mol und der Elektrodenwiderstand war unabhängig vom pO_2 . In dem Modell von diesen Autoren wurde allerdings angenommen, dass dissoziative Adsorption ein paralleler Prozess zur Diffusion ist und nicht co-limitiert ist. Dies widerspricht der Modellvorstellung in der vorliegenden Arbeit.

4. Bildung von Pt-Oxid: Die Bildungsenthalpie von Pt-Oxid liegt zwischen 0,25 eV und 0,72 eV (d.h. 24 kJ/mol – 69 kJ/mol), je nach Art des Oxids und Bestimmungsmethode [157,64]. Diese Werte würden gut zu den Aktivierungsenergien bei 400–450 °C passen. Die Oxidbildung als paralleler Sauerstoff-Pfad zu den anderen Prozessen, die in der vorliegenden Arbeit bei höheren Temperaturen identifiziert wurden, wäre durchaus denkbar. Ein Modell zur Beschreibung der dazu gehörigen elektrochemischen Prozesse steht allerdings noch aus.

Welcher dieser Prozesse tatsächlich der dominierende im untersuchten System ist, kann zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht mit Bestimmtheit festgelegt werden. Jedoch scheint der Oxid-Bildungsprozess aktuell die plausibelste Erklärung zu sein, da die anderen Prozesse entweder nicht die passende Aktivierungsenergie haben oder nicht zur vorliegenden Modellvorstellung passen.

7.2 Untersuchungen mit Zyklovoltammetrie

In der Literatur wird davon ausgegangen, dass kathodische Stromspitzen („Peaks“) in Zyklovoltammogrammen von Pt|YSZ-Systemen im Bereich um 400 °C durch Pt-Oxid an der Grenzfläche Pt|YSZ verursacht werden (s. Abschnitt 2.2.6). Es wird im Folgenden untersucht, ob auch in Pt-Al₂O₃-Elektroden diese Phänomene beobachtet werden können und bei welchen Bedingungen sie auftreten. Würde das Auftreten der „Peaks“ mit dem Absenken der Aktivierungsenergie zusammenfallen, wäre es ein Indiz dafür, dass nicht nur Oberflächenoxide, sondern auch Oxide an der 2PG beteiligt sind.

Zyklovoltammogramme wurden im Temperaturbereich von 400 – 600 °C und im pO₂-Bereich von 4 · 10⁻⁵ bar bis 1 bar in 3-Leiter-Anordnung mit Zuleitungskompensation aufgenommen. Angegebene Spannungen beziehen sich also auf die Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt.

Die maximale Umkehrspannung U_{\max} wurde zwischen 0 und 200 mV variiert. Höhere anodische Spannungen wurden vermieden, da sie zu irreversiblen Veränderungen an der Pt-Al₂O₃-Elektrode führen würden. Bei dichten Pt-Dünnschichtelektroden ist es bekannt, dass bei einer anodischen Polarisation von

mehr als 100 mV sich Poren in der Elektrodenschicht bilden [26,158]. Diese entstehen durch den ausgebauten Sauerstoff und können bei erhöhtem Druck auch aufplatzen. Die maximale anodische Spannungsgrenze ohne irreversible Veränderungen liegt nach eigenen Tests bei Pt-Al₂O₃-Elektroden bei etwa 200-250 mV. Vermutlich sind sie aufgrund der Restporosität etwas robuster bzgl. anodischer Polarisation als dichte Dünnschichtelektroden.

Im kathodischen Bereich waren höhere Spannungen unkritisch, da sich die poröse Gegenelektrode deutlich weniger empfindlich bzgl. Polarisation darstellte. Als kathodische Umkehrspannung wurde deshalb stets -500 mV gewählt. Die Vorschubgeschwindigkeit lag bei 10 mV/s, wie in [48].

In Abbildung 7-5 sind beispielhaft Zyklovoltammogramme jeweils mit und ohne kathodischem Peak dargestellt. Im Vergleich zu dichten Dünnschichtelektroden, die z.B. in [48] untersucht worden sind, ist die Steigung der Stromkurve hier deutlich höher. Dies hängt mit der besseren Pumpfähigkeit der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode zusammen.

Die Lage und Ausprägung des kathodischen Strompeaks ändern sich mit Umkehrspannung, p_{O_2} und Temperatur. Die Einflüsse sind beispielhaft an einzelnen CVs in Abbildung 7-6 und Abbildung 7-7 dargestellt.

In Abbildung 7-6 a) ist zu erkennen, dass der kathodische Strompeak mit steigendem p_{O_2} sich immer mehr in den kathodischen Bereich verschiebt. Während bei $p_{O_2} = 10^{-4}$ bar der Strompeak noch im anodischen Spannungsbereich liegt,

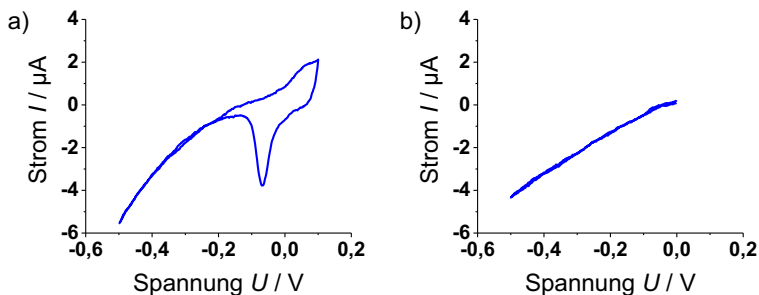


Abbildung 7-5: Zyklovoltammogramme der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode bei 400 °C, a) mit Peak ($p_{O_2} = 1$ bar, $U_{max} = 100$ mV) und b) ohne Peak ($p_{O_2} = 4 \cdot 10^{-5}$ bar, $U_{max} = 0$ mV).

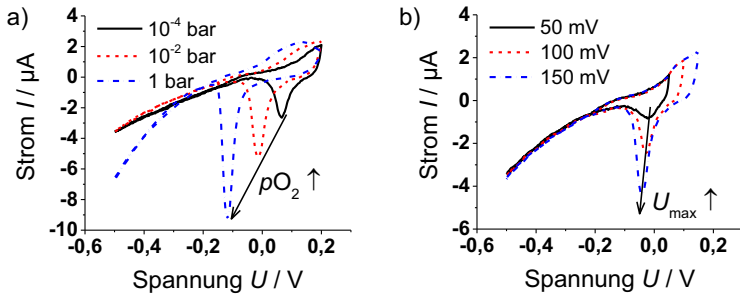


Abbildung 7-6: Zykelvoltammogramme bei 400 °C und a) verschiedenem p_{O_2} , mit einer maximalen Umkehrspannung von 200 mV, b) verschiedenen maximalen Umkehrspannungen bei $p_{O_2} = 0,1$ bar.

befindet er sich bei 1 bar bei etwa -0,12 V. Zusätzlich nimmt die Größe des Peaks zu. Die Fläche des kathodischen Strompeaks soll laut Literatur der im Oxid gespeicherten Ladung entsprechen und ein Maß für die Dicke des Oxids sein [48]. Dass bei höheren p_{O_2} sich dickere Oxidschichten bilden können, erscheint einleuchtend. Um die dickere Oxidschicht wieder abzubauen, wird eine höhere kathodische Spannung benötigt.

In Abbildung 7-6 b) sind CVs mit verschiedenen Umkehrspannungen dargestellt. Je größer die maximale Umkehrspannung ist, desto größer ist auch der kathodische Strompeak ausgeprägt. Dies hängt zum einen mit der Höhe der anodischen Spannung, zum anderen aber auch mit der resultierenden effektiven Dauer im anodisch polarisierten Bereich zusammen. In [48] wurde festgestellt, dass eine längere anodische Polarisationsdauer zu einer dickeren Oxidschicht führt. Zusätzlich erhöht die angelegte positive Spannung den lokalen p_{O_2} an der Arbeitselektrode. Damit kann der Arbeitspunkt so verschoben werden, dass Pt-Oxid thermodynamisch begünstigt wird.

Der Einfluss der Temperatur ist in Abbildung 7-7 zu sehen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der kathodische Peak zu positiveren Spannungen. Dies lässt sich möglicherweise damit erklären, dass Pt-Oxid bei höheren Temperaturen weniger stabil ist (s. Phasendiagramm der Pt-Oberfläche, z.B. Abbildung 2-3), sodass ein Abbau des Oxids bereits ohne kathodische Polarisation möglich ist. Weiterhin könnte aber auch die schnellere Kinetik bei höheren Temperaturen

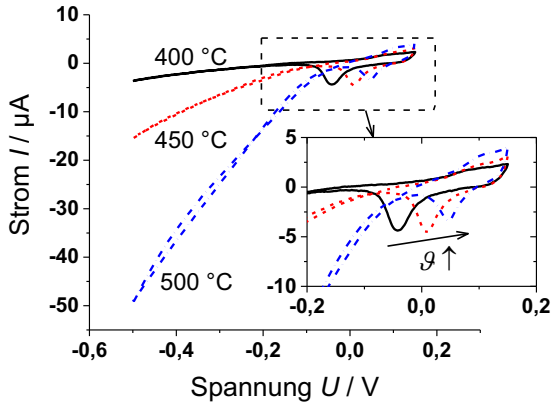


Abbildung 7-7: Zyklovoltammogramme bei $p_{\text{O}_2} = 0,1$ bar und verschiedenen Temperaturen.

eine Rolle spielen. Um den kinetischen vom thermodynamischen Effekt zu trennen, sind weitere Untersuchungen mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten nötig.

Zusätzlich erhöht sich auch die Steigung der U-I-Kurve mit steigender Temperatur. Dies hängt damit zusammen, dass sowohl Elektroden- als auch Elektrolytwiderstand mit steigender Temperatur sinken.

Das Auftreten von Peaks wurde in Abhängigkeit von Temperatur, p_{O_2} und anodischer Umkehrspannung bewertet und in ein Diagramm (Abbildung 7-8) eingetragen, das ähnlich wie ein Phasendiagramm zu lesen ist. Es sagt in Abhängigkeit von Temperatur und p_{O_2} aus, ob und wenn ja, bei welcher maximalen Umkehrspannung ein kathodischer Peak aufgetreten ist. So tritt z.B. bei 400 °C und $p_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ bar bereits bei einer Umkehrspannung von 0 mV ein kathodischer Peak auf. Bei 500 °C und demselben p_{O_2} sind mindestens 100 mV und bei 600 °C sind 200 mV als maximale Umkehrspannung notwendig um einen kathodischen Peak hervorzurufen. Überhaupt kein kathodischer Peak mit maximalen Umkehrspannungen von bis zu 200 mV entsteht bei $p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-5}$ bar zwischen 500-600 °C.

Da bei den EIS-Messungen keine Bias-Spannung angelegt wurde, sind die Bedingungen bei CVs mit $U_{\max} = 0$ mV am ehesten mit den EIS-Ergebnissen vergleichbar. Ein Auftreten von Peaks bei $U_{\max} = 0$ mV bedeutet, dass auch ohne Polarisation Grenzflächenoxid an der 2PG vorhanden ist. Demnach tritt das Grenzflächenoxid in signifikanter Menge nur bei 400 °C und $pO_2 = 10^{-3}$ bar bis 1 bar, bei 450 °C und $pO_2 = 1$ bar sowie den Arbeitspunkten dazwischen auf. Vermutete Oxid-Einflüsse bei höheren Temperaturen (500 – 600 °C) bzw. niedrigeren pO_2 müssten somit auf ein Oberflächenoxid zurückzuführen sein.

Dieses „Phasendiagramm“ aus CV-Daten gilt nur für die untersuchte Elektrode bei den gewählten Versuchsbedingungen. Dichtere Elektroden könnten ggf. kathodische Peaks auch bei höheren Temperaturen und niedrigeren pO_2 aufweisen. Auch eine andere Vorschubgeschwindigkeit als 10 mV/s könnte das Phasendiagramm verändern. Solche Untersuchungen könnten Teil von zukünftigen Arbeiten sein.

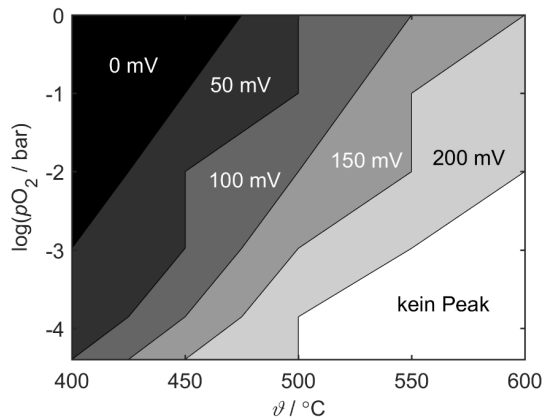


Abbildung 7-8: Auftreten von kathodischen Peaks bei verschiedenen maximalen Umkehrpotentialen abhängig von Temperatur und pO_2 .

7.3 Zusammenfassung der Niedertemperatur-Ergebnisse

Anhand von EIS wurden Elektrodenwiderstände der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode zwischen 400 und 850 °C ermittelt und ausgewertet. Es stellte sich heraus, dass bei den niedrigsten Temperaturen die pO_2 -Abhängigkeit immer weiter abnimmt und bei 400 °C sogar ganz verschwindet. Wenn die Aktivierungsenergien als Konturkarte über Temperatur und pO_2 dargestellt wird, ist ein „Streifen“ maximaler E_A von ca. 200 kJ/mol zu finden, der sich von 650 °C und 1 bar auf 450 °C und $4 \cdot 10^{-5}$ bar erstreckt. Dieser Bereich deckt sich mit dem Bereich im Phasendiagramm der Pt-Oberfläche, in welchem die Oberflächenbedeckung durch Sauerstoff $\Theta = 0,25$ ML beträgt, was einer relativen Bedeckung von $\theta = 1$ entspricht. Die Aktivierungsenergien sinken bei niedrigeren Temperaturen und höheren pO_2 , während gleichzeitig Pt-Oberflächenoxid thermodynamisch günstiger wird. Es existieren verschiedene Erklärungsansätze für die Abnahme der Aktivierungsenergien, wobei aktuell die Bildung von Pt-Oxid die am besten passende Aktivierungsenergie aufweist.

