

# **Spektroskopie an Silberelektroden auf yttriumstabilisiertem Zirkondioxid**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von  
MARTIN RÖSCH

Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.2001  
Dekan: Prof. Dr. Hansgeorg Probst  
1. Berichterstatter: Prof. Dr. Christiane Ziegler  
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Ulrich Guth

*Meinen Familien:  
meinen Eltern, Gabriele, Christina  
Patricia und Arthur*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalisch-chemische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Katalyse an Elektroden auf Festelektrolyten . . . . .	3
2.1.1	Empirische Größen zum NEMCA-Effekt . . . . .	4
2.1.2	Theoretische Aspekte des NEMCA-Effekts . . . . .	4
2.1.3	Experimentelle Ergebnisse zu potentialabhängigen Austritts- arbeitsänderungen an Elektroden auf Festelektrolyten . . . . .	7
2.2	Eigenschaften von YSZ . . . . .	8
2.2.1	Geometrische Struktur, Defektchemie und Leitfähigkeit . . . . .	8
2.2.2	Elektronische Struktur . . . . .	11
2.3	Eigenschaften des Systems Silber/Sauerstoff . . . . .	12
2.3.1	Silber als Katalysator . . . . .	12
2.3.2	Wechselwirkung von Silber mit Sauerstoff . . . . .	13
2.4	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	16
2.4.1	Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	17
2.4.2	Bestimmung der Austrittsarbeit durch Photoemission . . . . .	20
2.4.3	Besonderheiten der Photoelektronenspektroskopie an kerami- schen Oxidionenleitern . . . . .	22
2.5	Impedanzspektroskopie . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>31</b>
3.1	Aufbau für in situ Spektroskopie im Ultrahochvakuum . . . . .	31
3.1.1	Erfahrungen aus früheren Arbeiten . . . . .	31
3.1.2	Neuer Messaufbau mit Gasreservoir . . . . .	33
3.1.3	Elektrodenpräparation . . . . .	36
3.2	In situ Spektroskopie . . . . .	38
3.2.1	Verschaltung der Elektroden bei der Photoelektronenspektro- kopie . . . . .	39
3.2.2	Auswertung von Röntgen-Photoelektronenspektren . . . . .	39
3.3	Elektrische Messmethoden . . . . .	41

<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>49</b>
4.1	XPS-Untersuchungen an YSZ . . . . .	49
4.2	Photoelektronenspektroskopie an Silberelektroden auf YSZ . . . . .	53
4.2.1	Potentialabhängige UPS-Messungen . . . . .	53
4.2.2	Potentialabhängige XPS-Messungen . . . . .	58
4.3	Elektrochemische Charakterisierung . . . . .	66
4.3.1	Gleichstromverhalten der porösen Probe Ag <sup>I</sup> . . . . .	66
4.3.2	Impedanzspektroskopie . . . . .	68
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>77</b>
5.1	Eigenschaften der dichten Silberelektrode . . . . .	77
5.1.1	Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Elektrodenpotential . . . . .	77
5.1.2	Chemische Natur der beobachteten Sauerstoffspezies . . . . .	78
5.2	Eigenschaften der porösen Silberelektrode . . . . .	78
5.2.1	Einfluss des Elektrolytanteils von porösen Elektroden auf Valenzbandstruktur und Austrittsarbeit . . . . .	79
5.2.2	Einfluss des Elektrolytanteils von porösen Elektroden auf Rumpfniveauspektren . . . . .	83
5.3	Elektrodenmechanismus . . . . .	85
5.3.1	Zeitabhängigkeit der kinetischen Konstanten für den Oberflächenaustausch . . . . .	88
5.3.2	Änderungen im Referenzpartialdruck . . . . .	91
5.3.3	Vergleich der Mechanismen . . . . .	94
5.3.4	Gesamtmechanismus . . . . .	96
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>Ableitung der Oberflächenimpedanz</b>	<b>107</b>
A.1	Durchtrittsbestimmte Reaktion . . . . .	107
A.2	Transportbestimmte Reaktion . . . . .	108
A.2.1	Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	111
A.2.2	Oberflächenimpedanzspektroskopie . . . . .	112
<b>B</b>	<b>Modelle für das Elektrodenverhalten bei kleinen Frequenzen</b>	<b>113</b>
B.1	Zeitabhängigkeit der kinetischen Konstanten für den Oberflächenaustausch . . . . .	113
B.2	Änderungen im Referenzpartialdruck . . . . .	116
B.2.1	Stationäre Beziehung . . . . .	116
B.2.2	Instationärer Fall (EIS, OIS) . . . . .	117

## Abkürzungsverzeichnis

CB	Conduction Band Leitungsband
CPE	Constant Phase Element Konstantphasenelement
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy Elektronenenergieverlustspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft
IMFP	Inelastic Mean Free Path Inelastische mittlere freie Weglänge
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
MED	Mean Escape Depth mittlere Austrittstiefe
NDIR	Non Dispersive Infrared
NEMCA	Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity
OCP	open circuit potential Gleichgewichtspotential bei offenem Stromkreis
OIS	Oberflächenimpedanzspektroskopie
PE	Primärelektronen
PEEM	Photoelectron Emission Microscopy Photoelektronenmikroskopie
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
SE	Sekundärelektronen
SEM	Scanning Electron Microscopy Rasterelektronenmikroskopie
SEP	Solid Electrolyte Potentiometry
SPEM	Scanning X-ray Photoelectron Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy Rastertunnelmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
VB	Valence Band Valenzband
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
YSZ	yttriumstabilisiertes Zirkondioxid

## Symbolverzeichnis

$A$	Fläche	$R$	Ohmscher Widerstand
$c$	Konzentration	$R$	allgemeine Gaskonstante
$C$	Kapazität	$R$	Referenzelektrode
$D$	Diffusionskoeffizient	$Sp$	Spektrometer
$D(E)$	Zustandsdichte	$t$	Zeit
$e$	Elementarladung	$T_{des}$	Desorptionstemperatur
$e\Delta V_s$	Bandverbiegung	$T_m$	Schmelztemperatur
$E$	Energie	$U$	Elektrodenpotential oder elektrische Spannung
$E_b$	auf die Fermi-Energie bezogene Bindungsenergie	$U_{WR}$	Elektrodenpotential der Arbeitselektrode W bezogen auf die Referenzelektrode R
$E_F$	Fermi-Energie	$V$	Volumen
$E_g$	Bandlücke	$W$	Arbeitselektrode
$E_{kin}$	kinetische Energie	$x$	Ortskoordinate
$E_p$	Plasmonenenergie	$Z$	Impedanz
$E_V$	Energie an der Valenzbandoberkante	$\alpha$	Emissionswinkel
$E_{vac}$	Energie des Vakuumniveaus	$\Delta$	mittlere Austrittstiefe (MED)
$F$	Faraday-Konstante	$\Delta E$	Spektrubreite
$Gl$	Gleichgewicht	$\theta$	Inzidenzwinkel
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	$\lambda$	mittlere freie Weglänge
$i$	imaginäre Einheit	$\lambda_Q$	Wärmeleitfähigkeit
$I$	Strom	$\Lambda$	Verstärkungsfaktor
$J$	Teilchenstrom	$\mu$	chemisches Potential
$k$	Geschwindigkeitskonstante	$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential
$K$	Gleichgewichtskonstante	$\nu$	Frequenz
$L$	Induktivität	$\rho$	Dichte
$M$	Molmasse	$\sigma$	spezifische Leitfähigkeit
$N$	Anzahl von Teilchen	$\tau$	Zeitkonstante
$N_V$	Zahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit	$\varphi$	inneres elektrisches Potential, Galvani-Potential
$Q$	Konstantphasenelement	$\Phi$	Austrittsarbeit
$p$	Druck	$\chi$	Elektronenaffinität bzw. Kontakt- oder Oberflächenpotential
$Pr$	Probe	$\psi$	äußeres elektrisches Potential, Volta-Potential
$r$	katalytischer Umsatz	$\omega$	Kreisfrequenz



# Kapitel 1

## Einleitung

Keramische Oxidionenleiter spielen in mehreren bedeutenden technischen Anwendungsfeldern eine wichtige Rolle. Die größte Verbreitung haben dabei potentiometrische Sauerstoffsensoren für Abgase von Kraftfahrzeugen auf Basis von yttriumstabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) in Form der  $\lambda$ -Sonde gefunden. Sie messen den Gleichgewichtssauerstoffgehalt im Abgas und liefern damit bei Fahrzeugen mit geregelter Drei-Wege-Katalysator das Regelsignal für die Kraftstoffeinspritzung [1]. So wird das Luft-Kraftstoff-Verhältnis stets im optimalen Arbeitsbereich des Katalysators gehalten. Innovative, verbrauchsgünstigere Motorkonzepte wie Magermotoren, aber auch Dieselmotoren benötigen andere Abgasreinigungssysteme und damit auch andere Sensoreigenschaften, da sie nicht bei  $\lambda = 1$  betrieben werden. Hier finden amperometrische Sensoren – als *Universal Exhaust Gas Oxygen sensor* (UEGO) bezeichnet – Einsatz, die aufgrund ihrer linearen Kennlinie besser für die Arbeit im Sauerstoffüberschuss geeignet sind. Auch hier werden überwiegend Sensoren auf Basis von YSZ eingesetzt. Die vom Gesetzgeber in mehreren Ländern (z. B. in der EU [2]) angestrebte *on board diagnostic* (OBD), also die kontinuierliche Überwachung der Funktion der Abgasreinigung, erfordert den Einsatz neuartiger Sensoren, die neben Sauerstoff auch andere Abgasbestandteile wie Stickoxide und Kohlenwasserstoffe bestimmen können. Auch hier beruhen mehrere Konzepte wie z. B. Multielektrodengassensoren auf YSZ als Elektrolytmaterial [3].

Das zweite große Einsatzgebiet der oxidischen Festelektrolyte ist die Hochtemperatur-Brennstoffzellentechnologie. Hier stehen nach jahrelanger Entwicklungsarbeit mehrere Prototypen zur dezentralen Energieerzeugung in Form von Blockheizkraftwerken zur Verfügung [4]. Im Jahre 2000 wurde in den USA das mit rund 350 Millionen US-\$ ausgestattete Regierungsprogramm SECA (*Solid state Energy Conversion Alliance*) aufgelegt, welches über 10 Jahre die Entwicklung hocheffizienter SOFCs (*Solid Oxide Fuel Cells*) für stationäre und mobile Anwendungen vorantreiben soll [5]. Letzteres ist bemerkenswert, da in den letzten Jahren als neue Energiequelle für den Fahrzeugantrieb fast nur Polymermembranbrennstoffzellen (PMFCs) diskutiert wurden.

Ein vergleichsweise junger Einsatzbereich, der sich noch in der Laborphase befin-

det, aber durchaus Perspektiven für eine industrielle Anwendung bietet, ist die Katalyse an Elektroden auf Ionenleitern. Diese weisen die spezielle Eigenschaft auf, dass ihre katalytische Aktivität durch ein elektrisches Potential gezielt beeinflusst werden kann. Diese Eigenschaft, *NEMCA-Effekt* oder *elektrochemische Promotion* genannt, wird im nächsten Kapitel ausführlich vorgestellt.

Bei der wissenschaftlichen Erforschung von Systemen aus Elektroden und keramischen Festelektrolyten für die aufgeführten Einsatzgebiete stehen elektrochemische Untersuchungsmethoden weit im Vordergrund. Die Auswahl ist hier gegenüber der Flüssigelektrochemie eingeschränkt. Es werden Gleichstrommessungen eingesetzt, um Polarisierungseigenschaften zu untersuchen. Bei der Aufklärung von Elektrodenmechanismen werden Wechselstromtechniken eingesetzt, insbesondere die Impedanzspektroskopie. Eine Ergänzung können Untersuchungsmethoden der Oberflächenspektroskopie wie die Photoelektronenspektroskopie darstellen. Sie liefern Informationen über die Oberflächeneigenschaften der Elektroden bzw. des Elektrolyten und über adsorbierte Atome oder Moleküle, die mit bloßen elektrochemischen Studien nicht zugänglich sind. Dies ist für das Verständnis der Wirkungsweise von Sensoren und Brennstoffzellen interessant, besonders aber für das der physikalisch-chemischen Grundlagen des NEMCA-Effektes. In der wissenschaftlichen Diskussion hierzu spielt die Austrittsarbeit eine herausragende Rolle.

Nach den ersten Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-Untersuchungen von Arakawa et al. [6] an Silberelektroden haben u. a. die Arbeiten von Vohrer [7] und Zipprich [8] Fortschritte auf diesem Gebiet ermöglicht. Intensiv wurden in den letzten Jahren Elektroden auf Natriumionenleitern in der Gruppe von Lambert oberflächenspektroskopisch charakterisiert [9][10]. Für Oxidionenleiter fehlen entsprechend systematische Arbeiten noch, da hier größerer experimenteller Aufwand erforderlich ist. Anders als bei Natrium bleiben eingestellte Gleichgewichte nach dem Abkühlen nicht erhalten. Eine Charakterisierung derartiger Systeme muss also unter Betriebsbedingungen, *in situ*, erfolgen.

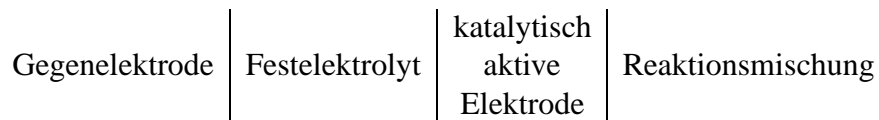
Aufbauend auf die angesprochenen Arbeiten von U. Vohrer und W. Zipprich im gleichen Institut wurden deshalb mit einem neu konzipierten Messaufbau Untersuchungen an Silberelektroden auf YSZ durchgeführt.

# Kapitel 2

## Physikalisch-chemische Grundlagen

### 2.1 Katalyse an Elektroden auf Festelektrolyten

Carl Wagner schlug 1970 die Messung der elektromotorischen Kraft (EMK) zwischen einer Elektrode aus katalytisch aktivem Material auf einem Festelektrolyten und einer zweiten Elektrode vor, um die Aktivität adsorbierter Atome wie Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche zu bestimmen [11]. Ein Schema der galvanischen Zelle sieht folgendermaßen aus:



Nach der ersten erfolgreichen Anwendung dieser Idee im Jahre 1979 [12] entwickelte sich daraus die *Solid Electrolyte Potentiometry* (SEP) genannte Technik zur Untersuchung katalytischer Reaktionen. Einen Überblick über die Arbeiten gibt [13]. Am Beispiel der katalytischen NO-Zersetzung wurde schon 1975 gezeigt, dass man mit einer galvanischen Zelle, wie sie für SEP verwendet wird, auch Aktivität und Selektivität der katalytisch aktiven Elektrode beeinflussen kann [14]. Dazu wird die Zelle nicht zur EMK-Messung eingesetzt, sondern als Sauerstoffpumpe, mit der durch Anlegen einer äußeren Spannung Oxidionen zur katalytisch aktiven Elektrode hin oder von ihr weg transportiert werden können. So konnte man den Umsatz verschiedener Reaktionen erhöhen, indem man die Konzentration des Reaktionspartners Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche elektrochemisch vergrößerte. Der gemessene *faradaysche* Strom gab dabei die Menge der gepumpten Oxidionen an und diese entsprach der Zunahme der umgesetzten Moleküle. Im Jahre 1981 beobachteten Stoukides und Vayenas [15] bei der Oxidation von Ethen an Silberelektroden erstmals eine drastische Zunahme des Umsatzes, welche nicht in direktem Verhältnis zur Menge an gepumpten Oxidionen stand. Vielmehr führte jedes gepumpte Oxidion zur Bildung von bis zu 360 Molekülen Acetaldehyd. In den folgenden Jahren wurde dieser NEMCA (*Non-Faradaic Modification of Catalytic Activity*)-Effekt für mehr als 50 Reaktionen an verschiedenen Metallen und Iridium- sowie Rutheniumoxid auf  $\text{O}^{2-}$ -,  $\text{F}^-$ -,  $\text{Na}^+$ - und

$H^+$ -Ionenleitern nachgewiesen [16]. Neben der Arbeitsgruppe von Vayenas in Patras waren daran Gruppen in Novosibirsk, Yale, Cambridge, Tufts und Lausanne beteiligt. In Anlehnung an die chemische Promotion von Katalysatoren wurde auch der Begriff der *Elektrochemischen Promotion* eingeführt [17].

### 2.1.1 Empirische Größen zum NEMCA-Effekt

Ein typisches Experiment zum NEMCA-Effekt wird durchgeführt, indem zunächst die gasförmigen Reaktanden in den geheizten Reaktor eingeleitet werden und die galvanische Zelle im Zustand des offenen Stromkreises gehalten wird. Dabei stellt sich ein stationärer Zustand ein, der einem bestimmten Potential zwischen katalytisch aktiver Elektrode (Arbeitselektrode) und Gegenelektrode, dem *open circuit potential* (OCP), und einem konstanten Umsatz der katalytischen Reaktion entspricht. Letzterer wird i. a. durch Gaschromatographie und NDIR-Analyse verfolgt. Zu einem Zeitpunkt  $t = 0$  wird mit einem Galvanostaten ein konstanter Oxidationsstrom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eingeschaltet. Dieser kann Oxidationen zur Arbeitselektrode hin oder von ihr weg transportieren. Nach einer Einlaufzeit erreicht der beobachtete Umsatz wieder einen stationären Zustand. Ein wichtiger experimenteller Parameter bei der Beschreibung des NEMCA-Effekts ist der Verstärkungsfaktor (*enhancement factor*)  $\Lambda$ . Dieser vergleicht die Zunahme des katalytischen Umsatzes  $\Delta r$ , also die Differenz zwischen  $r$  und dem Ausgangswert  $r_0$ , angegeben in g-atom Sauerstoff, mit der Höhe des Ionenstroms, geteilt durch die Faraday-Konstante:

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{I/2F} \quad (2.1)$$

Ist  $|\Lambda| > 1$ , so zeigt die untersuchte Reaktion den NEMCA-Effekt. Für  $\Lambda > 1$  spricht man von einem elektrophoben NEMCA-Verhalten, für  $\Lambda < 1$  von elektrophilem Verhalten. Der größte Verstärkungsfaktor wurde mit  $\Lambda \leq 3 \cdot 10^5$  bei der Oxidation von Ethen an Platin beobachtet [18]. Weitere Details zur Behandlung empirischer Größen finden sich u. a. in [19].

### 2.1.2 Theoretische Aspekte des NEMCA-Effekts

Costas Vayenas hat eine lineare Beziehung zwischen der Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  der Katalysatoroberfläche und der um den Anteil des Festelektrolyten (*IR drop*, vgl. Abschnitt 3.3) korrigierten Potentialdifferenz  $\Delta U_{WR}$  zwischen Arbeits- und Referenzelektrode abgeleitet [20]:

$$e\Delta U_{WR} = \Delta\Phi \quad (2.2)$$

Die Ableitung geht aus von der Definition des elektrochemischen Potentials der Elektronen in einer Elektrode. Abweichend von der in Lehrbüchern der Thermodynamik

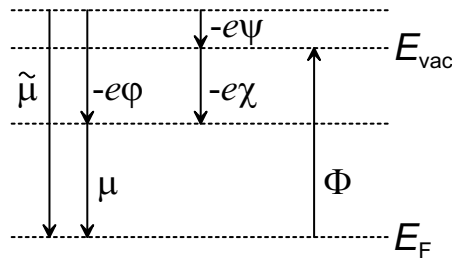


Abbildung 2.1: Zusammenhang zwischen Galvani-, Volta- und Oberflächenpotential, chemischem und elektrochemischem Potential sowie der Austrittsarbeit.

(z. B. [21]) üblichen Definition, bei der das elektrochemische und das chemische Potential auf ein Mol bezogene Größen darstellen, werden sie hier auf ein Teilchen bezogen, damit der Zusammenhang mit der auf ein Teilchen bezogenen Austrittsarbeit leichter dargestellt werden kann.

$$\tilde{\mu} = \mu + (-e\phi) \quad (2.3)$$

mit dem *inneren elektrischen Potential* oder *Galvani-Potential*  $\phi$ . Dieses ist das auf das wechselwirkungsfreie Vakuum bezogene elektrische Potential im Inneren der Elektrode. Es kann in zwei Anteile aufgeteilt werden: in das *äußere elektrische Potential*  $\psi$  und das *Oberflächenpotential*  $\chi$  [21] (s. Abb. 2.1).

$$\phi = \psi + \chi \quad (2.4)$$

Das äußere elektrische Potential oder *Volta-Potential* wird durch überschüssige Ladungen auf der Elektrode hervorgerufen.  $e\psi$  ist die Arbeit, die notwendig ist, um eine Elementarladung aus dem Unendlichen bis dicht vor die Oberfläche zu bringen, wo chemische Kräfte oder Bildkräfte und eine mögliche Doppelschicht noch keinen Einfluss zeigen. Die Existenz einer Doppelschicht bewirkt das Oberflächenpotential. Die Potentialdifferenz  $U_{WR}$  zwischen zwei Elektroden W (Arbeits Elektrode) und R (Referenzelektrode) ist gleich der Differenz der Galvani-Potentiale und daher mit Gl. 2.3

$$eU_{WR} = e\phi_W - e\phi_R = \tilde{\mu}_R - \tilde{\mu}_W + (\mu_W - \mu_R) \quad (2.5)$$

Die *Austrittsarbeit*  $\Phi$  der Elektrode ist definiert als die minimale Energie, die notwendig ist, um ein Elektron vom Festkörperinnern ins Vakuum mit  $E_{\text{kin}} = 0$  zu bringen, wobei minimal bedeutet, dass das Elektron unendlich langsam entfernt werden muss [22]. Die Austrittsarbeit ist die Differenz zwischen Vakuumniveau in hinreichend großem Abstand von der Oberfläche  $E_{\text{vac}}$  und der Fermi-Energie  $E_F$ :

$$\Phi = E_{\text{vac}} - E_F \quad (2.6)$$

Das elektrochemische Potential entspricht, wenn es auf ein Teilchen bezogen ist, genau der Fermi-Energie. Das elektrochemische Potential lässt sich gemäß Abb. 2.1 durch die Austrittsarbeit  $\Phi$  und das Voltapotentiale  $\psi$  beschreiben:

$$\tilde{\mu} = -\Phi - e\psi \quad (2.7)$$

Durch Kombination von Gl. 2.5 und Gl. 2.7 ergibt sich

$$eU_{\text{WR}} = \Phi_{\text{W}} - \Phi_{\text{R}} + e(\psi_{\text{W}} - \psi_{\text{R}}) + (\mu_{\text{W}} - \mu_{\text{R}}) \quad (2.8)$$

Ändert man nun das Potential  $eU_{\text{WR}}$ , so ändern sich die Eigenschaften der Referenzelektrode sowie die chemischen Potentiale  $\mu$  nicht und man erhält

$$e\Delta U_{\text{WR}} = \Delta\Phi_{\text{W}} + e\Delta\psi_{\text{W}} \quad (2.9)$$

und damit die allgemeine Form von Gl. 2.2, allerdings unter Einschluss des Volta-Potentials. Vayenas führt an dieser Stelle die bedeutende Näherung ein, dass das Volta-Potential der katalytisch aktiven Elektrodenoberfläche stets Null ist. Er begründet das damit, dass eine auf der Elektrodenoberfläche vorhandene Überschussladung sich wegen der dort vorhandenen elektrochemischen Doppelschicht unter Berücksichtigung der hohen Leitfähigkeit der metallischen Elektrode stets an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt befindet, aber nie an der katalytisch aktiven, der Gasphase zugewandten Oberfläche. Diese Annahme ermöglicht die Vernachlässigung des letzten Summanden in Gl. 2.9 und liefert Gl. 2.2

$$e\Delta U_{\text{WR}} = \Delta\Phi_{\text{W}} \quad (2.10)$$

Damit bestünde ein direkter linearer Zusammenhang zwischen einer Änderung des Elektrodenpotentials  $\Delta U_{\text{WR}}$  und der Austrittsänderung  $\Delta\Phi$  und die Messung des Elektrodenpotentials wäre eine einfache Methode zur Bestimmung der Austrittsänderung, wie von Vayenas vorgeschlagen. Allerdings ist die Zulässigkeit der Vernachlässigung des Volta-Potentials der Hauptkritikpunkt an der theoretischen Ableitung. Roger Parsons zeigte, dass schon die Annahme, dass nicht *alle*, sondern nur die überwiegende Mehrheit der Überschussladungen sich an der geladenen Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt aufhalten, zu einem erheblichen Einfluss des Volta-Potentialterms führen kann [23], da auch einzelne Ladungen bedeutende Felder verursachen können. Emery et al. [24] sehen als Voraussetzung für die Zulässigkeit der Vernachlässigung des äußeren Potentials, dass sich die Sauerstoffspezies auf der Elektrodenoberfläche und im Elektrolyt im Gleichgewicht befinden. Trete jedoch ein merklicher Verlust von Sauerstoff in die Gasphase auf, so bestehe ein kinetisch kontrollierter Zustand, für den Gl. 2.9 gelte. Abweichungen von Gl. 2.2 wurden von Vayenas unter bestimmten Randbedingungen, wie hohe kathodische bzw. anodische Polarisierung sowie Bildung nichtleitender Oberflächenschichten oder kinetische Hemmung bestätigt [25].

Das zu dem gezeigten Formalismus ergänzende physikalische Bild geht von der Existenz einer *effektiven Doppelschicht* von adsorbierten ionischen Spezies wie  $\text{O}^{\delta-}$  oder  $\text{Na}^{\delta+}$  auf der katalytisch aktiven Elektrodenoberfläche aus, welche durch ein elektrochemisch kontrolliertes *backspillover* vom Festelektrolyten aus entsteht. Unter *spillover* versteht man den Transport eines aktiven Teilchens, sorbiert oder gebildet an einer ersten Phase, zu einer anderen Phase, die unter den gleichen Bedingungen diese Teilchen nicht sorbiert oder bildet [26]. *Backspillover* beschreibt den Transport

von der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode zur katalytisch aktiven Oberfläche. Die Doppelschicht beeinflusst die Bindungsstärke und damit Reaktivität der adsorbierten Reaktanden. Eine Erhöhung des Elektrodenpotentials und der Austrittsarbeit schwächt die Bindungsstärke chemisorbierter Elektronenakzeptoren zum Katalysator und stärkt die von Elektronendonoren. Eine Verringerung von Potential und Austrittsarbeit wirkt jeweils entgegengesetzt.

J. Pritchard wies darauf hin, dass diese Erklärung des NEMCA-Effekts ein wichtiger Beleg für die Bedeutung langreichweitiger Effekte für katalytische Reaktionen im Allgemeinen wäre [17]. Dass sich elektrostatische Felder auf die Bindungsenergie chemisorbierter Moleküle auswirken können, zeigten Madenach et al. mit gepulster Felddesorption am Beispiel von NO auf Rh [27]. Hier nimmt die Bindungsenergie bei Anlegen eines Felds mit einer Feldstärke von 3 V/nm um etwa 15 % ab. Die in NEMCA-Experimenten beobachteten Änderungen der Austrittsarbeit liegen in der Größenordnung von 1 eV. Man geht davon aus, dass das Vakuumpotential in einigen 100 nm Abstand von der Oberfläche konstant ist [22]. Dabei fällt aber sicherlich der größte Teil schon im Bereich molekularer Abstände, also im nm-Bereich ab. Dies bedeutet, dass die Änderungen der Feldstärken durch Austrittsarbeitänderungen vergleichbar, aber eher etwas niedriger sein dürften als die bei den Felddesorptionsexperimenten. Die zu erwartenden Änderungen der Bindungsenergie chemisorbierter Teilchen sind daher in den NEMCA-Studien sicher nicht wesentlich größer. Ob diese ausreichen, um die beim NEMCA-Effekt beobachteten drastischen Änderungen des katalytischen Umsatzes zu erklären, ist offen.

### 2.1.3 Experimentelle Ergebnisse zu potentialabhängigen Austrittsarbeitänderungen an Elektroden auf Festelektrolyten

Eine Reihe von Grundlagenuntersuchungen konnte den Einfluss des angelegten Potentials auf die Oberflächeneigenschaften prinzipiell bestätigen. Änderungen der Austrittsarbeit wurden zuerst am System Pt/YSZ experimentell über die Kelvinschwingermethode nachgewiesen [28][29]. Später wurde dies von anderen Autoren auch an den Systemen Ag/YSZ [30] und Pt/YSZ [31] über Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) sowie bei Pt/YSZ [32][24] und IrO<sub>2</sub>/YSZ [33][34] mit der Kelvinschwingermethode beobachtet. Nur ein Teil dieser Untersuchungen lieferte die von Vayenas geforderte Beziehung von Gl. 2.2. Während alle bisher erwähnten Methoden räumlich integrieren, d. h. bei porösen Elektroden stets Information sowohl vom Elektrolyt als auch von der Elektrode umfassen, setzte die Gruppe von Janek und Imbihl für Platin auf YSZ hochortsauflösende Techniken ein. Photoelektronenmikroskopie (PEEM) erlaubt die ortsaufgelöste Bestimmung der Austrittsarbeit mit einer Auflösung von etwa 1  $\mu\text{m}$ . Eine Änderung der Austrittsarbeit bei Anlegen von  $\pm 2$  V wurde an mikrostrukturierten Pt-Elektroden sowohl für Pt als auch für YSZ festgestellt [35]. Eine Quantifizierung des Effekts in Abhängigkeit vom Potential ist aber wegen der experimentellen Umsetzung (kein Sauerstoffreservoir) kaum möglich. *Scanning photoelectron micros-*

copy (SPEM) ermöglichte, an einem Probenfleck von 0,1 - 0,15  $\mu\text{m}$  Durchmesser auch Spektroskopie zu betreiben, d. h. chemische Information wie bei XPS zu erhalten [36]. Dabei stellte sich heraus, dass spillover-Spezies, die durch Pumpen von Sauerstoff auf der Platinelektrode entstanden, sich nicht von Sauerstoffspezies, die in Adsorptionsexperimenten beobachtet wurden, unterscheiden.

Weitere Grundlagenuntersuchungen wurden an Edelmetallelektroden auf dem Na-Ionenleiter Na- $\beta''$ -Aluminiumoxid durchgeführt. Natrium an der Elektrodenoberfläche kann nicht über die Gasphase entweichen und ermöglicht so vergleichsweise einfach ein Einfrieren des Betriebszustandes der Elektroden über rasches Abkühlen. Die Proben können dann nachfolgend mit verschiedenen Methoden untersucht werden. Auf diese Art konnte die reversible, potentialabhängige Bedeckung einer Pt-Elektrode mit Na-Ionen direkt über Rastertunnelmikroskopie abgebildet werden [37]. In weiteren Arbeiten wurden Proben oberflächenspektroskopisch sowohl nach Einfrieren unter Reaktionsbedingungen als auch *in situ* im UHV als Funktion des angelegten Potentials untersucht [38]. An Kupfer- [9] und Rhodiumelektroden [10] wurde mit UPS die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit vom Potential untersucht. Dabei wurde für den Potentialbereich, in dem über XPS das Auftreten von gepumptem Natrium an der Elektrodenoberfläche nachgewiesen werden konnte, eine lineare Abnahme von  $\Phi$  mit dem Potential beobachtet. Allerdings betrug die Steigung der Gerade nicht 1 wie in Gl. 2.2, sondern die Austrittsarbeitänderung war mit  $\Delta\Phi = 0,85 \text{ eV}$  über einen Potentialbereich von  $\Delta V_{\text{WR}} = 0,5 \text{ V}$  für Cu wesentlich größer bzw. mit  $\Delta\Phi = 0,65 \text{ eV}$  über  $\Delta V_{\text{WR}} = 1,9 \text{ V}$  für Rh deutlich kleiner. Die lineare Änderung von  $\Phi$  korrespondierte mit einer linearen Änderung des Na-Bedeckungsgrades.

## 2.2 Eigenschaften von YSZ

### 2.2.1 Geometrische Struktur, Defektchemie und Leitfähigkeit

Reines Zirkondioxid kommt in drei verschiedenen Modifikationen vor: in monokliner, tetragonaler oder kubischer Struktur. Die monokline Phase ist stabil bis etwa 1100 °C. Über einen Temperaturbereich von 100 °C findet eine Umwandlung in die tetragonale Phase statt. Bei 2370 °C geht  $\text{ZrO}_2$  in die kubische Phase über (Schmelzpunkt bei 2700 °C). Beide Hochtemperaturphasen zeigen eine hohe Beweglichkeit für Oxidionen. Die kubische Phase hat  $\text{CaF}_2$ -Struktur, bei der sich jeweils acht Oxidionen als kubisch primitives Gitter innerhalb einem kubisch-flächenzentrierten Gitter von Zirkoniumionen befinden (Abb. 2.2 (a)). Durch Zusatz eines Metalloxids mit einem gegenüber dem  $\text{Zr}^{4+}$ -Ion niedervalenten Kation wird im  $\text{ZrO}_2$  die kubische Phase auch bei Raumtemperatur stabil. Man spricht von stabilisiertem Zirkondioxid. Die gebräuchlichsten Stabilisatoren sind  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CaO}$ . Yttriumstabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  besitzt zwar nicht die höchste Oxidionenleitfähigkeit, aufgrund seiner hohen mechanischen und chemischen Stabilität wird es aber am häufigsten eingesetzt, z.B. als Festelektrolyt in der  $\lambda$ -Sonde oder in Hochtemperaturbrennstoffzellen. Der Ionenradius von  $\text{Y}^{3+}$  ist mit 106,8 pm



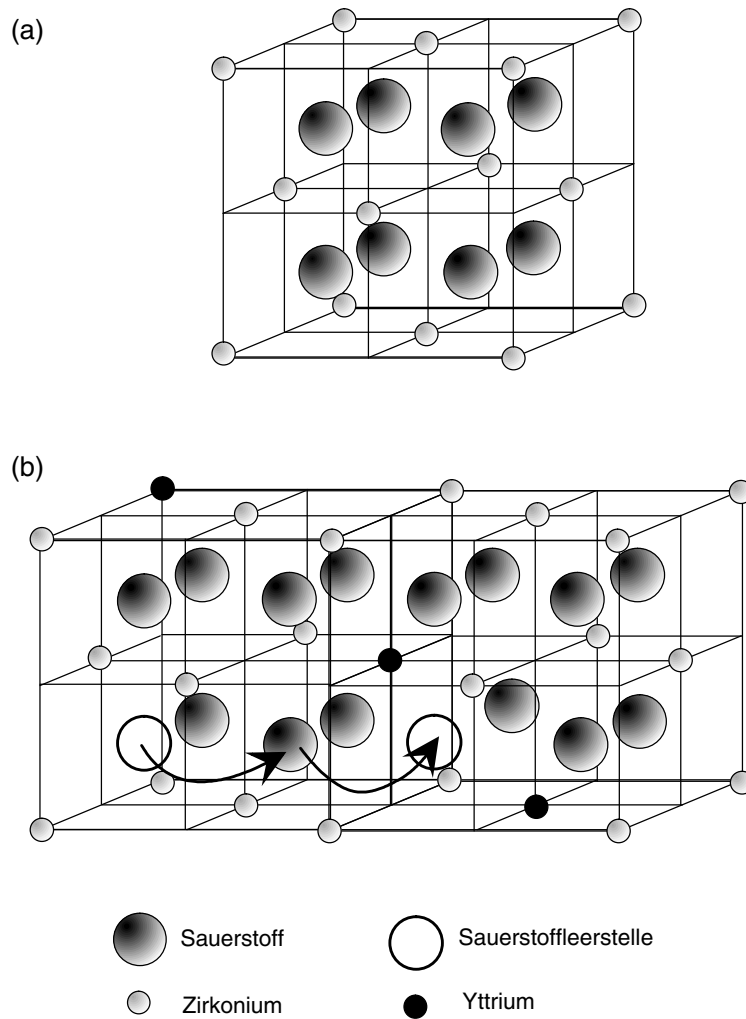
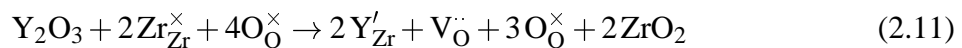


Abbildung 2.2:  $\text{CaF}_2$ -Struktur von (a) der kubischen Phase von reinem  $\text{ZrO}_2$  und (b) yttriumstabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  mit Sauerstoffleerstellen [39].

größer als der von  $\text{Zr}^{4+}$  und die Gitterkonstante von YSZ nimmt bis zu 35 mol-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  linear zu. Das deutet darauf hin, dass  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in diesem Bereich eine feste Lösung mit  $\text{ZrO}_2$  bilden kann [40]. Der Einbau von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in das  $\text{ZrO}_2$  kann über folgende Einbaureaktion beschrieben werden. Es wird die in der Defektchemie übliche Notation nach Kröger und Vink verwendet [41].



Die Sauerstoffleerstellenkonzentration wird daher in weiten Bereichen nur von der Dotierkonzentration mit Yttrium bestimmt

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = 1/2 [\text{Y}'_{\text{Zr}}] \quad (2.12)$$

Die Ionenleitung im YSZ erfolgt über die Sauerstoffleerstellen. Ein einer Sauerstoffleerstelle benachbartes  $\text{O}^{2-}$ -Ion kann durch thermische Aktivierung auf den Gitter-

platz der Leerstelle wechseln und lässt dabei an seinem bisherigen Gitterplatz eine Leerstelle zurück (Abb. 2.2 (b)). Effektiv wandert die positive Leerstelle. Die Ionenleitfähigkeit kann daher sowohl über die Oxidionen- als auch über die Leerstellenkonzentration beschrieben werden

$$\sigma_{\text{ion}} = -2Fu_{\text{O}^{2-}} [\text{O}^{2-}] \quad (2.13)$$

$$\sigma_{\text{ion}} = 2Fu_{\text{V}_\text{O}^\bullet} [\text{V}_\text{O}^\bullet] \quad (2.14)$$

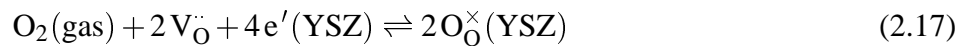
Beide Gleichungen sind im Prinzip äquivalent. Sie unterscheiden sich durch die unterschiedlichen Konzentrationen und Beweglichkeiten von Oxidionen einerseits und Sauerstoffleerstellen andererseits. Die Beschreibung über Sauerstoffleerstellen hat den Vorteil, dass die Ionenleitfähigkeit häufig von der Sauerstoffleerstellenkonzentration abhängt, die Beweglichkeit der Leerstellen dabei aber konstant bleibt. Dagegen hängt die Beweglichkeit der Oxidionen von der Sauerstoffleerstellenkonzentration ab. Nach Gl. 2.12 zusammen mit Gl. 2.14 sollte die ionische Leitfähigkeit von YSZ linear mit der Dotierkonzentration ansteigen. Man beobachtet aber ein Maximum der Ionenleitfähigkeit bei 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Dies wird auf die Ausbildung von Defektclustern zurückgeführt. Beispielsweise können ein  $\text{Y}^{3+}$ -Ion und eine Sauerstoffleerstelle zu einem als unbeweglich angesehenen Defektcluster kombinieren



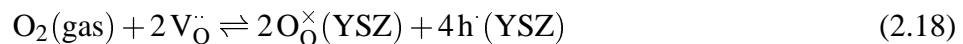
Eine in einem Defektcluster gebundene Sauerstoffleerstelle trägt nicht mehr direkt zur Ionenleitfähigkeit bei. Park und Blumenthal geben für Temperaturen von 800 °C bis 1050 °C und Sauerstoffpartialdrücke von 0,21 (Luft) bis  $10^{-17}$  bar die folgende empirische Gleichung für die ionische Leitfähigkeit von 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  an [40]

$$\sigma_{\text{ion}} = 1,63 \cdot 10^2 \cdot \exp(-0,79 \text{ eV}/kT) (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}) \quad (2.16)$$

Die Oxidionenleitfähigkeit hängt also nicht vom Sauerstoffpartialdruck ab. Die Konzentration der elektronischen Ladungsträger (Elektronen  $e'$  und Löcher  $h'$ ) in YSZ kann wegen der großen Bandlücke von 5,2 eV [7] in der Regel vernachlässigt werden. Die vorhandene Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wird von den Gleichgewichten mit gasförmigem Sauerstoff bestimmt



bzw.



Nach den Ergebnissen von Park und Blumenthal liegt die elektronische Leitfähigkeit im oben angeführten Temperatur- und Druckbereich um mindestens 3-4 Größenordnungen niedriger als die ionische Leitfähigkeit [40]. Das Minimum der elektronischen Leitfähigkeit und damit der Übergang von p-Leitung zur n-Leitung liegt zwischen etwa

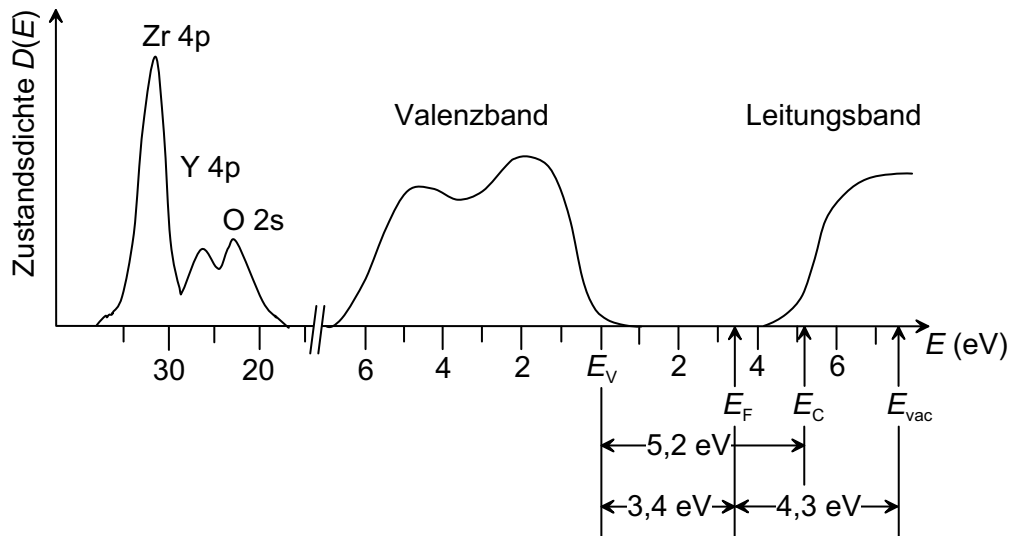


Abbildung 2.3: Bänderschema von YSZ, entwickelt aus Daten der UP-, XP- und EEL-Spektroskopie [7].

$p_{O_2} = 10^{-7}$  bar bei 1050 °C und  $p_{O_2} = 10^{-12}$  bar bei 800 °C. Der elektronischen Leitfähigkeit liegt ein *aktivierter Prozess* mit einer Aktivierungsenergie von 1,89 eV für die Elektronenleitung und 1 eV für Löcherleitung zugrunde. Diese hohen Aktivierungsenergien sprechen für einen *hopping*-Mechanismus von lokalisierten elektronischen Ladungsträgern.

Für hohe Temperaturen und sehr niedrige Sauerstoffpartialdrücke spielt die n-Leitung durchaus eine nicht vernachlässigbare Rolle, da sie zu *Permeation* von Sauerstoff führt. Dabei wandern Oxidionen und Elektronen in entgegengesetzter Richtung durch den Elektrolyt, so dass in der Summe Sauerstoff ohne effektiven Ladungstransport durch das YSZ hindurchtritt.

### 2.2.2 Elektronische Struktur

Das Bänderschema von YSZ, das Uwe Vohrer [7] aus der Kombination verschiedener oberflächenspektroskopischer Verfahren entwickelte, zeigt Abb. 2.3. Die energetische Lage und Zustandsdichte der Rumpfniveaus wurde aus XPS-Messungen bestimmt, die Dichte der besetzten Zustände des Valenzbandes aus UPS-Ergebnissen. Der Wert der Bandlücke wurde EEL-Spektren entnommen. Diese Methode beruht auf charakteristischen Energieverlusten, die Elektronen durch inelastische Streueffekte erleiden. Untersucht man den Valenzbandbereich, so können Elektronen aus dem Valenzband in ein höheres Niveau des gleichen Bandes (Intraband-Übergänge) oder in ein anderes Energieband (Interband-Übergang) angeregt werden. Aus den Energieverlusten kann dann auf die Zustandsdichte der unbesetzten Niveaus geschlossen werden [22].

Valenz- und Leitungsband brechen zur Bandlücke hin nicht abrupt ab. Vielmehr ist oberhalb der Valenzbandoberkante und unterhalb der Leitungsbandunterkante je-

weils ein annähernd exponentieller Abfall der Zustandsdichte zu erkennen. Dieses Ausschmieren der Bandkanten kann durch lokalisierte Zustände in der Bandlücke erklärt werden. Stabilisiertes Zirkondioxid weist eine hohe Konzentration ionischer Punktdefekte und damit ein hohes Maß an Unordnung auf. Dies führt zu lokalisierten Zuständen. Erhöht man die Unordnung wie beim Sputtern, so erhöht sich auch die Zustandsdichte der lokalisierten Zustände oberhalb von  $E_V$  [7].

## 2.3 Eigenschaften des Systems Silber/Sauerstoff

### 2.3.1 Silber als Katalysator

Silber zeigt eine sehr charakteristische katalytische Aktivität für partielle Oxidationsreaktionen. Die wirtschaftlich bei weitem bedeutendste Epoxidierungsreaktion ist die partielle Oxidation von Ethen (Reaktion (1) in Tab. 2.1) mit einer Jahresproduktion von rund  $8 \cdot 10^6$  t/a [42]. Sie wird bei 10 - 30 bar an Silberkatalysatoren auf unporösen Aluminiumoxidträgern mit Alkalimetallpromotoren und einigen ppm Chlorkohlenwasserstoff bei 470 K - 570 K durchgeführt [43]. Eine weitere industriell bedeutende Reaktion ist die Formaldehydsynthese durch partielle Oxidation von Methanol (3), z B. nach dem BASF-Prozess, in dem elektrolytisches Silber eingesetzt wird. Der größte Reaktor für diesen Prozess produziert pro Jahr 72000 t Formaldehyd [44]. Dagegen ist die oxidative Kupplung von Methan (OCM) (6) zu Ethan eine Modellreaktion im Labormaßstab. Diese beiden Reaktionen laufen bei  $T > 873$  K ab.

Die Besonderheiten in der katalytischen Aktivität des Silbers lassen sich einerseits auf die spezifische Wechselwirkung zwischen Silber und Sauerstoff zurückführen. Es adsorbiert dissoziativ Sauerstoff, der aber nicht so stark gebunden ist, dass die Reaktion mit Ethen verhindert wird. Andererseits wird Ethen adsorbiert, ohne dass, wie bei anderen Übergangsmetallen, die C-H-Bindung aktiviert wird.

Geschmolzenes Silber löst bis zum Zehnfachen des eigenen Volumens an Sauerstoff. Der Großteil davon wird zwar beim Erstarren frei, dennoch besitzt Silber bei höheren Temperaturen eine bedeutende Löslichkeit von atomarem Sauerstoff. Bei  $T = 823$  K und  $p_{O_2} = 1$  bar beträgt die Konzentration rund  $c_O = 4,3 \cdot 10^{-6}$  mol cm<sup>-3</sup>, die Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff und Wasserstoff betragen  $D_{O,823K} = 4,22 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> bzw.  $D_{H,823K} = 2,87 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> [45]. Die stöchiometrischen Oxide Ag<sub>2</sub>O und AgO zerfallen bei 1 bar bei etwa 473 K bzw. 373 K [46]. Somit scheiden sie für Formaldehydsynthese und OCM als aktive Katalysatorspezies aus. Unter den Bedingungen der Ethenepoxidierung muss allerdings die Existenz der Oxide berücksichtigt werden, da der Sauerstoffpartialdruck hier bei  $p_{O_2} = 0,4 - 2,4$  bar liegt.

Das entscheidende Charakteristikum der Ethenepoxidation ist der Angriff von auf Silber adsorbiertem Sauerstoff an der elektronenreichen C=C-Doppelbindung. Eine große Zahl von Veröffentlichung hatte zum Ziel, die Natur dieses *elektrophilen Sauerstoffs* und seinen Einfluss auf die Reaktivität von Ethen aufzuklären. Van Santen und Kuipers zeigen einen möglichen Mechanismus der Reaktion auf [47]. Bei der partiellen

Epoxidierung von Ethen	$C_2H_4 + 1/2 O_2 \rightarrow C_2H_4O$	(1)
Totaloxidation von Ethen	$C_2H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$	(2)
Partielle Oxidation von Methanol zu Formaldehyd (Dehydrogenierung)	$CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2$	(3)
Oxidehydrogenierung von Methanol	$CH_3OH + 1/2 O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$	(4)
Totaloxidation von Methanol	$CH_3OH + 3/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	(5)
Oxidative Kupplung von Methan (OCM)	$2 CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2 H_2$	(6)
Totaloxidation von Methan	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	(7)

Tabelle 2.1: Wichtige katalytische Reaktionen an Silber und ihre Nebenreaktionen.

Methanoloxidation sind dagegen die Gründe für die hohe Selektivität für die Dehydrogenierungsreaktion (3) in Konkurrenz zur Oxidehydrogenierung (4) von Interesse. Bei allen drei Reaktionen tritt auch die Totaloxidation (2)(5)(7) als Nebenreaktion auf.

### 2.3.2 Wechselwirkung von Silber mit Sauerstoff

In Adsorptionsexperimenten bei tiefen Temperaturen an Ag(110) wurden drei Formen von adsorbiertem Sauerstoff gefunden [48]: ein schwach gebundener physisorbierter Zustand für  $T < 40$  K, ein molekular chemisorbierter für  $60 \text{ K} < T < 180$  K und ein atomar adsorbierter für  $T > 180$  K. Später wurden zwei verschiedene Formen von molekular chemisorbiertem Sauerstoff beobachtet [49]. Van Santen und Kuipers geben einen Überblick über Arbeiten mit Bezug zum Mechanismus der Ethenepoxidation bis 1986 [47]. Für die Vorgänge bei katalytischen Reaktionen sind Adsorptionsexperimente bei höheren Temperaturen interessant. Deshalb werden hier die Ergebnisse von Experimenten unterhalb Raumtemperatur nicht näher beschrieben. Vergleicht man die Veröffentlichungen, stellt man fest, dass die Ergebnisse verschiedener Autoren, mehr noch aber die Interpretationen stark differieren.

Schon früh beobachteten Rovida et al. [50] in Thermodesorptionsexperimenten nach Adsorption auf Ag(111) bei über 470 K eine sehr stabile Form von Sauerstoff, die bei 780 K desorbierte. Sie war auch in Bereichen stabil, in denen  $Ag_2O$  bereits zerfällt. Sie wurde als *subsurface* Sauerstoff bezeichnet und auch an Ag(110) gefunden [51]. Campbell and Paffett [52] fanden für unreaktiven *subsurface* Sauerstoff an Ag(110) eine Bindungsenergie von 528,5 eV.

Campbell und Paffett ordneten für Ag(110) den O 1s-Elektronen von molekular adsorbiertem Sauerstoff  $O_{2,a}$  eine Bindungsenergie von 529,3 eV und atomar adsorbiertem Sauerstoff  $O_a$  528,1 eV zu [52]. Grant und Lambert [53] fanden in Thermodesorptionsexperimenten mit Isotopenaustausch bei der Adsorption von Sauerstoff auf Ag(111) bei 300 K neben chemisorbiertem atomarem Sauerstoff O(a) etwa 15 % chemisorbierte Sauerstoffmoleküle  $O_2(a)$ . Letztere zeigten in XP-Spektren eine Bindungsenergie der O 1s-Zustände von 532,6 eV und eine Winkelabhängigkeit der Signalintensität, die für Teilchen *auf* der Oberfläche charakteristisch ist. Dagegen zeigte die atomare Spezies ein O 1s-Signal bei 529,8 eV, dessen Winkelabhängigkeit auf ei-

ne Position *in* oberflächennahen Bereichen des Festkörpers spricht. Im UP-Spektrum zeigte sie ein Signal bei 3,3 eV, während die molekulare Form ebenfalls bei 3,3 eV, zusätzlich aber bei 9,6 eV auftauchte. In einer zusätzlichen Untersuchung zum Mechanismus der Ethenepoxidation an Silber zeigten die Autoren, dass die molekulare Form nicht an der Reaktion beteiligt ist [54]. Atomar adsorbierter Sauerstoff ist demnach sowohl an der Epoxidierung als auch an der Konkurrenzreaktion, Totaloxidation zu CO<sub>2</sub>, beteiligt. Die Aktivität der Epoxidierung wird durch im Volumen des Silbers gelösten Sauerstoff O(d) erhöht, was auf eine Verringerung der negativen Ladung an O(a) zurückgeführt wird. Im Gegensatz zu Grant und Lambert beobachtete Campbell keine bei Raumtemperatur stabile Form von molekularem Sauerstoff auf Ag(111) [55]. Seine Ergebnisse ähnelten qualitativ denen an Ag(110). Für atomar adsorbierten Sauerstoff O<sub>a</sub> beobachtete er eine Bindungsenergie von 528,1 eV.

Boronin et al. [56] ordnen O 1s-Bindungsenergien von 528,0 eV - 529,0 eV ionisch gebundenem atomarem Sauerstoff O<sub>at</sub> mit oxidartigen Strukturen zu, höhere Bindungsenergien dagegen kovalent gebundenen quasimolekularen Sauerstoffspezies mit epoxidartiger Struktur O<sub>epox</sub>, welche an der Epoxidierungsreaktion beteiligt sind. Daneben fanden sie im Volumen gelösten, hochstabilen Sauerstoff O<sub>res</sub> mit  $E_b = 532,0$  eV, der bis zur Verdampfung von Silber existent ist.

Bei Adsorption von Sauerstoff an Ag(111) bei Raumtemperatur entsteht nach Bukhtiyarov et al. [57] Sauerstoff mit  $E_b = 530,0$  eV. Nach Erwärmen auf 420 K verschiebt sich das Signal um 1,8 eV zu niedrigerer Bindungsenergie und entspricht damit dem Zustand, den man bei Adsorption bei 420 K erhält mit  $E_b = 528,2$  eV und einer Desorptionstemperatur  $T_{max} = 560$  K. Dieser wird als atomar adsorbierter Sauerstoff bezeichnet. Winkelabhängige Messungen zeigten, dass diese Spezies *zwischen* den beiden obersten Silberlagen lokalisiert ist. Dies entspricht einem Oberflächenoxid, wie es schon von Rovida et al. [50] gefunden wurde. Die Sauerstoffspezies mit höherer Bindungsenergie befindet sich dagegen *auf* der Silberoberfläche. Bei Untersuchungen an kleinen Silberclustern auf Graphit beobachtete dieselbe Gruppe [58] *nukleophilen* Sauerstoff mit  $E_b = 528,5$  eV und  $T_{des} = 580$  K, der zur Totaloxidation von Ethen führt, *elektrophilen* Sauerstoff mit  $E_b = 530,5$  eV und  $T_{des} = 450$  K, der an der Epoxidierung von Ethen beteiligt ist und *subsurface* Sauerstoff mit  $E_b = 531,2$  eV und  $T_{des} = 520$  K, der die Epoxidierung begünstigt. Daneben liegt noch im Volumen gelöster Sauerstoff vor. Für Cluster mit mehr als 500 Å wurden nur nukleophiler und im Volumen gelöster Sauerstoff beobachtet.

In der Gruppe von Schlögl am Fritz-Haber-Institut wurde seit 1991 eine Reihe von Untersuchungen über das System Silber/Sauerstoff im Hinblick auf dessen charakteristische katalytische Eigenschaften durchgeführt. Im Unterschied zu den meisten anderen Veröffentlichungen wurden hohe Sauerstoffdrücke von bis zu 1 bar und hohe Temperaturen bis zu 1020 K eingesetzt. Dabei wurde die Änderung der Morphologie von Silber nach Sauerstoffbehandlung zunächst an polykristallinen Proben mit SEM [59] sowie SEM und RHEED [60], dann an Ag(111)-Oberflächen mit STM, SEM und RHEED genauer untersucht [61]. Dabei wurde die Bildung einer neuen Oberflächenphase beobachtet, die durch den Einbau von Sauerstoffatomen in jede dritte

	O <sub>α</sub>	O <sub>β</sub>	O <sub>γ</sub>
E <sub>b</sub> O 1s (XPS) (eV)	530,4	530,3	529,0
E <sub>b</sub> (UPS) (eV)	2,5, 3,2 9,8, 12,5 (OH)		2,5, 3,2
max. ΔΦ (UPS) gegenüber Silber (eV)	0,6		1
Lokalisierung (ISS)	Oberfläche	Volumen	Oberfläche
Temperaturstabilität (K)	≤ 620		≤ 900
Reaktivität gegen Methanol (K)	≤ 300		≥ 625
Ramanverschiebung (cm <sup>-1</sup> )	954	630	803

Tabelle 2.2: Sauerstoffspezies auf Silber nach [63][64].

der Oktaederlücken zwischen den zwei obersten Silberatomlagen erklärt werden kann. Diese Phase ist thermisch sehr stabil, wird aber in reduzierender Atmosphäre leicht zerstört: in situ Ramanspektroskopie zeigte, dass dieser *subsurface* Sauerstoff O<sub>γ</sub> bei der Reaktion mit Ethen verbraucht wird [62]. Außerdem wurden atomar adsorbierter (O<sub>α</sub>) und im Volumen gelöster Sauerstoff (O<sub>β</sub>) beobachtet. *Subsurface* Sauerstoff wurde auch beobachtet, wenn Ag(110)-Oberflächen längere Zeit hohem Sauerstoffdruck ausgesetzt wurden. Eine kombinierte Studie mit in situ Ramanspektroskopie, ISS und XPS zeigte, dass O<sub>γ</sub> bei der katalytischen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd die beteiligte Sauerstoffspezies ist [63]. Eine spektroskopische Untersuchung an Ag(111) mit XPS, UPS und ISS bestätigte die Ergebnisse und zeigte eine Zunahme der Austrittsarbeit um 1 eV gegenüber reinem Ag(111) durch Anwesenheit von O<sub>γ</sub> [64]. Im Ag 3d-XP-Spektrum tritt dabei eine Komponente mit etwas niedrigerer Bindungsenergie auf. Dies weist auf einen oxidierten Zustand des oberflächlichen Silbers hin. Anders als die meisten anderen Metalle zeigt Silber bei Oxidation eine Abnahme der Bindungsenergie, die Gaarenstroom und Winograd [65] auf Anfangszustandseffekte, nämlich auf Ionenladungseffekte und den Einfluss des Gitterpotentials zurückführen. Die bisher aufgeführten experimentellen Daten wurden um XANES und Valenzbandphotoelektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung ergänzt und ein Modell für die elektronische Struktur des Oberflächenoxids entwickelt [66]. Es schreibt der Wechselwirkung Ag=O<sub>γ</sub> kovalenten π-Bindungscharakter zu. Dieser ist verantwortlich für die Lewis-Basizität, die wiederum die direkte Dehydrogenierungsreaktion ermöglicht, während atomar adsorbierter Sauerstoff zur Oxidehydrierung oder Totaloxidation führt [67].

Die Veränderung der Oberflächenmorphologie von Silber in Anwesenheit von Sauerstoff wurde kürzlich nochmals untersucht. Erhitzen einer polierten Silberoberfläche führt schon in einem Heliumstrom mit 99,999 % Reinheit auf 1023 K zu kompletter Facettierung [68] durch Einfluss des Restsauerstoffes. Durch Verwendung einer Sauerstofffalle wurde dieses Verhalten vermieden. Festkörper können bei hohen Temperaturen rekristallisieren, wenn sie damit eine Struktur erreichen, die eine geringere

Freie Energie aufweist. Änderungen der Volumenstruktur erfordern i. A. hohe Temperaturen von  $T \geq 0,5 \cdot T_m$ , damit sie in akzeptablen Zeiten ablaufen, da erheblicher Massetransport notwendig ist. Rekonstruktionen an der Grenzfläche Festkörper/Gas treten dagegen häufig bei deutlich tieferen Temperaturen auf. Einen Überblick über die adsorbatinduzierte Restrukturierung von Oberflächen gibt [69]. Bei hohen Temperaturen können sich temperaturinduzierte und adsorbatinduzierte Rekonstruktionen überlagern [70]. Die Auswirkungen von Volumenmorphologie und Oberflächenstruktur auf die Diffusionseigenschaften von Silber und ihr Einfluss auf die OCM-Reaktion wurden untersucht [67][68].

Die charakteristischen Daten für die bei Adsorptionsexperimenten bei hohem Druck beobachteten Sauerstoffspezies an Silber nach [63][64] zeigt Tab. 2.2.

## 2.4 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Elektronen eines Festkörpers werden durch elektromagnetische Strahlung angeregt und können den Festkörper verlassen, wenn die Energie der Photonen größer ist als die Austrittsarbeit des Festkörpers:

$$E = h\nu \geq \Phi \quad (2.19)$$

Die Differenz zwischen Anregungsenergie und Austrittsarbeit stellt die maximale kinetische Energie der gebildeten Photoelektronen dar:

$$E_{\text{kin,max}} = h\nu - \Phi \quad (2.20)$$

Die Bindungsenergie  $E_b$  der Elektronen im Festkörper bezogen auf die Fermi-Energie spiegelt sich im Photoelektronenspektrum wieder:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi - E_b \quad (2.21)$$

Im Abschnitt 2.4.2 wird gezeigt, dass bei der Messung nicht die Austrittsarbeit der Probe, sondern die des Spektrometers eingeht. Zur Kalibrierung der Energieskala verwendet man deshalb eine Referenz bekannter Bindungsenergie und wertet Differenzen von  $E_{\text{kin}}$  oder  $E_b$  zwischen Probe und Referenz aus, so dass  $\Phi$  nicht bekannt sein muss [22]. Das Photoelektronenspektrum zeigt bei kleinen Bindungsenergien, also hohen kinetischen Energien, das Valenzband. Bei höheren Bindungsenergien beobachtet man die diskreten Rumpfniveaus, deren Lage die chemische Identifizierung der Probe sowie Rückschlüsse auf chemische Bindungszustände erlaubt.

Traditionell unterscheidet man *Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie* (UPS) und *Röntgen-Photoelektronenspektroskopie* (XPS). Bei letzterer werden Informationen über die Rumpffzustände erhalten. Als Anregungsquellen dienen Röntgenanoden, meist aus Aluminium oder Magnesium. Die Anregungsenergien betragen dabei  $E = 1486,6$  eV für die Al  $K_{\alpha 1,2}$ - und  $E = 1253,6$  eV für die Mg  $K_{\alpha 1,2}$ -Linien. Für die



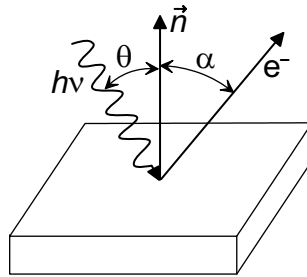


Abbildung 2.4: Definition von Inzidenzwinkel  $\theta$  und Emissionswinkel  $\alpha$  bezüglich der Oberflächennormalen  $\vec{n}$ .

Spektroskopie des Valenzbandbereichs werden v. a. Helium-Gasentladungslampen mit Energien von  $E = 21,22$  eV für He I und  $E = 40,82$  eV für He II eingesetzt. Die Einsatzkante des Spektrums liefert den Absolutwert der Austrittsarbeit (s. Abschnitt 2.4.2). Moderne Synchrotronquellen erlauben Photoemissionsexperimente mit durchstimmbarer Anregungsenergie.

### 2.4.1 Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie

Aufgrund der vergleichsweise starken Wechselwirkung der gebildeten Photoelektronen mit dem Festkörper ist die Photoelektronenspektroskopie eine sehr oberflächenspezifische Methode. Erste experimentelle Arbeiten, in denen bestimmt werden sollte, welche Probenbereiche zum Signal beitragen, wurden vor mehr als 30 Jahren durchgeführt (vgl. dazu Zitate in [71]). Dabei wurde die Änderung der Intensität von Photoelektronen und Auger-Elektronen nach dem Aufbringen dünner Schichten verschiedener Materialien gemessen. Bei der Auswertung wurde angenommen, dass die Intensität exponentiell mit der Dicke der Deckschicht abnimmt. Erste Sammlungen experimenteller Daten legten nahe, dass die Oberflächenempfindlichkeit in erster Linie von der Elektronenenergie abhing und Unterschiede zwischen verschiedenen Materialien vernachlässigbar waren. Man erstellte deshalb *universelle Kurven*, die grobe Werte für die Oberflächenempfindlichkeit lieferten. Seah und Dench waren die ersten, die explizit Unterschiede zwischen verschiedenen Materialien berücksichtigten und nach Auswertung experimenteller Daten empirische Formeln für die *inelastische freie Weglänge* (*inelastic mean free path* IMFP) für drei Materialgruppen (Elemente, organische und anorganische Verbindungen) angaben [72].

Die Identifizierung der experimentellen Werte mit der IMFP ist aber nur korrekt, wenn die elastische Elektronenstreuung vernachlässigbar ist [74]. Gilt diese Voraussetzung, so zeigt die Tiefenverteilungsfunktion der detektierten Photoelektronen einen exponentiellen Verlauf. In diesem Fall erhält man die mittlere Austrittstiefe  $\Delta$  (*mean escape depth* MED) als Produkt aus IMFP  $\lambda$  und dem Cosinus des Emissionswinkels

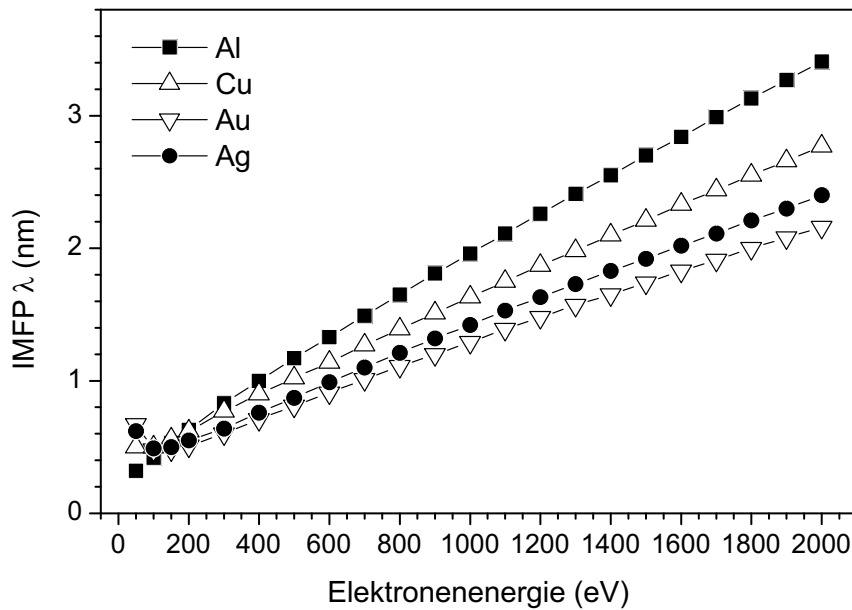


Abbildung 2.5: Inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda$  für Al, Cu, Ag und Au für Energien zwischen 50 eV und 2000 eV, berechnet mit dem Penn-Algorithmus in [73].

$\alpha$  zur Oberflächennormalen  $\vec{n}$  (Abb. 2.4):

$$\Delta = \lambda \cos \alpha \quad (2.22)$$

Es zeigte sich, dass verschiedene Materialien durchaus beträchtliche Unterschiede sowohl bei der inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda$  (*inelastic mean free path* IMFP) für eine bestimmte Elektronenenergie als auch in der Abhängigkeit der IMFP von der Elektronenenergie aufweisen [75][76]. Die IMFP in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen lässt sich für Elemente und Verbindungen berechnen [77]. Dazu wird ein von Penn [78] entwickelter Algorithmus eingesetzt, der experimentelle optische Daten und die theoretisch abgeleitete dielektrische Funktion von Lindhard verwendet. Ergebnisse für vier Metalle zeigt Abb. 2.5. Für Ag liegt das Minimum der IMFP bei  $E_{\text{kin}} \approx 100$  eV mit einem Wert von  $\lambda \approx 490$  pm. Ausgehend von den errechneten IMFP-Daten und der Bethe-Gleichung [79] für inelastische Streuung in Materie wurde eine Formel entwickelt, die es erlaubt, auch für Materialien, für die keine optischen Daten vorliegen, angenäherte IMFP-Werte zu berechnen [73],

$$\lambda = E / \{ E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)] \} \quad (2.23)$$

dabei gibt  $\lambda$  die IMFP in Å an,  $E$  ist die Elektronenenergie in eV und  $E_p$  die Plasmonenenergie für freie Elektronen in eV, wobei letztere aus stoffspezifischen Größen

$\rho$ (g · cm <sup>-3</sup> )	$M$ (g · mol <sup>-1</sup> )	$N_V$	$E_g$ (eV)	$E_p$ (eV)
6,57	131,43	17	5,2	26,55

Tabelle 2.3: Stoffspezifische Größen von YSZ zur Berechnung der IMFP nach Gl. 2.23 [80].

berechnet wird

$$E_p^2 = 28,8 \cdot \sqrt{\frac{N_V \rho}{M}} \quad (2.24)$$

$\rho$  entspricht der Dichte (in g cm<sup>-3</sup>),  $N_V$  der Zahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit und  $M$  der Molmasse.  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $C$  und  $D$  sind Parameter

$$\beta = -0,0216 + \frac{0,944}{\sqrt{E_p^2 + E_g^2}} + 7,39 \cdot 10^{-4} \rho \quad (2.25)$$

$$\gamma = 0,191 \cdot \rho^{-0,5} \quad (2.26)$$

$$C = 1,97 - 0,91 \cdot U \quad (2.27)$$

$$D = 53,4 - 20,8 \cdot U \quad (2.28)$$

$$U = N_V \rho / M \quad (2.29)$$

$E_g$  ist die Bandlücke in eV.

Außerdem wurde gezeigt, dass bei XPS die elastische Wechselwirkung erheblichen Einfluss auf die mittlere Austrittstiefe haben kann. Berücksichtigt man den Einfluss der elastischen Elektronenstreuung ist der Verlauf der Tiefenverteilungsfunktion nicht generell exponentiell. Dann ist die MED das geeignete Maß für die Oberflächenempfindlichkeit. Deren Werte können aus berechneten oder abgeschätzten Werten für die IMFP, den aus elastischen Stoßquerschnitten berechneten Werten für elastische mittlere freie Weglängen und den experimentell vorgegebenen Werten für den Einfallswinkel der Röntgenstrahlung und dem Emissionswinkel der Photoelektronen bestimmt werden. Im Falle einer annähernd senkrechten Emission, wie bei der in dieser Arbeit verwendeten Anordnung, liegen die Werte für die MED bis zu 30 % *unter* den durch Gleichung 2.22, also unter Vernachlässigung elastischer Effekte gegebenen. Bei annähernd streifender Emission, also unter Winkeln  $\alpha$  nahe 90° können dagegen die Werte für die MED wesentlich *höher* liegen (bis zu einem Faktor 2). Für gängige XPS-Experimente sind Abweichungen der MED von Gleichung 2.22 aufgrund der elastischen Streuung von  $\pm 30\%$  zu berücksichtigen. Für die Ag 3s, Ag 3p und Ag 3d-Emission nach Anregung mit Mg K $_{\alpha}$ -Strahlung wurde gezeigt, dass für Emissionswinkel zwischen 40° und 60° die Abweichungen nur bis zu 10 % betragen.

In jedem Fall werden aber nur die obersten Atomlagen des Festkörpers erfasst. Für die vorliegende Arbeit wurden vorwiegend XPS-Daten der O 1s-Elektronen ausgewertet. Diese haben nach Anregung mit Mg K $_{\alpha}$ -Strahlung eine kinetische Energie

von etwa  $E_{\text{kin}} \simeq 715$  eV. Die IMFP für diese Elektronenenergie für Silber beträgt etwa 1120 pm [73], der Atomradius von Silber 144 pm [81]. Unter Berücksichtigung elastischer Effekte ist bei den experimentellen Bedingungen ( $\alpha \simeq 0^\circ$ ) davon auszugehen, dass die mittlere Austrittstiefe für die O 1s-Elektronen etwa 3 Atomlagen umfasst. Vergleichbare Werte erhält man auch für die kinetische Energie der im Valenzbandspektrum beobachteten Sauerstoffzustände (bei Anregung mit He I:  $E_{\text{kin}} \simeq 20$  eV), da hier  $\lambda \approx 1000$  pm beträgt [73], wobei zu berücksichtigen ist, dass im Bereich kleiner Energien (bis  $\approx 40$  eV) die Genauigkeit des Penn-Algorithmus niedriger ist. Für YSZ gibt es keine aus optischen Daten berechneten IMFP-Werte. Man muss daher zur Abschätzung die Näherungsformel Gl. 2.23 benutzen. Die nötigen Stoffeigenschaften von YSZ sind in [80] gesammelt und in Tab. 2.3 gezeigt. Für die kinetische Energie der O 1s-Elektronen von  $E_{\text{kin}} \simeq 715$  eV erhält man für  $\lambda$  etwa 1440 pm, d. h. dass bei einem Ionenradius der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen von 140 pm unter Berücksichtigung der elastischen Effekte 3-4 Ionenlagen zum O 1s-Signal von YSZ beitragen.

## 2.4.2 Bestimmung der Austrittsarbeit durch Photoemission

Die kinetische Energie  $E_{\text{kin},\text{min}}$  der langsamsten Photoelektronen, die im UP-Spektrum beobachtet werden können, steht im Zusammenhang mit der Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_{\text{Pr}}$ . Um die Absolutbestimmung von  $\Phi_{\text{Pr}}$  durch Photoelektronenspektroskopie zu verstehen, müssen die Vorgänge bei der Durchführung des Experiments nachvollzogen werden [22]. Im Allgemeinen besitzen Probe und Spektrometer unterschiedliche Austrittsarbeiten. Sowohl Probe als auch Spektrometer werden leitend mit Erde verbunden, wobei zwischen Probe und Erde eine zusätzliche Spannung, die *Bias*-Spannung angelegt werden muss, damit auch die langsamsten Elektronen, die die Probe verlassen, trotz störender Felder den Analysator erreichen können. Diese langsamsten Elektronen mit  $E_{\text{kin},\text{min}}$  definieren die Einsatzkante des Spektrums. Die Bias-Spannung legt die Differenz der Fermi-Energien von Probe und Spektrometer fest. Für die nun folgende Diskussion der Entstehung des Spektrums wird aus Gründen der Einfachheit die Bias-Spannung vernachlässigt und die Fermi-Energien von Probe und Spektrometer durch die Erdung als gleich angesehen. Zuerst wird angenommen, dass die Probe aus einem Metall besteht. Dieses weist besetzte elektronische Zustände in der Nähe der Fermi-Energie auf. Ist die Probe kein Metall, sondern ein Halbleiter oder elektronischer Isolator, ergeben sich einige Unterschiede, die anschließend dargestellt werden. Beide Fälle sind relevant für die vorliegende Arbeit, da bei porösen Elektroden sowohl die metallische Elektrode als auch der Ionenleiter YSZ zum Spektrum beitragen.

Abb. 2.6 zeigt ein einfaches Energieniveauschema einer geerdeten Metallprobe mit Zustandsdichte, das Energieniveauschema des Spektrometers sowie das Photoelektronenspektrum der Probe. Die Austrittsarbeit der Probe ist definitionsgemäß die Energiedifferenz von Vakuumniveau und Fermi-Energie

$$\Phi_{\text{Pr}} = E_{\text{vac,Pr}} - E_{\text{F}} \quad (2.30)$$

Im Beispiel ist die Austrittsarbeit des Spektrometers kleiner als  $\Phi_{\text{Pr}}$ . Unterschiedliche Austrittsarbeiten bei gleichen Fermi-Energien führen zu einem Kontaktpotential zwischen Spektrometer und Probe. Ein emittiertes Photoelektron wird in diesem Potentialfeld beschleunigt. Das entstehende Photoelektronenspektrum ist mit verschiedenen Bezugspunkten dargestellt. SE bezeichnet den Anteil des Signals, der auf Sekundärelektronen zurückzuführen ist. Sie werden von den Primärelektronen (PE) durch inelastische Prozesse freigesetzt. Links ist das Spektrum zu sehen, das man erhalten würde, wenn man die kinetische Energie der Elektronen im Vakuum direkt messen könnte. Dann wäre  $E_{\text{vac,Pr}}$  der Bezugspunkt. Das Spektrometer nimmt aber das Spektrum mit Bezugspunkt  $E_{\text{vac,Sp}}$  (Mitte) auf. Elektronen mit maximaler kinetischer Energie stammen von der Fermi-Energie, diejenigen mit minimaler kinetischer Energie hatten gerade genug Energie, um den Festkörper mit  $E_{\text{kin}} = 0$  zu verlassen. Sie besitzen nur die Beschleunigungsenergie  $\Phi_{\text{Pr}} - \Phi_{\text{Sp}}$ . Das rechte Spektrum wird durch Umrechnung in eine Bindungsenergieskala erhalten, die angibt, welche Bindungsenergie die Elektronen *vor* der Emission in der Probe hatten. Aus dem mittleren Spektrum kann entnommen werden, dass  $\Phi_{\text{Pr}}$  sich aus der Differenz von Anregungsenergie  $E = h\nu$  und *Spektrenbreite*  $\Delta E$  ergibt:

$$\Delta E = E_{\text{kin,max}} - E_{\text{kin,min}} = h\nu - \Phi_{\text{Sp}} - (\Phi_{\text{Pr}} - \Phi_{\text{Sp}}) = h\nu - \Phi_{\text{Pr}} \quad (2.31)$$

$$\Phi_{\text{Pr}} = h\nu - \Delta E \quad (2.32)$$

Ändert sich die Austrittsarbeit der Probe um  $\Delta\Phi$ , so verschiebt sich die Einsatzkante:

$$E'_{\text{kin,min}} = \Phi_{\text{Pr}} + \Delta\Phi - \Phi_{\text{Sp}} = \Phi'_{\text{Pr}} - \Phi_{\text{Sp}} \quad (2.33)$$

Abb. 2.7 entspricht Abb. 2.6, aber für einen geerdeten Halbleiter mit Flachbandsituation. Bei einem Halbleiter gibt es keine elektronischen Zustände in der Nähe der Fermi-Energie. Die Elektronen mit höchster kinetischer Energie stammen von der Valenzbandoberkante. Daher lassen sich die kinetischen Energien der Photoelektronen nur durch Referenzmessung an einem Metall in Bindungsenergien umrechnen, da damit die Lage der Fermi-Energie im Spektrum bestimmt wird.

Durch Präparation der Oberfläche wie z. B. Adsorption ändert sich das UP-Spektrum von Halbleitern. Im allgemeinen Fall können folgende Faktoren zur Änderung der Austrittsarbeit beitragen (Abb. 2.8): eine neu gebildete oder veränderte Dipolschicht an der Oberfläche  $\Delta\chi$ , eine Bandverbiegung in Oberflächennähe ( $-e\Delta V_s$ ) und eine Änderung der Lage der Fermi-Energie  $\Delta(E_F - E_V)$ :

$$\Delta\Phi = \Delta\chi + (-e\Delta V_s) - \Delta(E_F - E_V) \quad (2.34)$$

Für die Elektronen mit minimaler kinetischer Energie ergibt sich Gl. 2.33. Aus der Verschiebung der Einsatzkante des Spektrums vor und nach Adsorption lässt sich also die Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  bestimmen, nicht aber die einzelnen Anteile in Gl. 2.34. Für die Elektronen mit maximaler kinetischer Energie ist nur die Verschiebung der Bänder an der Oberfläche bezüglich der Fermi-Energie entscheidend. Aus

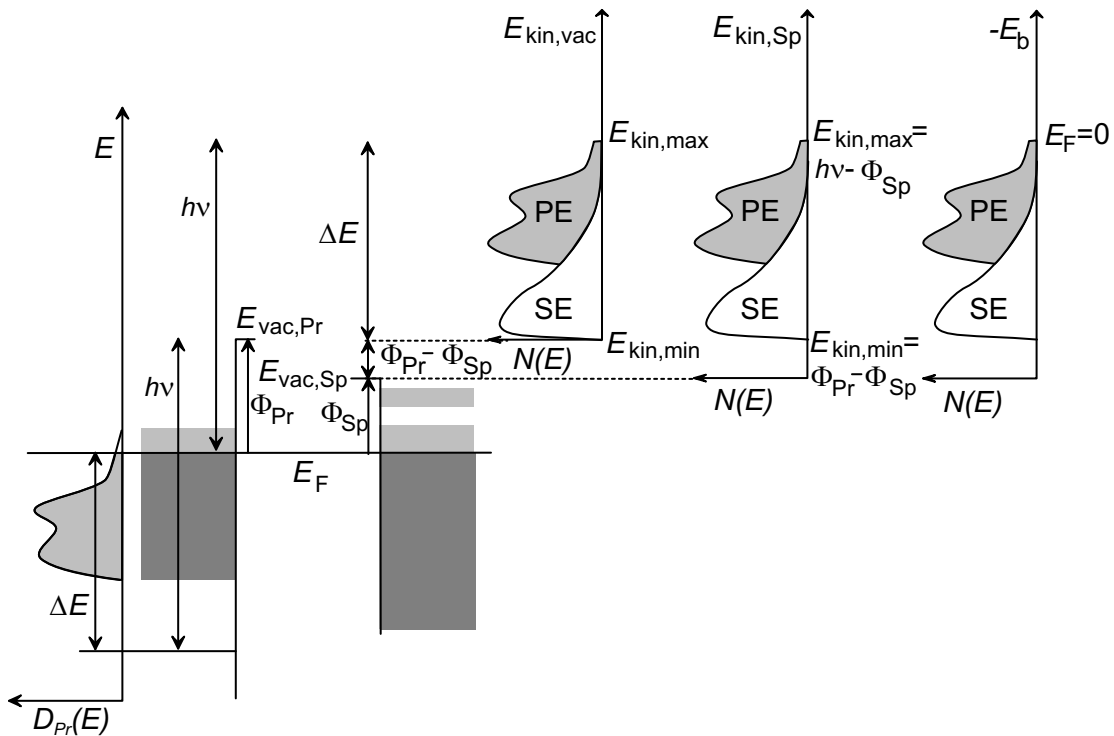


Abbildung 2.6: Energieschema mit Zustandsdichte  $D(E)$  und Photoelektronenspektren eines geerdeten Metalls. Oben sind drei Spektren mit verschiedenen Bezugspunkten zu sehen. Das mittlere entspricht dem vom Spektrometer aufgenommenen Spektrum. Links ist ein hypothetisches Spektrum dargestellt, welches man erhalten würde, wenn man die kinetische Energie der Photoelektronen im Vakuum direkt messen könnte oder wenn die Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer zufällig gleich groß wären. SE bezeichnet Sekundärelektronen, PE Primärelektronen. Rechts das Spektrum nach Umrechnung in eine Bindungsenergieskala [22].

der Verschiebung der Abbruchkante des Spektrums lässt sich somit der Anteil aus der Summe von Bandverbiegung ( $e\Delta V_s$ ) und Verschiebung der Lage der Energieniveaus (Bänder) im Volumen des Festkörpers relativ zur Fermi-Energie ( $\Delta(E_F - E_V)$ ) bestimmen. Aus dem Unterschied der beiden Verschiebungen bei  $E_{kin,min}$  und  $E_{kin,max}$  lässt sich der Anteil der Oberflächendipolschicht  $\Delta\chi$  bestimmen.