Weiterhin wurde dieselbe Elektrode mit CV auf Grenzflächenoxid an der 2PG untersucht. Dazu wurde das Auftreten von kathodischen Stromspitzen („Peaks“) in CVs in Abhängigkeit von pO_2 , Temperatur und anodischer Umkehrspannung bewertet. Da Peaks bei einer Umkehrspannung von 0 mV nur bei 400 °C – 450 °C und hohen pO_2 auftraten, können Grenzflächenoxide nicht allein für die Abnahme der Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen verantwortlich sein. Die wesentlichen Einflüsse auf den Elektrodenwiderstand haben demnach die Pt-Oberflächenoxide.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Elektrodenprozesse im Pt(O₂)|YSZ-System wurden in der vorliegenden Arbeit anhand von Dickschicht-Kompositelektroden aus Pt und Al₂O₃ mithilfe von elektrochemischen Charakterisierungsmethoden und einem physiko-chemischen Elektrodenmodell untersucht. Um einen Vergleich mit Literatur und industriellen Anwendungen zu erhalten, wurden auch gesputterte Dünnschichtelektroden und eine poröse Cermetelektrode aus Pt und YSZ charakterisiert.

Das zugrunde liegende Simulationsmodell besteht aus den Prozessen Adsorption bzw. Desorption des Sauerstoffs auf/vom Pt, Oberflächendiffusion und Ladungstransfer an der 3PG. Dabei werden Adsorption/Desorption und Oberflächendiffusion als co-limitierende Prozesse auf der Pt-Oberfläche angenommen. Mit dem Modell können Elektrodenwiderstände R_P , bestehend aus dem Ladungstransferwiderstand R_{CT} und dem Transportwiderstand R_D in Abhängigkeit von Temperatur und pO_2 simuliert werden.

Grundsätzlich sind bei den genannten Widerständen zwischen einem Bereich der Limitierung durch Sauerstoffmangel bei hohen Temperaturen und niedrigen pO_2 sowie einem Bereich mit Limitierung durch Sauerstoffüberschuss bei niedrigen Temperaturen und hohen pO_2 zu unterscheiden. Bei Sauerstoffmangel zeigt R_{CT} ungefähr eine $pO_2^{-0,25}$ -Abhängigkeit. Der Transportwiderstand für den Co-Prozess Adsorption und Oberflächendiffusion ist bei diesen Bedingungen in der Regel von $pO_2^{0,75}$ abhängig. Dagegen sind sowohl R_{CT} als auch R_D bei Sauerstoffüberschuss von etwa $pO_2^{+0,25}$ abhängig. Die effektiven (lokalen) Aktivierungsenergien reichen, abhängig von Temperatur und pO_2 , von etwa 80 kJ/mol bei R_{CT} bzw. 20 kJ/mol bei R_D bis hin zu ca. 200 kJ/mol. Anschaulich lassen sich die Werte als Konturkarte analog zu einem Phasendiagramm darstellen.

Geometrisch sagt das Modell eine Abhängigkeit der Widerstände von der inversen 3PG-Länge (L_{3PG}^{-1}) voraus. Wenn die Pt-Oberflächenausdehnung L_{Pt} im Diffusions-Einzugsgebiet der 3PG liegt, hängt außerdem der Transportwiderstand R_D von L_{Pt}^{-1} ab und eine reine Adsorptionslimitierung ist vorzufinden.

Basierend auf diese Erkenntnisse wurden die Experimente geplant und durchgeführt. Die Pt-Al₂O₃-Elektroden wiesen – bis auf eine Ausnahme – eine geringe

und geschlossene Porosität auf. Es wurde deshalb erwartet, dass nur am Elektrodenrand aktive 3PG vorzufinden wären und die Elektrodenfläche nur für die Kapazität eine Rolle spielen würde. Jedoch wurde eine eindeutige Flächenabhängigkeit der Elektrodenwiderstände gemessen, während eine Abhängigkeit vom Elektrodenumfang nur bei niedrigen pO_2 und hohen Temperaturen beobachtet wurde. Außerdem war der Elektrodenwiderstand von der Elektrodendicke abhängig. Die Pt- Al_2O_3 -Elektroden weisen also einen Sauerstofftransportpfad durch das Elektrodenvolumen auf.

Durch partielle Abdeckungen der Pt- Al_2O_3 -Elektrode konnten der Reaktionspfad über den Rand der Elektrode vom Pfad durch das Elektrodenvolumen getrennt untersucht werden. Es handelt sich um parallele Prozesse, d.h. der jeweils schnellere Prozess dominiert die Charakteristik der Gesamtreaktion. Bei hohen pO_2 und niedrigen Temperaturen trägt der Volumenpfad am meisten zur Gesamtreaktion bei. Dagegen bestimmt bei niedrigen pO_2 und hohen Temperaturen der Randpfad die Leitfähigkeit der Elektrode. Während die Aktivierungsenergien und pO_2 -Abhängigkeiten des Randpfades am besten zum Ladungstransferprozess passen, scheint der Volumenpfad vor allem durch Transportprozesse limitiert zu sein.

Bei einer Untersuchung mit dem Isotop $^{18}O_2$ an einer Elektrode mit abgedecktem Rand (d.h. nur der Volumenpfad ist zugänglich) stellte sich heraus, dass Sauerstoff vor allem dort im YSZ-Substrat eingebaut wird, wo sich Al_2O_3 direkt an der Pt|YSZ-Grenzfläche befindet. Dabei war im Al_2O_3 selbst kein ^{18}O zu finden. Der Transport im Volumenpfad ist also am effektivsten entlang der Keramik – wo auch am meisten Poren zu finden sind.

In einem Vergleich mit verschiedenen Varianten des Elektrodenmodells zeigte sich, dass die Co-Limitierung durch Adsorption und Diffusion den Volumenpfad am besten beschreibt, besser als das Modell mit Adsorption und anschließender Diffusion durch Korngrenzen. Vom Vorhandensein einer Gasphase im Volumenpfad – zumindest immer wieder stellenweise – muss also ausgegangen werden, wobei die Gasphasendiffusion selbst nicht limitiert. Dies ergab zumindest die Simulation mit Annahme einer Fick'schen Diffusion für O_2 . Eine Modellerweiterung

z.B. mit dem „Binary Friction“ Modell würde eine genauere Beschreibung des Gasphasentransports ermöglichen.

Das Modell mit dem Co-Prozess Adsorption und Diffusion kann auch den Randpfad beschreiben, jedoch mit einem deutlich höheren Diffusionskoeffizienten und einer etwas höheren Adsorptionsrate. Der Diffusionsanteil im Volumenpfad dürfte deshalb keine reine Oberflächendiffusion auf Pt sein, sondern müsste auch Diffusion entlang Korngrenzen (zwischen Pt-Körnern oder Pt und Al_2O_3) beinhalten.

Beim Randpfad sind die Reaktionsraten der Transportprozesse so hoch, dass bei allen untersuchten Temperaturen und $p\text{O}_2$ der Ladungstransferprozess dominiert. Bei einer offenen Pt-Oberfläche mit großem Abstand zwischen 3PG spielen also Transportprozesse nur eine untergeordnete Rolle. Beim Volumenpfad ist die Situation umgekehrt: Transportprozesse laufen langsam ab, aber es existieren viele Einbaustellen unter der Elektrode, und zwar an der Grenzfläche zum YSZ. Ob Transport oder Ladungstransfer dominiert, hängt also vom Verhältnis der 3PG-Länge und der Grad der Zugänglichkeit der 3PG ab.

Untersuchungen an porösen Elektroden zeigten allerdings, dass noch ein weiterer Faktor den dominanten Elektrodenprozess bestimmt. Wie bereits im Modell festgestellt, wächst die Dominanz des Transportwiderstandes, wenn die Pt-Oberflächenausdehnung kleiner oder gleich der Länge des Einzugsgebietes der 3PG ist. Diese Länge ist u.a. abhängig vom Diffusionskoeffizienten der Oberflächendiffusion und wird größer mit steigender Temperatur sowie kleinerem $p\text{O}_2$. Bei dem mit Messdaten angepassten Diffusionskoeffizienten kann das Einzugsgebiet auch über 10 μm lang sein (850 °C und $p\text{O}_2 = 4 \cdot 10^{-5}$ bar). Das heißt, bereits bei einer Pt-Oberflächenausdehnung von 20 μm zwischen benachbarten 3PG könnte die Oberflächenbegrenzung sich auf den Transportwiderstand auswirken.

Typischerweise erhöht sich allerdings auch die gesamte 3PG-Länge, wenn der Abstand zwischen den benachbarten 3PG abnimmt. Deswegen ist der Elektrodenwiderstand einer porösen Pt-YSZ-Elektrode auch deutlich kleiner als der einer Pt- Al_2O_3 -Elektrode (egal ob dicht oder undicht). Mit der Simulation konnte bestätigt werden, dass der Unterschied zwischen der porösen Pt-YSZ-Elektrode

und der undichten Pt-Al₂O₃-Elektrode allein durch die 3PG-Länge und der Ausdehnung der Pt-Oberfläche zu erklären ist.

Die durch den Vergleich von Modell und Messdaten ermittelte 3PG ist allerdings im Vergleich zur 3D-Rekonstruktion aus FIB-REM-Analysen einer ähnlichen Arbeit [133] deutlich kleiner. Weitere Untersuchungen in Zusammenhang mit 3D-Analysen wären nötig, um zu identifizieren, ob der Fehler bei der 3D-Analyse oder bei den Modellparametern lag, oder ob einfach der Anteil an aktiven 3PG deutlich geringer ist als angenommen.

Bei gesputterten dichten Dünnschichtelektroden ist die Pt-Oberfläche wie bei der Pt-Al₂O₃-Elektrode ohne Volumenpfad sehr groß. In der vorliegenden Arbeit sind alle Dünnschichtelektroden mehr als 350 nm dick und die Messergebnisse sprechen gegen Sauerstoffdiffusion durch Pt-Korngrenzen. Der Sauerstofftransport sollte in diesem Fall also ausschließlich über die Pt-Oberfläche erfolgen. Durch den Vergleich mit dem Elektrodenmodell stellte sich heraus, dass die Transportprozesse bei den Dünnschichtelektroden schneller sein müssen als bei den Dickschichtelektroden, vermutlich wegen der freieren Pt-Oberfläche. Dadurch limitiert stets die Ladungstransferreaktion.

Vermutlich würden sich Dünnschichtelektroden anders verhalten, wenn die Elektrode noch dünner wäre und Diffusion durch Korngrenzen zuließe. Dann wäre die 3PG-Dichte (unter der Elektrode) höher, aber der Transport schwieriger, weil der Sauerstoff entlang Korngrenzen diffundieren müsste. In diesem Fall würden voraussichtlich Transportprozesse wie Adsorption oder Diffusion limitieren. Untersuchungen von dünnen Pt-Elektroden bei verschiedenen pO_2 und Temperaturen könnten diese Hypothese bestätigen.

Weitere Möglichkeiten für künftige Arbeiten wäre die Untersuchung von Dünnschichtelektroden mit verschiedenen Geometrien. Zum Beispiel könnte mit einer Variation der Elektrodenbreite einer langen schmalen Elektrode in 500 nm-Schritten die genaue Bestimmung der Eindringtiefe ermöglichen. Solche feinen Abstufungen wären mit Dickschichttechnik schwierig umzusetzen. Weiterhin kann eine Variation der 3PG von mind. 350 nm dicken Dünnschichtelektroden hilfreich sein, um die Werte der Ladungstransferraten genauer zu bestimmen. Eine präzisere

Herstelltechnik müsste dabei verwendet werden, z.B. Photolithographie und Ätztechnik.

Zusammenfassend ist der Einfluss der 3PG-Dichte und der freien Pt-Oberfläche auf den limitierenden Elektrodenprozess noch mal schematisch in Abbildung 8-1 veranschaulicht. Höhere 3PG-Längen verringern eigentlich sowohl R_{CT} als auch R_D . Da aber in der Regel eine höhere 3PG-Dichte mit einer Verkleinerung der Pt-Oberfläche einhergeht, steigt der Anteil von R_D am Gesamtwiderstand. Eine größere Pt-Oberfläche geht dagegen meist mit einer Abnahme der 3PG-Dichte einher und führt eher zu einer Ladungstransferlimitierung.

Diese Zusammenhänge gelten in den Arbeitspunkten, bei denen der Sauerstoffmangel limitierend ist, also tendenziell bei hohen Temperaturen und niedrigen pO_2 . Mit steigendem pO_2 oder sinkender Temperatur verkleinert sich das Einzugsgebiet der 3PG und der Einfluss von R_D nimmt ab. Der Widerstand hängt dann primär von der 3PG-Länge ab. Nur wenn der Transport über die Pt-Oberfläche zur 3PG stark eingeschränkt ist, wie z.B. bei der Elektrode mit abgedecktem Rand, kann R_D noch dominieren.

Für eine optimierte Elektrode, die auch bei hohen pO_2 einen kleinstmöglichen Widerstand haben soll, sollte also primär die 3PG-Länge maximiert werden. Um den Transport zur 3PG möglichst nicht zu behindern, sollte die angrenzende Pt-Oberfläche möglichst wenig Störungen aufweisen und offen liegen, d.h. eine offene Porosität wäre in diesem Fall optimal. Außerdem sollten inerte oder nicht angebundene Keramikpartikel auf der Pt-Oberfläche vermieden werden, da sie

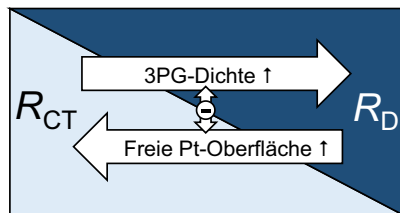


Abbildung 8-1: Schema zum Einfluss der Geometrie auf die dominierende Elektrodenreaktion (gültig für Bereiche mit Limitierung durch Sauerstoffmangel, d.h. vor allem für hohe Temperaturen und niedrigen pO_2).

die Adsorptions- und Diffusionsraten deutlich verringern können. Verunreinigungen aller Art, die die Pt-Oberfläche oder 3PG belegen, sollten vermieden werden.