### 2.4.3 Besonderheiten der Photoelektronenspektroskopie an keramischen Oxidionenleitern

Bei der Aufnahme von Photoelektronenspektren von Metallen und anderen leitenden Proben tritt ein geringer Probenstrom dadurch auf, dass die Ladung der emittierten Photoelektronen über die Erdung und das Probenvolumen ausgeglichen wird. Bei Halbleitern bei niedriger Messtemperatur und Isolatoren ist die Konzentration von be-

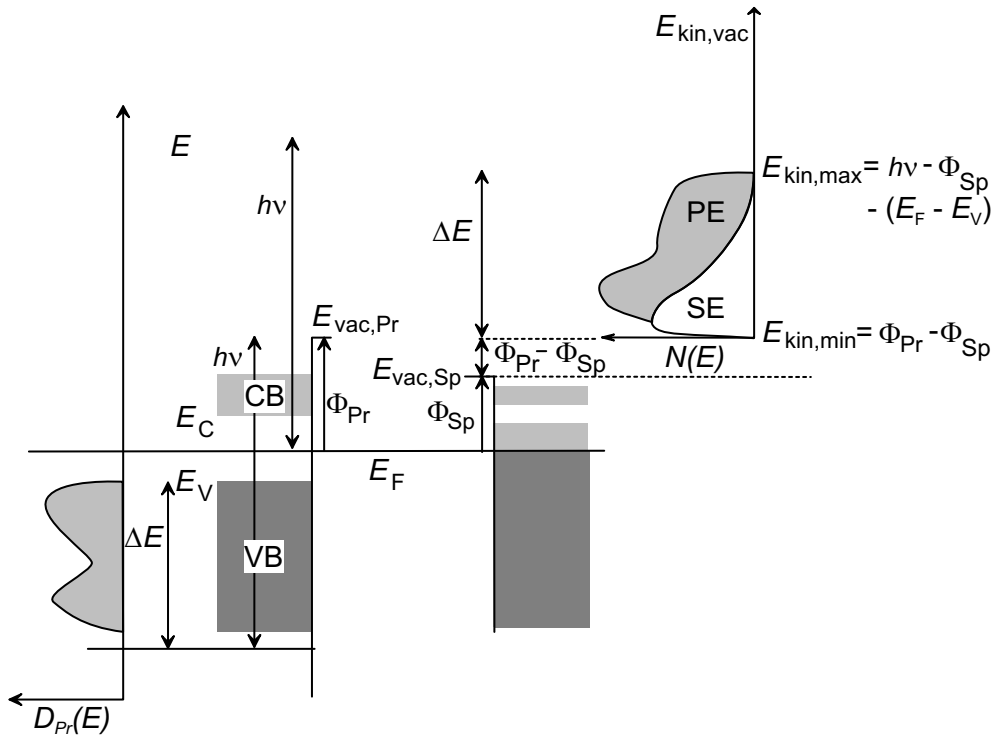


Abbildung 2.7: Energieschema mit Zustandsdichte  $D(E)$  und Photoelektronenspektren eines geerdeten Halbleiters mit Flachbandsituation. (CB: Leitungsband, VB: Valenzband)

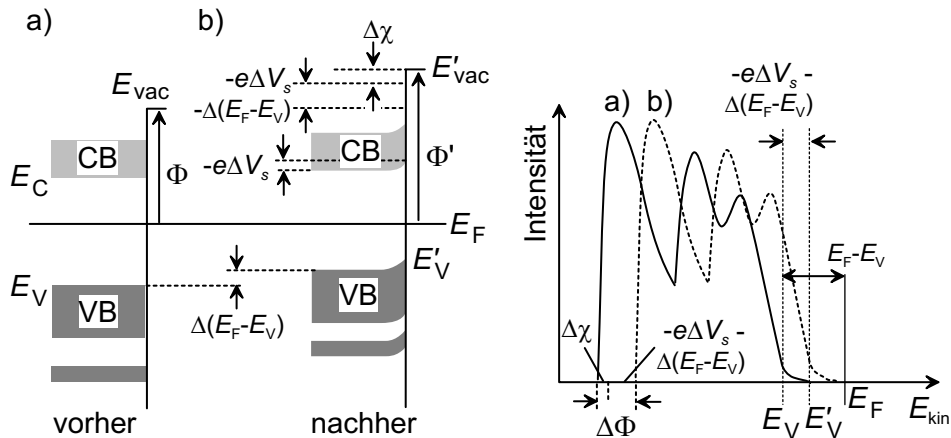


Abbildung 2.8: Links: Vergleich der Energieniveaudiagramme eines Halbleiters a) vor und b) nach einer Behandlung, die gleichzeitig zu einer Bandverbiegung  $-e\Delta V_s$ , einer Dipolschicht  $\Delta\chi$  und einer Änderung des Volumenanteils  $\Delta(E_F - E_V)$  führt. Rechts: Zugehörige He I-Spektren (schematisch), das durchgezogene Spektrum entspricht a), das gestrichelte b) [7].

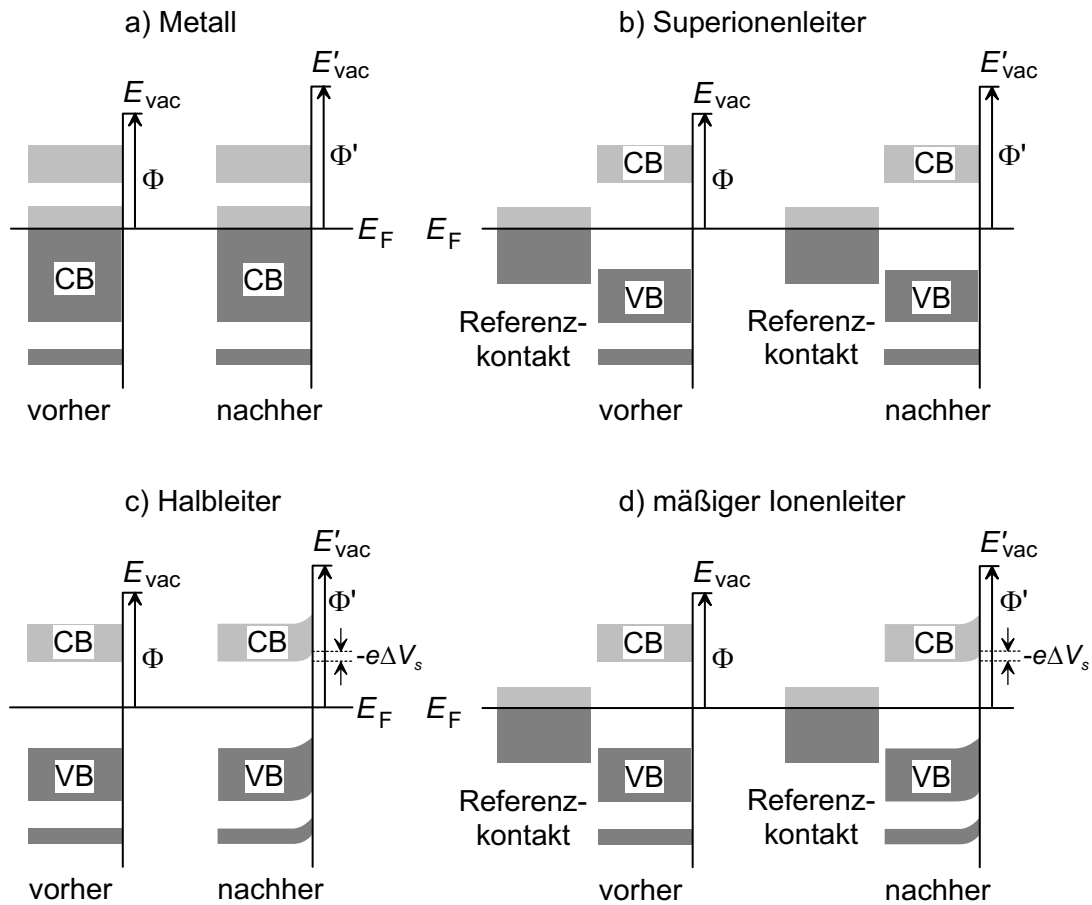


Abbildung 2.9: Vergleich der Auswirkung einer Präparation, die eine negative Oberflächenladung erzeugt auf die Energieschemata eines Metalls (a), eines Superionenleiters (b), eines Halbleiters (c) und eines mäßigen Ionenleiters (d) [7]. Bei ausreichend hohen Temperaturen ist YSZ ein Superionenleiter.

weglichen Ladungsträgern sehr gering. Deshalb ist der Ladungsausgleich nicht möglich und es kommt zu Aufladungseffekten. Ladungen an der Oberfläche von Stoffen mit niedriger Ladungsträgerkonzentration führen zur Bandverbiegung, deren Reichweite die *Debye-Länge* ist [22]. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, ist YSZ ein elektronischer Isolator und die ionische Leitfähigkeit erreicht erst oberhalb von 500 °C nennenswerte Werte. Bei dieser Temperatur liegt die Leerstellendichte von 10 mol% YSZ bei  $\approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Daraus berechnet sich eine Debye-Länge von etwa 0,1 nm, d. h. dass im YSZ bei höheren Temperaturen aufgrund der beweglichen Oxidionen ein elektrisches Feld innerhalb der ersten Atomlage abgebaut wird. Bei diesen Temperaturen sind deshalb aufladungsfreie Spektren möglich und eine Bandverbiegung tritt nicht auf. Abb. 2.9 zeigt die Auswirkung einer Oberflächenladung, die z. B. durch Adsorption erzeugt werden kann, auf das Bänderschema verschiedener Stoffgruppen. Bei Metallen und Superionenleitern werden Oberflächenladungen innerhalb der ersten Atomlage



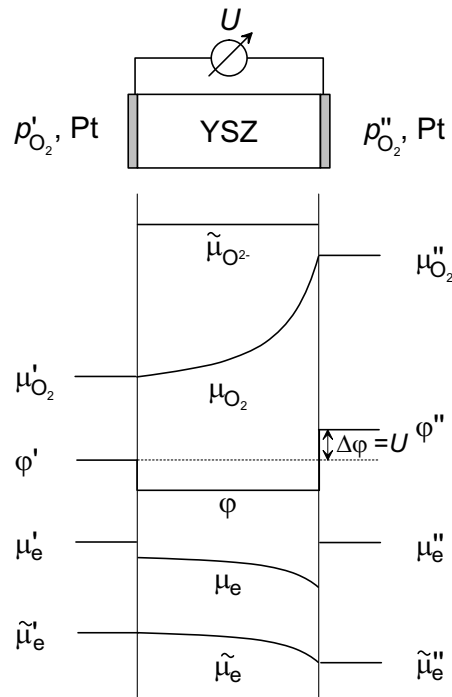


Abbildung 2.10: Verlauf verschiedener Potentiale im Elektrolyten YSZ einer galvanischen Zelle  $O_2, Pt|YSZ|Pt, O_2$  (nach [82]). Der dargestellte Fall entspricht dem Bereich der p-Leitung von YSZ, für die Sauerstoffdrücke gilt  $p_{O_2}'' > p_{O_2}'$ . Das elektrochemische Potential der Elektronen  $\tilde{\mu}_{e^-}$  entspricht der Fermi-Energie  $E_F$ .

abgebaut, so dass keine Bandverbiegung erfolgt. Beim Halbleiter und beim mäßigen Ionenleiter ergibt sich dagegen eine Bandverbiegung ( $-e\Delta V_s$ ).

Für das untersuchte System von Silberelektroden auf YSZ tritt also aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentrationen (Elektronen in Silber, bei der Messtemperatur bewegliche Oxidionen in YSZ) keine Bandverbiegung auf. Die Lage der Fermi-Energie im Silber ist durch die Erdung (s. Abschnitt 3.2.1) fixiert. Als Beiträge zu  $\Delta\Phi$  sind daher Oberflächendipolschichten auf Silber und/oder YSZ sowie Änderungen der Lage der Fermi-Energie im YSZ möglich.

Die Fermi-Energie in Ionenleitern wird durch das (elektro-)chemische Potential des Sauerstoffs über die Reaktion



definiert. In reduzierender Atmosphäre können statt Sauerstoff andere Gase wie CO und  $H_2$  entsprechende Reaktionen eingehen. Führt man die Experimente im UHV durch, so sind die Komponenten des Restgases die Reaktionspartner. Da die Zusammensetzung des Restgases aber nicht gut definiert und zeitlich nicht konstant ist, ist die Fermi-Energie im Festelektrolyten im UHV ebenfalls schlecht definiert und veränderlich (*floating*). Die definierte Festlegung der Fermi-Energie nach Gl. 2.35 kann

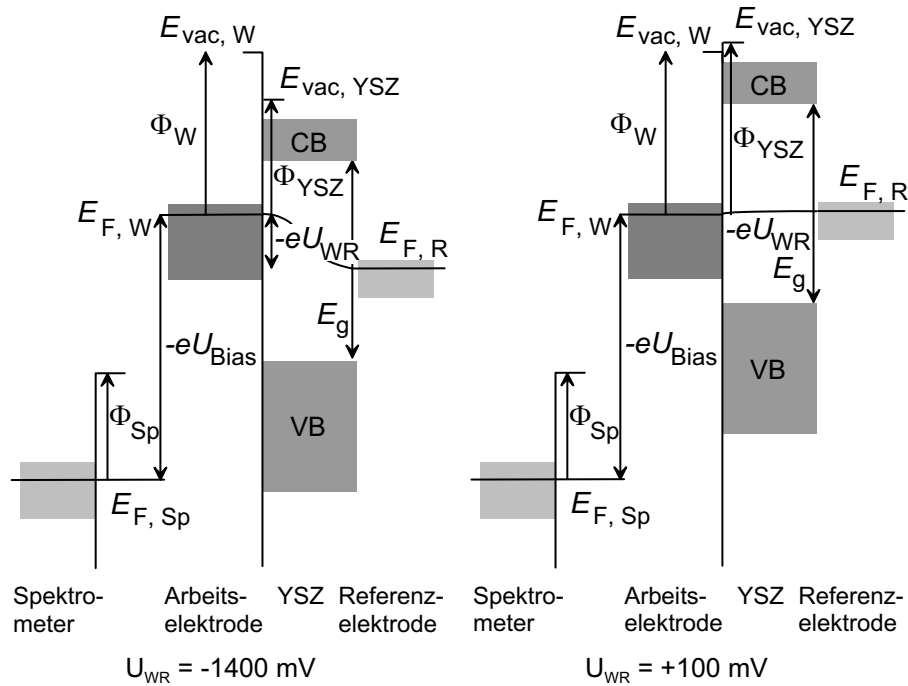


Abbildung 2.11: Lage der Energieniveaus von Spektrometer, Arbeitselektrode, Festelektrolyt und Referenzelektrode für  $U_{WR} = -1400$  mV ( $\approx$  OCP, links) und für  $U_{WR} = +100$  mV (rechts).

durch die Kontaktierung mit einer reversiblen Elektrode erreicht werden. Reversibel sind Elektroden, die den Übertritt der ionischen Ladungsträger des Elektrolyts (z. B.  $O^{2-}$ -Ionen) zwischen Elektrolyt und Elektrode in beide Richtungen erlauben. Eine solche Elektrode kann eine reversible Metall/Metalloxid-Elektrode sein [7]. Da hier bei der experimentellen Durchführung erhebliche Probleme auftreten (s. Abschnitt 3.1.1), sind reversible Metall/Sauerstoff-Elektroden wie poröse Pt-Elektroden vorzuziehen.

Den Verlauf verschiedener Potentiale in YSZ für eine galvanische Zelle bei offenem Stromkreis zeigt Abb. 2.10. Im Gleichgewicht ist das elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}_{O^{2-}}$  der Oxidionen im Elektrolyten konstant. Aus Gl. 2.35 folgt für die Beziehung zwischen chemischem Potential von Sauerstoff und elektrochemischem Potential der Elektronen (= Fermi-Energie)

$$\mu_{O_2} + 4\tilde{\mu}_{e^-} = 2\tilde{\mu}_{O^{2-}} \quad (2.36)$$

Bei Untersuchungen an Silberelektroden ist die Fermi-Energie der Metallelektrode stets im Spektrum als Bezugspunkt vorhanden. Für potentialabhängige Untersuchungen an porösen Metallelektroden auf YSZ ist es wichtig zu berücksichtigen, dass Änderungen des Elektrodenpotentials wegen des Potentialsprungs an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zu einer Verschiebung der Energieniveaus im Festelektrolyten bezüglich der (geerdeten) Elektrode führen und deshalb auch zu einer Verschiebung der gemessenen scheinbaren Bindungsenergien der Komponenten des Festelektroly-

ten. Dieser Effekt wurde in Untersuchungen an Kupfer- und Rhodiumelektroden auf Na- $\beta''$ -Aluminiumoxid beobachtet [9][10], in den früheren Arbeiten an porösen Silberelektroden aber nicht berücksichtigt [7][8].

Abb. 2.11 zeigt die Beziehungen zwischen den elektronischen Energieniveaus der Komponenten der galvanischen Zelle und des Spektrometers in einem potentialabhängigen UPS-Experiment. Die Bias-Spannung legt die konstante Differenz der Fermi-Energien von Arbeitselektrode und Spektrometer fest, die durch Änderungen im Elektrodenpotential  $U_{WR}$  nicht beeinflusst wird. Dem Elektrodenpotential  $U_{WR}$ , welches über den Festelektrolyt abfällt, entspricht die Energiedifferenz  $eU_{WR}$  zwischen den Fermi-Energien von Arbeitselektrode  $E_{F,W}$  und Referenzelektrode  $E_{F,R}$ . Wie oben beschrieben, wird die Fermi-Energie im Festelektrolyten direkt an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt durch die Sauerstoffeinbaureaktion festgelegt. Sie hat also an der Grenzfläche zur Arbeitselektrode den Wert  $E_{F,W}$  und an der Grenzfläche zur Referenzelektrode den Wert  $E_{F,R}$ . Die Austrittsarbeit  $\Phi$  entspricht definitionsgemäß jeweils der Differenz von Vakuumenergie  $E_{vac}$  und Fermi-Energie  $E_F$ . Ändert man das Elektrodenpotential um den Wert  $\Delta U_{WR}$ , so werden alle Energieniveaus des Festelektrolyten, also alle Bänder und auch die Vakuumenergie, und der Referenzelektrode bezüglich der Niveaus in der Arbeitselektrode um die Energie  $e\Delta U_{WR}$  verschoben. Wegen der konstanten Potentialbeziehung zwischen Arbeitselektrode und Spektrometer erfolgt diese Verschiebung natürlich auch gegenüber den Energieniveaus im Spektrometer. Da die Fermi-Energie des Elektrolyten an der Grenzfläche zur Arbeitselektrode konstant bleibt, erhöht sich die Differenz von Vakuumniveau  $E_{vac,YSZ}$  und Fermi-Energie  $E_{F,W}$  um den Betrag  $e\Delta U_{WR}$  und damit auch die im Spektrometer beobachtete Austrittsarbeit  $\Phi_{YSZ}$  der Elektronen im Elektrolyten. Im Schema ist die Situation für eine Änderung des Elektrodenpotentials von  $U_{WR} = -1400$  mV, also etwa dem Gleichgewichtspotential, auf  $U_{WR} = +100$  mV dargestellt, d. h.  $e\Delta U_{WR} = 1,5$  eV.

## 2.5 Impedanzspektroskopie

Die *Elektrochemische Impedanzspektroskopie* EIS ist eine Standardmethode der Materialforschung im Allgemeinen und für die Untersuchung von Elektrodenreaktionen im Besonderen. Sie bietet die Möglichkeit, die Teilschritte eines elektrochemischen Gesamtprozesses voneinander zu trennen, indem frequenzabhängig der Wechselstromwiderstand des Systems bestimmt wird. Die experimentelle Durchführung ist heute mit computergesteuerten automatischen Messgeräten meist einfach. Man erhält im Spektrum eine Vielzahl von Informationen. Die Auswertung beruht auf der Anpassung der Elemente eines Ersatzschaltkreises, die bestimmte Prozesse beschreiben, an das gemessene Spektrum. Da diese Zuordnung häufig nicht eindeutig ist, sondern ein Impedanzverhalten durch verschiedene Ersatzschaltbilder beschrieben werden kann, ist es wichtig, die physikalische Basis der zugrundegelegten Modelle zu überprüfen und ggf. weitere Methoden einzusetzen.

Die Impedanz ist eine *differentielle Größe*, deren Wert abhängig ist von der statio-

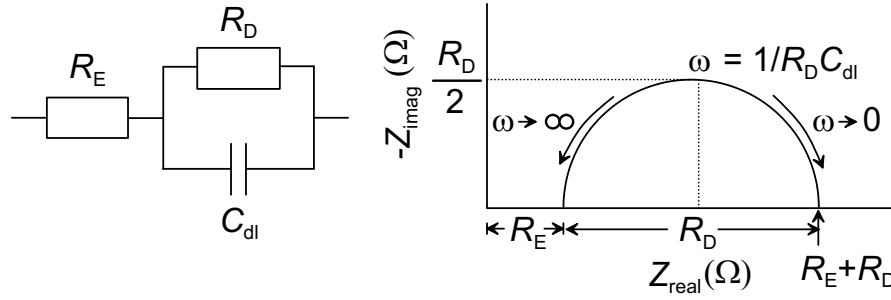


Abbildung 2.12: Schaltbild und Ortskurve für die Parallelschaltung aus Durchtrittswiderstand  $R_D$  und Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$ .

nären Spannung  $U_{stat}$ , der Temperatur  $T$  und der Gasatmosphäre, definiert durch die Partialdrücke  $p_i$

$$Z(\omega) = \left( \frac{\partial U(\omega)}{\partial I(\omega)} \right)_{U_{stat}, T, p_i} \quad (2.37)$$

Während die Impedanz eines ohmschen Widerstands frequenzunabhängig ist, zeigen Kapazitäten ( $Z_C$ ) und Induktivitäten ( $Z_L$ ) frequenzabhängige Wechselstromwiderstände:

$$Z_R = R \quad (2.38)$$

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (2.39)$$

$$Z_L = i\omega L \quad (2.40)$$

Als Beispiel für einen elektrochemischen Prozess lässt sich eine durchtrittsbestimmte Elektrodenreaktion durch eine Parallelschaltung von Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  und ohmschem Durchtrittswiderstand  $R_D$  beschreiben [83]. Die reziproke Impedanz (Admittanz) erhält man nach dem Kirchhoffschen Gesetz durch Addition der Admittanzen:

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{R_D} + i\omega C_{dl} = \frac{1 + i\omega C_{dl} R_D}{R_D} \quad (2.41)$$

Nach Umformen und unter Einbeziehung des Elektrolytwiderstands  $R_E$  lautet die Impedanz

$$Z = R_E + \frac{R_D - i\omega R_D^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2} \quad (2.42)$$

mit Realteil

$$Z_{real} = R_E + \frac{R_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2} \quad (2.43)$$

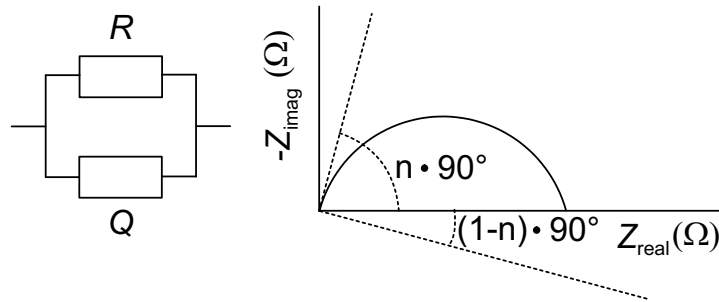


Abbildung 2.13: Schaltbild und Ortskurve für die Parallelschaltung aus Konstantphasen-element  $Q$  und ohmschen Widerstand  $R$ .

und dem Betrag des Imaginärteils

$$|Z_{\text{imag}}| = \frac{\omega R_D^2 C_{\text{dl}}}{1 + \omega^2 R_D^2 C_{\text{dl}}^2} \quad (2.44)$$

Sie zeigen folgendes Verhalten:

$$\begin{aligned} \omega \rightarrow 0 : & \quad Z_{\text{real}} = R_E + R_D; & \quad |Z_{\text{imag}}| = 0 \\ \omega \rightarrow \infty : & \quad Z_{\text{real}} = R_E; & \quad |Z_{\text{imag}}| = 0 \\ \omega = 1/R_D C_{\text{dl}} : & \quad Z_{\text{real}} = R_E + R_D/2; & \quad |Z_{\text{imag}}| = R_D/2 \end{aligned}$$

Trägt man dies in der Gaußschen Zahlenebene auf, so erhält man als *Ortskurve* einen Halbkreis um den Mittelpunkt  $Z_{\text{real}} = R_E + R_D/2$  (Abb. 2.12). Der Abszissenabschnitt für  $\omega \rightarrow \infty$  liefert den Elektrolytwiderstand, der für  $\omega \rightarrow 0$  die Summe aus Elektrolyt- und Durchtrittswiderstand.

Experimentell werden statt idealer Halbkreise oft deformierte Halbkreise beobachtet, deren Mittelpunkt unterhalb der Abszisse liegen. Im Allgemeinen können diese Abweichungen durch Inhomogenitäten oder Verteilungen in den physikalischen Eigenschaften des Systems und damit Verteilungen der Zeitkonstanten erklärt werden. Als entsprechendes Schaltelement wurde das Konstantphasenelement (*constant phase element* CPE) eingeführt, welches mathematisch beschrieben wird durch

$$Z_Q = \frac{1}{Q_0 (i\omega)^n} \quad (2.45)$$

Ist  $n < 1$  so ähnelt das Verhalten dem einer Kapazität, welches für  $n = 1$  vorliegt, aber mit einem Phasenwinkel, der für alle Frequenzen konstant und kleiner ist als  $90^\circ$ . Die Ortskurve einer Kapazität  $C$  liegt auf der  $Z_{\text{imag}}$ -Achse, die des CPE ist dagegen um  $n \cdot 90^\circ$  gekippt. Für eine Parallelschaltung eines CPE mit einem ohmschen Widerstand folgt ein deformierter Halbkreis, dessen Mittelpunkt auf einer Gerade liegt, die gegen die Abszisse um den Winkel  $(1 - n) \cdot 90^\circ$  gekippt ist (Abb. 2.13). Erhält man bei

der Anpassung eines CPE Werte für  $n$ , die nahe bei 0,5 liegen, so spielen meist Diffusionsprozesse eine Rolle. Ein Element, mit dem halbunendliche Diffusionsprozesse beschrieben werden können, ist die *Warburg-Impedanz*  $Z_W$ :

$$Z_W = \frac{1}{A_0(i\omega)^{0,5}} \quad (2.46)$$

wobei  $A_0$  die Warburg-Konstante darstellt, die geometrische Größen, Diffusionskonstanten und Konzentrationen enthält. Ihre Ableitung und genaue Form finden sich in [84]. Die Warburg-Impedanz ist ein Beispiel für ein CPE, für das der Phasenwinkel unabhängig von der Frequenz konstant  $45^\circ$  beträgt. Sie ist umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Frequenz und entspricht damit einem CPE mit  $n = 0,5$ . Für eine endliche Diffusionslänge muss unterschieden werden, ob die Diffusionswelle auf eine ideal durchlässige Grenzfläche oder auf eine ideal blockierende Grenzfläche trifft [85]. Es zeigt sich, dass die für die vorliegende Arbeit relevanten Elektrodenprozesse am besten durch CPE anzupassen sind.

# Kapitel 3

## Experimenteller Teil

### 3.1 Aufbau für in situ Spektroskopie im Ultrahochvakuum

#### 3.1.1 Erfahrungen aus früheren Arbeiten

Eine Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war die Umsetzung eines neu konzipierten Aufbaus für in situ Spektroskopie an Elektroden auf YSZ im Ultrahochvakuum. Der von Vohrer [7] und Zipprich [8] verwendete Aufbau (Abb. 3.1) beruhte auf Standard-Probenträgern von Leybold und ließ einen schnellen Probenwechsel über das Stabsystem der UHV-Anlage zu. Da die Höhe eines solchen Aufbaus auf rund 1 cm beschränkt ist und das Stabsystem keine Gaszuführung erlaubt, war es damit unmöglich, ein gasförmiges Referenzsystem zu nutzen, um einerseits die Potentialverhältnisse festzulegen und andererseits den zum Pumpen erforderlichen Sauerstoff zur Verfügung zu stellen. Stattdessen wurden Referenzsystem und Sauerstoffvorrat durch Aufbringen eines Metall/Metalloxid-Gemisches (Eisen/Eisenoxid bzw. Palladium/Palladiumoxid) als Elektrode auf der Rückseite des Elektrolyts verwirklicht. Der gepumpte Sauerstoff wird durch Reduktion des Oxids zum Metall erhalten. Solange beide Phasen vorhanden sind, ist der Sauerstoffpartialdruck des jeweiligen Metall/Metalloxidsystems konstant bei gegebener Temperatur und kann aus der freien Bildungsenthalpie des Metalloxids berechnet werden [7]. Bei  $T = 823$  K ergibt sich für Fe/FeO ein Partialdruck von  $p_{\text{O}_2} = 2,2 \cdot 10^{-28}$  bar, für Pd/PdO  $p_{\text{O}_2} = 1,5 \cdot 10^{-4}$  bar.

Bei der praktischen Umsetzung treten jedoch Probleme auf. Die Messzeit wird durch die begrenzte Menge an Oxid auf wenige Stunden eingeschränkt. Danach muss die Probe ausgebaut und eine ganz neue Oxidschicht aufgebracht werden, da eine erneute Oxidation des Metalls wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zum Abfallen der Schicht führt. Da die Reduktion des Oxids nicht einheitlich erfolgt, ist das Potential lokal verschieden. Dies könnte dazu beigetragen haben, dass mit dem Aufbau keine Impedanzspektren aufgenommen werden konnten. Der Sauerstoffpartialdruck des Systems Pd/PdO ist außerdem so hoch, dass das Oxid bei höheren Tem-

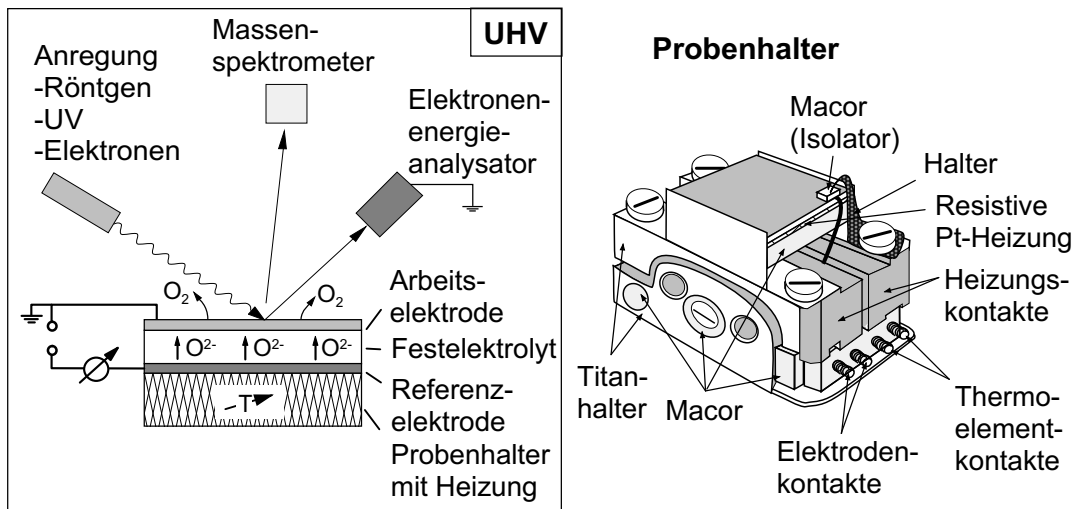


Abbildung 3.1: Aufbau der galvanischen Zelle (links) und des Probenhalters für UHV-Untersuchungen (rechts) von Vohrer [7].

peraturen unter Ausbau von Sauerstoff ins UHV reduziert wird, ohne dass Sauerstoff gepumpt wird. Dadurch steigt aber auch die elektronische Leitfähigkeit und die resistive Platinheizung, auf der die Pd/PdO-Elektrode aufliegt, benötigt immer höhere Ströme, um die Temperatur konstant zu halten. Dadurch treten weitere Probleme auf, die eine elektrische Entkopplung von Heizung und Elektrode erforderlich machen. Beim Vohrer-Zipprich-Aufbau konnten drei Elektroden nur so angeordnet werden, dass Referenz- und Arbeitselektrode oben, die Gegenelektrode aber unten und über die ganze Probe ausgedehnt war, um eine homogene Beheizung zu garantieren. Dies schließt eine symmetrische Anordnung von Arbeits- und Gegenelektrode aus. Eine asymmetrische Anordnung aber führt, wie Berechnungen des Potentialverlaufs im Festelektrolyten zeigen [86], dazu, dass der Potentialabfall an der Gegenelektrode teilweise bei der Messung miterfasst wird. Dadurch ist es nicht möglich, die Überspannungen an der Arbeitselektrode exakt mit dem angelegten Potential  $U_{WR}$  zu korrelieren. Durch Verwendung dicker Elektrolyte und nur schwach polarisierter Gegenelektroden kann man die Auswirkungen der Asymmetrie abschwächen. Angesichts der verwendeten dünnen Elektrolyte muss man auch bei den mit drei Elektroden durchgeführten Messungen von Vohrer und Zipprich von Messungen in Zweielektrodenanordnung sprechen. S. Jung [87] konnte unter Verwendung der Glaskeramik MACOR einen Probenhalter mit Entkopplung von Elektroden und Heizung aufbauen und Messungen in geeigneter Dreielektrodenanordnung durchführen.

Aufgrund dieser Erfahrungen wurde für weitere Untersuchungen eine Modifizierung des bisherigen Aufbaus ausgeschlossen und ein neuer Messaufbau konzipiert. Wie schon bei den ersten in situ Studien von Arakawa et al. [6] wurde ein YSZ-Rohr gewählt, um den Raum für ein gasförmiges Sauerstoffreservoir zu bieten. Jedoch wurde statt eines einseitig geschlossenen Rohres ein beidseitig offenes Rohr verwendet, auf dessen oberes Ende eine YSZ-Tablette aufgeklebt wird. Tabletten sind in weitaus



besserer Reinheit und Qualität als Rohre verfügbar. Der größte Vorteil liegt in den weitest Möglichen Möglichkeiten zur unterschiedlichen Elektrodenpräparation. Sowohl Dünnschichttechniken (Aufdampfen, Sputtern) als auch Dickschichttechniken (Siebdruck) können verwendet werden. Ferner können die Elektroden sehr genau positioniert und damit der Einfluss der geometrischen Anordnung der Elektroden auf die elektrochemischen Ergebnisse minimiert werden. Das Sauerstoffreservoir bietet in Verbindung mit einer reversiblen Metallelektrode, wie porösem Platin, die Möglichkeit, alle Potentiale eindeutig zuzuordnen und ermöglicht theoretisch unendliche Messzeiten. Größter Nachteil ist, dass ein Probenwechsel nur durch Belüften des gesamten UHV-Systems erfolgen kann.

### 3.1.2 Neuer Messaufbau mit Gasreservoir

Der Aufbau der Messzelle besteht aus einem gasdichten Keramikrohr aus vollständig yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid, auf dessen Ende eine YSZ-Tablette, die mit Elektroden versehen ist, aufgeklebt wird (Abb. 3.2). Erste Versuche mit Aluminiumoxidrohren scheiterten an den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Keramiken. Die Arbeitselektrode befindet sich auf der UHV-Seite, Gegen- und Referenzelektrode im Rohrinne. Die elektrische Kontaktierung der Elektroden im Rohr erfolgte zunächst über Platinstäbe mit aufgesetzten Platindrahtfedern im Rohr. Die elektrische Kontaktierung der inneren Elektroden war dabei schwer kontrollierbar. Andererseits kam es wiederholt zu elektrischen Kurzschlüssen. Deshalb wurden später die Kontakte mit Platinbändern an der Klebefläche zwischen Tablette und Rohr nach außen geführt. Die Arbeitselektrode wird von der UHV-Seite mit einem Platindraht kontaktiert. Alle Ableitungen sind an die Stromdurchführung des Manipulators angeschlossen. Im Rohrinne wird über eine Kapillare ein Sauerstoffdruck von etwa  $10^{-1}$  mbar eingestellt. Dadurch wird das Druckgefälle zum UHV verringert und entsprechend verkleinern sich Dichtigkeitsprobleme an der Verklebung. Außerdem reduziert sich die bei hohen Temperaturen aufgrund der (jedoch geringen) elektronischen Leitfähigkeit des YSZ auftretende Permeation von Sauerstoff durch YSZ-Tablette und Rohr. Da die Druckmessung aus Platzgründen nach dem Einlassventil gemessen werden musste, ist der genaue Sauerstoffdruck im Rohr damit nur annähernd bekannt, da das Gas noch etwa 1,5 m Weg durch Stahlkapillaren (Innendurchmesser  $\approx 2$  mm) zurücklegen muss. Das Gas wird permanent über eine Rotationspumpe abgesaugt.

Ein wichtiger Punkt bei der Entwicklung war, eine geeignete Verbindung zwischen Rohr und Tablette zu finden. Diese muss auch bei hohen Temperaturen von über  $600^\circ\text{C}$  eine verlässliche Trennung der Gasräume von Analysenkammer und Rohrinne ermöglichen, d. h. einen Druckunterschied von 8 Größenordnungen. Diese Aufgabe konnte durch Verklebung der Tablette mit einer Dielektrikumspaste (Heraeus IP 041) gelöst werden. Sie besteht aus einem teilweise rekristallisierenden Barium-Aluminium-Silikatglas, das zur Herabsetzung der Kristallisationstemperatur etwas Bleioxid enthält, und organischen Lösungsmitteln. Die Verklebung kann im UHV längere Zeit bei Temperaturen an der Tablettenoberseite von bis zu  $600^\circ\text{C}$  belastet werden,

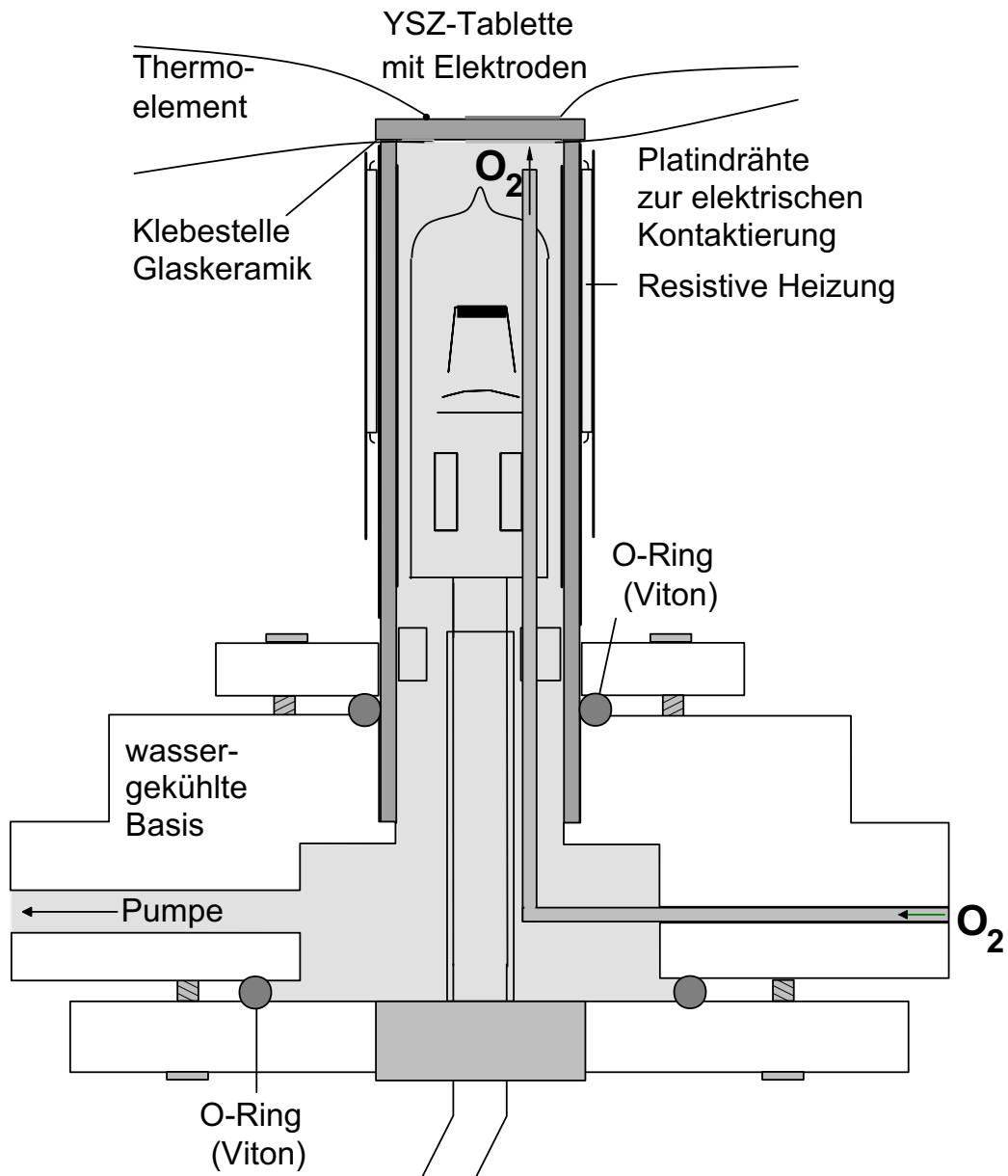


Abbildung 3.2: Messzelle für in situ Spektroskopie im UHV mit gasförmigem Sauerstoffreservoir.

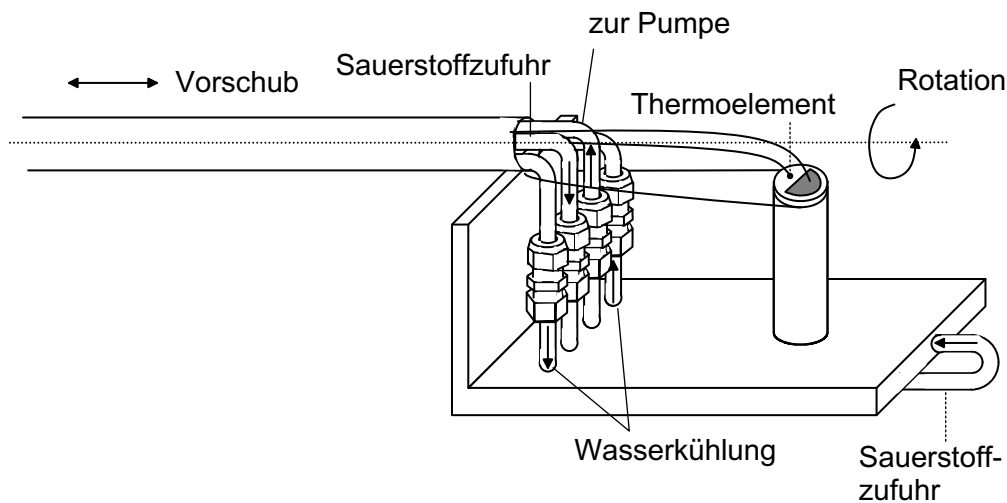


Abbildung 3.3: Manipulator mit Messzelle für in situ Spektroskopie im UHV.

ohne dass Lecks auftreten. Zunächst wird das Glas in Luft auf beiden Klebeflächen bei  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingebrannt, damit eine gute Haftung zwischen Glas und Keramik erreicht wird. Anschließend werden die zwei Teile aufeinandergefügt und die Glasschichten bei  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  miteinander verbunden. Damit die Tablette während des Zusammenfügens, bei dem das Glas viskos wird, nicht verrutscht, muss sie von außen fixiert werden. Die Dichtung am YSZ-Rohr zwischen UHV und Rohrrinnerem erfolgt durch einen Vitonring. So ist ein schneller und einfacher Probenwechsel möglich. Da aber der Kunststoff keine hohen Temperaturen aushält, muss am unteren Ende des etwa 7 cm langen YSZ-Rohres mit Wasser gekühlt werden. Das heißt, dass auf dieser Länge ein Temperaturgefälle von mehreren Hundert Grad auftritt. Weiterhin ist beim Heizen darauf zu achten, dass nicht punktuell an einer Stelle des Rohres zu stark geheizt wird. Da vollstabilisiertes YSZ einer der schlechtesten Wärmeleiter ist ( $\lambda_Q = 1,5\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , z. Vgl.:  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \lambda_Q = 30\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), kommt es leicht zu starken lokalen Erwärmungen, die dazu führen, dass das Rohr reißt. Deshalb wird parallel mit zwei Wärmequellen geheizt. Im Rohr befindet sich eine Halogenglühlampe, die durch eine Führung genau zentriert angeordnet ist, um eine stärkere Erwärmung einer Seite zu verhindern. Von außen erfolgt die Heizung resistiv über einen Tantaldraht. Um auch hier eine gleichmäßige Erwärmung zu erreichen, wird der geheizte Draht durch eine Platinfolie zum Rohr hin abgeschirmt. Nach außen wird mit einer Tantalfolie abgedeckt. Durch diese Maßnahmen konnten an der Arbeitselektrode Temperaturen bis zu  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht werden. Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein Ni/NiCr-Thermoelement, das mit Leitsilber auf der Tablette neben der Arbeitselektrode aufgeklebt wird.

Für den Einbau in die UHV-Apparatur wird die Messzelle in einen Manipulator integriert (Abb. 3.3). Dabei wird das Rohr senkrecht eingebaut und kann in x-, y- und z-Richtung verschoben und verkippt werden. Dadurch kann die Lage der zu untersuchenden Elektrode relativ zur jeweiligen Anregungsquelle bei den verschiedenen Untersuchungsmethoden (XPS, UPS, katalytische Umsätze mit MS) optimiert wer-

den. Gasdosierung und Abpumpen des Innenraums sowie Wasserkühlung erfolgt über Stahlrohre und *Swagelok*-Anschlüsse.

### 3.1.3 Elektrodenpräparation

Die gewählte Elektrodengeometrie zeigt Abb. 3.4.

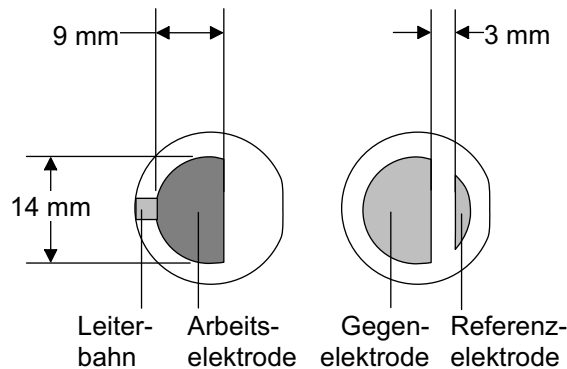


Abbildung 3.4: Elektrodengeometrie.

Tabletten aus partiell yttriumstabilisiertem Zirkondioxid (*FZY* von Friatec mit 4,5 mol-%  $Y_2O_3$ ) wurden als Elektrolyt verwendet. Sie zeigen hohe mechanische Stabilität und eine ausreichend hohe ionische Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei  $500^\circ\text{C}$ . Die YSZ-Tabletten mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 2 mm wurden zunächst durch Anschleifen mit einer Phase versehen, um eine Fixierung in einer Schablone und damit eine genaue Positionierung der Elektroden zu erreichen. Anschließend wurde eine Leiterbahn aus Platinpaste (*Pt 00* von Roth) zur Kontaktierung der Arbeitselektrode auf der Vorderseite bei  $1300^\circ\text{C}$  in Luft eingebrannt. Darauf wurde dann ein Platindraht mit Leitsilber aufgeklebt, der mit der Stromableitung des Manipulators verbunden war. Eine dünne Glasschicht, die durch Einbrennen einer Dielektrikumspaste bei  $800^\circ\text{C}$  hergestellt wurde, isoliert das später mittels Leitsilber aufgeklebte Thermoelement vom Festelektrolyten. Gegen- und Referenzelektrode wurden auf der Rückseite durch Aufbringen der Platinpaste ESL 5542 und Einbrennen bei  $800^\circ\text{C}$  in Luft präpariert.

Die Silberarbeitselektroden wurden analog wie von Zipprich [8] beschrieben durch thermisches Aufdampfen in einer Hochvakuum-Aufdampfanlage (Edwards E306A) hergestellt. Das Silber wurde in einer Widerstandsheizung (Wolfram-Schiffchen) verdampft. Dabei wurde die Geschwindigkeit des Schichtwachstums auf  $0,1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  eingestellt. Insgesamt wurden mehrmals je ca. 500 nm aufgebracht und anschließend eine Stunde gesintert. Für Photoelektronenspektroskopie wurden zwei Silberelektroden präpariert. Für Probe  $\text{Ag}^I$  wurde die Tablette zunächst, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, auf das YSZ-Rohr aufgeklebt. Dann wurde das ganze Rohr mit einer Edelstahlmaske und einer Fixierung durch eine Schablone, die eine genau symmetrische Anordnung von Arbeits- und Gegenelektrode ermöglicht, in die HV-Anlage eingebaut

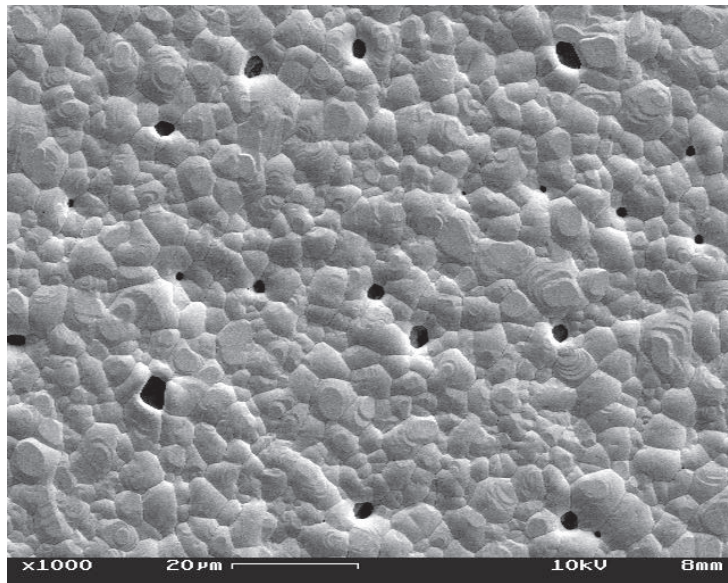


Abbildung 3.5: SEM-Bild von  $\text{Ag}^{\text{II}}$  nach Präparation und Sintern (Sekundärelektronenmodus).

und rund  $1,5 \mu\text{m}$  Silber aufgebracht. Anschließend wurde zwei Stunden in Stickstoff 5.0 bei  $600^\circ\text{C}$  gesintert. Auf Probe  $\text{Ag}^{\text{II}}$  wurden dagegen zunächst etwa  $2 \mu\text{m}$  Silber aufgedampft und zwei Stunden in Luft bei  $800^\circ\text{C}$  gesintert. Erst danach wurde die Tablette auf das Rohr aufgeklebt. Dadurch konnte im Gegensatz zu  $\text{Ag}^{\text{I}}$  schon vor der Spektroskopie eine Charakterisierung der Elektrodenmorphologie durch SEM-Aufnahmen durchgeführt werden. Abb. 3.5 zeigt, dass die Silberschicht von  $\text{Ag}^{\text{II}}$  fast völlig dicht ist. Die mit *GlobalLab* ermittelte Porosität liegt bei nur etwa 1 %. Probe  $\text{Ag}^{\text{I}}$  nach der Polarisation und Spektroskopie zeigt Abb. 3.6. Die Porosität der Silberschicht liegt bei etwa 30 %, wie eine Auswertung mit *GlobalLab* ergab. In den Poren sind Silbercluster zu erkennen, die sich durch die hohe Mobilität von Silber nach Polarisation der Elektrode bilden [8].

Für die Impedanzspektroskopie wurde neben  $\text{Ag}^{\text{I}}$  eine weitere Probe  $\text{Ag}^{\text{III}}$  eingesetzt, die wie Probe  $\text{Ag}^{\text{II}}$  präpariert wurde und dieselbe niedrige Porosität aufwies.

Die unterschiedlichen Präparationsbedingungen kamen dadurch zustande, dass für die erste Probe möglichst nahe an den Bedingungen der früheren Arbeiten von Zippich [8] angeknüpft werden sollte. Später wurde dann versucht, durch höhere Sintertemperaturen die Morphologie der Silberelektrode zu stabilisieren. Dass die unterschiedliche Sinteratmosphäre bei den hohen Temperaturen einen sehr starken Einfluss auf die Oberflächenstruktur von Silber hat, wurde erst später deutlich [68].

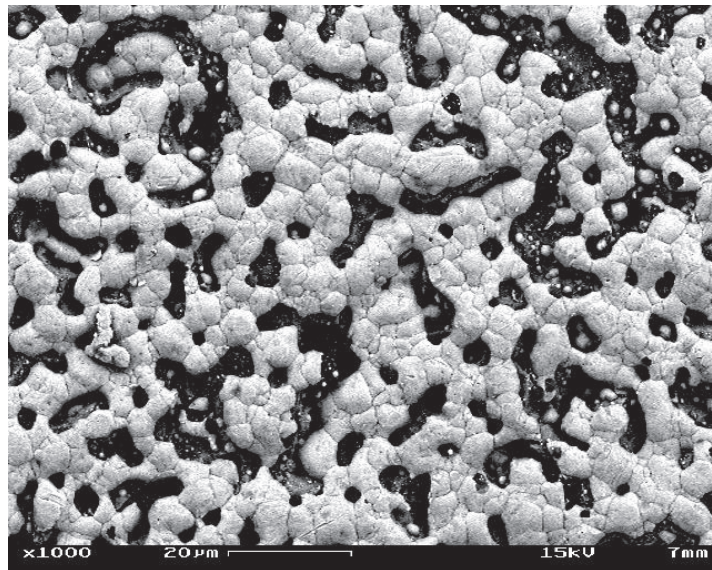


Abbildung 3.6: SEM-Bild von  $\text{Ag}^{\text{I}}$  nach Polarisation und Spektroskopie (Rückstreuelektronenmodus).

## 3.2 In situ Spektroskopie

Die in situ Spektroskopie wurde in einer Leybold-Heraeus UHV-Apparatur mit konzentrisch-hemisphärischem Energieanalysator VSW HA 150, Heliumgasentladungslampe Leybold UVS 10/35 und Doppelanoden-Röntgenquelle VSW TA 10 ausgestattet war, durchgeführt. Die Messtemperatur für die in situ Photoelektronenspektroskopie lag bei  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dabei betrug der Basisdruck in der UHV-Analysenkammer rund  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar und die Gleichgewichtspotentiale bei offenem Stromkreis (OCP) lagen bei etwa  $-1,5\text{ V}$ . Für Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie wurden mit He I- ( $21,2\text{ eV}$ ) und He II- ( $40,8\text{ eV}$ )-Strahlung, für Röntgenphotoelektronenspektroskopie mit  $\text{Mg K}_{\alpha}$  ( $1253,6\text{ eV}$ )-Strahlung angeregt. Die Bindungsenergien bei XPS wurden mit Referenzdaten für Silber aus [88] kalibriert. Potentiale wurden mit einem Jaissle 1002 T-NC Potentiostat angelegt. Die Arbeitselektrode wurde für XPS mit Erde verbunden. Für UPS wurde zwischen Arbeitselektrode und Erde eine Spannung von  $-6\text{ V}$  ( $\text{Ag}^{\text{I}}$ ) und  $-7\text{ V}$  ( $\text{Ag}^{\text{II}}$ ) aufgeprägt. Beide Proben zeigten nach der Präparation kleine Kohlenstoffverunreinigungen. Diese wurden entfernt, indem sie bei  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit gepumptem Sauerstoff verbrannt wurden. Danach wurden die Elektroden durch Anlegen eines bezüglich des OCP leicht kathodischen Potentials elektrochemisch von Sauerstoff gereinigt.

Zu Beginn der Messungen wurde davon ausgegangen, dass mit Hilfe des eingebauten Blendensystems vor dem hemisphärischen Analysator durch Wahl einer geeigneten Lochblende ein Ausschnitt der durch die Röntgenquelle bestrahlten Fläche festgelegt werden könnte. Deshalb wurde die Elektrodenfläche als ausreichend angesehen, um eine Erfassung des umgebenden Substrats ausschließen zu können. Erst gegen Ende der Arbeit wurde durch den Vergleich von Spektren, die mit verschiedenen Blenden auf-

genommen worden waren, festgestellt, dass die Wahl der Blende bei dem verwendeten Spektrometer keinen Einfluss auf die erfasste Fläche, sondern nur auf die Intensität hat. Die erfasste Fläche entspricht deshalb in jedem Falle der durch die Quelle bestrahlten Fläche. Diese besitzt bei XPS schätzungsweise 1 cm Durchmesser, bei UPS dagegen nur rund 3 mm. Während die Information bei UPS deshalb verlässlich von der Elektrode stammt, treten bei XPS auch angrenzende Bereiche in Erscheinung.

### 3.2.1 Verschaltung der Elektroden bei der Photoelektronenspektroskopie

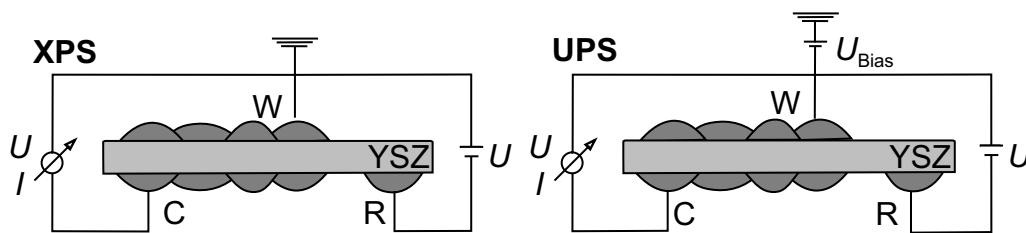


Abbildung 3.7: Verschaltung der Elektroden für XPS (links) und UPS (rechts).

Für Messungen unter Potentialbelastung müssen Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode an einen Potentiostat angeschlossen werden, damit zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ein konstantes definiertes Potential eingestellt werden kann. Die Schaltungen für XPS und UPS zeigt Abb. 3.7. Dabei hat die Erdung der Elektroden Einfluss auf die Lage der entsprechenden Peaks im Photoelektronenspektrum. Wenn die Arbeitselektrode auf Erde liegt, erscheinen die zugehörigen Silberpeaks und die aller Sauerstoffkomponenten, die mit der Silberelektrode im elektronischen Gleichgewicht stehen, bei konstanter Bindungsenergie, unabhängig vom angelegten Potential. Dagegen verschieben sich die Peaks der YSZ-Tablette und der Sauerstoffkomponenten, die mit ihr im elektronischen Gleichgewicht stehen um einen Betrag, der höchstens dem vorgegebenen Potential entspricht (s. Abschnitt 2.4.3).

Um bei UPS die Photoelektronen niedriger kinetischer Energie, die die Einsatzkanäle liefern, detektieren zu können, muss die Probe gegenüber dem geerdeten Spektrometer auf ein negatives Potential ( $U_{\text{Bias}}$ ) von mindestens 5 V gelegt werden, das heißt, zwischen Erde und Arbeitselektrode wird eine zusätzliche Spannungsquelle geschaltet.

### 3.2.2 Auswertung von Röntgen-Photoelektronenspektren

Die XP-Spektren müssen zur Auswertung aufbereitet werden. Dafür wird das Programm PConvert von R. Rummel [89] eingesetzt. Der erste Schritt ist die Umrechnung der gemessenen kinetischen Energien in eine auf Literaturwerte [88] kalibrierte Energieskala mit Hilfe einer Kalibrierfunktion, die anhand von Messungen an Silberfolie

Quelle	Energie (eV)	Relative Intensität	Linienbreite (eV)
Mg K $_{\alpha 1,2}$	1253,6	100	0,68
Mg K $_{\alpha 3}$	1262,0	8,0	
Mg K $_{\alpha 4}$	1263,8	4,1	

Tabelle 3.1: Eigenschaften der Hauptlinie und der Nebenlinien der Mg K $_{\alpha}$ -Strahlung nach [89] und [90].

erhalten wurde. Dies ermöglicht den Vergleich der Bindungsenergien mit Literaturwerten. Außerdem muss dadurch auch die Austrittsarbeit des Spektrometers nicht bekannt sein (s. Abschnitt 2.4). Als zweites folgt die *Satellitensubtraktion*. Das Spektrum wird rechnerisch um Anteile korrigiert, die von Nebenlinien der nicht monochromatischen Röntgenstrahlung stammen. Neben der Mg K $_{\alpha 1,2}$ -Linie mit  $h\nu = 1253,6$  eV führen auch die Mg K $_{\alpha 3}$ - und die Mg K $_{\alpha 4}$ -Linie zu Signalen. Ihre Energie und ihre relative Intensität bezogen auf die Hauptlinie zeigt Tab. 3.1.

Der dritte Schritt besteht in der *Untergrundkorrektur*. Dabei wird der Sekundärelektronenuntergrund des Spektrums mathematisch berechnet links und rechts vom untersuchten Signal abgezogen. So erhält man ein Signal, das auf beiden Seiten einen konstanten Untergrund aufweist. Es gibt verschiedene Ansätze, wie diese Korrektur durchgeführt wird. Im Programm PConvert wird ein iteratives Verfahren nach Shirley [91] verwendet, welches den stufenförmigen Verlauf des Sekundärelektronenuntergrunds im Bereich eines Photoelektronensignals berücksichtigt [89]. Die nach diesen Schritten erhaltenen Spektren werden mit dem Programm Origin 6.0 [92] angepasst. Dabei kann die Anpassungsfunktion ausgewählt werden. Die Linienform der Signale hängt von den Prozessen ab, die die Linienverbreiterung verursachen. Man unterscheidet *homogene und inhomogene Verbreiterungen* [22]. Homogen ist eine Verbreiterung, wenn alle Teilchen die gleiche Strahlung absorbieren oder emittieren. Die Form einer solchen Bande entspricht einer *Lorentz*-Bande. Tragen verschiedene Teilchen nicht mit der gleichen Resonanzfrequenz zur Verbreiterung bei, so ist die Verbreiterung inhomogen und die Bande besitzt *Gauß*-Form. Spielen beide Effekte für die Linienbreite eine Rolle, so ergibt sich eine überlagerte Kurve, eine *Voigt*-Bande. Für die XP-Signale wird ursprünglich eine Lorentz-Bande angenommen, die durch inhomogene Verbreiterung zu einer Voigt-Bande verbreitert wird. Deshalb wird für die Anpassung oft eine solche Voigt-Funktion verwendet. Die Funktionen, die Origin verwendet, sind in Gl. 3.1-3.3 gegeben. Dabei gibt  $w$  die Halbwertsbreite,  $x_c$  das Zentrum der Funktion und  $A$  die Fläche des Signals an. Bei der Voigt-Funktion entsprechen  $w_G$  und  $w_L$  den Halbwertsbreiten des Gauß- bzw. Lorentzanteils. Abb. 3.8 zeigt eine Gauß- und eine Lorentz-Funktion für  $w = 2$ ,  $A = 1000$  und  $x_c = 500$ . Mathematisch entsteht die Voigtfunktion durch eine Faltung der beiden Ausgangsfunktionen. Die Form der Voigtfunktion liegt daher zwischen den beiden Grenzformen.



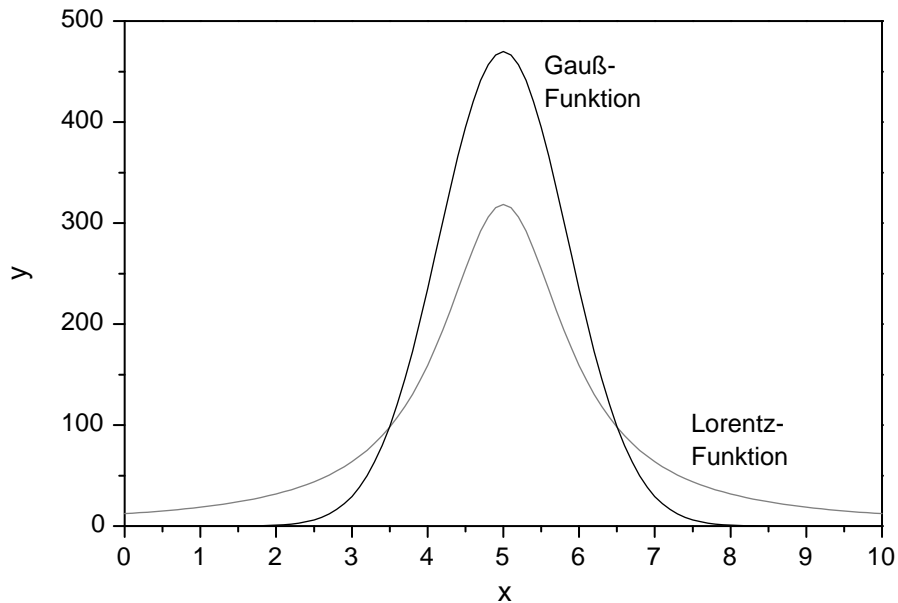


Abbildung 3.8: Lorentz- und Gaußfunktion.

$$\text{Lorentz } y = \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad (3.1)$$

$$\text{Gauß } y = \frac{A}{w} \cdot \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \cdot \exp \frac{-4 \ln 2 \cdot (x-x_c)^2}{w^2} \quad (3.2)$$

$$\text{Voigt } y = y_0 + A \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{w_L}{w_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{x-x_c}{w_G} - t\right)^2} dt \quad (3.3)$$

Die beschriebenen Funktionen sind nur für symmetrische Signale geeignet. Für Metalle ist aber im allgemeinen Fall aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Elektrogenas und dem durch Photoemission entstandenen Loch eine asymmetrische Signalform zu erwarten [93]. Ist die Asymmetrie stark ausgeprägt, muss also eine asymmetrische Funktion zur Anpassung gewählt werden.

### 3.3 Elektrische Messmethoden

Die Elektrodenreaktionen wurden durch elektrische stationäre und instationäre Messungen charakterisiert. Zur Bestimmung der Strom-Spannungskennlinie der Arbeitselektrode wird in Dreipunktanordnung gemessen. Das Messprinzip zeigt Abb. 3.9. Für flächenhaft ausgedehnte Elektroden tritt i. A. eine Polarisation der Gegenelektrode auf.

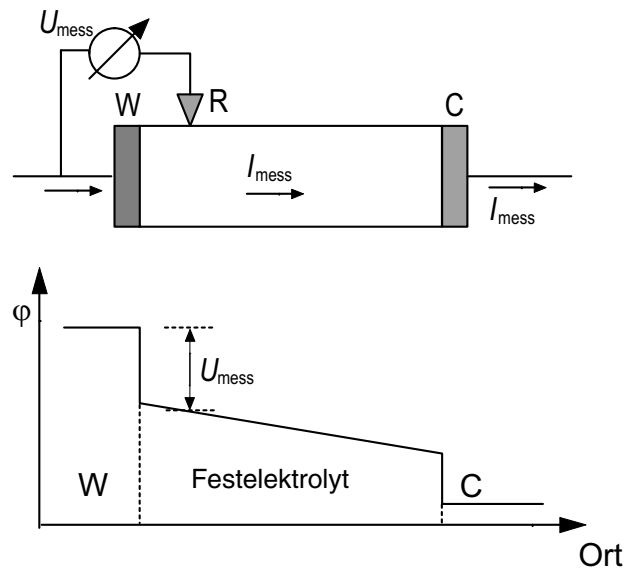


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Prinzips von Dreipunktmessungen für ausgedehnte Elektroden [85]. Unten ist der Potentialverlauf  $\Delta\phi$  ( $\Delta\phi = \phi - \phi_{Gl}$ ) in der Probe angegeben. Bei der Messung wird nur der Potentialabfall  $U_{mess}$  erfasst.

Will man durch die Messung nur die Überspannung der Arbeitselektrode erfassen, benötigt man eine nicht stromdurchflossene Referenzelektrode. Diese Notwendigkeit entfällt bei der Verwendung von Punktelektroden, da hier die großflächige Gegenelektrode nicht wesentlich polarisiert wird. Bei der Dreielektrodenanordnung wird aufgrund des Abstandes zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ein Anteil des Elektrolytwiderstands miterfasst. Dieser Elektrolytanteil kann mit Impedanzspektroskopie bestimmt und das Elektrodenpotential entsprechend korrigiert werden (*IR-Korrektur*). Diese Korrektur wird in dieser Arbeit dort durchgeführt, wo eine quantitative Aussage in Bezug auf das Elektrodenpotential gemacht wird. Sie ist i. A. klein ( $< 10\%$ ) und nur bei großen Strömen relevant.

Für stationäre Strom-Spannungskurven wurden die Signale des Potentiostaten ausgewertet. Die Impedanzspektroskopie wurde mit einem Messstand aus Potentiostat Solartron EI 1286 und Frequenzganganalysator Solartron FRA 1255 durchgeführt, wie er in Abb. 3.10 gezeigt ist. Der Frequenzganganalysator liefert eine sinusförmige Wechselspannung. Der Potentiostat regelt den Strom  $I(\omega)$  zwischen Arbeitselektrode W und Gegenelektrode C so, dass zwischen den Elektroden R1 und R2 das Potential  $U'(\omega)$  anliegt. Dieses Potential setzt sich aus dem Eingangssignal  $U(\omega)/100$  und der Gleichspannung  $U_{stat}$  zusammen. Wechselstrom- und Wechselspannungsanteil werden wieder an den Frequenzganganalysator übergeben, der die Beträge von beiden sowie ihre Phasenverschiebung bestimmt und daraus die komplexe Impedanz  $Z(\omega)$  berechnet. Es wurde mit Frequenzen im Bereich zwischen 65 kHz und 1 mHz und Amplituden von 10 - 20 mV gearbeitet. Die Anpassung der Spektren erfolgte mit dem Programm *Equi-*

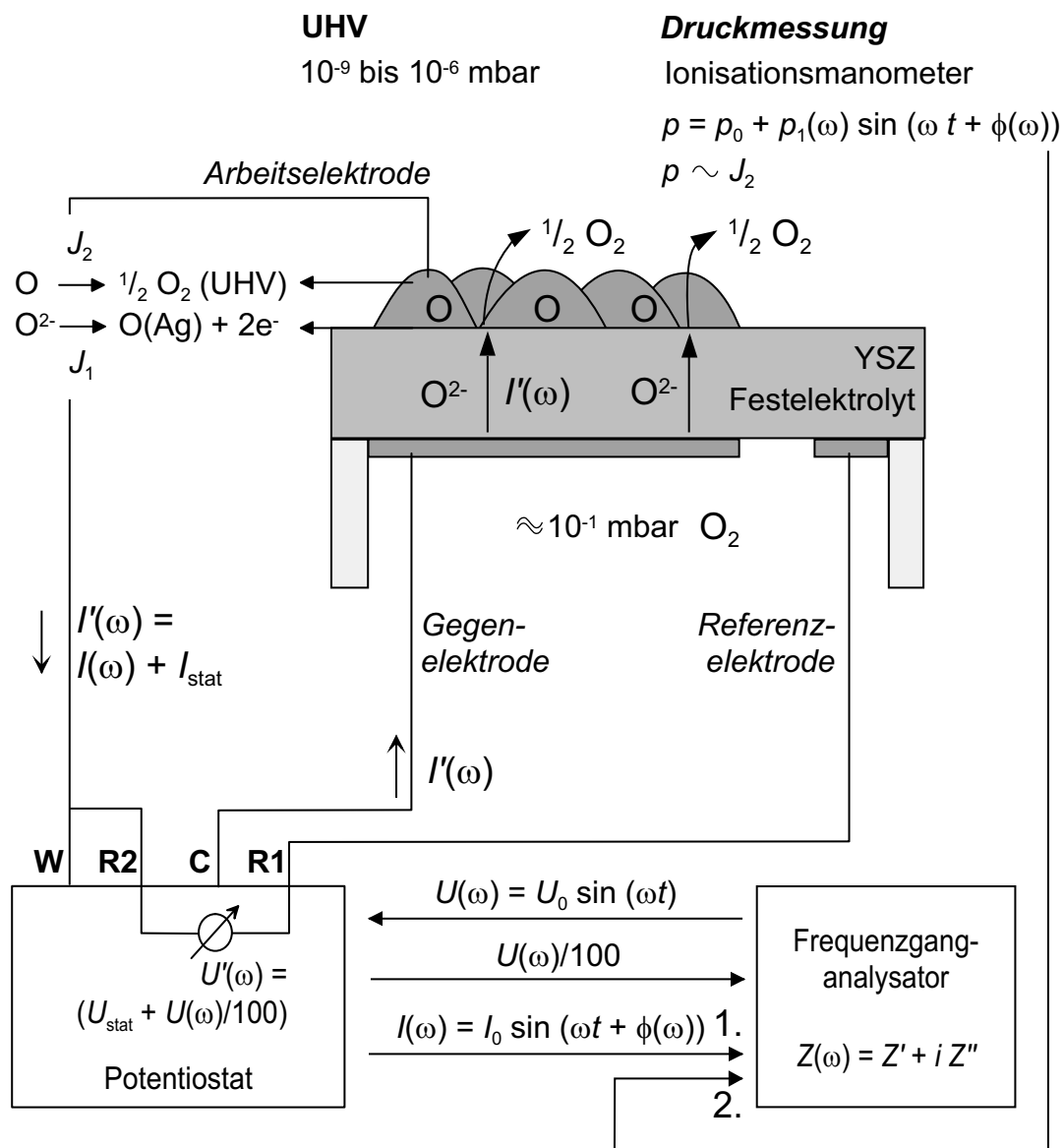


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Anordnung für Impedanzmessungen. Wird an den Stromeingang des Frequenzganganalysators das Stromsignal des Potentiostaten angelegt (Möglichkeit 1.), so wird der elektrische Strom an der Grenzfläche Festelektrolyt/Arbeits-elektrode beobachtet. Dies entspricht der gängigen *elektrochemischen Impedanzspektroskopie*. Da der Druck in der Analysenkammer vom Ausbau des Sauerstoffs ins Vakuum abhängt, wird durch Übergabe des Ausgangssignals des Ionisationsmanometers an den Frequenzganganalysator (Möglichkeit 2.) das frequenzabhängige Verhalten des Sauerstoffausbaus zugänglich (*Oberflächenimpedanzspektroskopie*).

*valent Circuit* [94]. Dazu werden Ersatzschaltbilder vorgegeben und deren Elemente so variiert, dass das experimentell beobachtete Wechselstromverhalten gut beschrieben wird.

Bei der beschriebenen elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird der elektrische Strom an der Grenzfläche Arbeitselektrode/Elektrolyt untersucht. Im stationären Fall, also bei Gleichstrommessungen, ist dieser Elektronenstrom über  $I = 2FJ_1$  mit dem Teilchenstrom  $J_1$  in Abb. 3.10 verbunden, der dem Übergang der Oxidionen im YSZ zu gelöstem Sauerstoff im Silber entspricht. Bei instationären (d. h. Wechselstrom-) Messungen, werden zusätzlich die kapazitiven Ströme an der Grenzfläche erfasst.

Die Versuchsanordnung im Ultrahochvakuum ermöglicht eine Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten, da über das Ionisationsmanometer der Druck in der Analysenkammer als Messgröße zugänglich ist. Reicht das durch den Potentiostaten vorgegebene Elektrodenpotential  $U_{WR}$  aus, um einen nennenswerten Oxidionenstrom vom Reservoir zur Arbeitselektrode zu erzeugen, dann steigt der Druck in der Analysenkammer an, weil der Sauerstoff an der Elektrodenoberfläche ins UHV ausgebaut wird. Wird das Elektrodenpotential  $U_{WR}$  durch eine Wechselspannung moduliert, so ermöglicht das Messsignal des Manometers eine frequenzabhängige Untersuchung des Sauerstoffausbaus. Analysiert wird dabei der Teilchenstrom zwischen Elektrodenoberfläche und Gasphase ( $J_2$  in Abb. 3.10). Diese neue Messmethode kann als *Oberflächenimpedanzspektroskopie* (OIS) bezeichnet werden. Da sich die Information, die im EI-Spektrum enthalten ist, aus mehreren Prozessen zusammensetzt, ist die zusätzliche Information über den Oberflächenausbau eine wertvolle Ergänzung zur Aufklärung der Elektrodenprozesse. In Abb. 3.10 wird gezeigt, dass man den Eingang des Frequenzganganalysators, an dem bei EIS das Stromausgangssignal des Potentiostaten anliegt, mit dem sinusförmigen Ausgangssignal des Ionisationsmanometers belegen kann. Man erhält so das Frequenzverhalten des Druckes in der Analysenkammer, welcher vom Sauerstoffausbau ins UHV abhängt, also vom Teilchenstrom  $J_2$  in Abb. 3.10. Insbesondere werden bei dieser Methode keine kapazitiven Anteile erfasst.

In Abschnitt 2.5 wurde die elektrochemische Impedanz für eine durchtrittsbestimmte Elektrodenreaktion beschrieben. Es ergibt sich für die Gesamtimpedanz der Ausdruck in Gl. 2.42. Der gesamte Potentialabfall  $U(\omega)$  kann aufgeteilt werden in einen Anteil  $U_1(\omega)$ , der am Elektrolyten mit dem Widerstand  $R_E$  abfällt und einen Anteil  $U_2(\omega)$ , der an der RC-Parallelschaltung abfällt.

$$Z_{EC}(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = R_E + \frac{R_D - i\omega R_D^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2} \quad (3.4)$$

$$U_2(\omega) = U(\omega) - U_1(\omega) = U(\omega) - I(\omega) \cdot R_E \quad (3.5)$$

Bei der OIS wird wie beschrieben der kapazitive Anteil nicht miterfasst. D. h. der Strom  $I_C$ , der über die Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  im oberen Ersatzschaltbild von

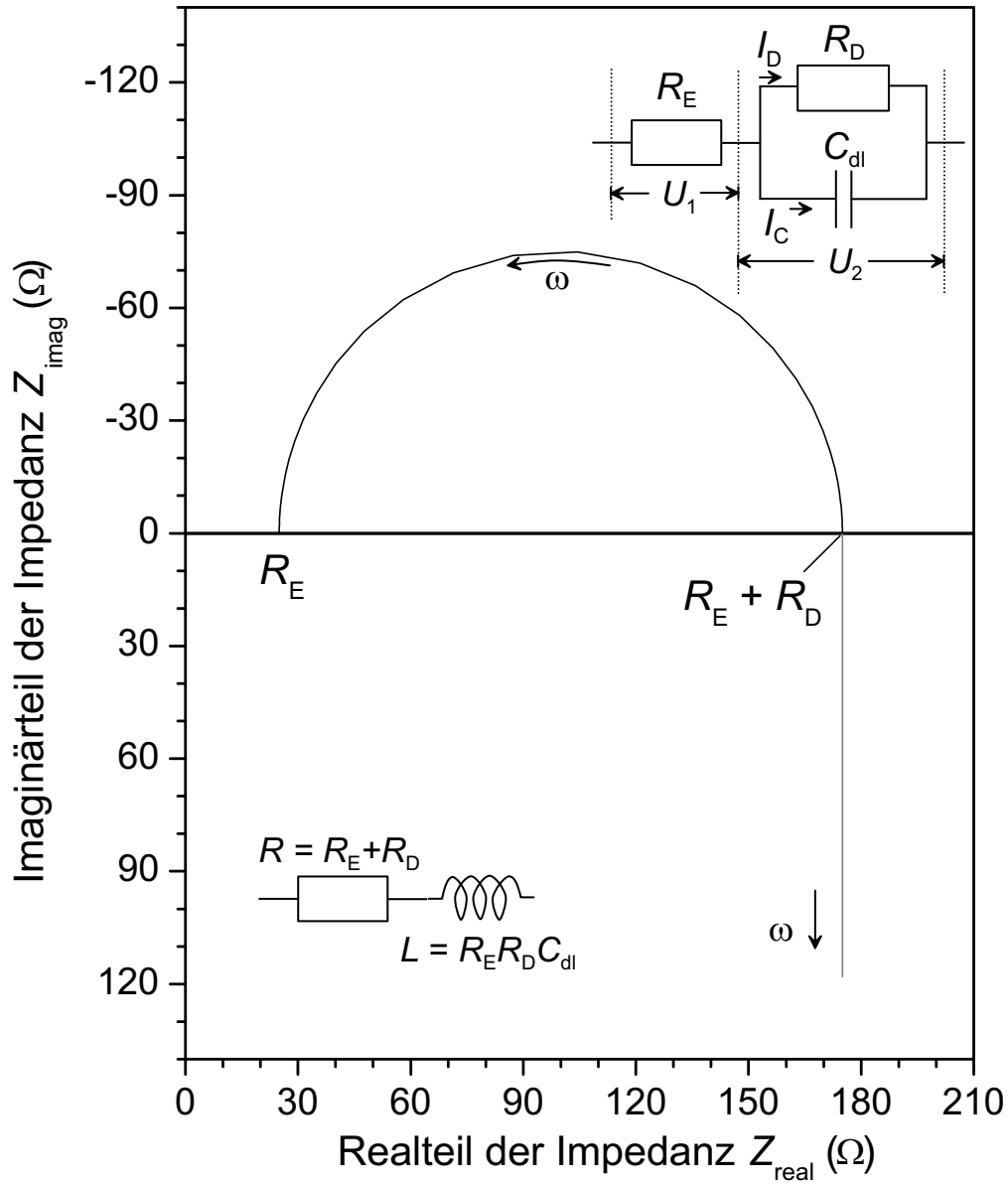


Abbildung 3.11: Berechnete Impedanzspektren für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (oben) und die Oberflächenimpedanzspektroskopie (unten) im Falle einer durchtrittsbestimmten Elektrodenreaktion. Als Parameter wurden vorgegeben:  $C_{dl} = 100 \mu\text{F}$ ,  $R_E = 25 \Omega$  und  $R_D = 150 \Omega$ . Damit ergibt sich  $L = 0,375 \text{ H}$ .

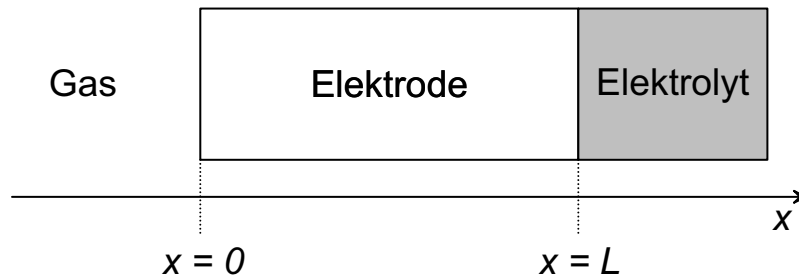


Abbildung 3.12: Modell einer Elektrode mit definierter Diffusionslänge  $L$ .

Abb. 3.11 fließt, wirkt sich nicht auf die Oberflächenimpedanz aus. Nur der Strom  $I_D$  über den Durchtrittswiderstand  $R_D$  erscheint im OI-Spektrum. Für ihn gilt

$$I_D(\omega) = \frac{U_2(\omega)}{R_D} \quad (3.6)$$

Die Oberflächenimpedanz beträgt also

$$Z_{\text{OF}} = \frac{U(\omega)}{I_D(\omega)} = R_D \cdot \frac{U(\omega)}{U_1(\omega)} = R_D \cdot \frac{U(\omega)}{U(\omega) - I(\omega) \cdot R_E} = \frac{R_D}{1 - \frac{R_E}{Z(\omega)}} \quad (3.7)$$

Durch Umformung dieses Ausdrucks, wie sie in Anhang A.1 durchgeführt ist, erhält man einen einfachen Ausdruck für die Oberflächenimpedanz

$$Z_{\text{OF}} = Z_R + Z_L = R + i\omega L \quad (3.8)$$

$$\text{mit } R = R_E + R_D \quad (3.9)$$

$$L = R_E \cdot R_D \cdot C_{\text{dl}} \quad (3.10)$$

Die Impedanz einer *durchtrittsbestimmten* Elektrodenreaktion gemäß Gl. 2.42, berechnet für Daten, die den experimentell in dieser Arbeit erhaltenen nahekommen, zeigt Abb. 3.11 oben, die Oberflächenimpedanz mit den gleichen Parametern Abb. 3.11 unten.

Für den Fall, dass der Gesamtprozess nicht durch den Ladungsübergang bestimmt ist, sondern *transportbestimmt* ist, gelten andere Beziehungen für elektrochemische Impedanz und Oberflächenimpedanz. Bei einer Elektrode mit Volumentransport von atomarem Sauerstoff geht man näherungsweise von einer eindimensionalen Diffusion mit definierter, einheitlicher Diffusionslänge  $L$  aus. Das entsprechende Modell, für das die Berechnung der Impedanz durchgeführt wird, zeigt Abb. 3.12. Um die Impedanz für diesen Fall zu berechnen, muss eine Lösung für das 2. *Ficksche Gesetz* gefunden werden

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_x \quad (3.11)$$

Ein allgemeiner Ansatz bestimmt als Randbedingungen für das Problem die Konzentrationen an den Grenzflächen Gas/Elektrode ( $x = 0$ ) und Elektrode/Elektrolyt ( $x = L$ ).

Diese setzen sich aus der Konzentration  $c_0$ , die dem stationären Strom entspricht, und einem instationären Anteil  $c_i$  zusammen

$$x = 0 \quad c = c_0 + c_2(\omega) \exp i\omega t \quad (3.12)$$

$$x = L \quad c = c_0 + c_1(\omega) \exp i\omega t \quad (3.13)$$

Für die Beschreibung der Impedanz sind nur die instationären Anteile von Bedeutung. Zur Lösung der Differentialgleichung wird eine Laplace-Transformation durchgeführt. Dann wird ein allgemeiner Lösungsansatz für die oben angeführten Randbedingungen angepasst. Die einzelnen Schritte finden sich im Anhang A.2. Die Lösung für die instationären Anteile der Laplace-Transformierten der Konzentration  $\bar{c}$  mit der Laplace-Variable  $p = i\omega$

$$\bar{c}(x) = \frac{1}{2p} c_1 \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}x\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} + \frac{1}{2p} c_2 \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}(L-x)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} \quad (3.14)$$

setzt man in das 1. Ficksche Gesetz ein und erhält für die Laplace-Transformierte der instationären Anteile der Teilchenstromdichte

$$\bar{J}(x) = -D \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right) = -\frac{\sqrt{Dp}}{2p} \left[ c_1 \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}x\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} - c_2 \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}(L-x)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} \right] \quad (3.15)$$

Daraus ergibt sich die Laplace-Transformierte der instationären Anteile des Stromes

$$\bar{I} = zFA\bar{J}(x) = 2FA \frac{\sqrt{Dp}}{2p} \left[ c_1 \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}x\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} - c_2 \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}(L-x)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} \right] \quad (3.16)$$

Die Laplace-Transformierte der instationären Anteile der Spannung lautet

$$\bar{U} = \frac{U_1}{2p} \quad (3.17)$$

Die komplexe Impedanz ergibt sich direkt aus den Laplace-Transformierten

$$Z = \frac{\bar{U}}{\bar{I}} \quad (3.18)$$

Da mit der EIS der Strom über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt erfasst wird, muss man  $x = L$  einsetzen, während für OIS der Strom über die Grenzfläche Gas/Elektrode, also  $x = 0$  relevant ist. Eine einfache Lösung erhält man, wenn für die Grenzfläche Gas/Elektrode eine ideale Durchlässigkeit angenommen wird. Das heißt, dass der Übergang in die Gasphase beliebig schnell vor sich geht.