Zwischen simulierten und gemessenen Elektrodenwiderständen sind bei den meisten Arbeitspunkten durch Parameteranpassung eine gute Übereinstimmung erreicht worden. Nur bei niedrigen Temperaturen unter ca. 600 °C und hohen pO_2 sind teilweise Abweichungen zwischen Modelldaten und Messdaten festzustellen. Die Abweichungen sind umso mehr ausgeprägt, je dichter das Elektroden-system ist. Weiterführende Untersuchungen im niedrigen Temperaturbereich bis zu 400 °C zeigen, dass eine andere, parallel angeordnete Reaktion bei niedrigen Temperaturen und hohen pO_2 dominant wird. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses passt zur Pt-Oxidbildung. Ein Vergleich mit dem Phasendiagramm der Pt-Oberfläche zeigt, dass der pO_2 - und Temperaturbereich, bei dem dieser Prozess auftritt, mit dem Stabilitätsbereich von Pt-Oberflächenoxid zusammenfällt.

Das Elektrodensystem wurde außerdem mit CV auf Grenzflächenoxide an der 2PG untersucht. Diese waren aber nur bei sehr niedrigen Temperaturen (400-450 °C) zu finden. Die Prozesse um 550 °C herum sollten also eher durch Pt-Oberflächenoxid beeinflusst sein.

Ein Modell für die Simulation der Reaktionen bei niedrigen Temperaturen ist bislang noch nicht vorhanden. Dies könnte Gegenstand von zukünftigen Arbeiten sein. Reaktionsgleichungen für die Pt-Oxidbildung in Flüssigelektrolytsystemen könnten als Basis dienen. CV-Untersuchungen mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten sowie die Auswertung der Peakflächen können dabei helfen, Parameter der Oxidbildungskinetik zu bestimmen.

Weiterhin könnten EIS-Untersuchungen mit konstantem Bias hilfreiche Informationen liefern. Außerdem könnten Elektroden unterschiedlicher Geometrie untersucht werden um den Einfluss von Fläche und 3PG auf die Oxidbildung zu bestimmen. Für Niedertemperatur-Untersuchungen sollten allerdings keine Proben mit geschlossenen Poren an der Pt-YSZ-Grenzfläche verwendet werden, wie es z.B. bei „dichten“ Pt- Al_2O_3 -Elektroden der Fall ist, da die Kapazität von geschlossene Poren die Elektrodenreaktion stark verlangsamt und die Interpretation von Impedanzspektren erschwert. Pt-Dünnschichtelektroden könnten sich in diesem Fall evtl. eignen.

Anhang

A Weitere Berechnungen und Auswertungen

A1 Berechnung eines Phasendiagramms aus DFT-Daten

In Veröffentlichungen von atomistischen Simulationen wird häufig für verschiedene mögliche Zustandsphasen die freie Oberflächenenergie über das chemische Potential μ aufgetragen (siehe Beispiel in Abbildung A-1). Dabei ist jeweils der Zustand mit der kleinsten freien Oberflächenenergie bei einem bestimmten chemischen Potential der thermodynamisch stabilste. So bildet im vorliegenden Beispiel im Bereich A die freie Pt-Oberfläche die stabilste Phase, im Bereich B eine Sauerstoffbedeckung von $\Theta = 0,25$ ML, im Bereich C ein Oberflächenoxid mit einer Bedeckung von $\Theta = 1,13$ ML und im Bereich D ein Oberflächenoxid mit $\Theta = 3,44$ ML. Für die Darstellung des Phasendiagramms über Temperatur und Druck werden die chemischen Potentiale an den Übergängen von einer stabilen Phase zur nächsten abgelesen.

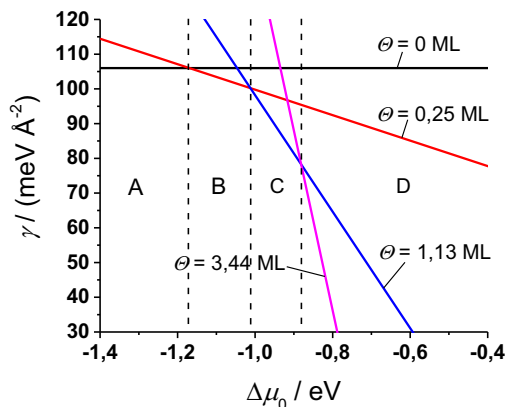


Abbildung A-1: Freie Oberflächenenergie γ von Pt in Kontakt mit Sauerstoff in Abhängigkeit des chemischen Potentials aus [155].

Ist das chemische Potential für einen bestimmten Zustand bekannt, so lassen sich durch das ideale Gasgesetz andere Zustände daraus berechnen. Im Allgemeinen gilt für das chemische Potential einer Spezies i im idealen Gas:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p_{\text{ref}}) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p_{\text{ref}}}\right) \quad (\text{A-1})$$

Hierbei ist μ_i^0 das chemische Potential der reinen Komponente i als ideales Gas beim Referenzdruck $p_{\text{ref}} = 1$ bar und einer angegebenen Temperatur T . Diese Werte sind in Standardtabellen wie [159] zu finden. In vorliegendem Fall sind die chemischen Potentiale für dissoziierten Sauerstoff O auf der Pt-Oberfläche in den Simulationsdaten gegeben, während Sauerstoff üblicherweise als Molekül O_2 in der Gasatmosphäre vorliegt. Deswegen gilt:

$$\mu_{\text{O}}(T, p_{\text{O}_2}) = \mu_{\text{O}}^0(T, p_{\text{ref}}) + \frac{1}{2} RT \ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{ref}}}\right) \quad (\text{A-2})$$

Nun lässt sich die Gleichung nach p_{O_2} auflösen und man erhält einen Zusammenhang zwischen p_{O_2} und T :

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{ref}} \exp\left\{\frac{2[\mu_{\text{O}}(T, p_{\text{O}_2}) - \mu_{\text{O}}^0(T, p_{\text{ref}})]}{RT}\right\} \quad (\text{A-3})$$

Bei Angaben in eV wird RT durch $k_{\text{B}}T$ ersetzt. Wenn nun die chemischen Potentiale an den Übergängen zwischen zwei verschiedenen thermodynamischen Phasen eingesetzt werden, erhält man die T, p -Kurven der Phasenübergänge.

A2 Herleitung Grenzstrom bei Gasphasendiffusion

Laut der Fick'schen Diffusion gilt für die Teilchenstromdichte j_{O_2} :

$$j_{O_2} = -D_{O_2} \frac{dc_{O_2}}{dz} \approx -D_{O_2} \frac{c_{O_2, \text{Gasraum}} - c_{O_2, \text{Elektrode}}}{L_{\text{Gas}}^{\text{diff}}} \quad (\text{A-4})$$

mit der Diffusionsstrecke $L_{\text{Gas}}^{\text{diff}}$.

Bei Gasphasendiffusion ist die Sauerstoff-Konzentration an der Elektrode sehr klein, d.h. $c_{O_2, \text{Elektrode}} \approx 0$. Somit ist

$$j_{O_2} \approx -D_{O_2} \frac{c_{O_2, \text{Gasraum}}}{L_{\text{Gas}}^{\text{diff}}} \quad (\text{A-5})$$

Aus dem idealen Gasgesetz lässt sich ableiten:

$$c_{O_2} N_A = \frac{p \cdot x_{O_2}}{RT} = \frac{p O_2}{RT} \quad (\text{A-6})$$

Laut den Faraday'schen Gesetzen gilt außerdem:

$$I_{\text{lim}} = 4FA_{\text{Gas}}^{\text{diff}} \cdot j_{O_2} \quad (\text{A-7})$$

$A_{\text{Gas}}^{\text{diff}}$ ist in diesem Fall die Querschnittsfläche des Diffusionsstromes.

Durch Einsetzen von j_{O_2} ergibt sich also

$$I_{\text{lim}} \approx -\frac{4FA_{\text{Gas}}^{\text{diff}} D_{O_2}}{L_{\text{Gas}}^{\text{diff}} RT} p O_2 \quad (\text{A-8})$$

A3 Bestimmung der Lennard-Jones-Parameter

Für die Berechnung des Gasphasendiffusionskoeffizienten werden die Parameter Kollisionsdurchmesser und Kollisionsintegral benötigt. Für den gemittelten Kollisionsdurchmesser zwischen Spezies A und B gilt [160]:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (\text{A-9})$$

Im vorliegenden Fall ist die Spezies A Sauerstoff und B ist Stickstoff. Aus Tabelle [160] konnte entnommen werden:

$$\sigma_{\text{O}_2} = 3,467 \text{ \AA} \text{ und } \sigma_{\text{N}_2} = 3,798 \text{ \AA} \quad (\text{A-10})$$

Daraus folgt

$$\sigma_{\text{O}_2\text{N}_2} = \frac{\sigma_{\text{O}_2} + \sigma_{\text{N}_2}}{2} = 3,628 \text{ \AA} \quad (\text{A-11})$$

Für die Bestimmung des Kollisionsintegrals werden die Lennard-Jones-Parameter ε benötigt, aus denen die normierte Temperatur T^* bestimmt werden kann. Diese ist definiert als [101]

$$T^* = \frac{T}{(\varepsilon/k_B)}, \quad (\text{A-12})$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B .

In Tabellen in der Literatur [101] können die Parameter ε/k_B abgelesen werden:

$$\varepsilon_{\text{O}_2}/k_B = 106,7 \text{ und } \varepsilon_{\text{N}_2}/k_B = 71,4 \quad (\text{A-13})$$

Es gilt außerdem

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad (\text{A-14})$$

Daraus folgt

$$\varepsilon_{\text{O}_2\text{N}_2}/k_B = 87,2833 \quad (\text{A-15})$$

Die Werte für das Kollisionsintegral können bei bekanntem T^* wiederum aus Tabellen in der Literatur entnommen werden. Für die Implementierung im Elektrodenmodell eignen sich jedoch besser Formeln, mit denen sich das Integral

näherungsweise berechnen lassen. Es wurde die Näherungsformel von Neufeld verwendet [161]:

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}$$

mit

(A-16)

$$A = 1,06036 \quad B = 0,15610 \quad C = 0,19300 \quad D = 0,47635$$

$$E = 1,03587 \quad F = 1,52996 \quad G = 1,76474 \quad H = 3,89411$$

A4 Abschätzung der Ionen- und Leerstellenkonzentrationen

Für die Simulationen werden die Konzentrationen der Ionen und Leerstellen im YSZ benötigt. Die Abschätzung kann z. B. durch die Betrachtung der Gitterstruktur erfolgen. Die Gitterkonstante vom kubischen ZrO_2 liegt bei etwa $5,1 \text{ \AA}$ [38], wobei sie mit steigender Y_2O_3 -Dotierung und steigender Temperatur zunimmt und auch über $5,2 \text{ \AA}$ liegen kann [162]. Das Volumen der Einheitszelle V_{zelle} beträgt also etwa $1,4 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$. In der kubischen Einheitszelle sind 4 Zr-Atome und 8 O-Atome vorhanden. Somit ist die Zr-Konzentration im undotierten Fall

$$[\text{Zr}]_{\text{undotiert}} = \frac{4}{V_{\text{zelle}} N_A} \approx 4,75 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad (\text{A-17})$$

und die O-Konzentration

$$[\text{O}_\text{o}^\times]_{\text{undotiert}} = \frac{8}{V_{\text{zelle}} N_A} \approx 9,5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad (\text{A-18})$$

Bei der Dotierung ersetzt ein Y_2O_3 zwei ZrO_2 und erzeugt damit eine Leerstelle. D.h. die Leerstellenkonzentration entspricht etwa der Y_2O_3 -Konzentration. Bei $x \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$ in ZrO_2 wäre die Berechnung

$$[\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}] = \frac{x}{100} [\text{Zr}] \quad (\text{A-19})$$

Die Sauerstoffionenkonzentration im dotierten Fall ergibt sich aus der Gesamtkonzentration im undotierten Fall abzüglich der Leerstellen.

$$[\text{O}_\text{o}^\times]_{\text{YSZ}} = [\text{O}_\text{o}^\times]_{\text{undotiert}} - [\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}]_{\text{YSZ}} \quad (\text{A-20})$$

Beim tetragonalen Gitter ist die Gitterkonstante von einer Seite der Einheitszelle länger, das Volumen der Einheitszelle (bezogen auf die Fluoritstruktur) liegt jedoch in der gleichen Größenordnung [162, 163]. Die Konzentrationen liegen somit ebenfalls in der gleichen Größenordnung.