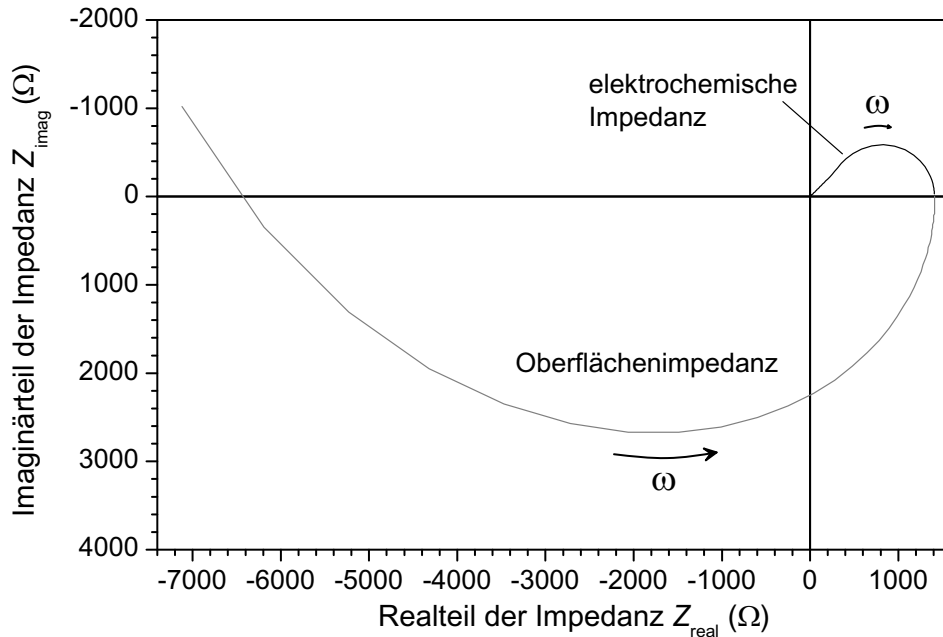


Abbildung 3.13: Berechnete Spektren für elektrochemische Impedanz (schwarz) und Oberflächenimpedanz (grau) einer Elektrode mit definierter Diffusionslänge  $L$  bei diffusionskontrolliertem Sauerstoffaustausch.

Als Lösung für die transportbestimmte elektrochemische Impedanz erhält man

$$Z_{EC} = \frac{RT}{4F^2 A c_0} \frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{i\omega L^2}{D}}\right)}{\sqrt{i\omega D}} \quad (3.19)$$

Dieses Element ist in Anpassungsprogrammen wie [94] standardmäßig vorhanden.

Für die transportbestimmte Oberflächenimpedanz ergibt sich dagegen

$$Z_{OF} = \frac{RT}{4F^2 A c_0} \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{i\omega L^2}{D}}\right)}{\sqrt{i\omega D}} \quad (3.20)$$

Dieses Element ist in Anpassungsprogrammen bisher nicht berücksichtigt.

Simulierte Spektren für elektrochemische Impedanz und Oberflächenimpedanz zeigt Abb. 3.13. Sie treffen sich für den Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$  im Schnittpunkt mit der Realteilachse. Die Einheit der Impedanz in der Abbildung ist  $\Omega$ , da in der Ableitung von der Teilchenstromdichte auf den Strom umgerechnet wurde. Dieser Strom, der dem Teilchenstrom über die Grenzfläche Gas/Elektrode entspricht, ist experimentell nicht direkt zugänglich.



# Kapitel 4

## Ergebnisse

### 4.1 XPS-Untersuchungen an YSZ

Bei den Untersuchungen an porösen Silberelektroden wird immer ein Anteil des YSZ-Substrats miterfasst. Um diesen Beitrag identifizieren zu können, wurden Messungen am reinen YSZ-Substrat ohne Elektroden durchgeführt. Auf der gegenüberliegenden Seite wurden Referenz- und Gegenelektrode aus Platinpaste präpariert wie oben beschrieben. Es wurden XPS-Messungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 350 °C und 550 °C mit Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $h\nu = 1253,6$  eV) als Anregungsquelle durchgeführt. Abb. 4.1 zeigt das Übersichtsspektrum der YSZ-Tablette, aufgenommen bei 550 °C mit der mit Erde verbundenen Platingegenelektrode als Potentialbezugspunkt. Die Fermi-Energie wird daher über den Sauerstoffpartialdruck im Rohr festgelegt, der bei  $p_{O_2} = 10^{-1}$  mbar liegt. Das Signal bei  $E_b \approx 100$  eV wird durch Queranregung des Zr 3p-Signals, ein Teil des Signals bei  $E_b \approx 300$  eV durch Queranregung des O 1s-Signals durch die Al-Anode hervorgerufen.

Das O 1s- und das Zr 3d-Signal wurden genauer analysiert, da sie wegen ihrer Intensität die größte Bedeutung für den Substratbeitrag bei porösen Elektroden besitzen. Abb. 4.2 zeigt das O 1s-Spektrum bei 550 °C. Es lässt sich mit zwei Komponenten, die durch Gauß-Funktionen beschrieben werden, anpassen. Die Komponente bei

O 1s	550 °C	500 °C	450 °C	400 °C	350 °C
Komponente 1 (OH): $E_b$ (eV)	531,3	531,2	531,2	531,1	531,0
Anteil (%)	27	27	27	27	29
Komponente 2 ( $O^{2-}$ ): $E_b$ (eV)	529,4	529,4	529,4	529,3	529,2
Anteil (%)	73	73	73	73	71
Halbwertsbreite (eV)	2,3	2,3	2,3	2,2	2,2

Tabelle 4.1: Bindungsenergien  $E_b$  in eV und Anteile der zwei Sauerstoffkomponenten am O 1s-Signal für verschiedene Temperaturen.

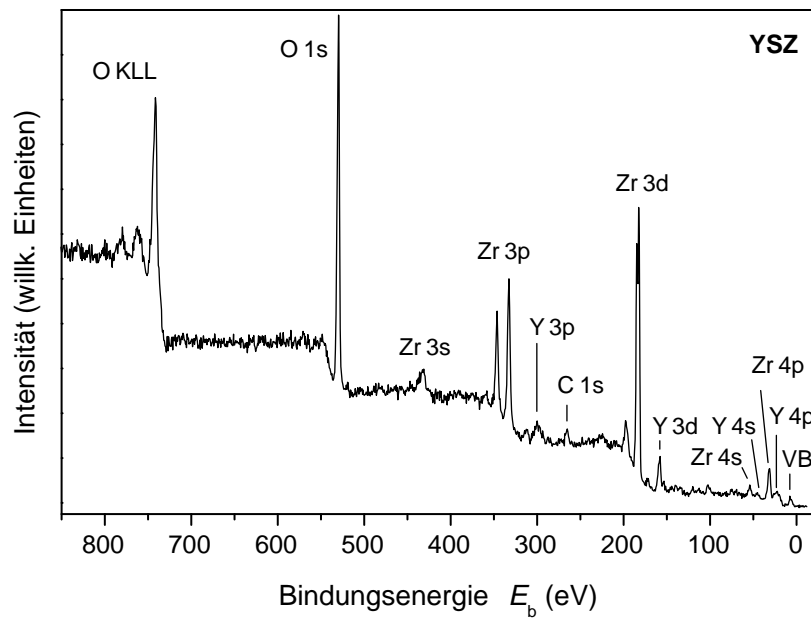


Abbildung 4.1: Mg  $K_{\alpha}$ -Übersichtsspektrum der YSZ-Tablette bei 550 °C nach Satelliten-subtraktion (VB = Valenzband).

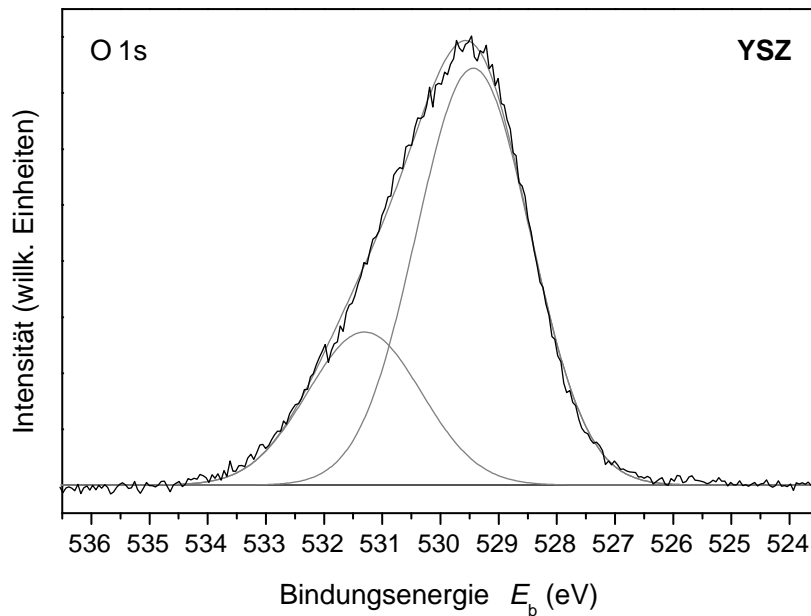


Abbildung 4.2: Mg  $K_{\alpha}$ -O 1s-Spektrum der YSZ-Tablette bei 550 °C, Gegenelektrode auf Erde, mit Anpassungsfunktionen für zwei Signale sowie deren Überlagerung.

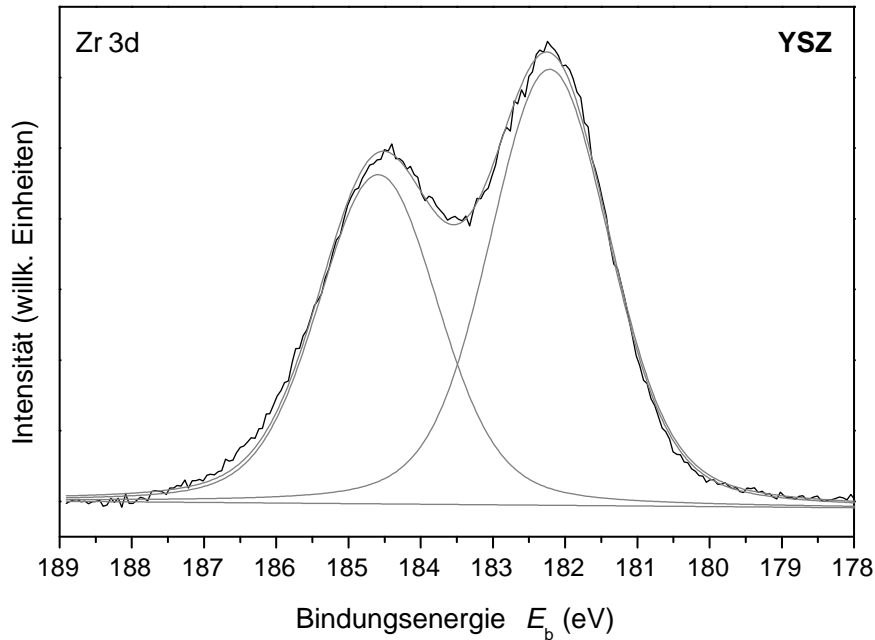


Abbildung 4.3: Mg  $K_{\alpha}$ -Zr 3d-Spektrum der YSZ-Tablette bei 550 °C, Gegenelektrode auf Erde, mit Anpassungsfunktionen für zwei Signale sowie deren Überlagerung.

Zr 3d	550 °C	500 °C	450 °C	400 °C	350 °C
3d <sub>3/2</sub> : $E_b$ (eV)	184,6	184,6	184,5	184,5	184,4
Anteil (%)	43	43	43	43	43
3d <sub>5/2</sub> : $E_b$ (eV)	182,2	182,2	182,1	182,1	182,0
Anteil (%)	57	57	57	57	57
Halbwertsbreite (eV)	2	2	1,9	1,9	1,9

Tabelle 4.2: Bindungsenergien  $E_b$  in eV und Anteile der Zr 3d<sub>3/2</sub>- und Zr 3d<sub>5/2</sub>-Signale sowie Halbwertsbreiten für verschiedene Temperaturen.

niedrigerer Bindungsenergie wird oxidischem Sauerstoff zugeordnet, die bei höherer Bindungsenergie Hydroxylgruppen an der Oberfläche [80][8]. Eine Anpassung ohne Vorgaben ergibt für die OH-Gruppen ein sehr breites Signal mit einer Halbwertsbreite von 3,2 eV und einer Bindungsenergie von 530,3 eV. Die zweite Komponente liegt bei 529,2 eV und hat mit 1,8 eV eine deutlich kleinere Halbwertsbreite. Das OH-Signal überwiegt mit rund 72 % Anteil an der Gesamtintensität. Diese Intensitätsverteilung entspricht nicht den genannten Literaturergebnissen, die gerade umgekehrte Intensitätsverhältnisse fanden. Außerdem ist ein derartiges Überwiegen der OH-Gruppen auch physikalisch nicht sinnvoll. In Abschnitt 2.4.1 wurde abgeschätzt, dass 3-4 Ionenlagen von YSZ zum O 1s-Signal beitragen, d. h. die  $O^{2-}$ -Komponente muss überwiegen, denn die OH-Gruppen sind auf die Oberfläche beschränkt und können höchstens eine Monolage ausbilden. Eine plausible Anpassung ist nur möglich, wenn die Halbwertsbreiten der beiden Komponenten gleichgesetzt werden. Es gibt zwar dafür keine strenge physikalische Begründung. Doch zeigen Ergebnisse an  $TiO_2$ -Oberflächen gleiche Halbwertsbreiten für OH- und  $O^{2-}$  [95]. Auch Zipprich und Frank haben für die beiden Spezies auf YSZ ähnliche Halbwertsbreiten gefunden. Unter dieser Voraussetzung erhält man zwei Signale mit einer Halbwertsbreite von 2,3 eV. Die intensivere Komponente ist jetzt die oxidische Form mit etwa 73 % Intensitätsanteil und einer Bindungsenergie von 529,4 eV. Die OH-Gruppen zeigen eine Bindungsenergie von 531,3 eV. Die Ergebnisse bei weiteren Temperaturen zeigt Tab. 4.1.

Abb. 4.3 zeigt das Zr 3d-Spektrum bei 550 °C. Die Anpassung des Spin-Bahnaufgespaltenen Signals erfolgte mit zwei Voigt-Funktionen. Tab. 4.2 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Temperaturen. Der relative Anteil der  $3d_{5/2}$ -Signale liegt mit etwa 57 % etwas tiefer als aufgrund der berechneten Wirkungsquerschnitte zu erwarten (59 %) [96].

Die Bindungsenergie aller Signale von YSZ verschiebt sich für tiefere Temperaturen zu niedrigeren Bindungsenergien. In Abschnitt 2.4.3 wurde beschrieben, dass die Bindungsenergien von Ionenleitern stets von der Lage der Fermi-Energie abhängen, die wiederum über die Sauerstoffeinbaureaktion in Gl. 2.35 definiert ist. Ist dieses Einbaugleichgewicht temperaturabhängig, so verändert sich auch  $E_F$  bei Änderung von  $T$ . Eine quantitative Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Fermi-Energie in YSZ wird durch die komplizierten Verhältnisse der elektronischen Leitfähigkeit erschwert. Verwendet man das Modell von Park und Blumenthal [40], erhält man eine Abnahme der Differenz zwischen Fermi-Energie und Akzeptorniveaus  $E_F - E_A$  um 0,055 eV bei Temperaturerniedrigung von 550 °C auf 350 °C. Diese Abnahme muss sich auch in den Bindungsenergien widerspiegeln. Die Abnahme der Bindungsenergie um etwa 0,2 eV kann so jedoch nur qualitativ erklärt werden.

## 4.2 Photoelektronenspektroskopie an Silberelektroden auf YSZ

### 4.2.1 Potentialabhängige UPS-Messungen

#### Dichte Probe $\text{Ag}^{\text{II}}$

Für die dichte Probe  $\text{Ag}^{\text{II}}$  wurden UP-Spektren in Abhängigkeit vom angelegten Potential mit He I-Strahlung aufgenommen. Abb. 4.4 zeigt ausgewählte Spektren der Silberelektrode, die bei  $550^\circ\text{C}$  und mit einem Sauerstoffdruck im Rohr von  $10^{-1}$  mbar aufgenommen wurden. Die zwischen Arbeitselektrode und Spektrometer angelegte *Bias*-Spannung (vgl. Abschnitt 3.2.1) betrug  $-7$  V. Das Spektrum beim OCP von

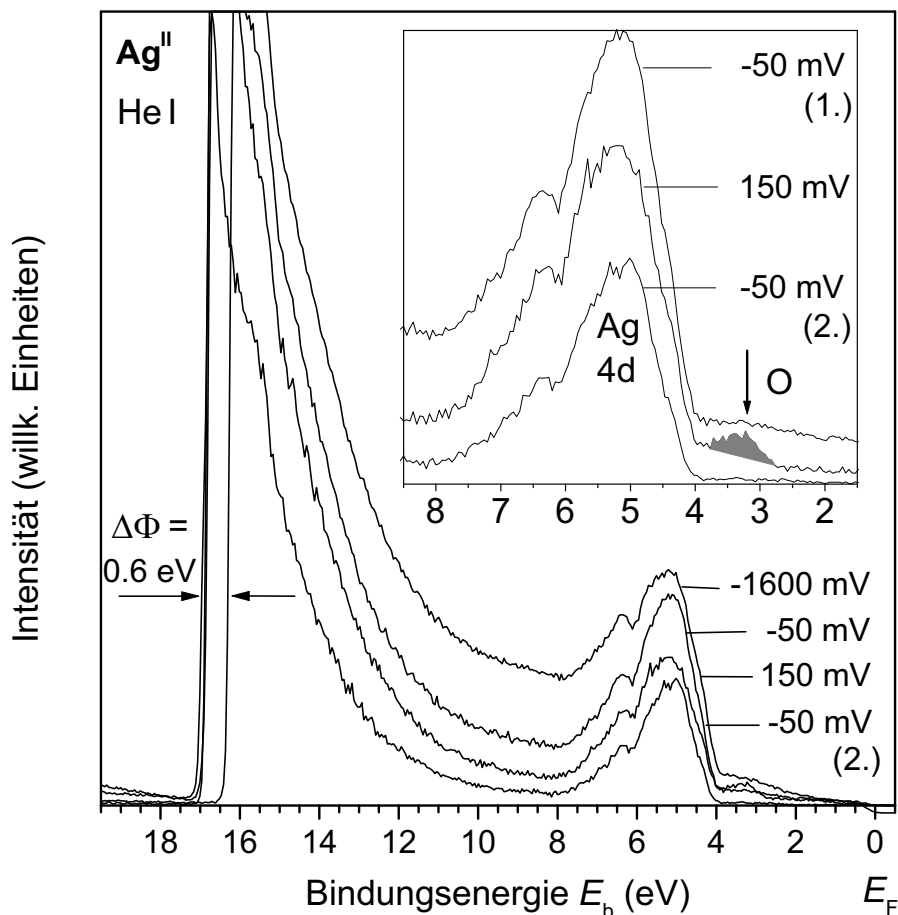


Abbildung 4.4: He I-Spektrum der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{II}}$  für vier verschiedene Potentiale bei  $550^\circ\text{C}$ . Der Ausschnitt zeigt die sauerstoffinduzierte Struktur bei  $E_b = 3,3$  eV.

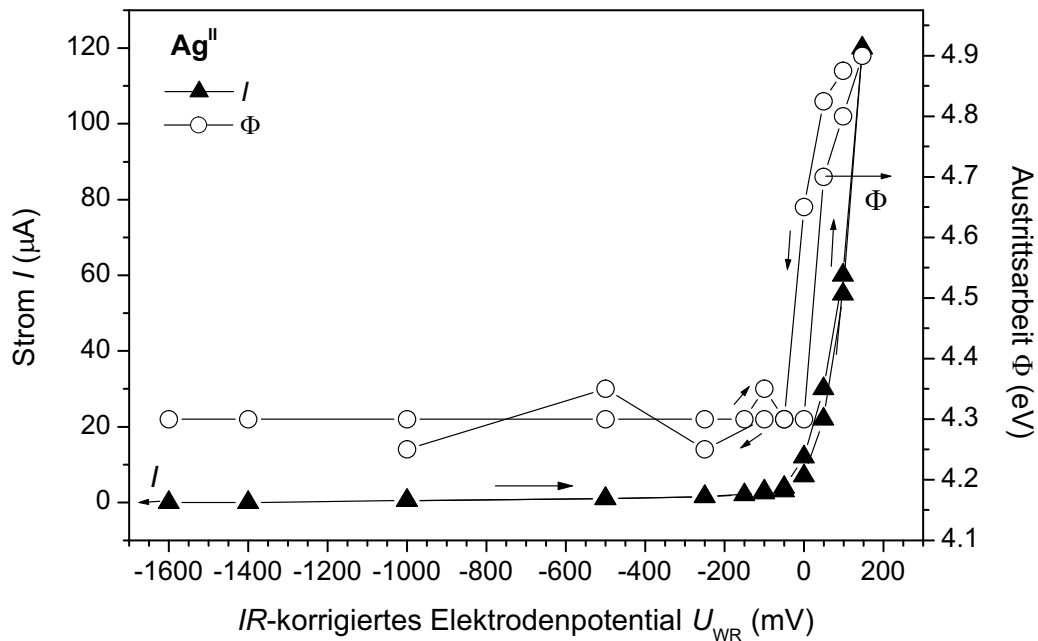


Abbildung 4.5: Austrittsarbeit  $\phi$  und Strom  $I$  der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{II}}$  in Abhängigkeit vom  $IR$ -korrigierten Elektrodenpotential  $U_{\text{WR}}$ .

$U_{\text{WR}} \approx -1600$  mV entspricht dem Valenzbandspektrum von metallischem Silber mit den intensiven Ag 4d-Zuständen zwischen  $E_{\text{b}} = 4$  eV und  $E_{\text{b}} = 8$  eV und den schwachen Ag 5sp-Zuständen bis zu  $E_{\text{F}}$ . Die Austrittsarbeit liegt bei 4,3 eV, was dem Literaturwert für metallisches Silber [97] entspricht. Wird das Elektrodenpotential  $U_{\text{WR}}$  zu mehr anodischen Werten hin verändert, bleibt die Einsatzkante zunächst über einen weiten Potentialbereich im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert. Erst bei  $U_{\text{WR}} = 0$  mV tritt eine deutliche Verschiebung der Einsatzkante zu niedrigeren Bindungsenergien auf. Dies korreliert mit dem Einsetzen eines merklichen Stromflusses durch den Elektrolyten, wie aus Abb.4.5 ersichtlich ist. In diesem Schaubild sind die Angaben der Elektrodenpotentiale  $IR$ -korrigiert worden, um mit anderen Arbeiten vergleichbar zu sein. Zwischen -50 mV und 150 mV steigt die Austrittsarbeit von 4,3 eV auf 4,9 eV. Im Valenzbandspektrum tritt in dem Potentialbereich, wo sich die Austrittsarbeit ändert und ein merklicher Stromfluss auftritt, ein zusätzliches Signal bei  $E_{\text{b}} = 3,3$  eV auf, also rechts vom Ag 4d-Band (s. vergrößerter Ausschnitt in Abb. 4.4). Integriert man die Fläche dieses Signals, ergibt sich eine sehr gute Korrelation mit der Austrittsarbeitsänderung  $\Delta\Phi$ , wie in Abb. 4.6 gezeigt. Gleichzeitig wird deutlich, dass die Abhängigkeit der gemessenen Austrittsarbeitsänderungen, der Fläche des Signals bei  $E_{\text{b}} = 3,3$  eV und des Stromes vom  $IR$ -korrigierten Elektrodenpotential jeweils stark nicht-linear ist. Für die höchsten anodischen Potentiale lässt sich der Beginn einer Sättigung bei der Austrittsarbeit erkennen. Alle beobachteten Effekte, Austrittsarbeitsänderung, sauerstoffinduziertes Valenzbandsignal und Stromfluss, sind vollkommen reversibel,

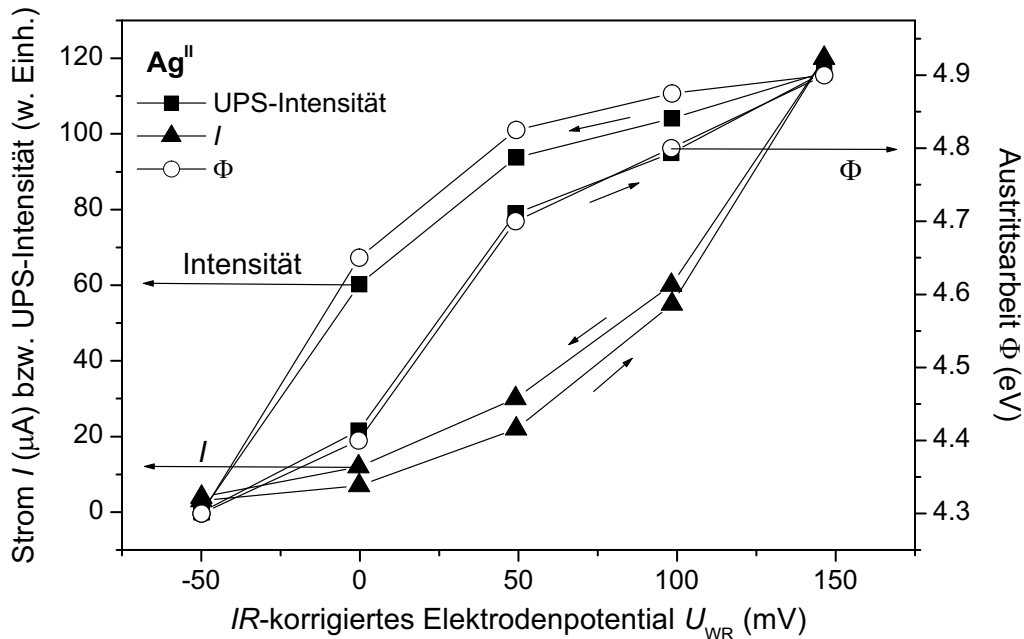


Abbildung 4.6: Austrittsarbeit  $\phi$ , Strom  $I$  und Intensität des sauerstoffinduzierten Signals bei  $E_b = 3,3$  eV der dichten Elektrode  $Ag^{II}$  in Abhängigkeit vom IR-korrigierten Elektrodenpotential  $U_{WR}$ .

mit einer gewissen Hysterese. Letztere zeigt, dass sich das System bei Aufnahme der jeweiligen Spektren etwa 15 Minuten nach Potentialänderung noch nicht wieder im Ausgangszustand befand.

### Poröse Probe $Ag^I$

Auch für Probe  $Ag^I$  wurden potentialabhängig He I-UP-Spektren aufgenommen. Abb. 4.7 zeigt die He I-Spektren der Silberelektrode für drei ausgewählte Potentiale. Die zwischen Arbeitselektrode und Spektrometer angelegte *Bias*-Spannung betrug hier 6 V. Beim Anlegen des *Bias* trat ein geringer Querstrom zwischen Elektrode und Erde auf, da wahrscheinlich zwischen Referenzelektrode und innerer Heizung ein hochohmiger Kontakt bestand. Dieser Effekt hat aber keine großen Auswirkungen auf die UP-Spektren, wie der Vergleich mit He II-Spektren ohne *Bias* zeigt. Das Spektrum bei  $U_{WR} = -1400$  mV, was etwa dem OCP dieser Elektrode entspricht, zeigt im Vergleich zur dichten Elektrode eine zusätzliche Struktur bei  $E_b = 12$  eV. Außerdem tritt zusätzliche Intensität auch im Bereich links vom Ag 4d-Signal, zwischen  $E_b = 10$  eV und  $E_b = 6$  eV, auf. Die Austrittsarbeit liegt bei  $\Phi = 4,05$  eV, also niedriger als bei metallischem Silber. Ändert man das Elektrodenpotential zeigen die Spektren im Gegensatz zur dichten Elektrode eine Verschiebung der Einsatzkante zu niedrigeren Bindungsenergien schon bei Potentialen, wo noch kein merklicher Strom durch

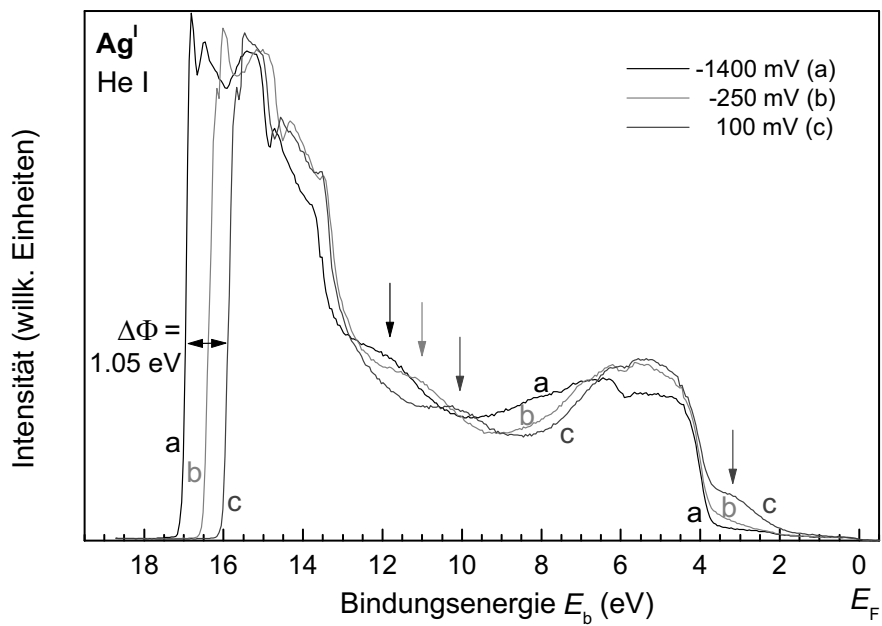


Abbildung 4.7: He I-Spektrum der porösen Elektrode Ag<sup>I</sup> für drei verschiedene Potentiale bei 550 °C.

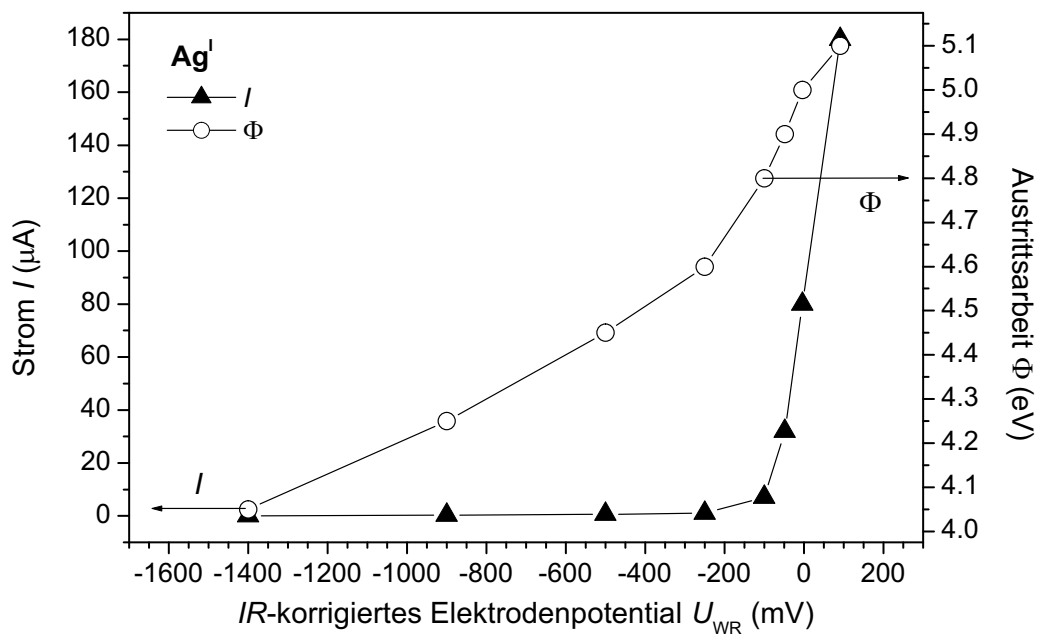


Abbildung 4.8: Austrittsarbeit  $\phi$  und Strom  $I$  der porösen Elektrode Ag<sup>I</sup> in Abhängigkeit vom  $IR$ -korrigierten Elektrodenpotential  $U_{WR}$ .



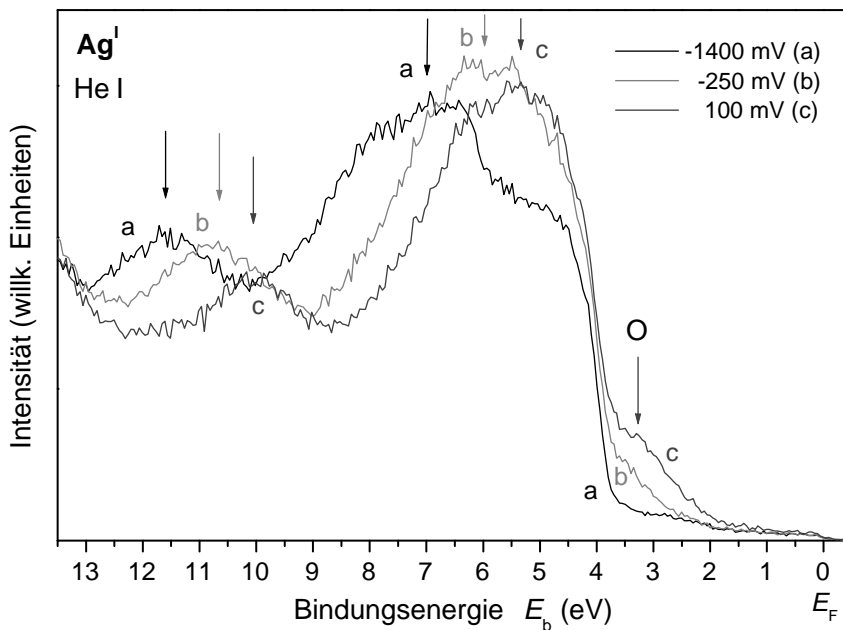


Abbildung 4.9: He I-Spektrum der porösen Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  für drei verschiedene Potentiale bei  $550\text{ °C}$  ohne Bias.

den Elektrolyten fließt. Die Austrittsarbeit nimmt zunächst annähernd linear mit dem Potential zu. Ab  $U_{\text{WR}} = -100\text{ mV}$  verstärkt sich die Zunahme und zeigt eine nichtlineare Abhängigkeit von  $U_{\text{WR}}$ . Bei  $U_{\text{WR}} = 100\text{ mV}$  erreicht  $\Phi$  schließlich  $5,1\text{ eV}$ . In Abb. 4.8 sind sowohl Austrittsarbeit wie Ströme in Abhängigkeit vom  $IR$ -korrigierten Elektrodenpotential aufgetragen. Es zeigt sich, dass die stärkere Zunahme von  $\Phi$  wie schon bei Probe  $\text{Ag}^{\text{II}}$  mit dem Einsetzen eines merklichen Stromflusses korreliert. Mit zunehmend anodischem Potential beobachtet man im Bereich rechts von  $\text{Ag } 4d$  das Auftauchen einer abfallenden Struktur, die im Gegensatz zur Struktur bei  $E_b = 3,3\text{ eV}$  der dichten Elektrode, welche eine gut definierte Signalform aufweist, schlecht definiert ist. Sie tritt im Gegensatz zu  $\text{Ag}^{\text{II}}$  schon bei Potentialen auf, die nicht zu merklichem Stromfluss durch den Elektrolyt führen, und ist bei  $U_{\text{WR}} = -250\text{ mV}$  sehr gut erkennbar (Spektrum b in Abb. 4.7). Für die stärker anodischen Potentiale, d. h. merklichen Stromfluss, ändert sich die Form dieses Bereichs. Dem Abfall überlagert sich eine schärfer umgrenzte Struktur bei  $E_b \approx 3,5\text{ eV}$ . Eine quantitative Auswertung wie bei  $\text{Ag}^{\text{II}}$  ist wegen der Überlagerung der zwei Effekte, nämlich *Herausschieben* der abfallenden Struktur aus dem  $\text{Ag } 4d$ -Band und vermutlich sauerstoffinduziertem Signal bei  $3,5\text{ eV}$ , nicht möglich. Die Struktur bei  $E_b = 12\text{ eV}$  verschiebt ihre Lage um etwa  $2\text{ eV}$  (Pfeile in Abb.4.7). Der Bereich zwischen  $E_b = 10\text{ eV}$  und  $E_b = 6\text{ eV}$  zeigt ebenfalls eine Verschiebung von Intensität hin zu niedrigerer Bindungsenergie. Dies ist in der schmaleren Form des Bereichs links von  $E_b = 6\text{ eV}$  und der etwas höheren Intensität zwischen  $E_b = 4\text{ eV}$  und  $E_b = 6\text{ eV}$  zu erkennen. Um diese Strukturen besser

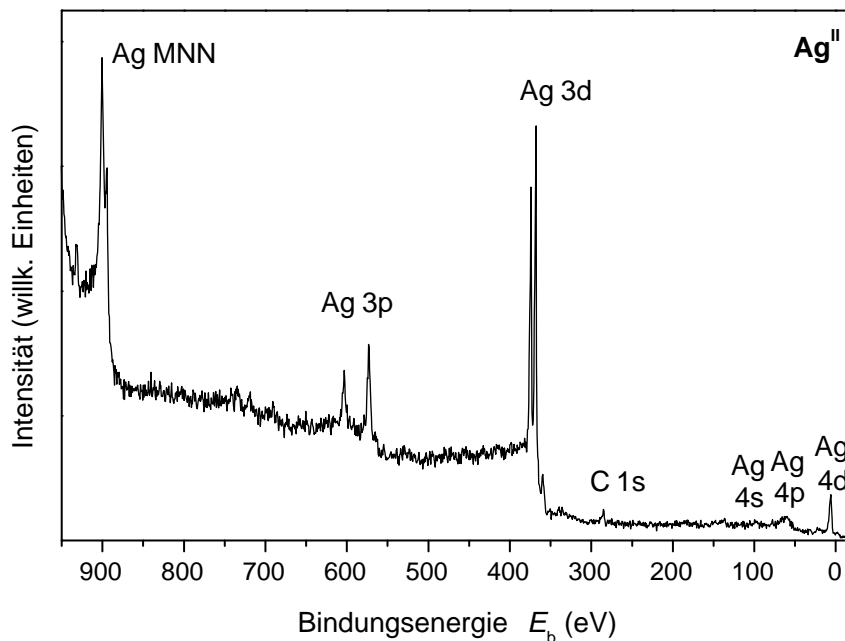


Abbildung 4.10: Mg  $K_{\alpha}$ -Übersichtsspektrum der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{II}}$  für offenen Stromkreis (OCP  $\approx -1600$  mV) bei  $550$  °C.

auflösen zu können, wurden Spektren ohne *Bias* und mit einer Passenergie von  $2,5$  eV aufgenommen (s. Abb. 4.9), da dabei der Einfluss des Sekundärelektronenspektrums im Valenzbandbereich verringert wird. Dabei konnte auch gezeigt werden, dass der *Bias* keinen Einfluss auf die Struktur des Spektrums hat. Die Lage der Strukturen, die nicht Silber zuzuordnen sind, lassen sich leichter bestimmen. Der Abstand der beiden zusätzlichen Maxima (gekennzeichnet durch Pfeile in Abb. 4.9) beträgt für alle Potentiale etwa  $4,5$  eV. Das Signal bei höherer Bindungsenergie verschiebt sich von  $E_b = 11,6$  eV bei  $U_{\text{WR}} = -1400$  mV über  $E_b = 10,6$  eV bei  $U_{\text{WR}} = -250$  mV zu  $E_b = 10$  eV bei  $U_{\text{WR}} = 100$  mV. Das zweite Maximum schiebt sich in das Ag 4d-Band hinein, von  $E_b = 7,2$  eV nach  $E_b = 5,6$  eV. Die Verschiebung entspricht dabei mit  $1,6$  eV in etwa dem Wert der Potentialänderung  $\Delta U_{\text{WR}} = 1,5$  V. Wie bei der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{II}}$  lässt sich bei  $E_b = 3,3$  eV ein neuer Zustand erkennen, aber wegen des gleichzeitigen Herausschiebens der Intensität aus dem Ag 4d-Band schlechter abgrenzen.

## 4.2.2 Potentialabhängige XPS-Messungen

### Dichte Probe $\text{Ag}^{\text{II}}$

Abb. 4.10 zeigt das Übersichtsspektrum der YSZ-Tablette mit dichter Silberelektrode bei  $550$  °C und offenem Stromkreis, d. h. stromlos. Zwischen Arbeits- und Referenzelektrode liegt ein Potential (OCP) von etwa  $-1,6$  V an. Im Übersichtsspektrum ist

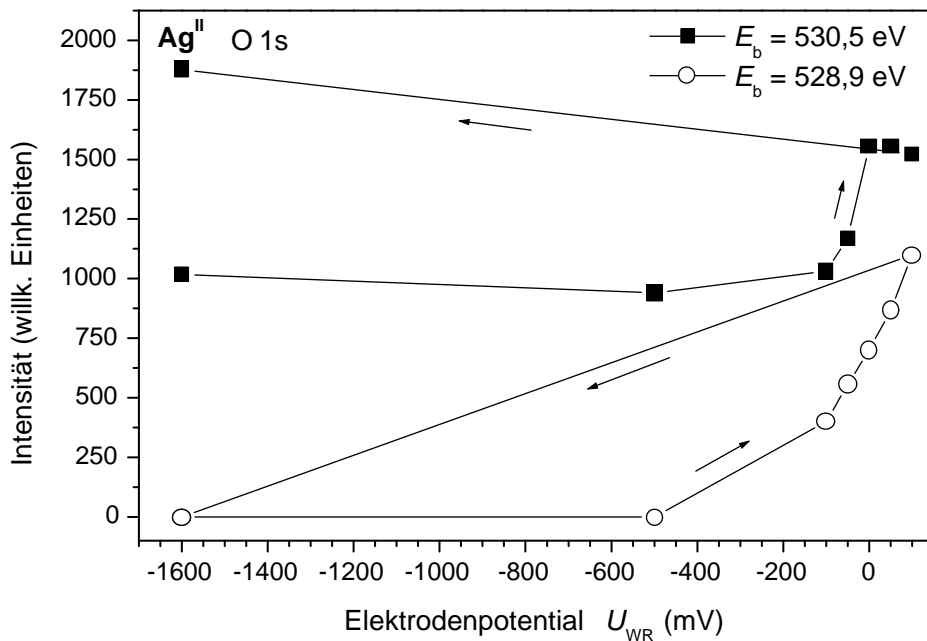


Abbildung 4.11: Intensität der O 1s-Komponenten der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{II}}$  für Potentiale zwischen -1600 mV und +100 mV bei 550 °C.

kein Sauerstoffpeak erkennbar. Dagegen zeigt es eine erhebliche Verunreinigung durch Kohlenstoff ( $E_b = 285$  eV). Da Kohlenstoffverunreinigungen auf der aufgedampften Silberelektrode vollständig durch Pumpen von Sauerstoff verbrannt wurden, befinden sich diese Kohlenstoffverunreinigungen nicht auf der Elektrode, sondern im Leitsilber, welches zur Befestigung des Platinkontakts der Elektrode verwendet wurde. Dies konnte durch kontinuierliche Veränderung der Messposition bewiesen werden. Wegen der Größe des durch die Röntgenquelle erfassten Bereichs, war es nicht möglich, ein Spektrum aufzunehmen, das weder Leitsilberfleck noch Sauerstoff vom Elektrolyt enthält. Da das Sauerstoffsignal für die Auswertung wichtiger war, wurde deshalb eine Messposition gewählt, die das Leitsilber teilweise miterfasste.