A5 Abschätzung des Diffusionskoeffizienten für Tracerexperiment

Mit der obigen Methode wird für YSZ mit 4,5 mol% Y_2O_3 eine Ionen-Konzentration etwa $c_{\text{ion}} = 5,6941 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3$ abgeschätzt. Die ionische Leitfähigkeit wird mit der Formel von Park und Blumenthal [40] angenähert, in dem ein linearer Zusammenhang zwischen 4,5-YSZ und 8-YSZ angenommen wird.

$$\sigma_{\text{ion}; 4,5\text{-YSZ}} \approx \frac{4,5}{8} \cdot 1,63 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{0,79 \text{ eV}}{k_B T}\right) \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (\text{A-21})$$

Bei 400 °C beträgt die ionische Leitfähigkeit somit etwa $1,12 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich dann aus der Nernst-Einsteingleichung.

$$D_{\text{ion}} = \frac{\sigma_{\text{ion}} RT}{4c_{\text{ion}} F^2} \quad (\text{A-22})$$

Bei 400 °C beträgt dieser etwa $1,8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

A6 Zu den Gitterelektroden

A6.1 Ergebnisse der Regression mit Cornerstone

Die Regression mit Cornerstone auf Basis der Gleichung aus Abschnitt 5.1.2.1

$$\ln\left(\frac{R_i}{\Omega}\right) = a_{0,i} + a_{1,i} \ln\left(\frac{A}{\text{mm}^2}\right) + a_{2,i} \ln\left(\frac{L}{\text{mm}}\right) + a_{3,i} \frac{1000}{T/K} + a_{4,i} \ln\left(\frac{pO_2}{\text{bar}}\right) + a_{5,i} \ln\left(\frac{pO_2}{\text{bar}}\right)^2 + a_{6,i} \ln\left(\frac{pO_2}{\text{bar}}\right) \frac{1000}{T/K}, \quad i = \text{MF, LF} \quad (\text{A-23})$$

fürte zum folgenden Ergebnis:

Koeffizient	<i>i</i> = MF		<i>i</i> = LF	
	Wert	Std.-Abw.	Wert	Std.-Abw.
$a_{0,i}$	-15,6936	0,5171	-8,8276	0,8800
$a_{1,i}$	-1,1595	0,0520	-2,3170	0,1453
$a_{2,i}$	-0,0275	0,0152	-0,7441	0,1078
$a_{3,i}$	23,9972	0,4688	24,6105	0,7868
$a_{4,i}$	-1,0537	0,0693	-1,4748	0,1164
$a_{5,i}$	0,0176	0,0017	0,0335	0,0028
$a_{6,i}$	1,1456	0,0657	1,6028	0,1102
R^2	0,99		0,986 (ohne Probe D)	

A6.2 Hypothese für die Flächenabhängigkeit des Widerstands R_{LF}

Der Widerstand eines homogenen Systems R_{hom} ist normalerweise invers-proportional zur Querschnittsfläche A , was durch die bekannte Gleichung

$$R_{\text{hom}} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{A} \quad (\text{A-24})$$

beschrieben wird. Im Falle vom Widerstand R_{LF} war jedoch eine stärkere Flächenabhängigkeit des Widerstandes von etwa $A^{-2,3}$ zu beobachten (Abschnitt 5.1.2.1). In den Kapiteln 5 und 6 wurde festgestellt, dass ein großer Anteil von R_{LF} bei Pt-Al₂O₃-Elektroden vom Sauerstofftransport durch das Elektrodenvolumen hindurch bestimmt wird. Im Folgenden wird eine mögliche Erklärung für eine A^2 -Abhängigkeit des Widerstandes vorgestellt.

Es wird vermutet, dass nicht die gesamte Elektrodenfläche A für den Sauerstofftransport im Elektrodenvolumen zur Verfügung steht, sondern nur ein bestimmter Anteil. Das System ist also nicht homogen, sondern besitzt viele Fraktale. Sei die Wahrscheinlichkeit für die Perkolation von Sauerstoffpfaden zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Substrat P^* . Der zum Sauerstofftransport gehörige Widerstand R_{fra} müsste demnach folgende Eigenschaft aufweisen:

$$R_{\text{fra}} \propto \frac{1}{A \cdot P^*} \quad (\text{A-25})$$

Nun wird angenommen, dass die Elektrodenfläche A sich aus N gleich großen Flächenelementen zusammensetzt. Die Wahrscheinlichkeit, dass Sauerstoffpfade in einem einzelnen Flächenelement perkolieren, sei P_0 . Die Gesamtwahrscheinlichkeit, dass Sauerstoff bei N nebeneinander liegenden Flächenelementen durch die Elektrode gelangen kann, lässt sich berechnen mit:

$$P^* = 1 - \bar{P} = 1 - (1 - P_0)^N \quad (\text{A-26})$$

wobei \bar{P} die Wahrscheinlichkeit ist, dass durch kein Element Sauerstoff durchkommt. In Abbildung A-2a) ist dargestellt, wie P^* mit steigender Anzahl an Flächenelementen zunimmt und bei großen N gegen 1 geht. Je kleiner die Einzelwahrscheinlichkeit P_0 für die Sauerstoffdurchlässigkeit, desto mehr Flächenelemente werden für $P^* = 1$ benötigt.

Der Widerstand aus Gleichung (A-25) lässt sich durch Einsetzen von P^* abschätzen. In Abbildung A-2b) ist der einheitenloser Faktor R^* , der proportional zu R_{fra} ist, dargestellt. Es ist bei kleinen Flächen eine andere Steigung zu erkennen als bei großen Flächen. Je nach P_0 verschiebt sich der Punkt des Steigungswechsels.

Die lokale Steigung dieses doppellogarithmischen Graphen, d.h. der Indikator für die Flächenabhängigkeit des Widerstandes, ist in Abbildung A-2c) zu sehen. Während bei kleinen Flächen (d.h. wenig Flächenelementen) ein A^{-2} -Verhalten vorherrscht, liegt bei großen Flächen die bekannte A^{-1} -Abhängigkeit vor. Die Kurvenverläufe sind fast analog zum Verhalten von P^* über N .

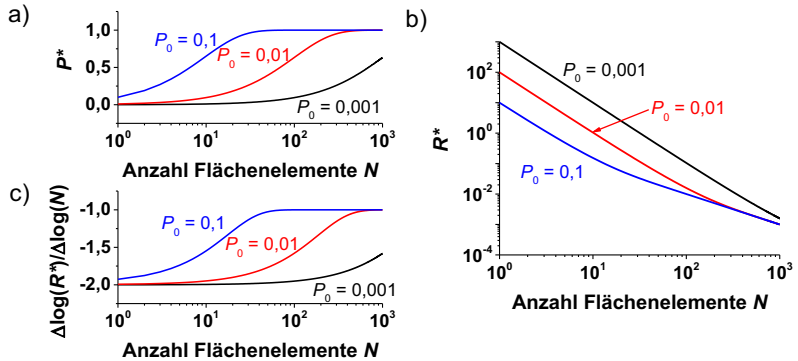


Abbildung A-2: Parameter in Abhängigkeit der Anzahl an Flächenelementen N für verschiedene P_0 : a) Gesamt-Wahrscheinlichkeit P^* für Sauerstoffdurchlässigkeit in einer Elektrode, b) Faktor R^* , der proportional ist R_{fra} , c) Koeffizient für Flächenabhängigkeit des Widerstandsfaktors in b).

Ein homogenes System liegt also vor, wenn $P^* = 1$ vorliegt und der Widerstand sich proportional zu A^{-1} verhält. Bei $P^* < 1$ weicht das Verhalten vom homogenen System ab und nähert sich, je kleiner die Perkolationswahrscheinlichkeit ist, immer mehr einem A^{-2} -Verhalten an. Dies ist eine mögliche Erklärung für die $A^{-2,3}$ -Abhängigkeit von R_{LF} , wobei der Fehler von 0,3 im Exponenten vermutlich durch Ungenauigkeiten in der Messung oder durch Streuung zwischen den Proben verursacht worden ist.

B Aktivierungsenergien und Vorfaktoren aus der Literatur

Es wird angenommen, dass Reaktionsraten die Form

$$k_x = v_{x0} \exp\left(\frac{-E_{A,x}}{RT}\right) \quad (\text{A-0-27})$$

besitzen.

Die übliche Bestimmungsmethode für Adsorptions- und Desorptionsraten ist thermale Desorptionsspektroskopie (meist TPD), wobei andere analytische Methoden wie AES, LEED usw. dabei helfen die Oberflächenbedeckung und Konfigurationen zu bestimmen. Für Diffusion wurden verschiedene Methoden in der Literatur angewendet, die zusätzlich in der entsprechenden Tabelle angegeben sind.

Adsorption

Im Temperaturbereich der vorliegenden Arbeit ist vor allem die dissoziative Adsorption relevant. Molekulare Adsorption ist nicht aktiviert [49,50,164].

Oberfläche	Aktivierungsenergie E_a / (kJ/mol)	Bedingungen	Literatur- quelle
Pt(111)	29,3 für Dissoziation bzw. 33,5 insgesamt	$T = 100\text{-}400$ K, Vakuum	[49,50]
Pt(111)	7,5 – 8,3	$T = 300$ K, UHV	[51]
Pt(111)	Nicht aktiviert	$T > 690$ K, $\Theta = 0$ (UHV)	[52]
Pt(111)	8	$T = 590\text{-}650$ K, $\Theta = 0,25$ ML (UHV)	
Pt(111)	58	$T = 490\text{-}600$ K, $\Theta = 0,75$ ML (UHV)	

Desorption

Im Temperaturbereich der vorliegenden Arbeit ist vor allem die assoziative Desorption relevant:

Oberfläche	Aktivierungsenergie E_a / (kJ/mol)	Vorfaktor v_0 / (m ² /s)	Bedingungen	Literaturquelle
Pt-Draht	242,6 – 96,2 θ			[164]
Pt(111)	234 – 26 θ	3,01·10 ¹⁶	T = 400-600 K	[49]
Pt(111)	213 – 41,8 θ	1,45·10 ¹⁸	T = 517-1000 K	[53]
Pt(111)	201 – 22 θ	9,03·10 ¹⁶	T = 600-900 K, UHV	[51]
Pt(112)	208 -19 θ	4,88·10 ¹⁷	T = 730-900 K, UHV	
Pt(112)	190 + 15 θ	3,01·10 ¹⁸	T = 650-700 K, UHV	
Pt(111)	215 – 34 θ	1,57·10 ¹⁹	T = 400-800 K, UHV	[52]

Diffusion auf der Platinoberfläche

Oberfläche	Aktivierungsenergie E_a / (kJ/mol)	Vorfaktor v_0 / (m ² /s)	Bestimmungsmethode	Bedingungen	Literaturquelle
Pt(111)	113	4,67·10 ⁻⁴	Feldemission	T = 450-500 K	[55]
Pt(100)	142			T > 500 K	
Pt(110)	126	0,2	PEEM	T = 606-668 K, $\theta < 0,2$	[56]
Pt(110)	167	20	PEEM	T = 606-668 K, $\theta > 0,2$	
Pt(111)	41	5,012·10 ⁻¹¹	STM	T = 191-205 K	[59]
Pt(111)	61	10 ⁻⁷	DFT	Simulation im Vakuum	[80]
Pt(111)	50	1,29·10 ⁻⁵	PEEM	T = 712-783 K, $\rho = 10^{-6}$ mbar	[57]

C Experimentelle Daten

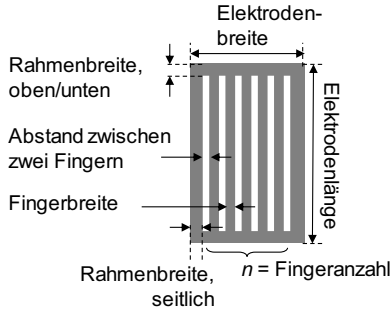
C1 Liste aller verwendeten Proben

Art	Proben	Zweck der Untersuchung	Untersuchter Temperaturbereich	Substrat
Dickschicht Pt-Al ₂ O ₃	Gitterelektroden	Variation von 2PG und 3PG	550 – 850°C	YSZ-Folie 1 (4,5 mol% Y ₂ O ₃)
	Mehrfach gedruckte flächige Elektroden	Variation der Dicke	550 – 850°C	YSZ-Folie 2 (4,5 mol% Y ₂ O ₃)
	Einfach gedruckte, undichte Elektroden	Zwischenschritt zu poröser Elektrode	550 – 850°C und 400 – 550°C	YSZ-Folie 2 (4,5 mol% Y ₂ O ₃)
	Teils abgedeckte flächige Elektroden	Trennung von Sauerstoff-Transportpfaden	550 – 850°C	YSZ-Folie 1 (4,5 mol% Y ₂ O ₃)
Dickschicht, porös	Cermet-Elektrode	Einfluss von Cermet und Porosität	550 – 850°C	YSZ-Folie 2 (4,5 mol% Y ₂ O ₃)
Dünnschicht	Dünnschichtelektrode	Unterschied Dünnschicht zu Dickschicht	550 – 800°C	YSZ-Einkristall (8 mol % Y ₂ O ₃)

YSZ-Folien 1 und 2 haben dieselbe nominelle Zusammensetzung, sind jedoch von unterschiedlichen Herstellern.

C2 Maße Gitterelektroden

Das Layout wurde von Dormann übernommen [28].



Allen Gitterelektroden ist gemeinsam:

- Länge: 6,86 mm
- Breite: 3,96 mm
- Rahmenbreite oben/unten: 0,16 mm (außer bei der vollflächigen Elektrode D, dort ist kein Rahmen vorhanden)

Bezeichnung	Rahmen – breite seitlich in mm	Finger- breite in mm	Finger- Abstand in mm	Anzahl der Fin- ger	Länge des Randes in mm	Fläche in mm ²
A	0,15	0,15	0,05	18	278,31	20,90
B	0,14	0,15	0,15	12	199,80	14,89
C	0,28	0,15	0,25	8	147,30	12,80
D	n. z.	n. z.	n. z.	0	21,60	27,17
E	0,13	0,25	0,15	9	158,60	17,70

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α	Ladungstransferkoeffizient	-
α_a	Ladungstransferkoeffizient für die anodische Reaktion	-
α_{CPE}	Exponent beim Konstantphasenelement	-
α_k	Ladungstransferkoeffizient für die kathodische Reaktion	-
β	$p\text{O}_2$ -Koeffizient, Exponent von $p\text{O}_2^\beta$	-
γ	Freie Oberflächenenergie	meV / \AA^2
δ	Diffusionslänge, Einzugsgebiet der 3PG	m
ϵ_0	Permittivität des Vakuums, $\epsilon_0 = 8,854 \text{ A s}/(\text{V m})$	A s/(V m)
ϵ_A	Lennard-Jones-Parameter der Spezies A	eV
ϵ_r	Relative Permittivität	
η	Überspannung	V
θ	Relative Oberflächenbedeckung in Bezug auf maximale Bedeckung	-
θ_{xrd}	Winkel senkrecht zur Substratoberfläche (bei XRD-Untersuchungen)	°
Θ	Absolute Oberflächenbedeckung	ML
ϑ	Temperatur	°C
λ	Luftzahl	-
μ	Chemisches Potential	eV
ξ	Tortuosität	-
σ_A	Kollisionsdurchmesser der Spezies A	Å
τ	Zeitkonstante	s
τ_{DIFF}	Zeitkonstante für Oberflächendiffusion	s
φ_0	Gleichgewichtspotential	V
$\Delta\varphi$	Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt	V
φ_{xrd}	Winkel parallel zur Substratoberfläche (bei XRD-Untersuchungen)	°
ϕ	Phasenwinkel	°
ψ	Porosität	-

ω	Kreisfrequenz	rad/s oder 1/s
ω_{\max}	Kreisfrequenz, bei der der Betrag des Imaginärteils der Impedanz maximal wird	rad/s oder 1/s
Ω_D	Kollisionsintegral	-
A	Elektrodenfläche	m ²
A_{2PG}	Fläche der Zweiphasengrenze	m ²
A_{3PG}	Aktive Fläche der Dreiphasengrenze	m ²
$A_{\text{Gas}}^{\text{diff}}$	Querschnittsfläche der Gasphasendiffusion	m ²
c_{ion}	Konzentration der Sauerstoffionen	mol/m ³
C	Kapazität	F
C_D	Diffusionskapazität	F
C_{DL}	Doppelschichtkapazität	F
C_H	Helmholtz-Kapazität	F
C_{Pore}	Kapazität durch Poren	F
C_S	Stern-Kapazität	F
d	Abstand zwischen Kondensatorplatten	m
D	Diffusionskoeffizient der Oberflächendiffusion	m ² /s
D_0	Temperatur-unabhängiger Vorfaktor des Diffusionskoeffizienten für Oberflächendiffusion	m ² /s
D_{AB}	Diffusionskoeffizient für molekulare Gasdiffusion einer Spezies A in Spezies B	m ² /s
$D_{K,A}$	Diffusionskoeffizient der Knudsen-Diffusion der Spezies A	m ² /s
D^{ges}	Gesamtdiffusionskoeffizient bei Hintereinanderschaltung von Knudsen- und molekularer Gasphasendiffusion	m ² /s
$D^{\text{ges,eff}}$	Effektiver Gesamtdiffusionskoeffizient (s.o.) mit Berücksichtigung der Porosität und Tortuosität	m ² /s
D_{ion}	Diffusionskoeffizient für Sauerstoffionen im Elektrolyt	m ² /s
E_A	Thermische Aktivierungsenergie	J/mol bzw. eV
E_{ads}	Aktivierungsenergie der Adsorption	J/mol bzw. eV
E_{des}	Aktivierungsenergie der Desorption	J/mol bzw. eV
E_{diff}	Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion	J/mol bzw. eV
E_{hin}	Aktivierungsenergie der Hinreaktion des Ladungstransfers (Sauerstoff-Einbau)	J/mol bzw. eV

$E_{\text{rück}}$	Aktivierungsenergie der Rückreaktion des Ladungstransfers (Sauerstoff-Ausbau)	J/mol bzw. eV
f	Frequenz	1/s
F	Faraday-Konstante, $F = 96485 \text{ A*s/mol}$	A*s/mol
ΔH_{ad}	Adsorptionsenthalpie	J/mol
ΔH_{CT}	Enthalpie des Ladungstransfers	J/mol
$i(t)$	Strom im Zeitbereich	A
\hat{i}	Stromamplitude	A
\underline{I}	Komplexer Strom	A
I_F	Ladungstransfer-Strom	A
j	Imaginäre Zahl, entspricht $\sqrt{-1}$	-
j_{DIFF}	Teilchenstrom durch Diffusion auf einer Fläche	$\text{mol}/(\text{m*s})$
$j_{n,n+1}$	Teilchenstrom auf einer Fläche vom Segment n nach Segment $n+1$	$\text{mol}/(\text{m*s})$
k_{ads}	Reaktionsrate der Adsorption	$\text{m}^2/(\text{mol*s})$
k_{des}	Reaktionsrate der Desorption	$\text{m}^2/(\text{mol*s})$
k_{hin}	Reaktionsrate der Hinreaktion des Ladungstransfers (Sauerstoffeinbau)	$\text{m}^3/(\text{mol*s})$
$k_{\text{hin},\text{C0}}$	Vorfaktor der Reaktionsrate der Hinreaktion des Ladungstransfers	$\text{m}^3/(\text{mol*s})$
$k_{\text{rück}}$	Reaktionsrate der Rückreaktion des Ladungstransfers (Sauerstoffausbau)	$\text{m}^3/(\text{mol*s})$
$k_{\text{rück},\text{C0}}$	Vorfaktor der Reaktionsrate der Rückreaktion des Ladungstransfers	$\text{m}^3/(\text{mol*s})$
k_B	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$	J/K oder eV/K
K	Temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante für Adsorption/Desorption	-
L	Umfangslänge der Modellelektrode	m
$L_{3\text{PG}}$	Länge der Dreiphasengrenze	m
L_D	Debye-Länge	m
L_{Pt}	Länge der simulierten Strecke auf der Pt-Oberfläche, entspricht der halben Strecke zwischen anliegenden 3PG	m
N_A	Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	mol^{-1}
N_0	Anzahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit	mol/m^2

O_o^x	Besetzte Sauerstoffstelle	-
p	(Gesamt-)Druck	bar
pO_2	Sauerstoffpartialdruck	bar
pO_2^*	Sauerstoffpartialdruck, bei dem der Widerstand minimal bzw. die Leitfähigkeit oder der Strom maximal wird	bar
P^*	Gesamt-Wahrscheinlichkeit für die Perkolation von Sauerstoffpfaden zwischen Elektrodenoberfläche und Substrat	-
P_0	Wahrscheinlichkeit für die Perkolation von Sauerstoffpfaden zwischen Elektrodenoberfläche und Substrat in einem Flächenelement	-
q	Vergrößerungsfaktor im Elektrodenmodell	-
Q	Elektrische Ladung	C
R	Allgemeine Gaskonstante (in Zusammenhang mit RT), $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}^*\text{K})$	$\text{J}/(\text{mol}^*\text{K})$
R	Widerstand (in Zusammenhang mit elektrischen Ersatzschaltbildern)	Ω
R_{adj}	Widerstand für den „Adjusted Response“-Graph	Ω
R_{CT}	Ladungstransferwiderstand	Ω
R_{D}	Widerstand für Transportprozesse / Konzentrationswiderstand	Ω
R_{Ge}	Charakteristischer Widerstand des Gerischer-Elementes	Ω
R_{HF}	Widerstand des hochfrequenten Prozesses	Ω
R_{LF}	Widerstand des niederfrequenten Prozesses	Ω
R_{MF}	Widerstand des mittelfrequenten Prozesses	Ω
R_{P}	Polarisationswiderstand / Gesamtelektrodenwiderstand	Ω
R_{W}	Diffusionswiderstand im Warburg-Element	Ω
R_{YSZ}	Widerstand des Festelektrolyten YSZ	Ω
t	Zeit	s
t_{Ge}	Charakteristische Zeitkonstante des Gerischer-Elementes	s
T	Absolute Temperatur	K
T^*	Normierte Temperatur für die Bestimmung von Lennard-Jones-Parameter	-

$u(t)$	Spannung im Zeitbereich	V
\hat{u}	Spannungsamplitude	V
\underline{U}	Komplexe Spannung	V
U_{Bias}	Bias-Spannung	V
U_{ende}	Endspannung bei Zyklovoltammetrie	V
U_{max}	Maximale Umkehrspannung bei Zyklovoltammetrie	V
$U_{\text{Mess,Aus}}$	Messspannung an der ausbauenden Elektrode bei 3-Punkt-Messung	V
$U_{\text{Mess,Ein}}$	Messspannung an der einbauenden Elektrode bei 3-Punkt-Messung	V
U_{min}	Minimale Umkehrspannung bei Zyklovoltammetrie	V
U_{start}	Anfangsspannung bei Zyklovoltammetrie	V
ΔU_{YSZ}	Spannungsabfall über den Elektrolyt YSZ	V
v_{ads}	Frequenzfaktor der Adsorptionsrate	1/s
v_{des}	Frequenzfaktor der Desorptionsrate	m ² /(mol*s)
v_r	Vorschubgeschwindigkeit bei Zyklovoltammetrie	mV/s
V_{O}^{**}	Oxidionenleerstelle	-
$W_{3\text{PG}}$	Breite der Dreiphasengrenze	m
x_{O_2}	Stoffmengenanteil von O ₂	-
Y_0	Inverser Betrag des Konstantphasenelements bei $\omega = 1$ rad/s	S · s ^{CPE}
z	Anzahl der Ladungen	-
z	Ortskoordinate für Simulation der Oberflächendiffusion	m
\underline{Z}	Komplexe Impedanz	Ω
Z'	Realteil der Impedanz	Ω
Z''	Imaginärteil der Impedanz	Ω
Z_W	Impedanz des Warburg-Elementes	Ω
Z_{Ge}	Impedanz des Gerischer Elementes	Ω

Abkürzungsverzeichnis

2PG	Zweiphasengrenze
3PG	Dreiphasengrenze
Ads	Adsorption
AE	Arbeitselektrode
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
CNLS	Komplexe nicht-lineare Methode der kleinsten Quadrate (engl. Complex Nonlinear Least Squares)
CPE	Konstantphasenelement (engl. constant phase element)
CV	Zyklovoltammetrie (engl. cyclic voltammetry)
CT	Ladungstransfer (engl. charge transfer)
Des	Desorption
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRT	Methode der Verteilung der Relaxionszeiten (engl. Distribution of Relaxation Times)
EDA	explorative Datenanalyse
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESB	Ersatzschaltbild
FEM	Feldemission
FIB	Focused Ion Beam
GE	Gegenelektrode
KG	Korngrenzen
LEED	Low-Energy Electron Diffraction
MD	Molekulardynamik
ML	Monolage

PEEM	Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie
Pt	Platin
RE	Referenzelektrode (für das Potential im Elektrolyten)
RE@AE	Referenzelektrode, die das Potential an der Arbeitselektrode abgreift
REM	Rasterelektronenmikroskopie
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy, STM)
ToF-SIMS	Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectroscopy
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektron-Spektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
XRD	Röntgen-Diffraktometer (engl. X-Ray Diffractometer)
YSZ	Yttriumoxid-stabilisiertes Zirconiumdioxid

Literaturverzeichnis

- [1] E. I. Papaioannou, C. Bachmann, J. J. Neumeier, D. Frankel, H. Over, J. Janek, I. S. Metcalfe: Role of the Three-Phase Boundary of the Platinum–Support Interface in Catalysis: A Model Catalyst Kinetic Study, *ACS Catalysis*, **6**, 5865–5872 (2016), doi: 10.1021/acscatal.6b00829.
- [2] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytides: Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity, *Journal of Physical Chemistry*, **92**, 5083–5085 (1988), doi: 10.1021/j100329a007.
- [3] A. Evans, A. Bieberle-Hütter, H. Galinski, J. L. M. Rupp, T. Ryll, B. Scherrer, R. Tölke, L. J. Gauckler: Micro-solid oxide fuel cells: status, challenges, and chances, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, **140**, 975–983 (2009), doi: 10.1007/s00706-009-0107-9.
- [4] H. Huang, M. Nakamura, P. Su, R. Fasching, Y. Saito, F. B. Prinz: High-Performance Ultrathin Solid Oxide Fuel Cells for Low-Temperature Operation, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, B20 (2007), doi: 10.1149/1.2372592.
- [5] S. B. Adler: Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, *Chemical Reviews*, **104**, 4791–4844 (2004), doi: 10.1021/cr020724o.
- [6] R. Moos: A Brief Overview on Automotive Exhaust Gas Sensors Based on Electroceramics, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **2**, 401–413 (2005), doi: 10.1111/j.1744-7402.2005.02041.x.
- [7] Y. Liu, J. Parisi, X. Sun, Y. Lei: Solid-state gas sensors for high temperature applications - a review, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 9919–9943 (2014), doi: 10.1039/C3TA15008A.
- [8] J. Riegel, H. Neumann, H.-M. Wiedenmann: Exhaust gas sensors for automotive emission control, *Solid State Ionics*, **152-153**, 783–800 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00329-6.
- [9] J. E. Bauerle: Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **30**, 2657–2670 (1969), doi: 10.1016/0022-3697(69)90039-0.