In Abhängigkeit vom Potential zwischen Referenz- und Arbeitselektrode wurden XP-Spektren von einzelnen Energiebereichen aufgenommen. Abb. 4.12 zeigt die O 1s-Spektren für Potentiale vom Ruhepotential (-1600 mV) bis +100 mV mit Anpassungsfunktionen. Bei offenem Stromkreis (OCP) tritt ein sehr schwaches Signal auf, das durch eine Voigtfunktion mit einer Bindungsenergie  $E_b = 530,5$  eV und einer Halbwertsbreite von 2,9 eV angepasst werden kann. Die Bindungsenergie des Signals verschiebt sich bei Veränderung des Potentials nicht. Ab einem Elektrodenpotential von  $U_{WR} = -100$  mV, also wenn ein messbarer Ionenstrom auftritt, nimmt die Intensität des Signals zu. Außerdem tritt eine zweite Komponente niedrigerer Bindungsenergie  $E_b = 528,9$  eV mit 1,95 eV Halbwertsbreite auf. Die Intensitätszunahme erfolgt zunächst bei beiden Spezies (vgl. Abb. 4.11), ab 0 mV stagniert die Menge der Kompo-

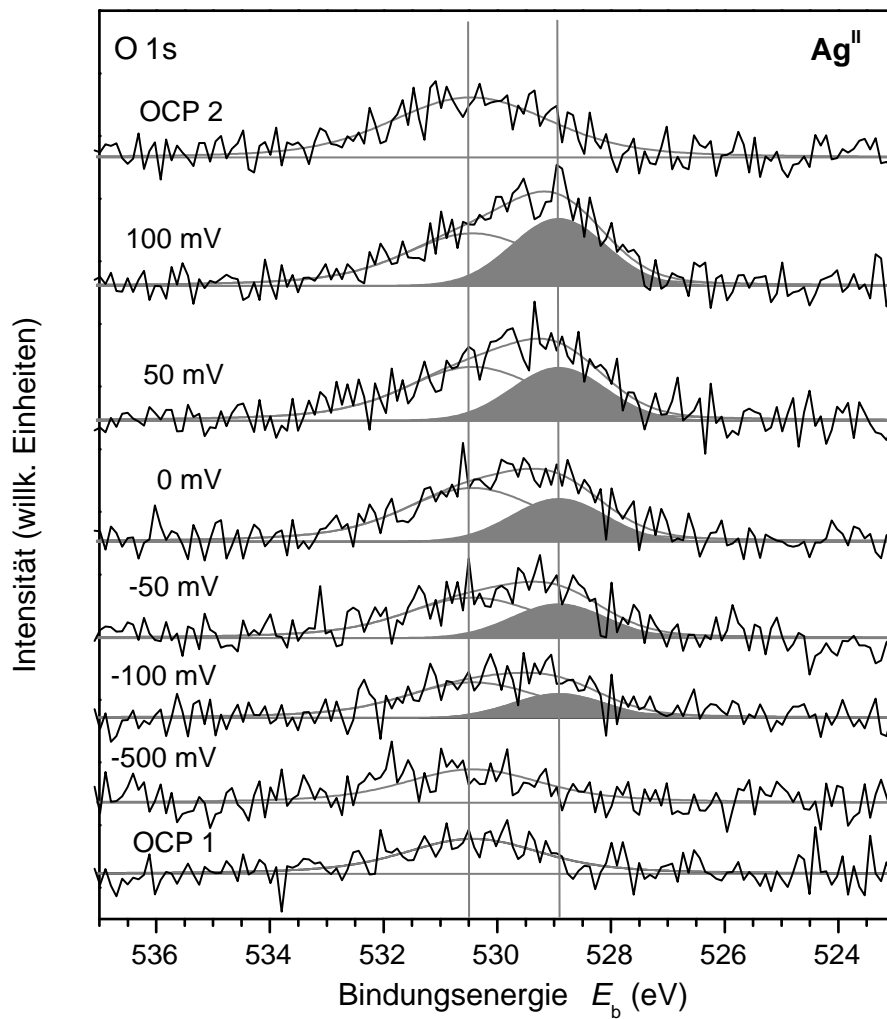


Abbildung 4.12: Mg K $\alpha$ -O 1s-Spektren der dichten Elektrode Ag<sup>II</sup> für Potentiale zwischen -1600 mV (OCP) und +100 mV bei 550 °C mit Anpassungsfunktionen und ihrer Überlagerung.

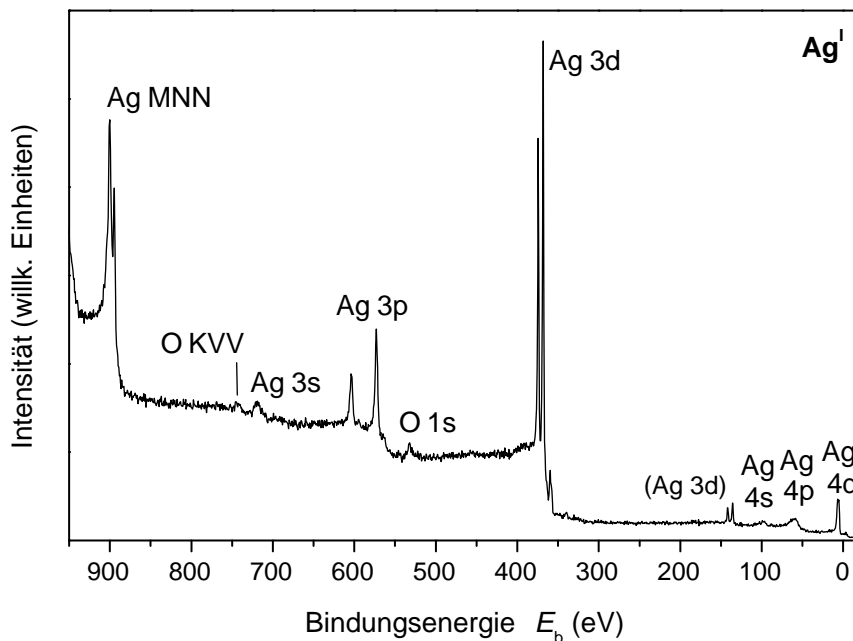


Abbildung 4.13: Mg  $K_{\alpha}$ -Übersichtsspektrum der porösen Elektrode  $Ag^I$  bei  $550^{\circ}C$  und  $-1400$  mV.

nente bei  $E_b = 530,5$  eV, während der Anteil der zweiten Komponente auf 42 % bei 100 mV steigt. 10 Minuten nach Ausschalten des äußeren Potentials wurde ein weiteres Spektrum aufgezeichnet (OCP 2). Hier ist die Spezies mit niedriger Bindungsenergie nicht mehr vorhanden, die Intensität der Spezies bei  $E_b = 530,5$  eV ist dagegen noch erhöht gegenüber der Situation vor der Polarisation.

### Poröse Probe $Ag^I$

Abb. 4.13 zeigt das Übersichtsspektrum der YSZ-Tablette mit Silberelektrode bei  $550^{\circ}C$  und einem Elektrodenpotential  $U_{WR} = -1400$  mV. Dieses Potential liegt nahe am Gleichgewichtspotential (OCP) bei den gewählten Messbedingungen, d. h. es fließt praktisch kein Strom. Die Peaks können alle Silber oder Sauerstoff zugeordnet werden. Die Sauerstoffpeaks sind im Verhältnis zu den Silberpeaks sehr schwach ausgeprägt. Die Ag 3d-Peaks bei 138,5 eV stammen von der Queranregung der entsprechenden Niveaus durch die Al-Anode.

In Abhängigkeit vom Potential zwischen Referenz- und Arbeitselektrode wurden XP-Spektren von einzelnen Energiebereichen aufgenommen. Abb. 4.15 zeigt die O 1s-Spektren für Potentiale von  $-1400$  mV bis  $+100$  mV. Bei  $-1400$  mV wurde das Signal mit zwei Gauß-Funktionen mit gleicher Halbwertsbreite angepasst werden (Abb. 4.14). Das intensivere Signal hat dabei eine Bindungsenergie von 532,8 eV und nimmt etwa 73 % der Fläche ein, der schwächere Peak liegt bei 530,8 eV. Die Halbwertsbreite be-

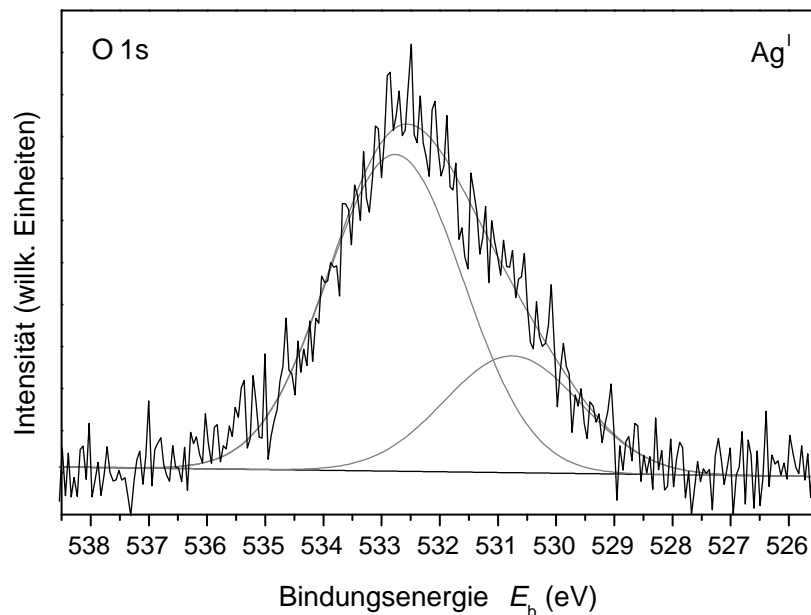


Abbildung 4.14: Mg  $K_{\alpha}$ -O 1s-Spektren der porösen Elektrode  $Ag^I$  für -1400 mV bei 550 °C mit Anpassungsfunktionen.

trägt 2,7 eV. Wird das Elektrodenpotential  $U_{WR}$  auf -1000 mV und -500 mV verändert, verschieben sich die Bindungsenergien beider Komponenten des Signals, Form und Intensität bleiben aber unverändert. Allerdings verschieben sich die zwei Signalanteile etwas unterschiedlich: der Anteil bei niedrigerer  $E_b$  verändert seine Lage etwas stärker nach rechts. Der Abstand in der Bindungsenergie der beiden Anteile nimmt von 2,1 eV bei  $E_b = -1400$  mV auf etwa 2,4 eV bei  $E_b = -250$  mV zu. Erst bei  $U_{WR} = -100$  mV, also mit dem Auftreten eines deutlichen Oxidationsstroms durch den Elektrolyt, erhöht sich die Intensität des Signals um etwa 30 %. Die Intensitätszunahme erfolgt zunächst bei etwa  $E_b = 531$  eV. Für die stärker anodischen Potentiale nimmt die Intensität weiter zu und erreicht bei 100 mV einen Wert, der ca. 60 % höher liegt als der Ausgangswert. Diese Zunahme erfolgt hauptsächlich auf der niedrigerenergetischen Seite des Signals bei etwa  $E_b = 529$  eV.

Eine rigorose quantitative Auswertung durch Anpassung des Signals ist bei den anodischen Potentialen nicht möglich. Hier überlagert sich das Signal, welches man durch Verschieben des Signals bei -1400 mV erhält, mit mindestens zwei Anteilen von Sauerstoffspezies, die durch Pumpen entstehen. Man muss also das überlagerte Signal durch mindestens vier Funktionen anpassen. Für die durch Pumpen entstandenen Signale kann man die Energielage der beiden Spezies an der dichten Elektrode  $Ag^{II}$  annehmen, ihre Intensität ist aber unbekannt. Die Lage der zwei verschobenen Signalanteile kann nicht genau vorgegeben werden. Eine Anpassung mit diesen Vorgaben ist möglich, aber auch andere Vorgaben erlauben ähnlich gute Anpassungen. Zwischen

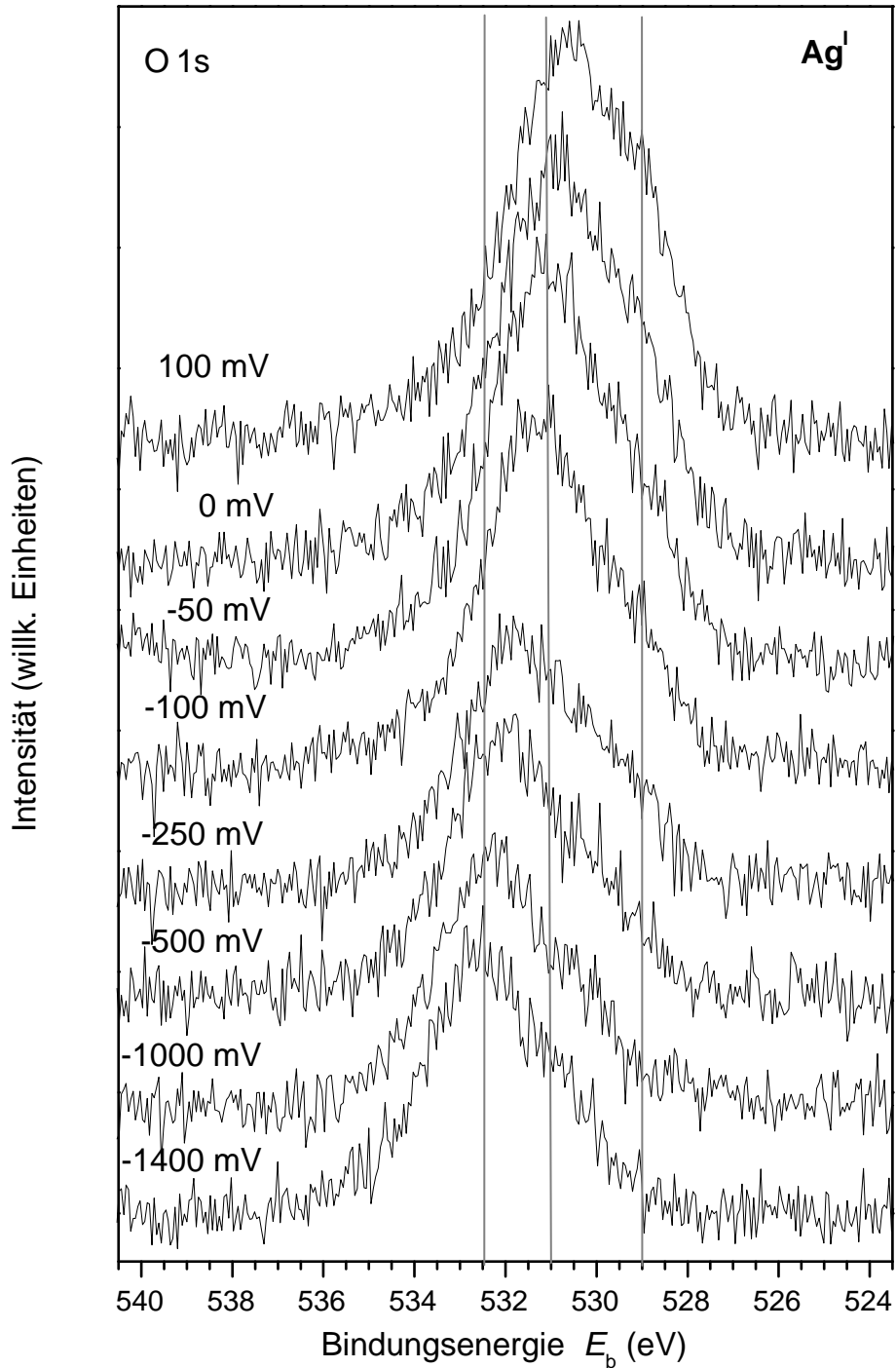


Abbildung 4.15: Mg  $K_{\alpha}$ -O 1s-Spektren der porösen Elektrode  $Ag^I$  für Potentiale zwischen -1400 mV und +100 mV bei 550 °C.

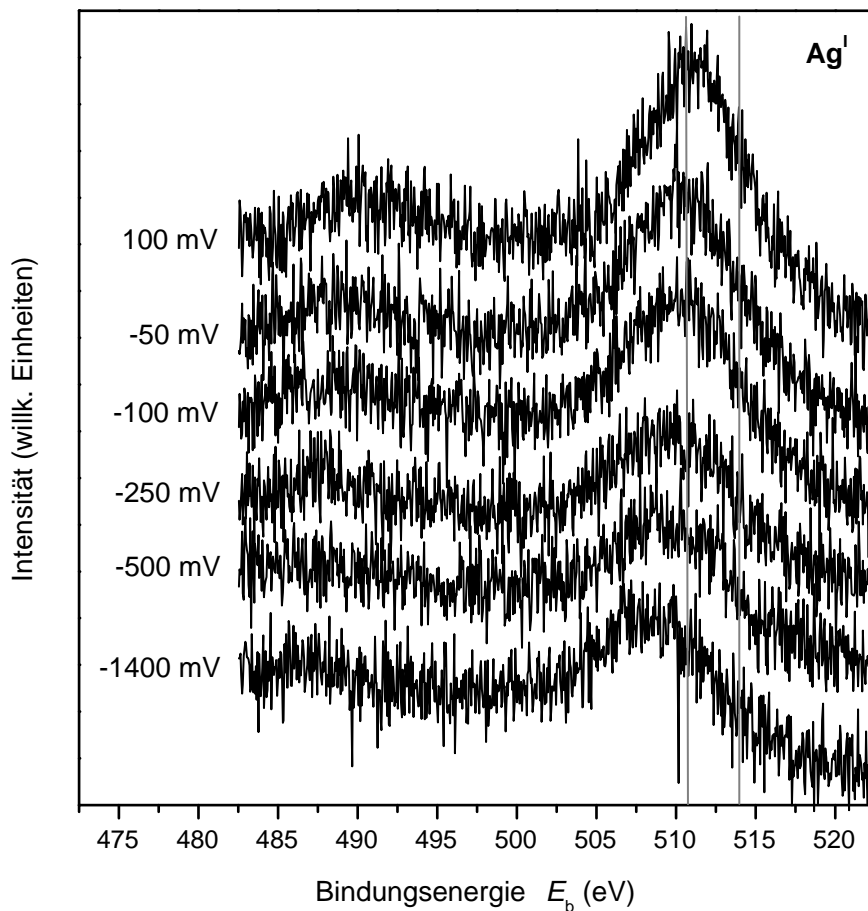


Abbildung 4.16: Mg  $K_{\alpha}$ -Spektren der O KVV-Auger-Elektronen der porösen Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  für Potentiale zwischen -1400 mV und +100 mV bei 550 °C.

diesen verschiedenen Möglichkeiten kann aufgrund der Güte der Anpassung nicht unterschieden werden. Sie lässt sowohl die Annahme zu, dass an der porösen Elektrode genau die gleichen Spezies an der Silberoberfläche vorliegen wie bei der dichten, als auch das Vorliegen zusätzlicher Spezies im Bereich von  $E_b = 530,5 \text{ eV} - 531 \text{ eV}$ . Dagegen ist die Position der Spezies bei  $E_b = 529 \text{ eV}$  gut definiert.

Die Ergebnisse der O 1s-Spektren werden ergänzt durch die O KVV-Auger-Spektren in Abb. 4.16. An diesem Übergang sind das O 1s-Niveau und Valenzelektronen beteiligt. Die Auswertung dieser Spektren ist wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht einfach, stützt aber die Ergebnisse der Auswertung der O 1s-Spektren. Bei  $U_{\text{WR}} = -1400 \text{ mV}$  findet sich ein breites Signal mit einem Zentrum bei etwa  $E_{\text{kin}} = 508 \text{ eV}$ . Für Potentiale von -500 mV und -250 mV wird dieses Signal zu höheren kinetischen Energien verschoben, seine Form bleibt aber unverändert. Ab -100 mV nimmt die Intensität im Bereich um  $E_{\text{kin}} = 510 \text{ eV}$  deutlich zu. Bei  $U_{\text{WR}} = 100 \text{ mV}$



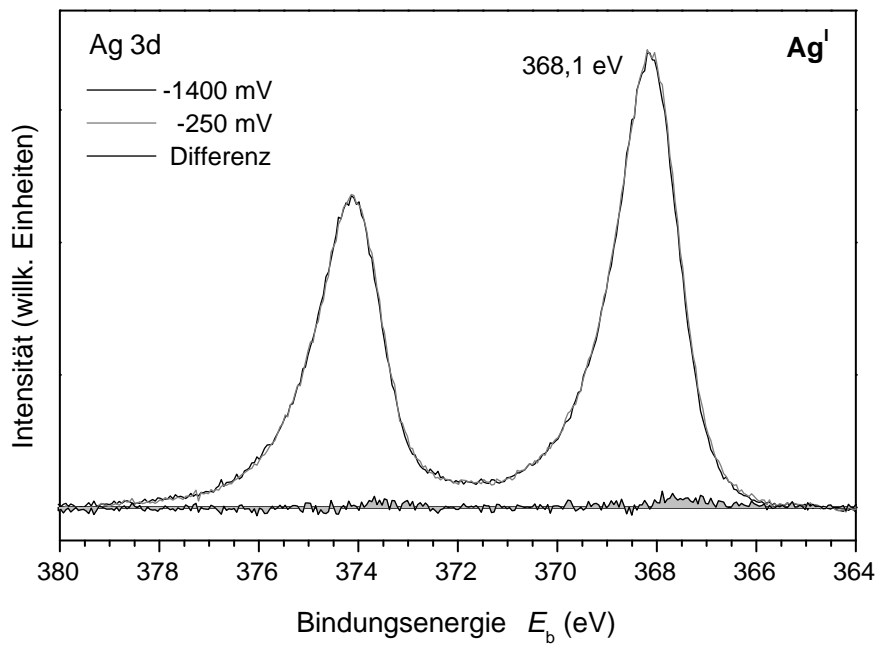


Abbildung 4.17: Mg K<sub>α</sub>-Ag 3d-Spektren der porösen Elektrode Ag<sup>I</sup> für -1400 mV und -250 mV bei 550 °C und deren Differenzspektrum.

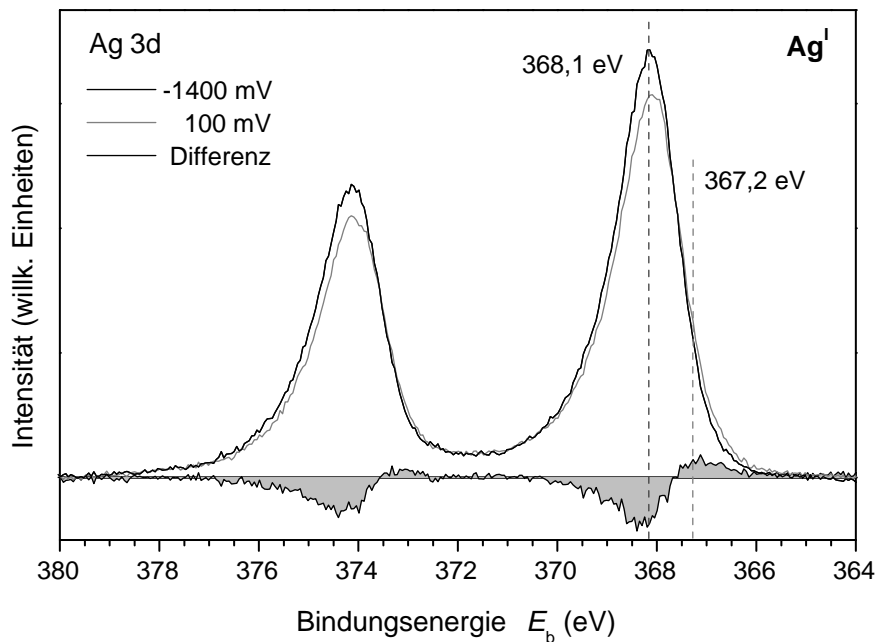


Abbildung 4.18: Mg K<sub>α</sub>-Ag 3d-Spektren der porösen Elektrode Ag<sup>I</sup> für -1400 mV und 100 mV bei 550 °C und deren Differenzspektrum.

wird zusätzliche Intensität im Bereich höherer kinetischer Energie sichtbar, bei etwa  $E_{\text{kin}} = 513 \text{ eV}$ .

Die Anwesenheit von Sauerstoffspezies an der Silberoberfläche führt auch zur Veränderung des Silberspektrums. Abb. 4.18 zeigt die Ag 3d-Spektren der porösen Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  für Elektrodenpotentiale  $U_{\text{WR}}$  von -1400 mV und 100 mV. Die Intensität des Spektrums nimmt insgesamt etwas ab. Interessant ist jedoch, dass sich ein Teil der Intensität zu niedrigerer Bindungsenergie verschiebt. Das Differenzspektrum in Abb. 4.18 zeigt, dass die Intensitätsabnahme im Bereich des ursprünglichen Signals bei  $E_{\text{b}} = 368,1 \text{ eV}$  erfolgt, während bei  $E_{\text{b}} = 367,2 \text{ eV}$  Intensität hinzukommt. Die Verschiebung der Rumpfniveaus zu niedrigeren Bindungsenergien ist ein typisches Kennzeichen von Oxidationsprozessen bei Silber [98], während bei den meisten anderen Metallen Oxidation zur Erhöhung der Bindungsenergie führt. Wie in Abschnitt 2.3.2 erwähnt, wird dieses Verhalten auf Anfangszustandseffekte zurückgeführt [65]. Dieser Prozess ist bei Elektrodenpotentialen bis -250 mV nicht zu erkennen (Abb. 4.17). Das erste gemessene Spektrum mit Intensitätsverschiebung ist das bei -100 mV.

## 4.3 Elektrochemische Charakterisierung

### 4.3.1 Gleichstromverhalten der porösen Probe $\text{Ag}^{\text{I}}$

Die bei den XPS-Messungen für Probe  $\text{Ag}^{\text{I}}$  beobachteten Ströme bei Elektrodenpotentialen zwischen -1400 mV und +100 mV enthält Tab. 4.3. Das Strom-Spannungsverhalten kann durch eine Funktion, die ein diffusionslimitiertes Grenzstromverhalten beschreibt, angepasst werden (Abb. 4.19).

$$I = I_0 \cdot \left( \exp \frac{\alpha F (U - U_{\text{Gl}})}{RT} - 1 \right) \quad (4.1)$$

Man erhält  $I_0 = 3,95 \cdot 10^{-11} \mu\text{A}$  für den Austauschstrom,  $U_{\text{Gl}} = -1340 \text{ mV}$  für das Gleichgewichtspotential und  $\alpha = 1,5$  als Faktor im Exponenten. Dabei weicht der Messwert bei +100 mV deutlich von der Anpassungsfunktion ab. Dies kann auf eine Sättigung des Stromes zurückgeführt werden. Wird das Verhalten durch einen Diffusionsprozess von atomarem Sauerstoff bestimmt, ist für den Faktor  $\alpha$  im Exponenten ein Wert von 2 zu erwarten. Eine Anpassung einer Funktion an die Messwerte unter dieser Voraussetzung zeigt Abb. 4.20. Hier ist eine deutliche Abweichung zwischen

Elektrodenpotential	$U_{\text{WR}}(\text{mV})$	-1400	-1000	-500	-250	-100	-50	0	100
Strom	$I (\mu\text{A})$	0	0,4	0,6	1	6,8	32	80	180

Tabelle 4.3: Stromwerte bei verschiedenen Elektrodenpotentialen für die poröse Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$ .

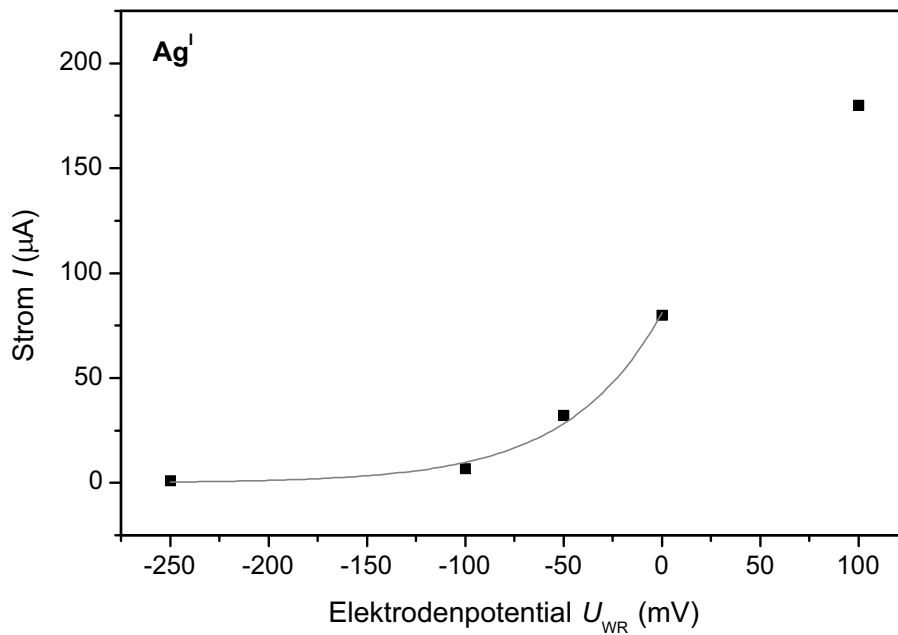


Abbildung 4.19: Strom-Spannungsverhalten der porösen Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  mit Anpassungsfunktion (Gl. 4.1). Die Parameter betragen  $I_0 = 3,95 \cdot 10^{-11} \mu\text{A}$ ,  $U_{\text{GI}} = -1340 \text{ mV}$  und  $\alpha = 1,5$ .

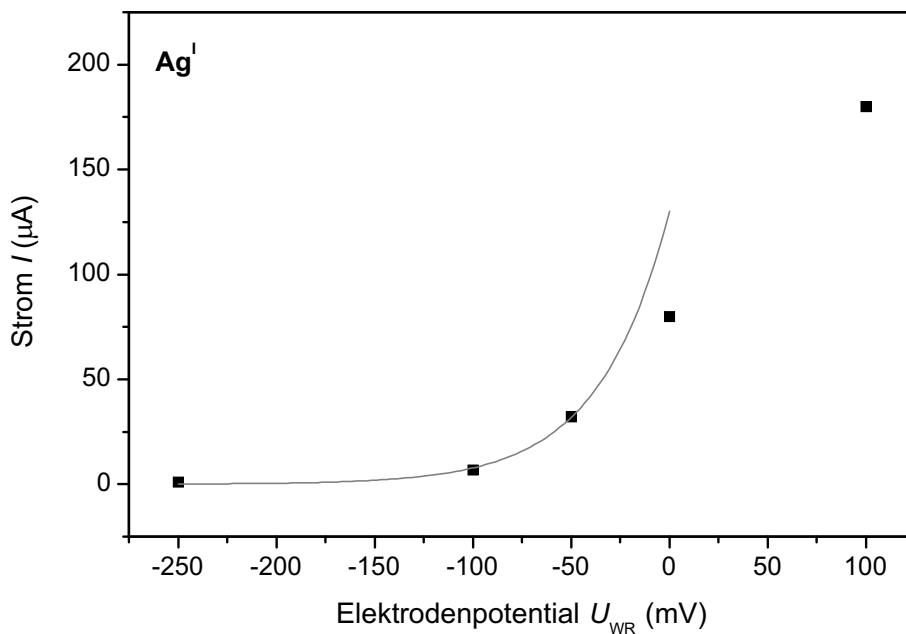


Abbildung 4.20: Strom-Spannungsverhalten der porösen Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  mit Anpassungsfunktion (Gl. 4.1) mit festgelegtem Wert  $\alpha = 2$ . Für die weiteren Parameter ergibt sich  $I_0 = 3,4 \cdot 10^{-14} \mu\text{A}$  und  $U_{\text{GI}} = -1272 \text{ mV}$ .

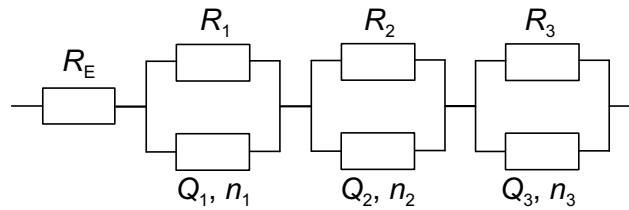


Abbildung 4.21: Ersatzschaltbild für Probe  $\text{Ag}^{\text{I}}$ .

Messwerten und Anpassung schon ab 0 mV zu erkennen. Die Parameter der Anpassungsfunktion betragen hier  $I_0 = 3,4 \cdot 10^{-14} \mu\text{A}$  und  $U_{\text{Gl}} = -1272 \text{ mV}$ .

### 4.3.2 Impedanzspektroskopie

#### Poröse Probe $\text{Ag}^{\text{I}}$

Bei  $550^\circ\text{C}$  wurden für Elektrodenpotentiale zwischen  $-50 \text{ mV}$  und  $100 \text{ mV}$  Impedanzspektren aufgenommen. Diese zeigen Abb. 4.22-4.25. Das Elektrodenverhalten zeigt zwei Halbkreise und kann durch einen Ersatzstromkreis, der neben dem Elektrolytwiderstand  $R_E$  drei Parallelschaltungen aus ohmschen Widerständen und Konstantphasenelementen umfasst, simuliert werden (Abb. 4.21). Die aus der Anpassung gewonnenen Parameter zeigt Tab. 4.4. Die Anfangssteigung des jeweils ersten Halbkreises, gegeben durch den Exponenten  $n$ , liegt nahe an 0,5. Dies lässt darauf schließen, dass der zugrundeliegende Prozess diffusionsbestimmt ist. Mit zunehmend anodischem Elektrodenpotential nimmt die Summe der Widerstände  $R_1 + R_2$ , die den ersten Halbkreis beschreiben, ab. Dagegen steigt der Widerstand  $R_3$ , der dem zweiten Halbkreis entspricht, zuerst an, nimmt aber für  $U_{\text{WR}} = 100 \text{ mV}$  wieder ab.

#### Dichte Probe $\text{Ag}^{\text{III}}$

EI-Spektren für die dichte Elektrode  $\text{Ag}^{\text{III}}$  bei  $550^\circ\text{C}$  und einem Sauerstoffdruck im Rohr von  $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$  zeigen die Abb. 4.26-4.29. Man erkennt zwei Halbkreise, von denen der bei niedrigen Frequenzen bei  $-50 \text{ mV}$  noch schwach ausgeprägt ist. Da der Übergang vom ersten zum zweiten Halbkreis bei den Potentialen ab  $0 \text{ mV}$  eine Induktivität aufweist, die die Anpassung erschwert, wurde darauf verzichtet, den zweiten Halbkreis anzupassen. Der erste Halbkreis kann für  $-50 \text{ mV}$  durch zwei Parallelschaltungen aus ohmschem Widerstand  $R$  und CPE beschrieben werden, für die weiteren Potentiale reicht eine  $RQ$ -Parallelschaltung aus. Die Parameter der Anpassung enthält Tab. 4.5. Bei Vergleich mit Tab. 4.4 zeigt sich ein grundsätzlich ähnliches Verhalten der Porösen und der dichten Elektrode.

Abb. 4.30 zeigt nochmals die EI-Spektren der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{III}}$  bei  $550^\circ\text{C}$  für zwei Potentiale,  $U_{\text{WR}} = 100 \text{ mV}$  bzw.  $U_{\text{WR}} = -50 \text{ mV}$ . Das Spektrum bei  $-50 \text{ mV}$  zeigt einen deformierten Halbkreis. Bei  $100 \text{ mV}$  tritt ein weiterer Halbkreis bei niedrigen Frequenzen auf. Welche Vorgänge mit diesem zusätzlichen Halbkreis verbunden

Elektrodenpotential	$U_{WR}$ (mV)	-50	0	50	100
Elektrolytwiderstand	$R_E$ ( $\Omega$ )	44,6	48,8	48,8	47,7
Widerstand 1	$R_1$ ( $\Omega$ )	225,1	145,2	86,1	68,0
Konstantphasenelement 1	$Q_1$ (mF)	0,62	0,72	0,77	1,10
	$n_1$	0,59	0,60	0,61	0,58
Widerstand 2	$R_2$ ( $\Omega$ )	591,0	167,7	113,1	71,2
Konstantphasenelement 2	$Q_2$ (mF)	0,61	0,89	0,94	1,31
	$n_2$	0,86	0,95	0,90	0,86
Summe Widerstände 1+2	$R_1 + R_2$ ( $\Omega$ )	816,1	312,9	199,2	131,2
Widerstand 3	$R_3$ ( $\Omega$ )	193,4	363,0	519,0	185,8
Konstantphasenelement 3	$Q_3$ (mF)	141,5	115,9	194,3	459,8
	$n_3$	0,88	0,97	0,93	0,81

Tabelle 4.4: Werte der Elemente der Ersatzstromkreise aus der Anpassung an die experimentellen EI-Spektren der porösen Elektrode  $Ag^I$  für vier Elektrodenpotentiale.

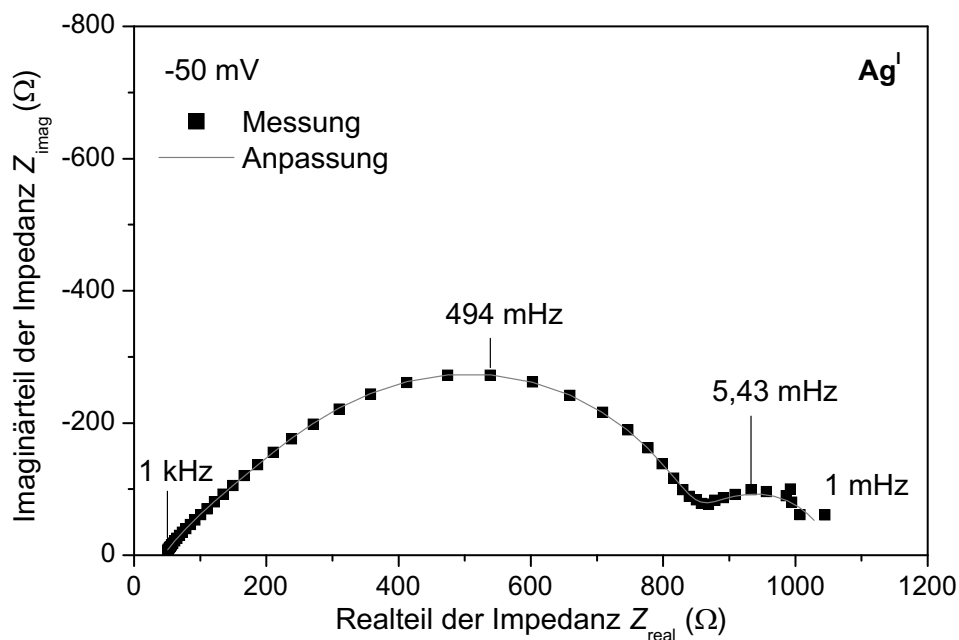


Abbildung 4.22: Impedanzspektrum der porösen Elektrode  $Ag^I$  bei  $U_{WR} = -50$  mV und  $550$  °C.