- [10] D. Y. Wang, A. S. Nowick: Cathodic and Anodic Polarization Phenomena at Platinum Electrodes with Doped CeO₂ as Electrolyte: I. Steady - State Overpotential, *Journal of the Electrochemical Society*, **126**, 1155–1165 (1979), doi: 10.1149/1.2129235.
- [11] J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki: Electrode reaction at Pt, O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part II: Electrochemical measurements and analysis, *Solid State Ionics*, **22**, 323–330 (1987), doi: 10.1016/0167-2738(87)90150-0.
- [12] B. L. Kuzin, M. A. Komarov: Adsorption of O₂ at Pt and kinetics of the oxygen reaction at a porous Pt electrode in contact with a solid oxide electrolyte, *Solid State Ionics*, **39**, 163–172 (1990), doi: 10.1016/0167-2738(90)90395-8.
- [13] O. J. Velle, T. Norby, P. Kofstad: The electrode system O₂/Pt//ZrO₂: 8Y₂O₃ investigated by impedance spectroscopy, *Solid State Ionics*, **47**, 161–167 (1991), doi: 10.1016/0167-2738(91)90195-H.
- [14] J. van Herle, A. J. McEvoy: Impedance Characteristics of Platinum Electrodes on Yttria-Stabilized Zirconia, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **97**, 470–474 (1993), doi: 10.1002/bbpc.19930970339.
- [15] J. van Herle, A. J. McEvoy, K. Ravindranathan Thampi: Oxygen reduction at porous and dense cathodes for solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta*, **39**, 1675–1680 (1994), doi: 10.1016/0013-4686(94)85153-0.
- [16] S. P. Yoon, S. W. Nam, S.-G. Kim, S.-A. Hong, S.-H. Hyun: Characteristics of cathodic polarization at Pt/YSZ interface without the effect of electrode microstructure, *Journal of Power Sources*, **115**, 27–34 (2003), doi: 10.1016/S0378-7753(02)00720-6.
- [17] S. P. Yoon, S. W. Nam, J. Han, T.-H. Lim, S.-A. Hong, S.-H. Hyun: Effect of electrode microstructure on gas-phase diffusion in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, **166**, 1–11 (2004), doi: 10.1016/j.ssi.2003.10.010.
- [18] A. Lund, T. Jacobsen, K. V. Hansen, M. Mogensen: Limitations of potentiometric oxygen sensors operating at low oxygen levels, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **160**, 1159–1167 (2011), doi: 10.1016/j.snb.2011.09.041.
- [19] R. Radhakrishnan, A. V. Virkar, S. C. Singhal: Estimation of Charge-Transfer Resistivity of Pt Cathode on YSZ Electrolyte Using Patterned Electrodes,

- Journal of the Electrochemical Society*, **152**, A927-A936 (2005), doi: 10.1149/1.1885325.
- [20] A. Jaccoud, G. Fóti, C. Comninellis: Electrochemical investigation of platinum electrode in solid electrolyte cell, *Electrochimica Acta*, **51**, 1264–1273 (2006), doi: 10.1016/j.electacta.2005.06.026.
- [21] A. K. Opitz, J. Fleig: Investigation of O₂ reduction on Pt/YSZ by means of thin film microelectrodes: The geometry dependence of the electrode impedance, *Solid State Ionics*, **181**, 684–692 (2010), doi: 10.1016/j.ssi.2010.03.017.
- [22] A. K. Opitz, A. Lutz, M. Kubicek, F. Kubel, H. Hutter, J. Fleig: Investigation of the oxygen exchange mechanism on Pt|yttria stabilized zirconia at intermediate temperatures: Surface path versus bulk path, *Electrochimica Acta*, **56**, 9727–9740 (2011), doi: 10.1016/j.electacta.2011.07.112.
- [23] A. K. Opitz, M. Kubicek, S. Huber, T. M. Huber, G. Holzlechner, H. Hutter, J. Fleig: Thin film cathodes in SOFC research - How to identify oxygen reduction pathways?, *Journal of Materials Research*, **28**, 2085–2105 (2013), doi: 10.1557/jmr.2013.216.
- [24] T. M. Huber, A. K. Opitz, J. Fleig: Oxygen reduction via grain boundary transport in thin film platinum electrodes on yttria stabilized zirconia, *The E-MRS Conference, Symposium C "Solid State Ionics: Thin Films for Energy and Information Applications"*, **273**, 8–12 (2015), doi: 10.1016/j.ssi.2014.11.006.
- [25] T. Ryll, H. Galinski, L. Schlagenhauf, P. Elser, J. L. M. Rupp, A. Bieberle-Hütter, L. J. Gauckler: Microscopic and Nanoscopic Three-Phase-Boundaries of Platinum Thin-Film Electrodes on YSZ Electrolyte, *Advanced Functional Materials*, **21**, 565–572 (2011), doi: 10.1002/adfm.201001729.
- [26] H. Pöpke, E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek: Oxygen reduction and oxidation at epitaxial model-type Pt(O₂)/YSZ electrodes - On the role of PtO_x formation on activation, passivation, and charge transfer, *Catalysis Today*, **202**, 12–19 (2013), doi: 10.1016/j.cattod.2012.02.058.
- [27] H. Pöpke, E. Mutoro, C. Raiß, B. Luerßen, M. Amati, M. K. Abyaneh, L. Gregoratti, J. Janek: The role of platinum oxide in the electrode system Pt(O₂)/yttria-stabilized zirconia, *Electrochimica Acta*, **56**, 10668–10675 (2011), doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.057.

- [28] C. Dormann: Theoretische und experimentelle Untersuchung der O₂-Reaktion an Pt/YSZ-Modellelektroden für Gassensoren, Diplomarbeit, Fakultät für angewandte Naturwissenschaften, Lehrstuhl Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, Bayreuth (2012).
- [29] J. Fouletier: Gas analysis with potentiometric sensors. a review, *Sensors and Actuators*, **3**, 295–314 (1982), doi: 10.1016/0250-6874(82)80030-9.
- [30] J. B. Goodenough, P. Singh: Review—Solid Electrolytes in Rechargeable Electrochemical Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, A2387–A2392 (2015), doi: 10.1149/2.0021514jes.
- [31] L. Malavasi, C. A. J. Fisher, M. S. Islam: Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features, *Chemical Society Reviews*, **39**, 4370–4387 (2010), doi: 10.1039/b915141a.
- [32] J. W. Fergus: Electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, **162**, 30–40 (2006), doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062.
- [33] F. A. Kröger, H. J. Vink: Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, In: F. Seitz and D. Turnbull (eds.), *Solid State Physics*, Vol. 3, Academic Press (1956), S. 307–435, ISBN 0081-1947.
- [34] H. Mehrer: Diffusion and External Driving Forces, In: H. Mehrer (ed.), *Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Vol. 155, Springer, Berlin Heidelberg (2007), S. 179–190, ISBN 978-3-540-71486-6.
- [35] M. Weller, R. Herzog, M. Kilo, G. Borchardt, S. Weber, S. Scherrer: Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments, *Fourteenth International Conference on Solid State Ionics*, **175**, 409–413 (2004), doi: 10.1016/j.ssi.2003.12.044.
- [36] A. Nakamura, J. B. Wagner: Defect Structure, Ionic Conductivity, and Diffusion in Yttria Stabilized Zirconia and Related Oxide Electrolytes with Fluorite Structure, *Journal of the Electrochemical Society*, **133**, 1542–1548 (1986), doi: 10.1149/1.2108965.
- [37] M. Asadikiya, Y. Zhong: Oxygen ion mobility and conductivity prediction in cubic yttria-stabilized zirconia single crystals, *Journal of Materials Science*, **53**, 1699–1709 (2018), doi: 10.1007/s10853-017-1625-1.

- [38] K. C. Lau, B. I. Dunlap: Molecular dynamics simulation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) crystalline and amorphous solids, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23**, 35401 (2011).
- [39] X. Li, B. Hafskjold: Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **7**, 1255 (1995).
- [40] J. - H. Park, R. N. Blumenthal: Electronic Transport in 8 Mole Percent Y_2O_3 - ZrO_2 , *Journal of the Electrochemical Society*, **136**, 2867–2876 (1989), doi: 10.1149/1.2096302.
- [41] M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, J. L. Carpentier: Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the “composite effect”, *Solid State Ionics*, **80**, 27–35 (1995), doi: 10.1016/0167-2738(95)00137-U.
- [42] M. Ghatee, M. H. Shariat, J. T. S. Irvine: Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes, *Solid State Ionics*, **180**, 57–62 (2009), doi: 10.1016/j.ssi.2008.10.006.
- [43] S.P.S. Badwal: Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity, *Solid State Ionics*, **52**, 23–32 (1992), doi: 10.1016/0167-2738(92)90088-7.
- [44] R. Ramamoorthy, D. Sundararaman, S. Ramasamy: Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs, *Fourteenth International Conference on Solid State Ionics*, **123**, 271–278 (1999), doi: 10.1016/S0167-2738(99)00103-4.
- [45] H. G. Scott: Phase relationships in the zirconia-yttria system, *Journal of Materials Science*, **10**, 1527–1535 (1975), doi: 10.1007/BF01031853.
- [46] J. B. Goodenough: Oxide-Ion Electrolytes, *Annual Review of Materials Research*, **33**, 91–128 (2003), doi: 10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651.
- [47] G. E. R. Schulze: Metallphysik. *Ein Lehrbuch*, 2nd ed., Springer-Verlag, Wien (1974), ISBN: 978-3-7091-3276-0, doi: 10.1007/978-3-7091-3275-3.
- [48] H. Pöpke, E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek: Oxidation of Platinum in the Epitaxial Model System Pt(111)/YSZ(111), Quantitative Analysis of an Electrochemically Driven PtOx Formation *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 1912–1920 (2012), doi: 10.1021/jp209645t.

- [49] J. L. Gland: Molecular and atomic adsorption of oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111) × (111) surfaces, *Surface Science*, **93**, 487–514 (1980), doi: 10.1016/0039-6028(80)90278-2.
- [50] J. L. Gland, B. A. Sexton, G. B. Fisher: Oxygen interactions with the Pt(111) surface, *Surface Science*, **95**, 587–602 (1980).
- [51] A. Winkler, X. Guo, H. R. Siddiqui, P. L. Hagans, Yates Jr. , J. T.: Kinetics and energetics of oxygen adsorption on Pt(111) and Pt(112)- A comparison of flat and stepped surfaces, *Surface Science*, **201**, 419–443 (1988), doi: 10.1016/0039-6028(88)90495-5.
- [52] D. H. Parker, M. E. Bartram, B. E. Koel: Study of high coverages of atomic oxygen on the Pt(111) surface, *Surface Science*, **217**, 489–510 (1989), doi: 10.1016/0039-6028(89)90443-3.
- [53] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner: A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt(111) surface, *Surface Science*, **107**, 220–236 (1981), doi: 10.1016/0039-6028(81)90622-1.
- [54] H. P. Bonzel, R. Ku: On the kinetics of oxygen adsorption on a Pt(111) surface, *Surface Science*, **40**, 85–101 (1973), doi: 10.1016/0039-6028(73)90053-8.
- [55] R. Lewis, R. Gomer: Adsorption of oxygen on platinum, *Surface Science*, **12**, 157–176 (1968), doi: 10.1016/0039-6028(68)90121-0.
- [56] A. von Oertzen, H. H. Rotermund, S. Nettesheim: Diffusion of carbon monoxide and oxygen on Pt(110): experiments performed with the PEEM, *Surface Science*, **311**, 322–330 (1994), doi: 10.1016/0039-6028(94)91422-2.
- [57] E. Mutoro, C. Hellwig, B. Luerßen, S. Guenther, W. G. Bessler, J. Janek: Electrochemically induced oxygen spillover and diffusion on Pt(111): PEEM imaging and kinetic modelling, *Physical chemistry chemical physics*, **13**, 12798–12807 (2011), doi: 10.1039/C1CP20361D.
- [58] B. Luerßen, E. Mutoro, H. Fischer, S. Günther, R. Imbihl, J. Janek: In Situ Imaging of Electrochemically Induced Oxygen Spillover on Pt/YSZ Catalysts, *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 1473–1476 (2006), doi: 10.1002/anie.200503708.

- [59] J. Wintterlin, R. Schuster, G. Ertl: Existence of a "Hot" Atom Mechanism for the Dissociation of O₂ on Pt(111), *Physical Review Letters*, **77**, 123–126 (1996), doi: 10.1103/PhysRevLett.77.123.
- [60] H. Tang, A. van der Ven, B. L. Trout: Phase diagram of oxygen adsorbed on platinum (111) by first-principles investigation, *Physical Review B*, **70**, 45420 (2004), doi: 10.1103/PhysRevB.70.045420.
- [61] Y.-H. Fang, Z.-P. Liu: Surface Phase Diagram and Oxygen Coupling Kinetics on Flat and Stepped Pt Surfaces under Electrochemical Potentials, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 9765–9772 (2009), doi: 10.1021/jp901091a.
- [62] R. B. Getman, Y. Xu, W. F. Schneider: Thermodynamics of Environment-Dependent Oxygen Chemisorption on Pt(111), *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 9559–9572 (2008), doi: 10.1021/jp800905a.
- [63] Q. Pang, Y. Zhang, J.-M. Zhang, K.-W. Xu: Structural and electronic properties of atomic oxygen adsorption on Pt(111): A density-functional theory study, *Applied Surface Science*, **257**, 3047–3054 (2011), doi: 10.1016/j.apusc.2010.10.114.
- [64] D. Fantauzzi, J. Bandlow, L. Sabo, J. E. Mueller, A. C. T. van Duin, T. Jacob: Development of a ReaxFF potential for Pt-O systems describing the energetics and dynamics of Pt-oxide formation, *Physical chemistry chemical physics*, **16**, 23118–23133 (2014), doi: 10.1039/c4cp03111c.
- [65] T. Ogawa, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, H. Moriwake, T. Miwa: Adsorption and Diffusion of Oxygen Atoms on a Pt(211) Stepped Surface, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 9772–9778 (2013), doi: 10.1021/jp312535e.
- [66] T. Ogawa, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, H. Moriwake: A Density Functional Study of Oxygen Adatoms on a Step-Doubled Platinum Surface, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 23675–23681 (2014), doi: 10.1021/jp504523g.
- [67] D. Fantauzzi, S. Krick Calderón, J. E. Mueller, M. Grabau, C. Papp, H.-P. Steinrück, T. P. Senftle, A. C. T. van Duin, T. Jacob: Growth of Stable Surface Oxides on Pt(111) at Near-Ambient Pressures, *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 2594–2598 (2017), doi: 10.1002/anie.201609317.
- [68] C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernnäs, O. Karis, P. Bennich, N. Mårtensson: Physisorbed, chemisorbed and dissociated O₂ on Pt(111) studied by different

- core level spectroscopy methods, *Surface Science*, **342**, 119–133 (1995), doi: 10.1016/0039-6028(95)00798-9.
- [69] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach: Adsorption of oxygen on Pt(111), *Surface Science*, **123**, 1–17 (1982), doi: 10.1016/0039-6028(82)90124-8.
- [70] G. N. Derry, P. N. Ross: A work function change study of oxygen adsorption on Pt(111) and Pt(100), *The Journal of Chemical Physics*, **82**, 2772–2778 (1985), doi: 10.1063/1.448274.
- [71] J. F. Weaver, J.-J. Chen, A. L. Gerrard: Oxidation of Pt(111) by gas-phase oxygen atoms, *Surface Science*, **592**, 83–103 (2005), doi: 10.1016/j.susc.2005.07.010.
- [72] D. M. Ruthven: Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons (1984), ISBN: 9780471866060.
- [73] A. Mitterdorfer: Identification of the Oxygen Reduction at Cathodes of Solid Oxide Fuel Cells, Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich (1997).
- [74] R. I. Masel: Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, John Wiley & Sons, New York [u.a.] (1996), ISBN: 0-471-30392-5.
- [75] R. Li, H. Li, S. Xu, J. Liu: New insights into the oxygen dissociation and migration on Pt(111) surface from the Car–Parrinello molecular dynamics study, *Chemical Physics Letters*, **615**, 94–98 (2014), doi: 10.1016/j.cplett.2014.09.065.
- [76] T. Jacob, R. P. Muller, W. A. Goddard, III: Chemisorption of Atomic Oxygen on Pt(111) from DFT Studies of Pt-Clusters, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 9465–9476 (2003), doi: 10.1021/jp030716r.
- [77] C. Schwandt, W. Weppner: Kinetics of Oxygen, Platinum/Stabilized Zirconia and Oxygen, Gold/Stabilized Zirconia Electrodes under Equilibrium Conditions, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 3728–3738 (1997), doi: 10.1149/1.1838083.
- [78] M. J. Verkerk, M. W. J. Hammink, A. J. Burggraaf: Oxygen Transfer on Substituted ZrO₂, Bi₂O₃, and CeO₂ Electrolytes with Platinum Electrodes: I. Electrode Resistance by D - C Polarization, *Journal of the Electrochemical Society*, **130**, 70–78 (1983), doi: 10.1149/1.2119686.