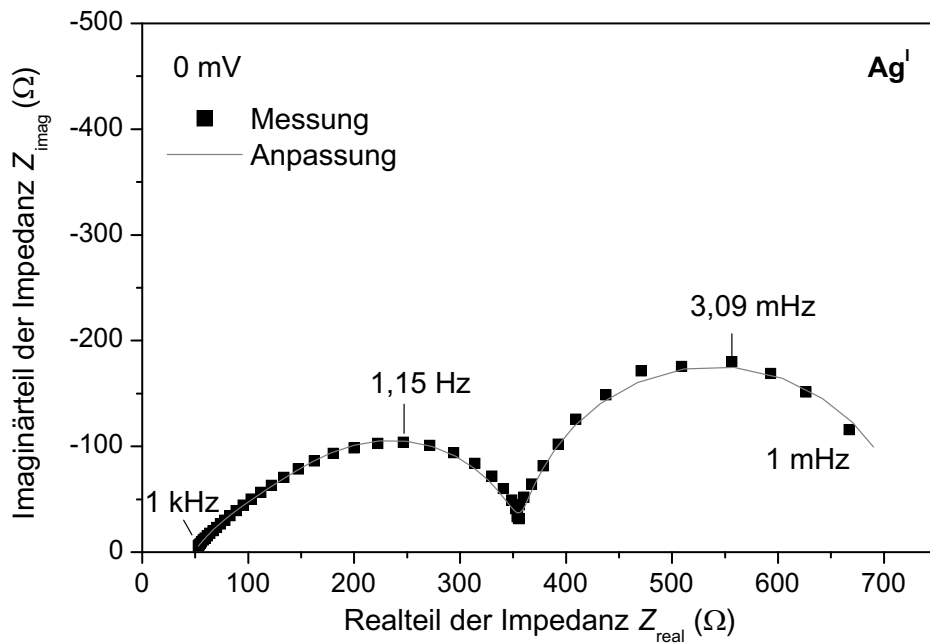


Abbildung 4.23: Impedanzspektrum der porösen Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  bei  $U_{\text{WR}} = 0 \text{ mV}$  und  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

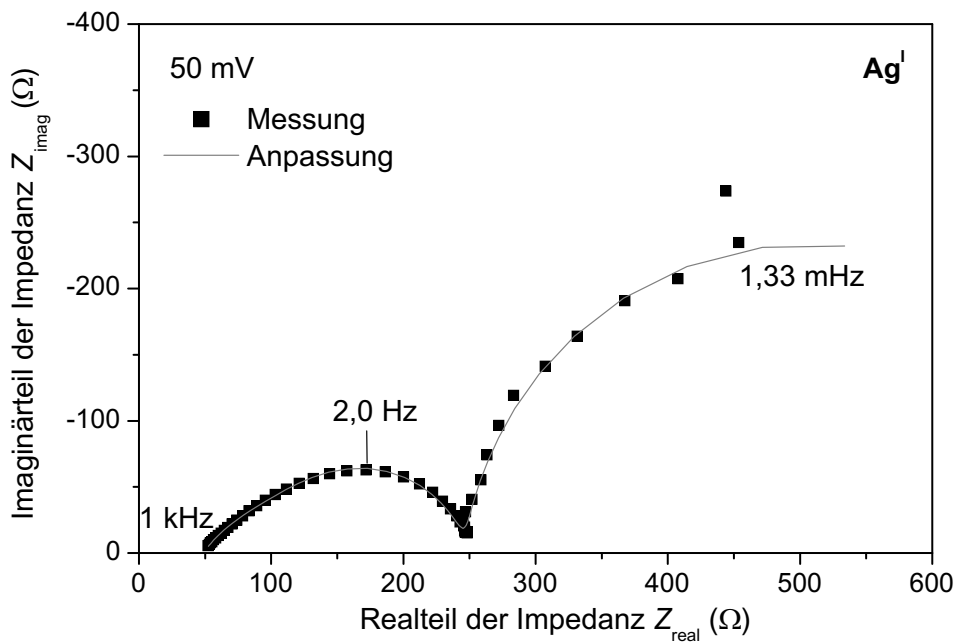


Abbildung 4.24: Impedanzspektrum der porösen Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  bei  $U_{\text{WR}} = 50 \text{ mV}$  und  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

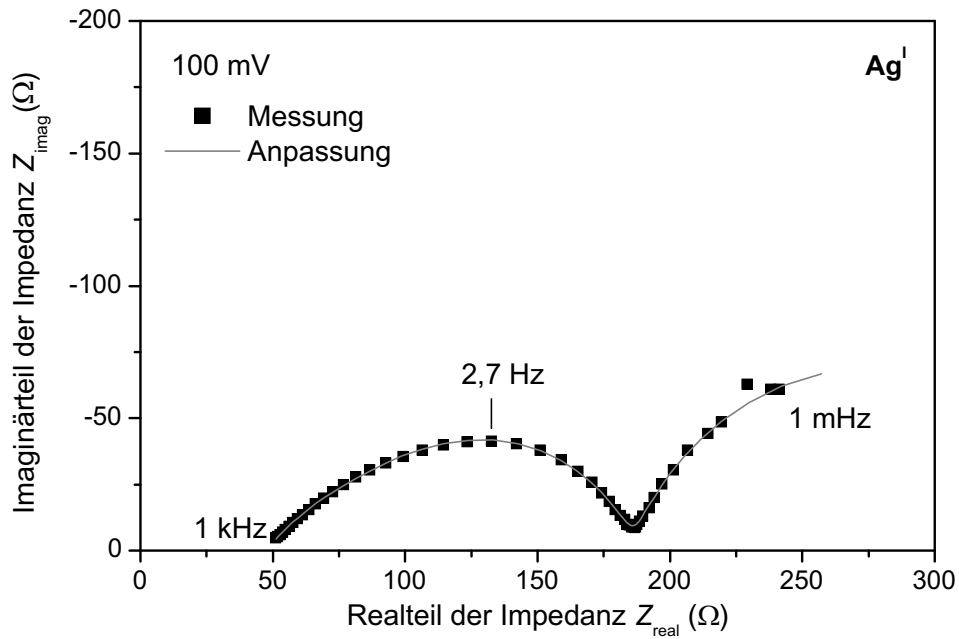


Abbildung 4.25: Impedanzspektrum der porösen Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  bei  $U_{\text{WR}} = 100 \text{ mV}$  und  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

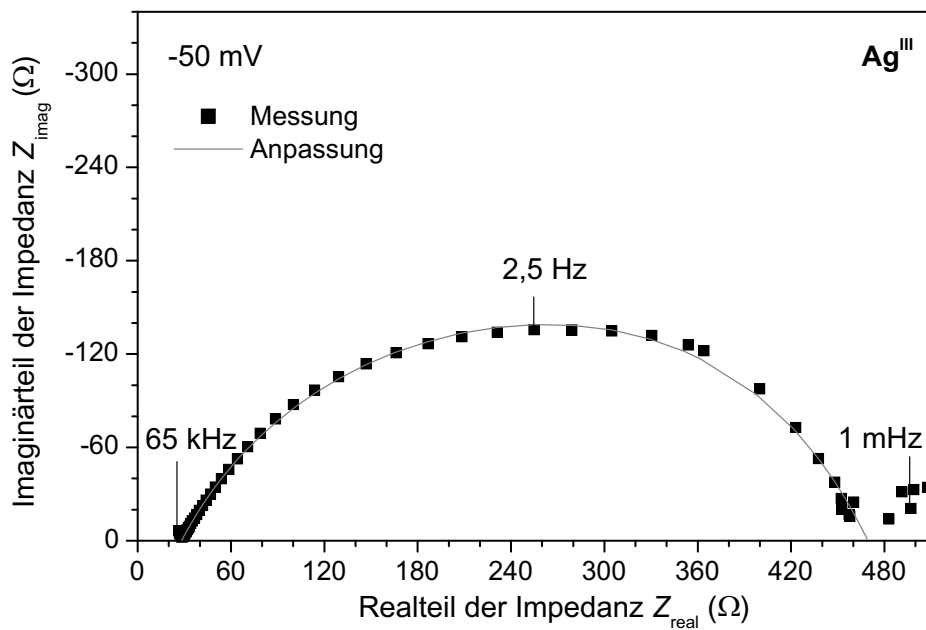


Abbildung 4.26: Impedanzspektrum der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{III}}$  bei  $U_{\text{WR}} = -50 \text{ mV}$  und  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

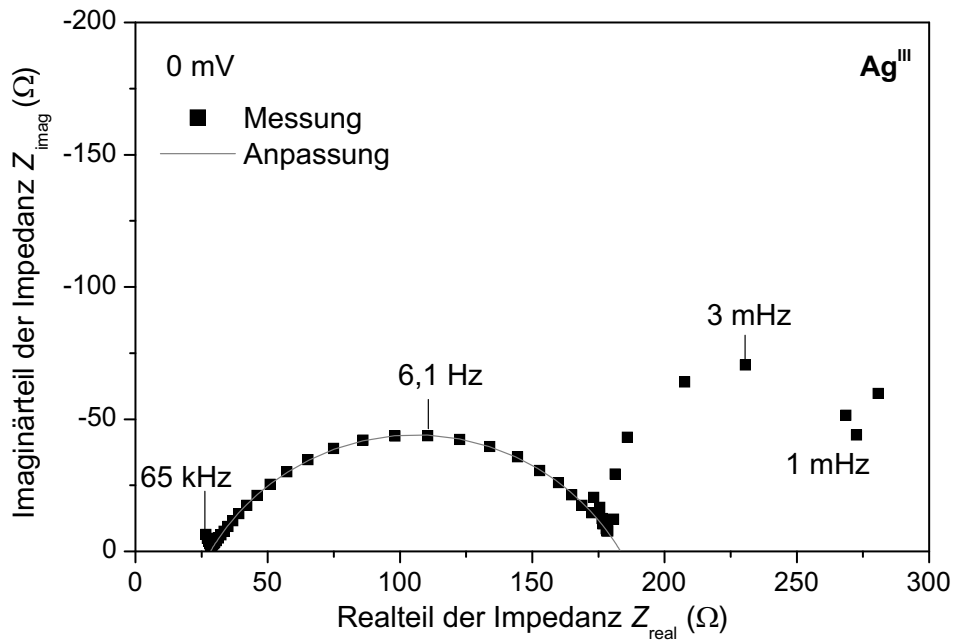


Abbildung 4.27: Impedanzspektrum der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{III}}$  bei  $U_{\text{WR}} = 0 \text{ mV}$  und  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

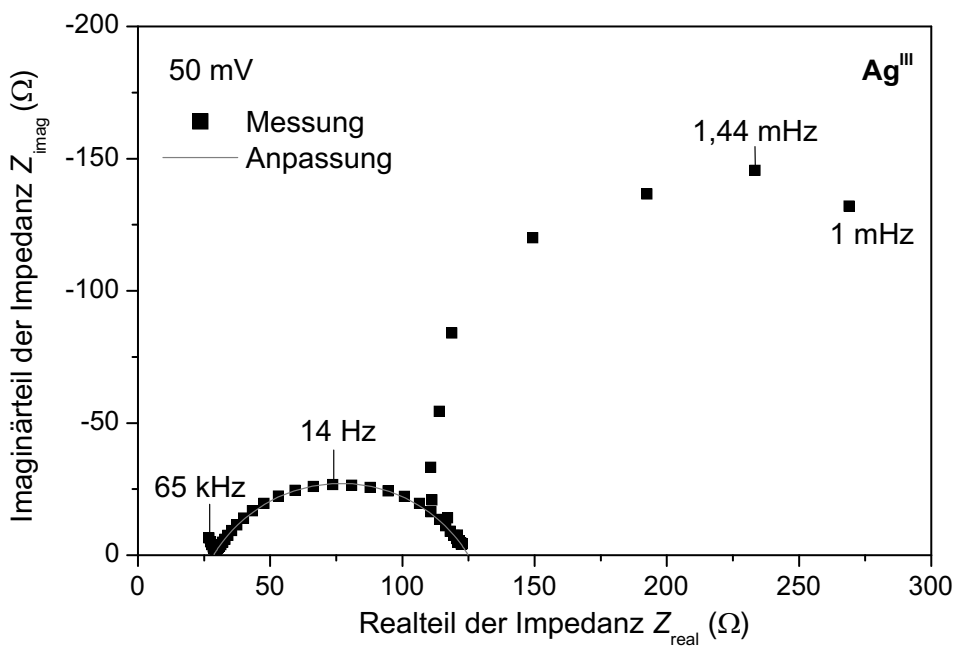


Abbildung 4.28: Impedanzspektrum der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{III}}$  bei  $U_{\text{WR}} = 50 \text{ mV}$  und  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .



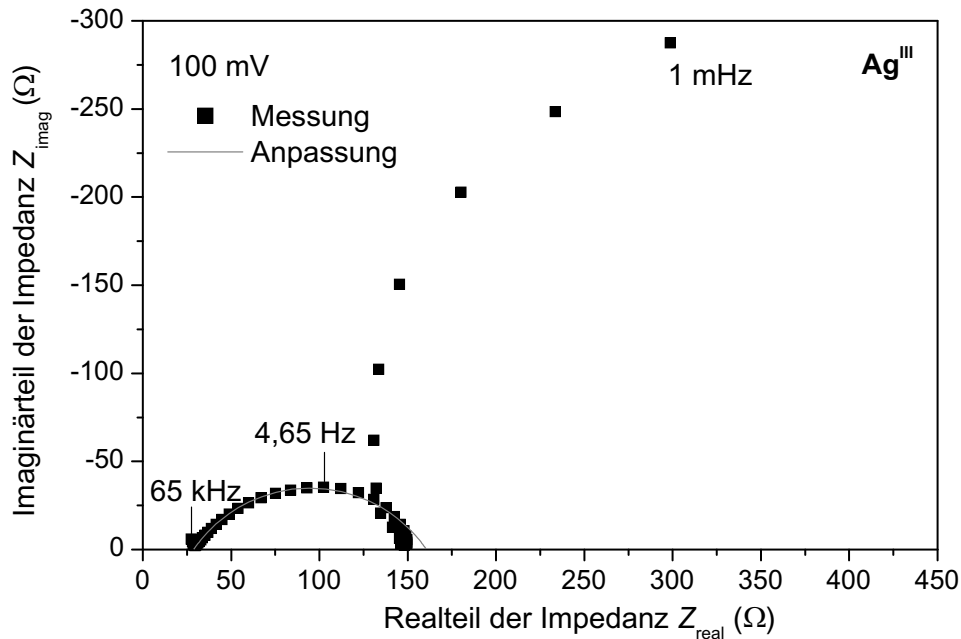


Abbildung 4.29: Impedanzspektrum der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{III}}$  bei  $U_{\text{WR}} = 100 \text{ mV}$  und  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Elektrodenpotential	$U_{\text{WR}}$ (mV)	-50	0	50	100
Elektrolytwiderstand	$R_E$ ( $\Omega$ )	28,3	28,3	28,4	28,8
Widerstand 1	$R_1$ ( $\Omega$ )	389,3	155,1	139,5	131,8
Konstantphasenelement 1	$Q_1$ (mF)	0,32	0,50	0,85	0,76
	$n_1$	0,70	0,66	0,60	0,62
Widerstand 2	$R_2$ ( $\Omega$ )	51,9			
Konstantphasenelement 2	$Q_2$ (mF)	2,37			
	$n_2$	1			

Tabelle 4.5: Werte der Elemente der Ersatzstromkreise aus der Anpassung an die experimentellen EI-Spektren der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{III}}$  für vier Elektrodenpotentiale.

sind, lässt sich durch EIS nicht weiter bestimmen. Man kann aber durch Messung der Frequenzabhängigkeit des Druckes in der Analysenkammer in Form der Oberflächenimpedanzspektroskopie OIS, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, zusätzliche Informationen über die Elektrodenvorgänge bei niedrigen Frequenzen gewinnen. Abb. 4.31 zeigt die Ortskurven der Druckschwankung für  $U_{WR} = 100$  mV und  $U_{WR} = -50$  mV. Wertet man den Betrag der Schwankungen aus, erhält man das Spektrum in Abb. 4.32. Ausgehend von hohen Frequenzen, also im Spektrum rechts, steigt die Amplitude bei beiden Potentialen stark an. Diese Flanke kann von der Ansprechzeit des Druckmessgeräts beeinflusst sein, so dass aus diesem Teil des Spektrums keine verlässlichen Aussagen über das Elektrodenverhalten gemacht werden können. Darauf deuten auch Vergleiche der Anstiegsflanke bei verschiedenen Temperaturen hin, da keine eindeutige Temperaturabhängigkeit zu erkennen war. Sicherlich nicht von apparativen Einflüssen abhängig ist aber das Verhalten bei tiefen Frequenzen. Die Amplitude der Druckschwankung für  $U_{WR} = -50$  mV geht nach dem ersten Anstieg in ein nur noch leicht steigendes Plateau über. Dagegen erfolgt bei  $U_{WR} = 100$  mV nach einem starken Anstieg der Amplitude im mittleren Frequenzbereich ein Abfall der Amplitude für niedrige Frequenzen ab  $\nu = 9$  mHz. Bei  $\nu = 1$  mHz ist die Amplitude gleich der bei -50 mV, obwohl sie zwischenzeitlich etwa drei Mal so hoch war. Aufschlussreich ist der Vergleich mit dem EI-Spektrum. Der erste deformierte Halbkreis im EI-Spektrum für 100 mV endet bei  $\nu = 39$  mHz. Er entspricht im OI-Spektrum dem starken Anstieg und dem ersten Plateau. Anschließend tritt im EI-Spektrum eine induktive Schleife auf, die im Frequenzbereich des zweiten, kurzen Anstiegs und des folgenden kleinen Plateaus im OI-Spektrum liegt. Sie geht bei  $\nu = 9$  mHz in den großen niederfrequenten Halbkreis über.

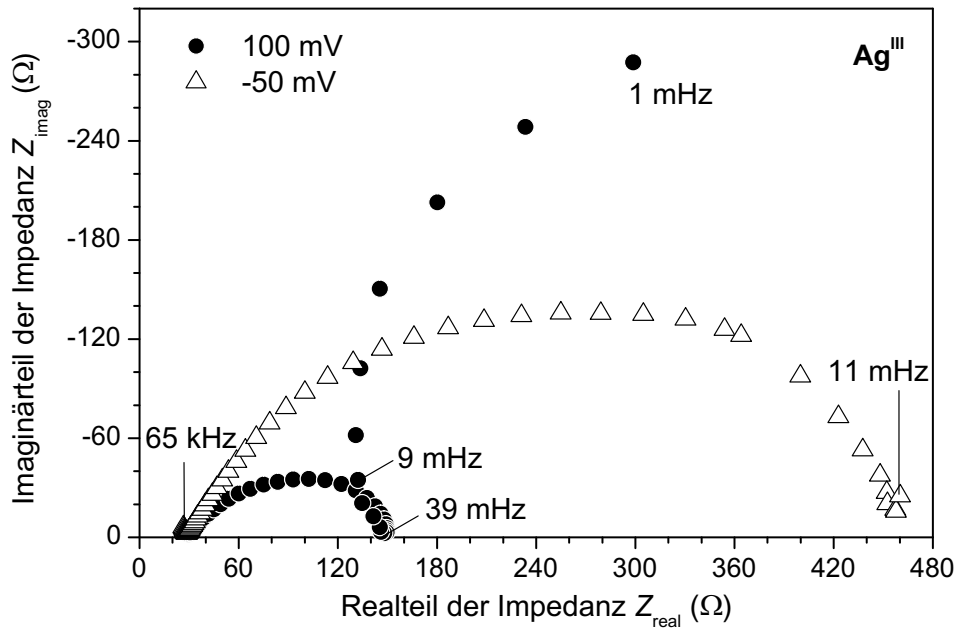


Abbildung 4.30: Impedanzspektren der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{III}}$  bei  $U_{\text{WR}} = 100 \text{ mV}$  bzw.  $U_{\text{WR}} = -50 \text{ mV}$  und  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

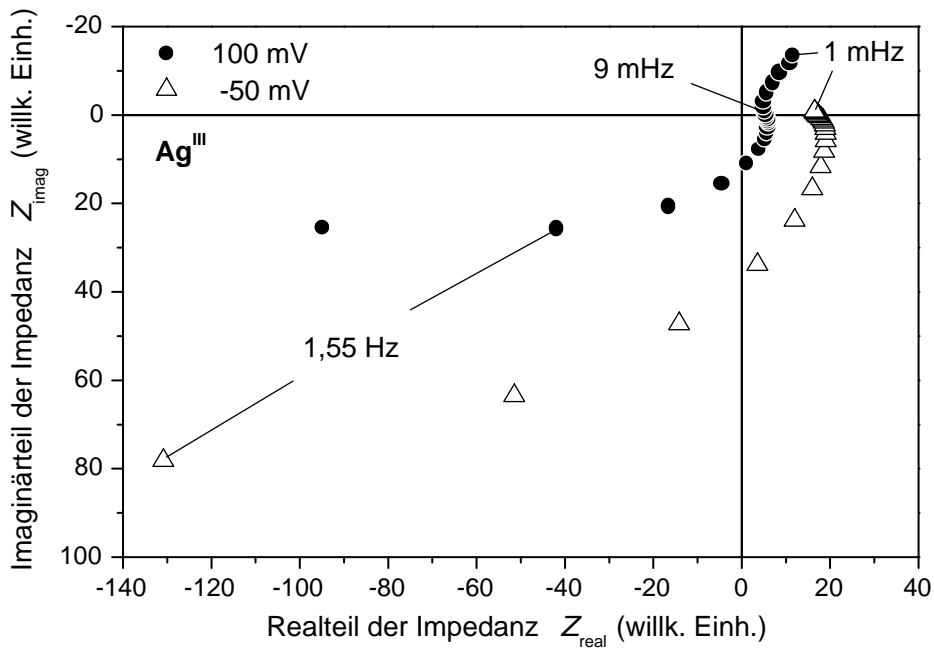


Abbildung 4.31: Oberflächenimpedanzspektren der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{III}}$  bei  $U_{\text{WR}} = 100 \text{ mV}$  bzw.  $U_{\text{WR}} = -50 \text{ mV}$  und  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Einheit der Achsen ist eine (nicht kalibrierte) Druckeinheit.

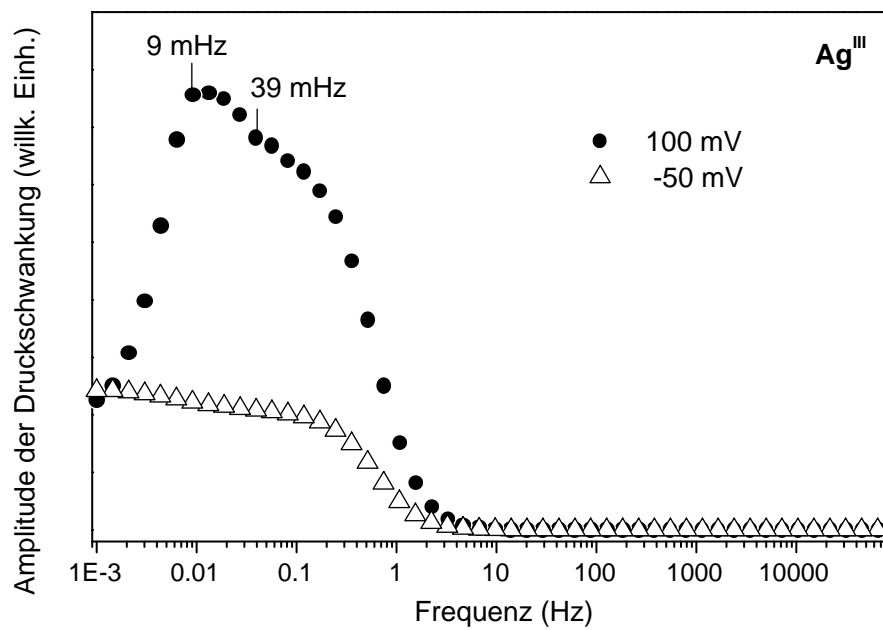


Abbildung 4.32: Amplitude der Oberflächenimpedanz der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{III}}$  bei  $U_{\text{WR}} = 100\text{ mV}$  bzw.  $U_{\text{WR}} = -50\text{ mV}$  und  $550^\circ\text{C}$ .

# Kapitel 5

## Diskussion

### 5.1 Eigenschaften der dichten Silberelektrode

#### 5.1.1 Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Elektrodenpotential

Die mit Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie ermittelte Austrittsarbeit der dichten Silberelektrode  $\text{Ag}^{\text{II}}$  ohne Stromfluss, also beim Gleichgewichtspotential (OCP), entspricht mit  $\Phi = 4,3 \text{ eV}$  der von metallischem Silber (Abb. 4.5). Dem entspricht, dass das Valenzbandspektrum ausschließlich Silberstrukturen aufweist (Abb. 4.4). Änderungen des Elektrodenpotentials bleiben über einen weiten Potentialbereich ohne Auswirkungen auf Austrittsarbeit und Valenzbandspektrum. Eine Veränderung der Austrittsarbeit erfolgt erst für Potentiale, die einen messbaren anodischen Ionenstrom durch den Elektrolyt zur Silberelektrode hin hervorrufen. Dies ist ab  $U_{\text{WR}} = 0 \text{ mV}$  der Fall. Der stark ansteigende Strom wird von einer starken Zunahme der Austrittsarbeit begleitet. Sie steigt auf  $\Phi = 4,9 \text{ eV}$  bei  $U_{\text{WR}} = 150 \text{ mV}$ . Höhere anodische Potentiale wurden nicht angelegt, um eine Reduktion des Elektrolyten zu vermeiden. Die Zunahme der Austrittsarbeit ist reversibel mit einer leichten Hysterese. Im Valenzband tritt für Potentiale zwischen  $0 \text{ mV}$  und  $150 \text{ mV}$  ein neuer Zustand oberhalb des  $\text{Ag } 4d$ -Bandes mit einer Bindungsenergie von  $E_b = 3,3 \text{ eV}$  auf (Abb. 4.4). Dessen Intensität korreliert sehr gut mit der Austrittsarbeitsänderung (Abb. 4.6).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Austrittsarbeitsänderung  $\Delta\Phi$  *nicht* direkt mit der Änderung des (*IR*-korrigierten) Elektrodenpotentials  $U_{\text{WR}}$  korreliert. Vielmehr ist das Elektrodenpotential *indirekt* für die Austrittsarbeitsänderung verantwortlich, da es ab einem bestimmten Wert (hier  $U_{\text{WR}} \approx 0 \text{ mV}$ ) einen merklichen Oxidionenstrom  $I$  durch den Elektrolyten zur Silberelektrode hervorruft. Dieser korreliert sehr viel besser mit der Austrittsarbeitsänderung, wobei bei hohen Strömen eine Abweichung zu beobachten ist: die Austrittsarbeitsänderung flacht hier ab (Abb. 4.6), obwohl der Strom weiter stark zunimmt. Diese Sättigung ist ein Hinweis darauf, dass der Oxidionenstrom an der Oberfläche der Silberelektrode Sauerstoffspezies erzeugt, denen eine begrenzte Zahl

an Plätzen zur Verfügung steht. Diese Spezies erhöhen die Austrittsarbeit der Silberoberfläche durch Ausbildung einer Dipolschicht. Die gute Korrelation der Intensität des Signals bei  $E_b = 3,3$  eV mit der Austrittsarbeitsänderung lässt vermuten, dass diese Spezies für die Austrittsarbeitsänderung verantwortlich ist.

### 5.1.2 Chemische Natur der beobachteten Sauerstoffspezies

Im Röntgen-Photoelektronenspektrum treten zwei Sauerstoffspezies mit Bindungsenergien von  $E_b = 530,5$  eV und  $E_b = 528,9$  eV auf (Abb. 4.12). Beide verschieben sich in ihrer Position nicht, wenn das Elektrodenpotential verändert wird. Dies spricht dafür, dass es sich um Sauerstoffspezies auf der (geerdeten) Silberelektrode handelt. Das Signal bei höherer Bindungsenergie hat mit 3 eV eine deutlich höhere Halbwertsbreite als das Signal bei niedrigerer Bindungsenergie mit knapp 2 eV. Es fällt auf, dass die Intensität der Spezies mit höherer Bindungsenergie schnell einen konstanten Wert erreicht, während die Intensität der zweiten Spezies parallel zum Strom weiter zunimmt (Abb. 4.11). Interessant ist auch, dass nach Abschalten des Stromes das Signal dieser zweiten Spezies schnell verschwindet, während die Intensität des Signals bei höherer Bindungsenergie noch zunimmt. Die Summe der Intensitäten nimmt allerdings ab. Dies legt nahe, dass die Spezies ineinander übergehen können, dies aber nicht vollständig geschieht. Alternativ muss es also andere Möglichkeiten des Abbaus geben, wie etwa Desorption in die Gasphase.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Ergebnissen von Adsorptionsexperimenten am Fritz-Haber-Institut, so wird dort bei  $E_b = 530,5$  eV im Volumen gelöster Sauerstoff  $O_\beta$  diskutiert, der keinen Einfluss auf das Valenzbandspektrum und auf die Austrittsarbeit hat. Er besitzt eine vergleichsweise hohe Halbwertsbreite von bis zu 3,5 eV. Diese wird damit erklärt, dass die Bindungsenergie gelöster Spezies abhängig von der Konzentration ist. Nimmt man einen Gradienten der Konzentration der gelösten Spezies zwischen Oberfläche und Volumen an, so ergibt sich daraus eine Inhomogenität der Bindungsenergie, welche zu einer Verbreiterung des XP-Signals führt [64]. Dagegen zeigt *subsurface* Sauerstoff  $O_\gamma$  ein Signal im Valenzbandbereich bei  $E_b = 3,2$  eV und eine Halbwertsbreite von 1,6 eV. Er bewirkt eine starke Erhöhung der Austrittsarbeit um bis zu  $\Delta\Phi = 1$  eV. Weitere Spezies wurden an Silber oberhalb 350 °C nicht gefunden. Angesichts ihrer beschriebenen Eigenschaften liegt es nahe, die an der dichten Elektrode  $Ag^{II}$  gefundenen Spezies mit denen aus Adsorptionsexperimenten zu identifizieren.

## 5.2 Eigenschaften der porösen Silberelektrode

Die überwiegende Mehrheit der Arbeiten in der Literatur zu potentialabhängigen Austrittsarbeitsänderungen von Elektroden wurden mit porösen Elektroden angefertigt. Mit Ausnahme der Arbeiten an Natriumionenleitern in der Gruppe von Lambert wurde die Auswirkung des Elektrolytanteils nie angemessen diskutiert.

Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{II}}$  und der porösen Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  zeigt, dass sich der Einfluss des Elektrolyts entscheidend auf die Valenzbandstruktur, auf das Rumpfniveau-Sauerstoffspektrum und die Austrittsarbeit auswirkt.

### 5.2.1 Einfluss des Elektrolytanteils von porösen Elektroden auf Valenzbandstruktur und Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit der porösen Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  beim OCP liegt mit  $\Phi = 4,05$  eV tiefer als die von metallischem Silber (Abb. 4.7). Anders als bei der dichten Elektrode führt jede Änderung des Elektrodenpotentials auch zur Änderung der Lage der Einsatzkante des Spektrums und damit zur Erhöhung der gemessenen Austrittsarbeit (vgl. Abschnitt 2.4.2). Für Potentiale zwischen -1400 mV und -250 mV nimmt  $\Phi$  annähernd linear mit dem Potential (Abb. 4.8) zu. Ab -100 mV weicht  $\Phi$  dann stark von dieser linearen Beziehung ab und wächst wesentlich stärker. Dies korrespondiert mit der Stromzunahme.

Das *Valenzbandspektrum* in Abb. 4.9 entspricht einer Überlagerung des Valenzbandbereichs von YSZ, wie er in Abb. 2.3 gezeigt ist, und des Valenzbandes von Silber, wie es die dichte Elektrode  $\text{Ag}^{\text{II}}$  aufweist. Bei einer Änderung des Elektrodenpotentials verschieben sich die Energieniveaus des Elektrolyten mit dem angelegten Potential relativ zur Fermi-Energie der Silberelektrode, wie in Abb. 2.10 gezeigt. Dadurch erscheint das Valenzband von YSZ bei niedrigerer Bindungsenergie. Es überlappt dabei immer stärker mit dem Ag 4d-Band. Gleichzeitig schiebt sich der annähernd exponentielle Intensitätsabfall oberhalb der Valenzbandoberkante, der auf lokalisierte Zustände zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 2.2.2), rechts aus dem Ag 4d-Band heraus. Diese Vorgänge sind direkt an die Änderung des Elektrodenpotentials  $U_{\text{WR}}$  gekoppelt. Ihnen überlagert sich das Verhalten der Silberelektrode, wie es an der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{II}}$  beobachtet wird. Erreicht  $U_{\text{WR}}$  Werte, bei denen ein merklicher Oxidationsstrom einsetzt, so überlagern sich der exponentielle Intensitätsabfall und das scharfe sauerstoffinduzierte Signal bei  $E_{\text{b}} = 3,3$  eV.

Nach dem Schema in Abb. 2.10 führt die Verschiebung der Energieniveaus im YSZ relativ zur Fermi-Energie der Silberelektrode zu einer Zunahme der *Austrittsarbeit* von YSZ. Die Änderung sollte dabei streng mit der Änderung des Elektrodenpotentials skalieren, was für die Verschiebung des Valenzbandes auch zutrifft:  $\Delta\Phi_{\text{YSZ}} = e\Delta U_{\text{WR}}$ . Die experimentell beobachtete Austrittsarbeit der porösen Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  steigt aber weniger steil an. Um zu verstehen, wie sich die Änderung der Austrittsarbeit des YSZ  $\Delta\Phi_{\text{YSZ}}$  auf die Einsatzkante des Spektrums der porösen Elektrode auswirkt, muss man den Potentialverlauf über der porösen Elektrode untersuchen. Abhängig von der Porengröße und den jeweiligen Austrittsarbeiten gibt es zwei Möglichkeiten (bei 2 Phasen, also z. B. Ag und YSZ):

- Die Poren sind *groß*  
Emittierte Elektronen erfahren nur das Oberflächenpotential von jeweils einer

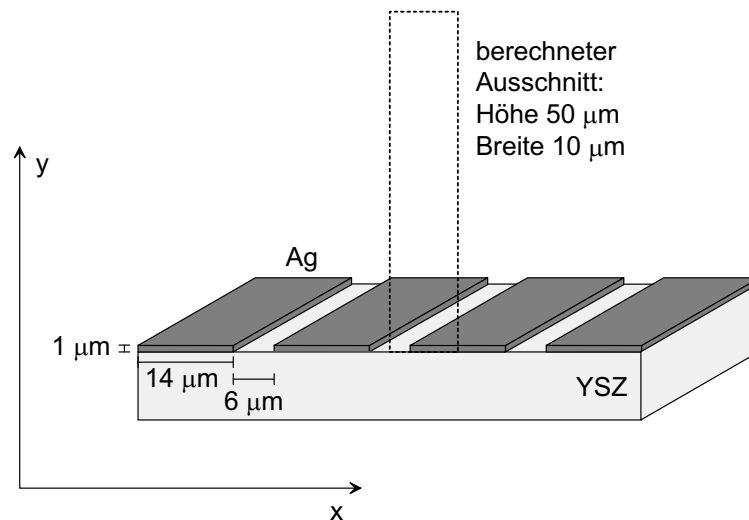


Abbildung 5.1: Modell einer porösen Elektrode für die Berechnung des Verlaufs der potentiellen Energie nahe der Oberfläche [99].

Oberflächenphase, nämlich der Phase aus der sie stammen. Elektronen, die eine kinetische Energie besitzen, die größer ist als die Austrittsarbeit der Phase, treten aus der Oberfläche aus und erreichen (bei ausreichender Bias-Spannung) das Spektrometer und legen dort die Einsatzkante fest. Da sich die Potentiale über den beiden Phasen nicht beeinflussen, haben die jeweils langsamsten Elektronen der beiden Phasen unterschiedliche kinetische Energien  $E_{\text{kin,min}}$ . Dadurch ergeben sich *zwei Einsatzkanten*, man kann die Austrittsarbeiten beider Phasen unabhängig voneinander bestimmen.

- Die Poren sind *klein*  
Liegen Materialien im mikroskopischen Maßstab mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten nebeneinander vor, so überlagern sich im mikroskopischen Maßstab die Felder beider Materialien. Die Konsequenz ist, dass Elektronen, die aus dem Material mit niedrigerer Austrittsarbeit ausgelöst werden, noch zusätzliche Energie benötigen, um die äußere Potentialbarriere zu überwinden. Treten aus der Phase mit niedrigerer Austrittsarbeit Elektronen aus, die genügend kinetische Energie haben, so können sie das gemeinsame Potentialfeld der beiden Phasen nur dann verlassen, wenn ihre kinetische Energie ausreicht, um das Potentialniveau einige  $\mu\text{m}$  über der Elektrode zu erreichen. Reicht  $E_{\text{kin}}$  dazu aber nicht aus, so fallen sie zurück in den Festkörper. D. h. in diesem Fall gibt es nur *eine* gemeinsame kinetische Energie der langsamsten Elektronen  $E_{\text{kin,min}}$  und damit auch nur eine Einsatzkante. Diese legt dann die effektive Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{eff}}$  der porösen Elektrode fest.

In einem einfachen Modell kann die effektive Austrittsarbeit näherungsweise berechnet werden, wenn die Austrittsarbeiten der einzelnen Phasen bekannt sind. Da die



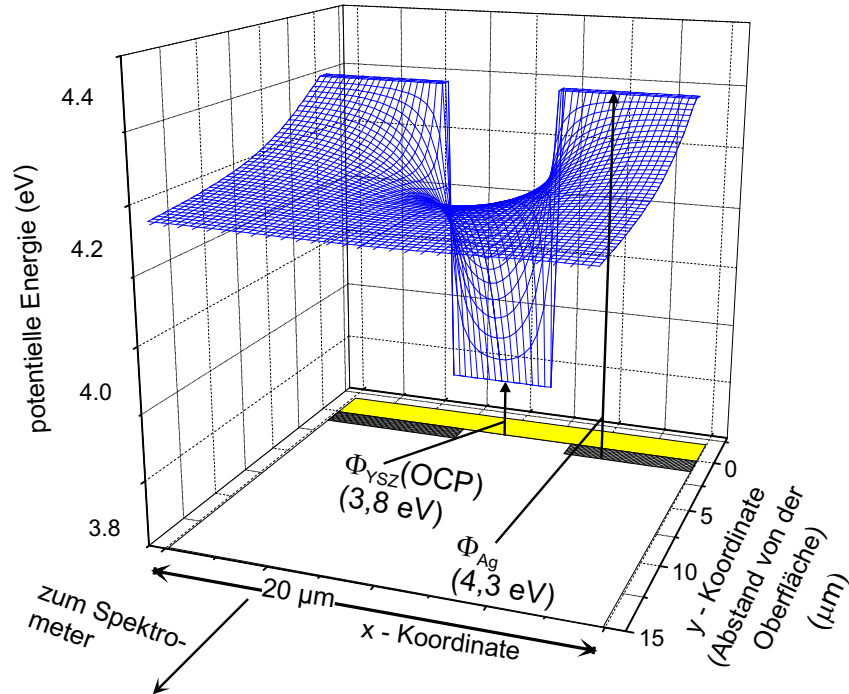


Abbildung 5.2: Berechneter Potentialverlauf über dem Modellsystem für die poröse Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  bei  $-1400 \text{ mV}$  (OCP).

Austrittsarbeit von YSZ vom jeweiligen Referenzsystem, mit dem die Fermi-Energie festgelegt wird, abhängt (vgl. Abschnitt 2.4.3), lassen sich ihre Werte unter den Bedingungen der Messungen an den Silberelektroden in dieser Arbeit nicht einfach angeben. Zur halbquantitativen Behandlung wurden für eine numerische Rechnung mit stark vereinfachter Geometrie Werte für  $\Phi_{\text{YSZ}}$  aus [7] übernommen und der Potentialverlauf über der porösen Elektrode berechnet [99]. Abb. 5.1 zeigt das Modellsystem. Da mit dem verwendeten Programm nur zweidimensionale Potentialverläufe gerechnet werden können, wurden streifenförmige Silberschichten auf YSZ zur Simulation der porösen Elektroden gewählt. Die Breite beträgt  $14 \mu\text{m}$ , der Abstand  $6 \mu\text{m}$ . Damit wurde in etwa die experimentell ermittelte Größe der Poren und der Grad der Porosität (30 %) von Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  vorgegeben (vgl. Abb. 3.6). Zur Berechnung wird aufgrund der Symmetrie des Modells nur je eine Hälfte der Streifen benötigt. Für die Austrittsarbeit des Silbers wurde der Wert von  $\text{Ag}^{\text{II}}$  übernommen, für  $\Phi_{\text{YSZ}}$  beim OCP ein Wert von  $3,8 \text{ eV}$ . Der Ansatz für  $\Phi_{\text{eff}}$  sieht folgendermaßen aus:

$$\Phi_{\text{eff}} = \alpha_{\text{Ag}} \cdot \Phi_{\text{Ag}} + \alpha_{\text{YSZ}} \cdot \Phi_{\text{YSZ}} \quad (5.1)$$

$\alpha_{\text{Ag}}$  und  $\alpha_{\text{YSZ}}$  sind dabei die Flächenanteile von Silber und YSZ, nach der Auswer-

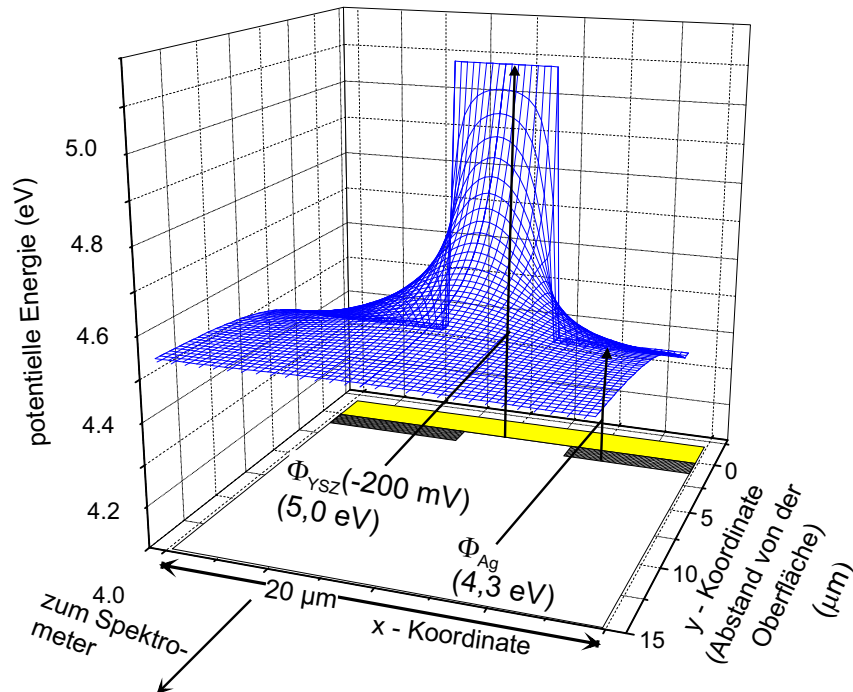


Abbildung 5.3: Berechneter Potentialverlauf über dem Modellsystem für die poröse Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  bei  $-200 \text{ mV}$ .

tung des SEM-Bildes also 0,7 bzw. 0,3. Die gemessene effektive Austrittsarbeit ist der flächengewichtete Mittelwert beider Austrittsarbeiten. Abb. 5.2 und 5.3 zeigen Ergebnisse für OCP ( $-1400 \text{ mV}$ ) und  $-200 \text{ mV}$ . Die Rechnung erfasst in x-Richtung jeweils eine Hälfte, also  $7 \mu\text{m}$  eines Ag-Streifens und dazwischen einen Streifen YSZ. Bei den vorgegebenen Abmessungen überlagern sich die verschiedenen Potentiale über Ag und YSZ in einer Höhe von weniger als  $10 \mu\text{m}$  über der Oberfläche zu einem mittleren Potential. Diese entspricht der effektiven Austrittsarbeit, die man aus der Spektrenbreite  $\Delta E$  bestimmen kann. Während die Austrittsarbeit von Silber konstant bleibt, solange keine Sauerstoffspezies an der Oberfläche gebildet werden, ändert sich  $\Phi_{\text{YSZ}}$  mit dem Elektrodenpotential  $U_{\text{WR}}$ , so dass sie beim OCP kleiner, bei  $-200 \text{ mV}$  aber größer ist als  $\Phi_{\text{Ag}}$ . Wertet man die gemessenen effektiven Austrittsarbeiten (Abb. 4.8) aus, so ergibt sich ein höherer Anteil von  $\Phi_{\text{YSZ}}$  als dem Flächenanteil von 30 % entspricht. Die Werte lassen sich besser mit der Annahme eines 50 %-Anteils für das YSZ in Einklang bringen. Dabei ergibt sich für  $\Phi_{\text{YSZ}}$  beim OCP von  $-1400 \text{ mV}$  ein Wert von  $3,8 \text{ eV}$ .

### 5.2.2 Einfluss des Elektrolytanteils von porösen Elektroden auf Rumpfniveauspektren

$E_b$ (O 1s)	Komponente 1 (OH) (eV)	Komponente 2 (O <sup>2-</sup> ) (eV)	erwartete Differenz $\Delta E_b$ (eV)	experimentelle Differenz $\Delta E_b$ (eV)
Zipprich	532,2	530,6	0,97	0,9 bzw. 1,2
YSZ	531,3	529,4	1,4	1,5 bzw. 1,4
Ag <sup>I</sup>	532,8	530,8		

Tabelle 5.1: Bindungsenergien  $E_b$  der Komponenten des O 1s-Signals von YSZ in der Arbeit von Zipprich [8], bei der Messung an der YSZ-Tablette (Abb. 4.2) und bei der Messung an der porösen Elektrode Ag<sup>I</sup> (Abb. 4.14).