- [79] D. Fantauzzi, J. E. Mueller, L. Sabo, A. C. T. van Duin, T. Jacob: Surface Buckling and Subsurface Oxygen: Atomistic Insights into the Surface Oxidation of Pt(111), *ChemPhysChem*, **16**, 2797–2802 (2015), doi: 10.1002/cphc.201500527.
- [80] A. Bogicevic, J. Strömquist, B. I. Lundqvist: First-principles diffusion-barrier calculation for atomic oxygen on Pt(111), *Physical Review B*, **57**, R4289-R4292 (1998).
- [81] N. L. Robertson, J. N. Michaels: Oxygen Exchange on Platinum Electrodes in Zirconia Cells: Location of Electrochemical Reaction Sites, *Journal of the Electrochemical Society*, **137**, 129–135 (1990), doi: 10.1149/1.2086347.
- [82] A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler: Identification of the Reaction Mechanism of the Pt, O₂(g)|Yttria-Stabilized Zirconia System: Part I: General Framework, Modelling and Structural Investigation, *Solid State Ionics*, **117**, 187–202 (1999).
- [83] R. Greef: Instrumental methods in electrochemistry, Ellis Horwood, Chichester (1985), ISBN: 0-85312-875-8.
- [84] A. K. Opitz, M. P. Hörlein, T. M. Huber, J. Fleig: Current-Voltage Characteristics of Platinum Model Electrodes on Yttria-Stabilized Zirconia, *Journal of the Electrochemical Society*, **159**, B502-B513 (2012), doi: 10.1149/2.044205jes.
- [85] H. Okamoto, G. Kawamura, T. Kudo: Study of oxygen adsorption on platinum through observation of exchange current in a solid electrolyte concentration cell, *Electrochimica Acta*, **28**, 379–382 (1983), doi: 10.1016/0013-4686(83)85137-8.
- [86] P. Kurzweil: CAPACITORS | Electrochemical Double-Layer Capacitors, In: J. Garche (ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam (2009), S. 607–633, ISBN 978-0-444-52745-5.
- [87] N. L. Robertson, J. N. Michaels: Double layer capacitance of porous platinum electrodes in zirconia electrochemical cells, *Journal of the Electrochemical Society* (1991), doi: 10.1149/1.2085814.
- [88] M. G. H. M. Hendriks, J. E. t. Elshof, H. J. M. Bouwmeester, H. Verweij: The electrochemical double-layer capacitance of yttria-stabilised zirconia, *Solid State Ionics*, **146**, 211–217 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(01)01017-7.

- [89] E. Barsoukov, J. R. Macdonald: Impedance Spectroscopy. *Theory, Experiment, and Applications*, Second edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2005), ISBN: 9780471716228.
- [90] R. D. Armstrong, B. R. Horrocks: The double layer structure at the metal-solid electrolyte interface, *Fourteenth International Conference on Solid State Ionics*, **94**, 181–187 (1997), doi: 10.1016/S0167-2738(96)00603-0.
- [91] R. Baker, J. Guindet, M. Kleitz: Classification Criteria for Solid Oxide Fuel Cell Electrode Materials, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 2427–2432 (1997), doi: 10.1149/1.1837831.
- [92] T. M. Gür, I. D. Raistrick, R. A. Huggins: Steady - State D - C Polarization Characteristics of the O₂, Pt/Stabilized Zirconia Interface, *Journal of the Electrochemical Society*, **127**, 2620–2628 (1980), doi: 10.1149/1.2129532.
- [93] T. H. Etsell, S. N. Flengas: Overpotential Behavior of Stabilized Zirconia Solid Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **118**, 1890–1900 (1971), doi: 10.1149/1.2407862.
- [94] S. B. Adler, J. A. Lane, B. C. H. Steele: Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 3554–3564 (1996), doi: 10.1149/1.1837252.
- [95] S. Primdahl, M. Mogensen: Gas Conversion Impedance: A Test Geometry Effect in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes, *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 2431–2438 (1998), doi: 10.1149/1.1838654.
- [96] J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, E. L. Spotz: The Transport Properties of Gases and Gaseous Mixtures. II, *Chemical Reviews*, **44**, 205–231 (1949), doi: 10.1021/cr60137a012.
- [97] S. Chapman, T. G. Cowling: The Mathematical Theory of Non-uniform Gases. *An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*, Cambridge University Press (1970), ISBN: 9780521408448.
- [98] R. Haase: *Transportvorgänge*, Steinkopff (2013), ISBN: 9783642977626.
- [99] G. Wedler, H.-J. Freund: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2012), ISBN: 3-527-32909-9.
- [100] W. He, W. Lv, J. H. Dickerson: Gas Diffusion Mechanisms and Models, In: W. He, W. Lv, and J. H. Dickerson (eds.), *Gas Transport in Solid Oxide Fuel*

- Cells, Springer International Publishing (2014), S. 9–17, ISBN 978-3-319-09737-4.
- [101] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 3rd ed., John Wiley & Sons (1964), ISBN: 978-0-471-40065-3.
- [102] C. K. Ho, S. W. Webb: *Gas Transport in Porous Media*, Springer Netherlands (2006), ISBN: 9781402039621.
- [103] E. L. Cussler: *Diffusion*, Cambridge University Press, Cambridge (2010), ISBN: 978-0-521-87121-1.
- [104] R. Schmiedl, V. Demuth, P. Lahnor, H. Godehardt, Y. Bodschwinn, C. Harder, L. Hammer, H. -P. Strunk, M. Schulz, K. Heinz: Oxygen diffusion through thin Pt films on Si(100), *Applied Physics A*, **62**, 223–230 (1996), doi: 10.1007/BF01575085.
- [105] R. Stumpf, C.-L. Liu, C. Tracy: Reduced oxygen diffusion through beryllium doped platinum electrodes, *Applied Physics Letters*, **75**, 1389–1391 (1999), doi: 10.1063/1.124703.
- [106] B. Luerßen: *In situ-mikrospektroskopische Untersuchungen an Pt/YSZ-Elektroden*, Dissertation, Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Gießen, Gießen (2003).
- [107] T. Ryll: *Cathode Thin-Films for Solid Oxide Fuel Cells*, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich (2011).
- [108] L. R. Velho, R. W. Bartlett: Diffusivity and solubility of oxygen in platinum and Pt-Ni alloys, *Metallurgical Transactions*, **3**, 65–72 (1972), doi: 10.1007/BF02680586.
- [109] B. Scherrer, M. Döbeli, P. Felber, R. Spolenak, J. Cairney, H. Galinski: The Hidden Pathways in Dense Energy Materials – Oxygen at Defects in Nanocrystalline Metals, *Advanced Materials*, **27**, 6220–6224 (2015), doi: 10.1002/adma.201503118.
- [110] A. Jaccoud, G. Fóti, R. Wüthrich, H. Jotterand, C. Comninellis: Effect of microstructure on the electrochemical behavior of Pt/YSZ electrodes, *Topics in Catalysis*, **44**, 409–417 (2007), doi: 10.1007/s11244-006-0133-3.
- [111] G. Fóti, A. Jaccoud, C. Falgoutte, C. Comninellis: Charge storage at the Pt/YSZ interface, *Journal of Electroceramics*, **23**, 175–179 (2009), doi: 10.1007/s10832-007-9352-7.

- [112] A. Jaccoud, C. Falgairrette, G. Fóti, C. Comninellis: Charge storage in the O₂(g),Pt/YSZ system, *Electrochimica Acta*, **52**, 7927–7935 (2007), doi: 10.1016/j.electacta.2007.06.046.
- [113] C. Falgairrette, C. Xia, Y. Li, W. Harbich, G. Fóti, C. Comninellis: Investigation of the Pt/YSZ interface at low oxygen partial pressure by solid electrochemical mass spectroscopy under high vacuum conditions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **40**, 1901–1907 (2010), doi: 10.1007/s10800-010-0160-4.
- [114] S. Fischer, R. Pohle, E. Magori, D. Schönauer-Kamin, M. Fleischer, R. Moos: Pulsed polarization of platinum electrodes on YSZ, *Solid State Ionics*, **225**, 371–375 (2012), doi: 10.1016/j.ssi.2012.03.020.
- [115] M. P. Hörlein, A. K. Opitz, J. Fleig: On the variability of oxygen exchange kinetics of platinum model electrodes on yttria stabilized zirconia, *Solid State Ionics*, **247–248**, 56–65 (2013), doi: 10.1016/j.ssi.2013.04.023.
- [116] A. J. Bard, L. R. Faulkner: Electrochemical methods. *Fundamentals and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, Chichester (2000), ISBN: 0471043729.
- [117] A. Lasia: Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Springer New York, New York (2014), ISBN: 978-1-4614-8932-0, doi: 10.1007/978-1-4614-8933-7.
- [118] M. E. Orazem, B. Tribollet: Electrochemical Impedance Spectroscopy, 1st ed., John Wiley & Sons, Hoboken (2008), ISBN: 9780470381571.
- [119] Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, J. Zhang: A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis, *Electrochimica Acta*, **52**, 8144–8164 (2007), doi: 10.1016/j.electacta.2007.05.071.
- [120] H. Schichlein: Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC, Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Universität Fridericiana zu Karlsruhe, Karlsruhe (2003).
- [121] Y. Zhang, Y. Chen, M. Yan, F. Chen: Reconstruction of relaxation time distribution from linear electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*, **283**, 464–477 (2015), doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.107.
- [122] F. Ciucci, C. Chen: Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy Data Using the Distribution of Relaxation Times: A Bayesian and Hierarchical

- Bayesian Approach, *Electrochimica Acta*, **167**, 439–454 (2015), doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.123.
- [123] K. Darowicki: Differential analysis of impedance data, *Electrochimica Acta*, **43**, 2281–2285 (1998), doi: 10.1016/S0013-4686(97)10162-1.
- [124] D. E. Vladikova, P. Zoltowski, E. Makowska, Z. B. Stoynov: Selectivity study of the differential impedance analysis—comparison with the complex non-linear least-squares method, *Electrochimica Acta*, **47**, 2943–2951 (2002), doi: 10.1016/S0013-4686(02)00187-1.
- [125] D. E. Vladikova, Z. B. Stoynov: Secondary differential impedance analysis – a tool for recognition of CPE behavior, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **572**, 377–387 (2004), doi: 10.1016/j.jelechem.2004.02.032.
- [126] S. Kakac, A. Pramuanjaroenkij, X. Y. Zhou: A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 761–786 (2007), doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.028.
- [127] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani: Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Impedance Spectroscopy and Transfer Functions*, **55**, 6218–6227 (2010), doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.065.
- [128] M. J. Verkerk, A. J. Burggraaf: Oxygen Transfer on Substituted ZrO₂, Bi₂O₃, and CeO₂ Electrolytes with Platinum Electrodes: II. AC Impedance Study, *Journal of the Electrochemical Society*, **130**, 78–84 (1983), doi: 10.1149/1.2119687.
- [129] B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester: Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics, *Proceedings of the 6th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT)*, **157**, 29–33 (2003), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00185-6.
- [130] J. Hayd: Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen, Dissertation, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE), Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe (2012).
- [131] J. Luo, D. P. Almond, R. Stevens: Ionic Mobilities and Association Energies from an Analysis of Electrical Impedance of ZrO₂–Y₂O₃ Alloys, *Journal*

- of the American Ceramic Society*, **83**, 1703–1708 (2000), doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01453.x.
- [132] J. Sasaki, J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki: Studies on electrode processes of stabilized zirconia cells by the complex impedance method, *Solid State Ionics*, **3-4**, 531–535 (1981), doi: 10.1016/0167-2738(81)90145-4.
- [133] C. Vonau: Morphologie und Degradation von O₂, Pt | YSZ-Elektrodensystemen, Dissertation, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Technische Universität Dresden, Dresden (2015).
- [134] J. Fleig, A. Schintlmeister, A. K. Opitz, H. Hutter: The determination of the three-phase boundary width of solid oxide fuel cell cathodes by current-driven ¹⁸O tracer incorporation, *Scripta Materialia*, **65**, 78–83 (2011), doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.07.022.
- [135] W. G. Bessler: Rapid Impedance Modeling via Potential Step and Current Relaxation Simulations, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, B1186–B1191 (2007), doi: 10.1149/1.2772092.
- [136] T. Ikegami, K. Kotani, K. Eguchi: Some Roles of MgO and TiO₂ in Densification of a Sinterable Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, **70**, 885–890 (1987), doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb04911.x.
- [137] T. Ikegami, N. Iyi, I. Sakaguchi: Influence of magnesia on sintering stress of alumina, *Ceramics International*, **36**, 1143–1146 (2010), doi: 10.1016/j.ceramint.2009.10.002.
- [138] S. Lahiri, S. Sinhamahapatra, H. S. Tripathi, K. Dana: Rationalizing the role of magnesia and titania on sintering of α -alumina, *Ceramics International*, **42**, 15405–15413 (2016), doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.189.
- [139] J. L. Hertz, A. Rothschild, H. L. Tuller: Highly enhanced electrochemical performance of silicon-free platinum-yttria stabilized zirconia interfaces, *Journal of Electroceramics*, **22**, 428–435 (2009), doi: 10.1007/s10832-008-9475-5.
- [140] G. Beck, H. Fischer, E. Mutoro, V. Srot, K. Petrikowski, E. Tchernychova, M. Wuttig, M. Rühle, B. Luerßen, J. Janek: Epitaxial Pt(111) thin film electrodes on YSZ(111) and YSZ(100) — Preparation and characterisation, *Solid State Ionics*, **178**, 327–337 (2007), doi: 10.1016/j.ssi.2007.01.025.

- [141] E. Mutoro, B. Luerßen, S. Günther, J. Janek: Structural, morphological and kinetic properties of model type thin film platinum electrodes on YSZ, *Solid State Ionics*, **179**, 1214–1218 (2008), doi: 10.1016/j.ssi.2008.03.018.
- [142] C. A. Volkert, A. M. Minor: Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining, *MRS Bulletin*, **32**, 389–399 (2007), doi: 10.1557/mrs2007.62.
- [143] N. S. K. Gunda, H.-W. Choi, A. Berson, B. Kenney, K. Karan, J. G. Pharoah, S. K. Mitra: Focused ion beam-scanning electron microscopy on solid-oxide fuel-cell electrode: Image analysis and computing effective transport properties, *Journal of Power Sources*, **196**, 3592–3603 (2011), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.042.
- [144] 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: Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique, *Journal of Power Sources*, **195**, 955–961 (2010), doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.005.
- [145] J. Joos, T. Carraro, A. Weber, E. Ivers-Tiffée: Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling, *Journal of Power Sources*, **196**, 7302–7307 (2011), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.006.
- [146] P. R. Shearing, J. Golbert, R. J. Chater, N. P. Brandon: 3D reconstruction of SOFC anodes using a focused ion beam lift-out technique, *Chemical Engineering Science*, **64**, 3928–3933 (2009), doi: 10.1016/j.ces.2009.05.038.
- [147] G. Beck, H. Pöpke, B. Luerßen, J. Janek: Microstructure of platinum films on YSZ prepared by pulsed laser deposition, *Journal of Crystal Growth*, **322**, 95–102 (2011), doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.02.046.
- [148] W. Kleber: Einführung in die Kristallographie, 12th ed., VEB Verlag Technik, Berlin (1974).
- [149] Z. Liu, J. S. Wainright, W. Huang, R. F. Savinell: Positioning the reference electrode in proton exchange membrane fuel cells, Calculations of primary and secondary current distribution *Electrochimica Acta*, **49**, 923–935 (2004), doi: 10.1016/j.electacta.2003.10.004.
- [150] J. Fleig: The grain boundary impedance of random microstructures: numerical simulations and implications for the analysis of experimental data,

- Solid State Ionics - Ringberg Workshop 2000 Special Issue*, **150**, 181–193 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00274-6.
- [151] V. Brichzin, J. Fleig, H.-U. Habermeier, G. Cristiani, J. Maier: The geometry dependence of the polarization resistance of Sr-doped LaMnO₃ microelectrodes on yttria-stabilized zirconia, *Fourteenth International Conference on Solid State Ionics*, **152-153**, 499–507 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00379-X.
- [152] H. Kishimoto, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, M. E. Brito, H. Yokokawa, K. Amezawa, Y. Uchimoto: Visualization of oxygen transport behavior at metal electrode/oxide electrolyte interface using secondary ion mass spectrometry, *Solid State Ionics*, **179**, 347–354 (2008), doi: 10.1016/j.ssi.2008.02.029.
- [153] A. K. Opitz, A. Schintlmeister, H. Hutter, J. Fleig: Visualization of oxygen reduction sites at Pt electrodes on YSZ by means of ¹⁸O tracer incorporation: the width of the electrochemically active zone, *Physical chemistry chemical physics*, **12**, 12734–12745 (2010), doi: 10.1039/C0CP00309C.
- [154] P. J.A.M. Kerkhof: A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes, The binary friction model *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, **64**, 319–343 (1996), doi: 10.1016/S0923-0467(96)03134-X.
- [155] A. Farkas, D. Fantauzzi, J. E. Mueller, T. Zhu, C. Papp, H.-P. Steinrück, T. Jacob: On the platinum-oxide formation under gas-phase and electrochemical conditions, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (2017), doi: 10.1016/j.elspec.2017.06.005.
- [156] J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki: Electrode reaction at Pt, O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part I: Theoretical consideration of reaction model, *Solid State Ionics*, **22**, 313–322 (1987), doi: 10.1016/0167-2738(87)90149-4.
- [157] T. Jacob: Theoretical investigations on the potential-induced formation of Pt-oxide surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **607**, 158–166 (2007), doi: 10.1016/j.jelechem.2007.03.023.
- [158] H. Pöpke, E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek: The potential of in situ-scanning electron microscopy — Morphology changes of electrically polarized

- thin film Pt(O₂)/YSZ model electrodes, *Solid State Ionics*, **189**, 56–62 (2011), doi: 10.1016/j.ssi.2011.02.021.
- [159] D. R. Stull and H. Prophet, eds.: JANAF thermochemical tables, 2nd ed., US Government Pr. Office (1971).
- [160] J. R. Welty: Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer, 5th ed. / James R. Welty et. al, Wiley, Hoboken, N.J., Chichester (2008), ISBN: 9780470128688.
- [161] P. D. Neufeld, A. R. Janzen, R. A. Aziz: Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals $\Omega^{(l, s)*}$ for the Lennard - Jones (12 - 6) Potential, *The Journal of Chemical Physics*, **57**, 1100–1102 (1972), doi: 10.1063/1.1678363.
- [162] X.-M. Bai, Y. Zhang, M. R. Tonks: Strain effects on oxygen transport in tetragonal zirconium dioxide, *Physical chemistry chemical physics*, **15**, 19438–19449 (2013), doi: 10.1039/C3CP53562B.
- [163] D. G. Lamas, N. E. Walsøe De Reca: X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders, *Journal of Materials Science*, **35**, 5563–5567 (2000), doi: 10.1023/A:1004896727413.
- [164] B. Weber, J. Fusy, A. Cassuto: Adsorption, désorption et atomisation de l'oxygène sur le platine, *Journal de Chimie Physique*, **66**, 708–714 (1969), doi: 10.1051/jcp/1969660708.

Publikationen im Rahmen der Dissertation

Artikel in Fachzeitschriften

- Y. Zheng, U. Sauter, R. Moos: Oxygen transport paths in screen-printed Pt-Al₂O₃ composite model electrodes on YSZ, *Solid State Ionics*, **316C**, 53-58 (2018), doi: 10.1016/j.ssi.2017.12.026.
- Y. Zheng, U. Sauter, R. Moos: Investigation of Oxygen Transport Paths in Geometrically Defined Thick-Film Composite Pt Electrodes on YSZ, *Journal of The Electrochemical Society*, **163**, F877-F884 (2016), doi: 10.1149/2.1081608jes.

Artikel im Tagungsband

- Y. Zheng, U. Sauter, C. Dormann, G. Oehler, M. Streeb, K. Sahner, L. Kunz, U. Glanz, R. Moos: Investigation of Oxygen Reactions in a Screen-Printed Pt|YSZ-Model Electrode System, *ECS Transactions*, **58**, 37-43 (2014), doi: 10.1149/05822.0037ecst.

Tagungsbeiträge

- Y. Zheng, U. Sauter, R. Moos: Low temperature characteristics of the Pt|YSZ electrode system, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 02.-08.09.2018, Bologna, Italy.
- Y. Zheng, U. Sauter, R. Moos: Oxygen transport paths in screen-printed dense Pt electrodes on YSZ, 21st International Conference on Solid State Ionics, 18.-23.6.2017, Padua, Italy, Oral presentation I-12_220.
- Y. Zheng, U. Sauter, R. Moos: Identification of Oxygen Exchange Mechanisms on Geometrically Defined Pt|YSZ Electrodes, 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 31.08.-05.09.2014, Lausanne, Switzerland.

- Y. Zheng, U. Sauter, C. Dormann, G. Oehler, M. Streeb, K. Sahner, L. Kunz, U. Glanz, R. Moos: Investigation of oxygen reactions in a screen-printed Pt/YSZ-model electrode system, 224th ECS Meeting, 27.10.-01.11.2013, San Francisco, USA, Abstract-Nr. MA2013-02 2705.

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die mich zu dieser Doktorarbeit ermutigt und mich dabei unterstützt haben.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Inhaber des Lehrstuhls für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth, der diese Arbeit wissenschaftlich betreute und mir in Diskussionen wertvolle Anregungen vermittelte.

Herrn Prof. Dr. habil. Ulrich Guth danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die hilfreichen Korrekturvorschläge.

Ein großer Dank gilt meinen fachlichen Betreuern bei der Robert Bosch GmbH: Dr. Ulrich Sauter, der meine Arbeit über die vielen Jahre hinweg begleitete und mich stets unterstützte, Dr. Kathy Sahner, ohne die ich diese Arbeit nicht gestartet hätte, und Dr. Markus Ulrich, der die Betreuung später übernahm und weitere wertvolle Hinweise gab.

Bei den Abteilungsleitern der CR/ARC und Gruppenleitern der CR/ARC2 bedanke ich mich für die Ermöglichung der Arbeit bei der Robert Bosch GmbH sowie für das Vertrauen und die Freiheit, die mir gewährt wurde.

Ein besonderer Dank gilt zudem meinen Doktorandenkolleginnen zum Thema „Pt|YSZ“, die mir viele fachlich tiefgehende Diskussionen ermöglichten. Dr. Corinna Vonau danke ich vor allem für den offenen und hilfreichen Austausch bei experimentellen Fragen und Katarina Link für Modellierungshinweise.

Die Unterstützung der anderen Kollegen der Robert Bosch GmbH waren für diese Arbeit unentbehrlich. Für die Herstellung der Elektrodenpasten danke ich Gudrun Oehler und Petra Kuschel. Ebenso danke ich Dr. Uwe Glanz und Jürgen Reiss für das Drucken der Dickschicht-Proben sowie Dr. Radoslav Rusanov für das Sputtern der Pt-Dünnschichten. Martin Streeb und Ingrid Wühl danke ich für die vielen REM- bzw. FIB-Aufnahmen. Für die Durchführung der XRD-Untersuchung danke ich Dr. Lars Epple. Lothar Kunz danke ich für die Unterstützung bei der 3D-Rekonstruktion. Dr. Thomas Köhler, Dr. Christian Ohly und Dr. Nils Salinque danke ich für die Beratung zu diversen Analytik-Themen. Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. habil. Götz Reinhard, Dr. Lothar Diehl, Dr. Hartwig Lehle und Dr.

Rainer Ginzel aus dem Bereich der Lambdasondenentwicklung für die hilfreichen fachlichen Diskussionen.

Zudem danke ich meinen Kollegen in der CR/ARC für die Hilfsbereitschaft und Kollegialität. Vor allem danke ich Dr. Philipp Nolte für die Beratung zum Thema Phasendiagramme, Dieter Elbe für den Aufbau der Messeinrichtungen, Dr. Martin Schreivogel für den Austausch bei experimentellen Fragen und Dr. Patrick Sonström für die Unterstützung bei organisatorischen Herausforderungen. Ein herzliches Dankeschön geht zudem an unsere Sekretärin Rebekka Gann.

Auch wenn ich nur wenige Male im Jahr am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien in Bayreuth sein konnte, wurde mir stets freundlich weitergeholfen, wofür ich dankbar bin. Vor allem danke ich Dr. Daniela Schönauer-Kamin, Dr. Andrea Groß und Dominik Hanft für den Erfahrungsaustausch sowie Frau Monika Röthel für die Unterstützung bei organisatorischen Fragen.

Außerdem danke ich Carina Dormann, auf deren Diplomarbeit ich meine Arbeit aufbauen konnte. (Dr.) Stefan Schindler, Alexander Lundberg und Fu Chen danke ich für die Durchführung vieler Messungen und die Hilfe bei der Verbesserung der Messeinrichtungen während ihrer Praktika bei der Robert Bosch GmbH.

Weiterhin danke ich den externen Partnern für die Zusammenarbeit: Für die Durchführung der ToF-SIMS-Analyse danke ich der Firma Tascon GmbH in Münster. Dem Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg danke ich für die Konzeption und Lieferung des Messstands. Für interessante Diskussionen zum Thema Sauerstoffdiffusion durch Pt-Korngrenzen bedanke ich mich bei Dr. Alexander Opitz von der Technischen Universität Wien. Herrn Prof. Dr. Timo Jacob von der Universität Ulm danke ich für die hilfreichen Informationen zu DFT-Simulationen und zur Platinoberfläche. Für den Erfahrungsaustausch zu Pt-Dünnschichtelektroden bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. Gesa Beck (früher Universität Augsburg).

Nicht zu vergessen ist ein Dank an all die Bosch-Doktoranden und -Alumni, die mich in meiner Doktorandenzeit begleitet und sie bereichert haben.

Zu guter Letzt geht ein großes Dankeschön an meine Familie, insbesondere an meine Eltern und meinen Mann, für die Ermutigungen, für das Verständnis und die geduldige Unterstützung.