Bei der Auswertung der XP-O 1s-Spektren der porösen Elektrode zeigte sich, dass starke Beiträge des YSZ zum Gesamtsignal berücksichtigt werden müssen. Wird das O 1s-Spektrum der YSZ-Tablette bei 550 °C wie in Abschnitt 4.1 durch zwei Gauß-Funktionen mit gleicher Halbwertsbreite angepasst, findet man eine gute Übereinstimmung des Intensitätsverhältnisses der zwei Komponenten mit den Ergebnissen von Zipprich [8]. Die intensivere liegt bei der YSZ-Tablette mit rund 73 % Anteil bei  $E_b = 529,4$  eV (Abb. 4.2) und wird oxidischem Sauerstoff zugeordnet. Dagegen wird die schwächere Komponente bei  $E_b = 531,3$  eV OH-Gruppen an der Oberfläche zugeschrieben. Um die Bindungsenergien mit denen von Zipprich vergleichen zu können, muss man sie um die Potentialdifferenz, die sich aus den unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken der Referenzsysteme ergibt, korrigieren. Beim Fe/FeO-System für  $T = 823$  K beträgt  $p_{O_2} = 2,2 \cdot 10^{-28}$  bar, der Partialdruck des Pt/O<sub>2</sub>-Referenzsystems im Rohr beträgt  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-4}$  bar. Mit Hilfe der Nernstschen Gleichung kann diese Differenz in eine Potentialdifferenz umgerechnet werden.

$$U = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \quad (5.2)$$

Man erhält  $e\Delta U = 0,97$  eV. Die Werte von Zipprich lagen bei  $E_b = 532,2$  eV und  $E_b = 530,6$  eV, also 0,9 eV bzw. 1,2 eV höher als in dieser Arbeit. Damit ist die Übereinstimmung recht gut.

Vergleicht man das Ergebnis für die YSZ-Tablette mit dem O 1s-Signal der porösen Elektrode beim OCP (-1400 mV), stellt man fest, dass die Veränderung in der Bindungsenergie hier plausibel gemacht werden kann, da die Spektren der YSZ-Tablette aufgenommen worden waren, indem die Pt-Elektrode im Rohrrinnern auf Erde lag und damit den Bezugspunkt darstellte. Dagegen war bei den Messungen an der Ag-Elektrode diese der geerdete Referenzpunkt. Der Unterschied der Fermi-Energien der beiden Elektroden beim OCP ist gegeben durch  $eU_{WR} = -1,4$  eV (vgl. Abb. 2.10). Die gemessene Differenz der Bindungsenergien der O 1s-Signale von YSZ und Ag<sup>I</sup> beträgt

1,5 eV bzw. 1,4 eV. Allerdings überwiegt bei der Silberelektrode mit rund 73 % das OH-Signal. Da das Restgas im UHV zum großen Teil aus Wasserstoff besteht, könnte man als Ursache für diese Zunahme einen *spillover*-Effekt aufgrund der Silberoberflächen vermuten: Silber adsorbiert Wasserstoff wesentlich stärker als YSZ. Die dissoziativ adsorbierten Wasserstoffatome gehen dann auf die YSZ-Oberfläche über.

Zipprich [8] berücksichtigte den Intensitätsanteil des YSZ-Sauerstoffs am O 1s-Signal der porösen Silberelektrode, indem er das Intensitätsverhältnis von O 1s- zu Zr 3d-Signal eines YSZ-Kristalls bestimmte. Anschließend nahm er das Zr 3d-Signal der Silberelektrode auf und berechnete mit dem beim YSZ-Kristall erhaltenen Verhältnis die Intensität des O 1s-Signal der porösen Silberelektrode. Dabei erhielt er einen YSZ-Anteil von 9 % bei einer Porosität von etwa 5 %. In den Experimenten wurde ein relativ großer Potentialbereich von rund 3 V überstrichen. Die Intensität des O 1s-Gesamtsignals änderte sich aber nur in sehr geringem Umfang, nämlich um etwa 5 %. Vergleicht man damit, dass die Intensität des O 1s-Signals bei der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  selbst bei vergleichsweise hohen Strömen nur um 60 % zunimmt, muss man davon ausgehen, dass das von Zipprich benutzte Verfahren den Elektrolytanteil am XP-Signal weit unterschätzt.

Bei Elektrodenpotentialen, bei denen merkliche Ströme durch den Elektrolyt auftreten, beobachtet man, dass zunächst im Bereich um  $E_b = 531$  eV, für die höchsten anodischen Potentiale dann vor allem bei  $E_b = 529$  eV die Intensität des O 1s-Signals deutlich zunimmt. Dies steht zunächst gut im Einklang mit den Ergebnissen an der dichten Elektrode. Durch die Überlagerung des Elektrolytanteils mit diesen (mindestens) zwei zusätzlichen neuen Anteilen durch gepumpten Sauerstoff ist eine eindeutige Entfaltung des Gesamtsignals aber nicht möglich. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass insbesondere im Bereich zwischen  $E_b = 530,5$  und  $E_b = 531$  eV zusätzliche oder andere Sauerstoffspezies als bei der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  existent sind. Möglich wären oberflächlich adsorbierter atomarer Sauerstoff oder Oberflächen-OH-Gruppen.

Die Ergebnisse der OKVV-Auger-Spektren (Abb. 4.16) stehen in Einklang mit diesen Ergebnissen. Das bei -1400 mV gefundene Spektrum verschiebt sich mit dem Potential zu höheren kinetischen Energien. Beim Einsetzen des Stromflusses tritt zusätzlich ein Signal bei etwa 510 eV auf und bei den höchsten anodischen Potentialen ein weiteres bei 513 eV. Bao et al. ordneten  $\text{O}_\beta$  ein Signal mit  $E_{\text{kin}} = 511,3$  eV zu,  $\text{O}_\gamma$  eines bei  $E_{\text{kin}} = 514,8$  eV [64]. Wegen des bescheidenen Signal-Rausch-Verhältnisses können die Auger-Spektren aber leider auch nicht die Schwierigkeiten bei der quantitativen Auswertung der O 1s-Spektren ausgleichen und zusätzliche Informationen über die Anteile der verschiedenen Spezies liefern.

Das Auftreten der Sauerstoffspezies beeinflusst auch den Bindungszustand der obersten Silberschichten. Dies zeigt sich an der Veränderung des Ag 3d-Spektrums, die in Abb. 4.18 zu erkennen ist. Beim OCP entspricht die Bindungsenergie des Silbers mit 368,1 eV der von metallischem Silber. Ab einem Potential von -100 mV tritt eine neue Komponente bei etwas niedrigerer Bindungsenergie von 367,2 eV auf. Bao et al. [64] diskutieren eine entsprechende Veränderung als Zeichen für die Ausbildung

einer oberflächlichen oxidähnlichen Schicht, bei der *subsurface* Sauerstoff zwischen den obersten zwei Silberlagen eingebaut ist.

Bei dem Vergleich der Eigenschaften der Elektroden  $\text{Ag}^{\text{I}}$  und  $\text{Ag}^{\text{II}}$  darf nicht vergessen werden, dass diese unter verschiedenen Bedingungen präpariert wurden. Dies wirkt sich insbesondere auf die Ausbildung verschiedener Oberflächenstrukturen der Silberelektroden aus. Aufgrund der höheren Sinter Temperatur und des höheren Sauerstoffanteils der Sinteratmosphäre ist für Probe  $\text{Ag}^{\text{II}}$  ein höherer Anteil von  $\text{Ag}(111)$ -Oberflächen zu erwarten. Diese Oberflächen erleichtern die Bildung von *subsurface* Sauerstoff. Daher wäre ein höherer Anteil von  $\text{O}_\gamma$  bei Probe  $\text{Ag}^{\text{II}}$  als bei  $\text{Ag}^{\text{I}}$  zu erwarten. Letztere könnte auch neben im Volumen gelöstem Sauerstoff  $\text{O}_\beta$  noch andere Spezies wie atomar adsorbierten Sauerstoff  $\text{O}_\alpha$  aufweisen, da diese auf anderen Oberflächen, wie  $\text{Ag}(100)$  stärker gebunden werden als auf  $\text{Ag}(111)$ . Da eine genaue Zuordnung der XPS-Signale von  $\text{Ag}^{\text{I}}$  wegen der Schwierigkeiten bei der Auswertung vermieden wurde, bleibt diese Frage noch zu klären. Treten andere Spezies wie  $\text{O}_\alpha$  auf, so tragen diese natürlich auch zur Austritts arbeitsänderung poröser Elektroden bei.

### 5.3 Elektrodenmechanismus

Die Anpassung der Strom-Spannungskurve der porösen Probe  $\text{Ag}^{\text{I}}$  an eine Funktion, die den Transport von atomarem Sauerstoff in der Silberelektrode beschreibt, liefert für niedrigere Potentiale eine recht gute Übereinstimmung, für höhere Potentiale ab  $U_{\text{WR}} = 0$  mV aber stärkere Abweichungen. Welchen Einfluss die Diffusion von Sauerstoff auf die Elektrodenreaktion hat, kann man abschätzen, indem man die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie vergleicht mit Werten für Widerstände und Kapazitäten, die aus experimentellen Daten zur Sauerstoffdiffusion berechnet werden.

Tabelle 5.2 zeigt die Werte für die Diffusionskoeffizienten und Löslichkeiten von Sauerstoff in Silber für  $T = 823$  K berechnet aus Daten von Eichenauer et al. [45], Ramanarayanan et al. [100] und Park [101]. Sie gehen für den Lösungsvorgang von einem aktivierten Prozess aus, der mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben wird, der für den Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{O}} = P \cdot \exp \frac{Q}{kT} \quad (5.3)$$

und für die Löslichkeit bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar

$$c_{\text{O}, 1\text{bar}} = P' \cdot \exp \frac{Q'}{kT} \quad (5.4)$$

lautet. Der Lösungsvorgang von Sauerstoff in Silber wird als ideal angesehen. Dann gilt bei einem beliebigen Sauerstoffpartialdruck

$$c_{\text{O}} = c_{\text{O}, 1\text{bar}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}/1\text{bar}} \quad (5.5)$$

Arbeit	$P$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$Q$ (eV)	$D_{\text{O},823\text{K}}$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$P'$ ( $\text{mol cm}^{-3}$ )	$Q'$ (eV)	$c_{\text{O},823\text{K}}$ ( $\text{mol cm}^{-3}$ )
[45]	$3,66 \cdot 10^{-3}$	-0,48	$4,22 \cdot 10^{-6}$	$6,09 \cdot 10^{-3}$	-0,52	$4,25 \cdot 10^{-6}$
[100]	$3,20 \cdot 10^{-3}$	-0,50	$4,26 \cdot 10^{-6}$	$6,99 \cdot 10^{-3}$	-0,51	$5,28 \cdot 10^{-6}$
[101]	$4,90 \cdot 10^{-3}$	-0,50	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	-0,40	$4,27 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 5.2: Diffusionskonstanten und Löslichkeiten von Sauerstoff in Silber bei 550 °C (823 K).

Die chemische Kapazität aufgrund des gelösten Sauerstoff in Silber ergibt sich aus der Konzentration des gelösten Sauerstoffs zu

$$C_{\text{chem}} = \frac{2F^2 c_{\text{O}} V}{RT} \quad (5.6)$$

bei Diffusionskontrolle.  $V = A \cdot d$  ist das beteiligte Volumen der Elektrode. Werte für die berechneten chemischen Kapazitäten und die experimentellen Kapazitäten für den *ersten Halbkreis* enthält Tab. 5.3. Die experimentellen Werte weichen von denen in Tab. 4.4 gegebenen ab, da für eine verlässliche Anpassung der Kapazität ein Halbkreis nicht in zwei Komponenten aufgeteilt werden sollte. Die Daten in Tab. 5.3 sind daher durch eine Anpassung des gesamten ersten Halbkreises durch eine  $RQ$ -Parallelschaltung erhalten worden.

Für die differentiellen Widerstände bei der Diffusion erhält man mit der Diffusionslänge, also der Dicke der Elektrode  $d$

$$R_{\text{diff}} = \frac{RTd}{4F^2 c_{\text{O}} D_{\text{O}} A} \quad (5.7)$$

Die Fläche der Elektroden beträgt etwa 1  $\text{cm}^2$ , die Dicke der dichten Elektrode  $\text{Ag}^{\text{III}}$  beträgt etwa 2  $\mu\text{m}$ . Die Elektrode  $\text{Ag}^{\text{I}}$  besitzt etwa 30 % Porosität. Ihre aktive Fläche beträgt also rund 0,7  $\text{cm}^2$ , ihre Dicke etwa 1  $\mu\text{m}$ . Die Konzentration von Sauerstoff an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt kann mit der Nernst-Gleichung berechnet werden.

$$c_{\text{O}} = c_{\text{O,ref}} \cdot \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) \quad (5.8)$$

Tab. 5.4 zeigt Werte für die berechneten Diffusionswiderstände und die experimentellen Widerstände für den ersten Halbkreis.

Die berechneten chemischen Kapazitäten besitzen für niedrige Potentiale noch recht geringe Werte. Hier bestimmt die Doppelschichtkapazität die Kapazität der Elektrode. Bei anodischen Potentialen von 50 mV und 100 mV trägt die chemische Kapazität aber sicher deutlich zur Gesamtkapazität bei.

Die berechneten Widerstände bei Diffusion zeigen eine stetige Abnahme mit dem Elektrodenpotential. Die experimentellen Werte zeigen bei niedrigeren Potentialen, bei

Dicke bzw. Fläche	$U$ $p_{O_2}$	(mV) (bar)	-50	0	50	100
			$5,96 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$2,81 \cdot 10^{-2}$
$d = 2 \mu\text{m}$ $A = 1 \text{ cm}^2$	$C_{\text{chem}}$ (mF)	[45]	$5,65 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$	$9,48 \cdot 10^{-2}$	0,388
		[100]	$7,01 \cdot 10^{-3}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$	0,118	0,481
		[101]	$5,67 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-2}$	$9,51 \cdot 10^{-2}$	0,390
	$C$ (mF)	$\text{Ag}^{\text{III}}$	0,32	0,50	0,85	0,76
$d = 1 \mu\text{m}$ $A = 0,7 \text{ cm}^2$	$C_{\text{chem}}$ (mF)	[45]	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$8,10 \cdot 10^{-2}$	$3,32 \cdot 10^{-2}$	0,136
		[100]	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$4,12 \cdot 10^{-2}$	0,169
		[101]	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$8,13 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$	0,136
	$C$ (mF)	$\text{Ag}^{\text{I}}$	0,53	0,79	0,87	0,99

Tabelle 5.3: Aus Literaturdaten berechnete chemische Kapazitäten  $C_{\text{chem}}$  und experimentelle Werte für die Elektroden  $\text{Ag}^{\text{I}}$  und  $\text{Ag}^{\text{III}}$  bei  $550^\circ\text{C}$  (823 K). Der Referenzpartialdruck  $p_{O_2\text{ref}}$  beträgt  $10^{-1}$  mbar.

Dicke bzw. Fläche	$U$ $p_{O_2}$	(mV) (bar)	-50	0	50	100
			$5,96 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$2,81 \cdot 10^{-2}$
$d = 2 \mu\text{m}$ $A = 1 \text{ cm}^2$	$R_{\text{diff}}$ ( $\Omega$ )	[45]	839	205	50,0	12,2
		[100]	669	163	39,9	9,75
		[101]	1270	309	75,5	18,4
	$R$ ( $\Omega$ )	$\text{Ag}^{\text{III}}$	441	155	140	132
$d = 1 \mu\text{m}$ $A = 0,7 \text{ cm}^2$	$R_{\text{diff}}$ ( $\Omega$ )	[45]	599	146	35,7	8,73
		[100]	478	117	28,5	6,96
		[101]	905	221	54,0	13,2
	$R$ ( $\Omega$ )	$\text{Ag}^{\text{I}}$	816	313	199	131

Tabelle 5.4: Aus Literaturdaten berechnete differentielle Widerstände bei Diffusion  $R_{\text{diff}}$  und experimentelle Werte für die Elektroden  $\text{Ag}^{\text{I}}$  und  $\text{Ag}^{\text{III}}$  bei  $550^\circ\text{C}$  (823 K). Der Referenzpartialdruck  $p_{O_2\text{ref}}$  beträgt  $10^{-1}$  mbar.

-50 mV und 0 mV, eine ähnliche Größenordnung wie die berechneten Werte und auch eine vergleichbare Abnahme. Bei den stärker anodischen Potentialen von 50 mV und 100 mV nehmen die experimentellen Widerstände kaum noch ab. Hier bestimmen sicherlich andere Prozesse als die Diffusion das Elektrodenverhalten. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen der Gleichstrommessungen an Probe Ag<sup>I</sup>. Dort weicht das experimentelle Verhalten auch bei den stark anodischen Potentialen deutlich von der Kurve für die diffusionslimitierte Elektrodenreaktion ab (Abb. 4.20).

Die erstmalig beschriebene Einbeziehung des frequenzabhängigen Verhaltens der Druckschwankung in der Analysenkammer ermöglicht, zusätzliche Informationen über die Elektrodenvorgänge zu gewinnen. Die Amplitude des Oberflächenaustauschs bei -100 mV nimmt bei niedrigen Frequenzen unterhalb 9 mHz deutlich ab. Dieser Frequenzbereich entspricht, wie in Abb. 4.30 gezeigt, dem *zweiten Halbkreis* im elektrochemischen Impedanzspektrum. Auch im OI-Spektrum beginnt in diesem Frequenzbereich ein Halbkreis (Abb. 4.31). Hier verlaufen EI- und OI-Spektrum in Phase. Deshalb können für das niederfrequente Verhalten nur Mechanismen diskutiert werden, die zu einer Abnahme des stationären Durchtrittsströms führen.

Für diesen Effekt kommen zwei Ursachen in Frage:

- Eine Zeitabhängigkeit der kinetischen Konstanten für den Oberflächenaustausch über einen Prozess, der eine Verlangsamung der Ausbaukinetik von Sauerstoff in die Gasphase zur Folge hat. Hier könnte man sich z. B. eine Rekonstruktion der Oberfläche vorstellen, die den Ausbau verringert oder eine Verringerung der für den Ausbau aktiven Oberfläche. Auch Änderungen der Austrittsarbeit, wie sie experimentell beobachtet wurden, können dafür verantwortlich sein.
- Frequenzabhängige Änderungen des Referenzpartialdrucks im Rohrrinnern bedingt durch den Pumpstrom durch den Elektrolyten.

Um zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden, werden für beide einfache Modelle aufgestellt, bezüglich ihrem frequenzabhängigen Impedanzverhalten ausgewertet und mit den experimentellen Daten verglichen.

### 5.3.1 Zeitabhängigkeit der kinetischen Konstanten für den Oberflächenaustausch

Im einfachsten Fall geht man davon aus, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Elektrodenreaktion der Austausch zwischen gelöstem Sauerstoff in der Elektrode und der Gasphase mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{OF}}$  ist



Die Rückreaktion kann vernachlässigt werden, da im UHV praktisch kein Sauerstoff in der Gasphase vorhanden ist.  $k_{\text{OF}}$  ist eine Funktion der angelegten Spannung und



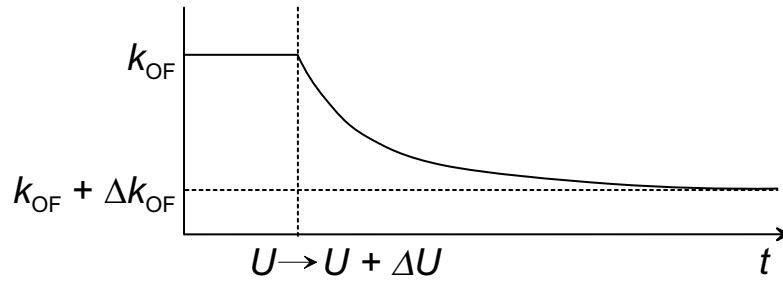


Abbildung 5.4: Zeitliche Änderung der Geschwindigkeitskonstante des Oberflächenaustauschs bei Potentialänderung.

nimmt mit zunehmendem Potential ab. Ein erster Ansatz für den stationären Fall mit exponentieller Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom Potential lautet

$$k_{\text{OF}} = k_{\text{OF},0} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha F U}{RT}\right) \quad (5.10)$$

mit dem Parameter  $\alpha$ , der ein Maß für die Stärke der Änderung der Oberflächenkinetik ist. Bei Potentialänderung tritt die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten nur zeitverzögert auf (Abb. 5.4)

$$U \rightarrow U + \Delta U \quad (5.11)$$

$$k_{\text{OF}} \rightarrow k_{\text{OF}} + \Delta k_{\text{OF}} \quad (5.12)$$

Für die zeitliche Änderung der Geschwindigkeitskonstante wird ein exponentielles Zeitgesetz mit der charakteristischen Zeitkonstante  $\tau_{\text{OF}}$  angesetzt.

$$\Delta k_{\text{OF}} = \Delta k_{\text{OF},0} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{OF}}}\right) \right] \quad (5.13)$$

Dies entspricht dem Zeitverhalten einer Reihenschaltung aus Widerstand und Induktivität. Analog ergibt sich die frequenzabhängige Änderung der Geschwindigkeitskonstanten zu (s. Anhang B.1)

$$\Delta k_{\text{OF}} = \frac{\Delta k_{\text{OF},0}}{i\omega\tau_{\text{OF}} + 1} \exp(i\omega t) \quad (5.14)$$

Für eine Überlagerung aus Gleich- und Wechselspannung, wie sie im Experiment gegeben ist,

$$U = U_{\text{stat}} + U_1 \exp(i\omega t) \quad (5.15)$$

erhält man für den Wechselstrom bei der Grundfrequenz (s. Anhang B.1)

$$I_1(\omega) = \frac{2F^2 U_1 A}{RT} k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) c_{\text{O}}(U_{\text{stat}}) \left[ 2 - \frac{\alpha}{1 + i\omega\tau_{\text{OF}}} \right] \cdot \exp(i\omega t) \quad (5.16)$$

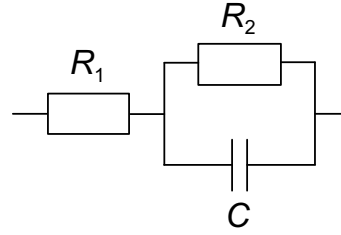


Abbildung 5.5: Ersatzschaltbild für den Einfluss einer Änderung der Geschwindigkeitskonstanten des Oberflächenaustauschs.

mit den stationären Werten

$$k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) = k_{\text{OF},0} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha F U_{\text{stat}}}{RT}\right) \quad (5.17)$$

$$c_{\text{O}}(U_{\text{stat}}) = c_{\text{O,ref}} \cdot \exp\left(\frac{2F U_{\text{stat}}}{RT}\right) \quad (5.18)$$

Dabei ist  $c_{\text{O,ref}}$  die Konzentration von gelöstem atomarem Sauerstoff in einer Referenzelektrode aus Silber, die mit dem Sauerstoffpartialdruck im Referenzraum im Gleichgewicht steht.

Das Impedanzverhalten lässt sich mit dem Ersatzschaltbild in Abb. 5.5 beschreiben. Die Elemente  $R_1$ ,  $R_2$  und  $C$  haben folgende Werte (s. Anhang B.1)

$$R_1 = \frac{RT}{4F^2 A k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) c_{\text{O}}(U_{\text{stat}})} \quad (5.19)$$

$$R_2 = \left(\frac{2}{2-\alpha} - 1\right) \cdot R_1 = \left(\frac{2}{2-\alpha} - 1\right) \cdot \frac{RT}{4F^2 A k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) c_{\text{O}}(U_{\text{stat}})} \quad (5.20)$$

$$C = \frac{8F^2 A k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) c_{\text{O}}(U_{\text{stat}}) \tau_{\text{OF}}}{RT \alpha} \quad (5.21)$$

Mit Gl. 5.17 und Gl. 5.18 erhält man schließlich für die Kapazität

$$C = \frac{8F^2 A k_{\text{OF},0} c_{\text{O,ref}} \exp\left[-\frac{\alpha F U_{\text{stat}}}{RT} (2-\alpha)\right] \tau_{\text{OF}}}{\alpha RT} \quad (5.22)$$

Die charakteristische Zeitkonstante für diesen Prozess lautet

$$\tau = R_2 \cdot C = \left(\frac{2}{2-\alpha} - 1\right) \cdot \frac{2\tau_{\text{OF}}}{\alpha} \quad (5.23)$$

Der Widerstand  $R_1$  beschreibt den stationären Oberflächenaustausch für die kinetische Konstante beim stationären Potential  $U_{\text{stat}}$ . Das  $R_2 C$ -Glied beschreibt die Änderung der kinetischen Konstante aufgrund des zusätzlichen Wechsellspannungssignals. In der realen Probe liegt parallel zum Widerstand  $R_1$  noch die chemische Kapazität  $C_{\text{chem}}$  aufgrund der Konzentrationsänderung in der Silberelektrode. Dies wurde wie der Einfluss der Doppelschichtkapazität  $C_{\text{dl}}$  bei der Berechnung vernachlässigt.

Die Beziehung für die Kapazität in Gl. 5.22 ist insbesondere im Hinblick auf die potentialabhängige Kapazität interessant. Der Faktor  $2 - \alpha$  ist auf jeden Fall positiv, ansonsten müsste gemäß Gl. B.19 in Anhang B.1 der stationäre Strom mit zunehmendem Potential abnehmen. Experimentell wurde immer eine Zunahme beobachtet. Geht man davon aus, dass die Zeitkonstante  $\tau_{\text{OF}}$  im Wesentlichen unabhängig vom angelegten Potential ist, so müsste man mit zunehmendem Potential einen Anstieg der Kapazität beobachten.

### 5.3.2 Änderungen im Referenzpartialdruck

Verläuft der Nachtransport von Sauerstoff im Referenzsystem nicht schnell genug, so kann sich der Referenzpartialdruck durch den Pumpvorgang verändern. Bei Wechselfrequenzen treten dann frequenzabhängige Änderungen im Referenzdruck auf. Im Modell wird davon ausgegangen, dass die Elektrodenkinetik von der Diffusion von atomarem Sauerstoff in der Silberelektrode bestimmt wird. Für die Konzentration von atomarem Sauerstoff an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt gilt

$$c_{\text{O}} = c_{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) \quad (5.24)$$

$$c_{\text{ref}} = K \cdot \sqrt{c_{\text{ref}}(\text{gas})} \quad (5.25)$$

Dabei ist  $d$  die Dicke der Arbeitselektrode aus Silber und  $c_{\text{ref}}$  die Konzentration von gelöstem atomarem Sauerstoff in einer gedachten Referenzelektrode aus Silber, die mit dem Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  im Referenzraum (YSZ-Rohr) im Gleichgewicht ist.  $c_{\text{ref}}(\text{gas})$  ist die Konzentration von Sauerstoff im Referenzgasraum.

#### Stationäre Beziehung

Der experimentelle Aufbau zur Gasversorgung des Referenzsystems ist in Abb. 5.6 gezeigt. Der Teilchenstrom von Sauerstoff vom Einlassventil mit Druckmessgerät zum Rohr mit dem Sauerstoffreservoir wird mit  $J_1$  bezeichnet, der vom Rohr zur Vakuumpumpe als  $J_2$ . Daneben tritt der Teilchenstrom  $J_{\text{Zelle}}$  von Sauerstoff auf, der durch den Elektrolyt gepumpt wird und in atomarer Form durch die Silberelektrode diffundiert. Durch den insgesamt sehr niedrigen Druck im System erfolgt der Transport in der Gasversorgung über Diffusion. Wegen der großen mittleren freien Weglänge kann sich kein Strömungsprofil einstellen. Für die einzelnen Ströme gilt:

$$J_1 = -\frac{A_1 D}{L} (c_1 - c_{\text{ref}}(\text{gas})) \quad (5.26)$$

$$J_2 = -\frac{A_1 D}{L} (c_{\text{ref}}(\text{gas}) - 0) \quad (5.27)$$

$$J_{\text{Zelle}} = \frac{AD_{\text{O}}}{2d} c_{\text{O}} \quad (5.28)$$

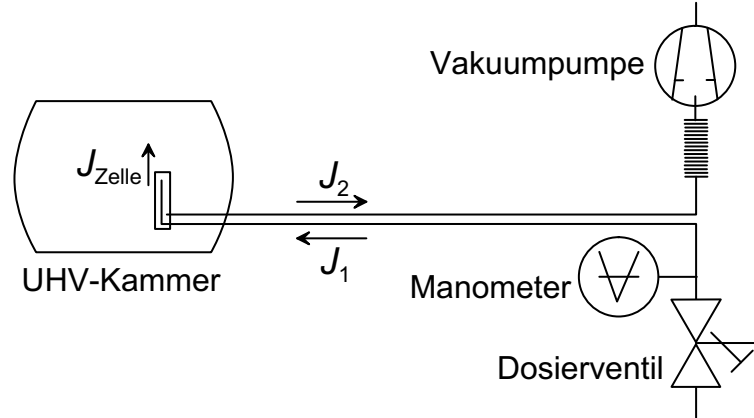


Abbildung 5.6: Gasversorgung des Referenzsystems. Der Sauerstoffdruck wird mit dem Dosierventil geregelt und mit dem Manometer gemessen. Die Edelstahlrohre zwischen Einlassventil und YSZ-Rohr sowie zwischen YSZ-Rohr und Vakuumpumpe haben einen Innendurchmesser  $2r = 2$  mm. Ihre Länge beträgt je etwa 1,5 m. Zwischen Edelstahlrohr und Pumpe befindet sich ein breiter flexibler Vakuumschlauch. Das YSZ-Rohr hat ein Volumen  $V_{\text{ref}}$  von etwa  $15 \text{ cm}^3$ .

$A_1$  ist die Querschnittsfläche der Edelstahlrohre,  $D$  der Gasphasendiffusionskoeffizient,  $D_0$  der Diffusionskoeffizient von gelöstem Sauerstoff in Silber und  $A$  die Fläche der Arbeitselektrode. Der Faktor 2 in Gl. 5.28 berücksichtigt, dass Sauerstoff in Silber in atomarer Form diffundiert ( $\text{O} = 1/2 \text{ O}_2$ ). Ferner wurde angenommen, dass der Druck nahe der Vakuumpumpe vernachlässigbar klein ist. Er wurde deshalb in Gl. 5.27 gleich 0 gesetzt.

Im stationären Zustand gilt

$$J_1 - J_2 - J_{\text{Zelle}} = 0 \quad (5.29)$$

Für die Konzentration von atomarem Sauerstoff  $c_{\text{ref}}$  im stationären Fall ergibt sich (s. Anhang B.2.1) mit  $\alpha = A_1 D / L$  und  $\beta = A D_0 / 2d$

$$c_{\text{ref}} = \frac{-\beta \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) + \sqrt{\beta^2 \exp\left(\frac{4FU}{RT}\right) + 8\alpha^2 c_1 / K^2}}{4\alpha / K^2} \quad (5.30)$$

wobei  $K$  das Gleichgewicht zwischen molekularem Sauerstoff im Gas und atomarem Sauerstoff in Silber beschreibt (s. Gl. 5.25).

### Instationärer Fall (EIS, OIS)

Die zeitliche Änderung des Referenzdrucks beträgt mit dem Volumen des Referenzraumes  $V_{\text{ref}}$

$$\frac{\partial c_{\text{ref}}(\text{gas})}{\partial t} = \frac{J_1 - J_2 - J_{\text{Zelle}}}{V_{\text{ref}}} \quad (5.31)$$

$$= \alpha'(c_1 - c_{\text{ref}}(\text{gas})) - \alpha'c_{\text{ref}}(\text{gas}) - \beta'c_{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) \quad (5.32)$$

mit  $\alpha' = \alpha/V_{\text{ref}}$ ,  $\beta' = \beta/V_{\text{ref}}$ .

$$\frac{\partial c_{\text{ref}}(\text{gas})}{\partial t} = \alpha'c_1 - 2\alpha'c_{\text{ref}}(\text{gas}) - \beta'K\sqrt{c_{\text{ref}}(\text{gas})} \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) \quad (5.33)$$

Man macht für die Überlagerung aus stationärer Spannung und Wechselspannung

$$U = U_0 + U' \exp(i\omega t) \quad (5.34)$$

den Ansatz

$$c_{\text{ref}}(\text{gas}) = c_0 + c'(\omega) \exp(i\omega t) \quad (5.35)$$

Real entstehen auch Konzentrationsamplituden bei höheren harmonischen der Grundfrequenz  $\omega$ . Diese werden aber bei der Messung nicht erfasst und deshalb vernachlässigt. Für die frequenzabhängige Komponente der Gasphasenkonzentration bei der Grundfrequenz  $\omega$  erhält man mit  $\gamma = (\beta'K\sqrt{c_0})/(2c_0)$  (s. Anhang B.2.2)

$$c'(\omega) = \frac{-\gamma c_0 \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \left(\frac{4FU'}{RT}\right)}{i\omega + 2\alpha' + \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)} \quad (5.36)$$

Für den in Silber gelösten atomaren Sauerstoff mit

$$c_{\text{ref}} = K\sqrt{c_{\text{ref}}(\text{gas})} = c_{\text{O},0} + c'_{\text{O}}(\omega) \exp(i\omega t) \quad (5.37)$$

ergibt sich die frequenzabhängige Amplitude

$$c'_{\text{O}}(\omega) = -\frac{4F}{2RT} \frac{\gamma U' c_{\text{O},0} \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)}{i\omega + 2\alpha' + \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)} \quad (5.38)$$

Wie die Ableitung in Anhang B.2.2 zeigt, kann die Impedanz wiederum mit dem Ersatzschaltbild in Abb. 5.5 beschrieben werden. Für die Elemente gilt

$$R_1 = \frac{dRT}{2F^2AD_{\text{O}} \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \cdot c_{\text{O},0}} \quad (5.39)$$

$$R_2 = \frac{RTL}{16F^2c_0A_1D} \quad (5.40)$$

$$C = \frac{8F^2V_{\text{ref}}}{RT} \cdot c_0 \quad (5.41)$$

Die Kapazität hängt also direkt von der Sauerstoffkonzentration in der Referenz beim stationären Potential ab. Mit zunehmendem Potential wird mehr Sauerstoff abgepumpt und die Konzentration von gasförmigem Sauerstoff im Rohr  $c_0$  nimmt ab. Als Konsequenz wird eine Abnahme der Kapazität mit zunehmendem Potential erwartet.

### 5.3.3 Vergleich der Mechanismen

Beide Mechanismen sollten sich insbesondere anhand der jeweiligen Potentialabhängigkeit der Kapazität unterscheiden lassen. Der Effekt von Änderungen im Referenzdruck lässt sich sehr gut abschätzen, da die wesentlichen Größen bekannt sind. Dies wird im folgenden durchgeführt.

Bei einem Druck von 0,1 mbar beträgt die mittlere freie Weglänge von molekularem Sauerstoff etwa 1,6 mm. Ist der Rohrdurchmesser  $2r$  kleiner als die mittlere freie Weglänge, herrscht Knudsendiffusion vor. Der Diffusionskoeffizient für Knudsendiffusion ist druckunabhängig und kann deshalb einheitlich für die Rohrzuleitungen berechnet werden. Nimmt man Knudsendiffusion über die ganze Länge an, lautet der Diffusionskoeffizient für die Diffusion im kalten Teil mit den Parametern  $T = 298$  K,  $M(\text{O}_2) = 32$  g mol<sup>-1</sup>, Rohrdurchmesser  $2r = 2$  mm =  $2 \cdot 10^{-3}$  m, damit Querschnittsfläche  $A_1 = \pi r^2 = 3,14$  mm<sup>2</sup>, Rohrlänge  $L = 150$  cm.

$$D_{\text{Knudsen}} = \frac{8r}{3} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} = 0,419 \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 4,19 \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (5.42)$$

Damit erhält man

$$\alpha = \frac{A_1 \cdot D_{\text{Knudsen}}}{L} = \frac{3,14 \cdot 10^{-2} \cdot 4,19 \cdot 10^3 \text{ cm}^3}{150} = 0,877 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \quad (5.43)$$

Für die Silberelektrode beträgt der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{O},823\text{K}} \simeq 4 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, die Fläche  $A_{\text{Zelle}} \simeq 1$  cm<sup>2</sup> und die Dicke  $d \simeq 2$  μm.

$$\beta = \frac{A_{\text{Zelle}} \cdot D_{\text{O}}}{2d} = \frac{1 \cdot 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}} = 0,01 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \quad (5.44)$$

Um die Konzentrationen zu berechnen, benötigt man die Gleichgewichtskonstante  $K$ .

$$c_{\text{ref}} = K \sqrt{c_{\text{ref}}(\text{gas})} \quad (5.45)$$

Wie im Anhang B.2.2 gezeigt, lautet die Gleichgewichtskonstante für  $T = 823$  K

$$K = 7,87 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}} \quad (5.46)$$

mit der Einschränkung, dass die Konzentration in der Gasphase für Raumtemperatur ( $T = 298$  K) verwendet werden. Dies soll berücksichtigen, dass der größte Teil des Sauerstoffs im kalten Teil des Rohres und z. T. auch noch in den Zuleitungen gespeichert wird.

Bei  $T = 298$  K und  $p_{\text{O}_2} = 10^{-1}$  mbar = 10 Pa erhält man für die Sauerstoffkonzentration im Referenzraum

$$c_{\text{ref}}(\text{gas}) = 4,04 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (5.47)$$

$U$ (mV)	statisch			Impedanz		
	$c_{\text{ref}}$ (mol cm <sup>-3</sup> ) Gl. 5.30	$c_{\text{ref(gas)}}$ (mol cm <sup>-3</sup> ) Gl. B.91	$I_{\text{stat}}$ ( $\mu$ A) Gl. B.67	$R_1$ ( $\Omega$ ) Gl. 5.39	$R_2$ ( $\Omega$ ) Gl. 5.40	$C$ (mF) Gl. 5.41
-250	$3,54 \cdot 10^{-8}$	$2,02 \cdot 10^{-9}$	0,059	599000	26,0	329,28
-150	$3,53 \cdot 10^{-8}$	$2,02 \cdot 10^{-9}$	0,993	35700	26,0	328,83
-100	$3,52 \cdot 10^{-8}$	$2,01 \cdot 10^{-9}$	4,06	8750	26,1	327,35
-50	$3,49 \cdot 10^{-8}$	$1,97 \cdot 10^{-9}$	16,5	2160	26,6	321,37
0	$3,36 \cdot 10^{-8}$	$1,83 \cdot 10^{-9}$	64,9	547	28,7	298,02
50	$2,89 \cdot 10^{-8}$	$1,34 \cdot 10^{-9}$	228	156	39	219,38
100	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$4,40 \cdot 10^{-10}$	534	66,4	119	71,78
150	$5,03 \cdot 10^{-9}$	$4,09 \cdot 10^{-11}$	667	53,2	1280	6,68

Tab. 5.5: Berechnete Konzentrationen und statische Ströme sowie Werte für die Elemente des Ersatzschaltbildes in Abb. 5.5 für Druckänderungen im Referenzgasraum in Abhängigkeit vom Potential für einen Referenzpartialdruck von  $p_{\text{O}_2,\text{ref}} = 10^{-1}$  mbar bei 550 °C (823 K). Für das Volumen des Referenzgasraums wurde  $V_{\text{ref}} = 15 \text{ cm}^{-3}$  eingesetzt.

Tab. 5.5 zeigt Werte für die Konzentrationen, den stationären Strom und die Elemente des Ersatzschaltbildes in Abhängigkeit vom Potential. Die maximalen Konzentrationen von Sauerstoff für einen Sauerstoffdruck von  $p_{\text{O}_2} = 0,1$  mbar liegen bei  $2 \cdot 10^{-9}$  mol cm<sup>-3</sup> für die Gasphase und  $3,5 \cdot 10^{-8}$  mol cm<sup>-3</sup> für in der gedachten Silberreferenzelektrode gelösten Sauerstoff.

Für die Zeitkonstante  $\tau$  der Parallelschaltung von  $R_2$  und  $C$  ergibt sich aus Gl. 5.40 und 5.41

$$\tau = R_2 C = \frac{RT}{16F^2 c_0 \alpha} \cdot \frac{8F^2 V_{\text{ref}} c_0}{RT} = \frac{V_{\text{ref}}}{2\alpha} = \frac{V_{\text{ref}}}{2\alpha} = \frac{V_{\text{ref}} L}{2A_1 D} \quad (5.48)$$

Die geometrischen Größen  $V_{\text{ref}}$ ,  $L$  und  $A_1$  sind konstant. Nimmt man Knudsendiffusion an, so ist auch der Diffusionskoeffizient  $D$  konstant und damit auch  $\tau$ . Das Maximum des zweiten Halbkreises müsste daher stets bei der gleichen Frequenz

$$\nu_{\text{max}} = \frac{\omega_{\text{max}}}{2\pi} = 1/(2\pi\tau) \quad (5.49)$$

liegen. Legt man die Ergebnisse der Modellrechnung zugrunde ergibt sich

$$\nu_{\text{max}} = \frac{2\alpha}{2\pi V_{\text{ref}}} = \frac{0,877}{15\pi} \text{ Hz} = 18,6 \text{ mHz} \quad (5.50)$$

Die experimentellen Daten zeigen generell Werte von  $\nu_{\text{max}} < 5,5$  mHz, für höhere Potentiale  $\nu_{\text{max}} < 1$  mHz. Sie liegen also deutlich, teils über eine Größenordnung, unter dem berechnetem Wert. Ferner zeigen beide Proben eine Zunahme der Zeitkonstanten mit zunehmendem Potential, also eine Abnahme von  $\nu_{\text{max}}$ . Wie aus Tab. 5.5 hervorgeht, müsste außerdem die Kapazität des zweiten Halbkreises mit zunehmendem

Potential abnehmen. Die experimentellen Werte zeigen dagegen eine Zunahme. Das frequenzabhängige Verhalten bei niedrigen Frequenzen ist daher nicht ausschließlich auf die frequenzabhängige Veränderung des Referenzpartialdrucks zurückzuführen.

Für den Fall einer Änderung der Oberflächenkinetik ergab Gl. 5.22 eine Zunahme der Kapazität mit dem Potential. Dieses Verhalten wird auch experimentell beobachtet, jedoch keineswegs in Form einer exponentiellen Abhängigkeit, wie vom Modell vorhergesagt. Hier zeigt sich, dass der gewählte Ansatz eines exponentiellen Zusammenhangs zwischen der kinetischen Konstante und dem Potential der Realität wohl nicht gerecht wird. Gl. 5.23 ergibt für konstantes  $\alpha$  und  $\tau_{\text{OF}}$  keine Änderung der Zeitkonstanten  $\tau$ . Experimentell findet man wie beschrieben eine Zunahme. Man muss daher davon ausgehen, dass  $\alpha$  und  $\tau_{\text{OF}}$  sich mit dem Potential ändern.

Bezieht man die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie in die Erörterung des Elektrodenmechanismus mit ein, lassen die Veränderungen bei den anodischen Potentialen, wie Zunahme der Austrittsarbeit, verbunden mit dem Auftreten neuer Oberflächenspezies eine Änderung der Oberflächenkinetik durchaus plausibel erscheinen.

### 5.3.4 Gesamtmechanismus

Insgesamt ergibt sich folgendes Bild:

Bei stark negativen Potentialen ist der Austausch an der Oberfläche schnell genug und die Diffusion von atomarem Sauerstoff in Silber bestimmt wesentlich die Kinetik. Ab etwa -50 mV wird die Kinetik zunehmend vom Austausch an der Oberfläche bestimmt. Mit weiter zunehmendem Potential nimmt die kinetische Konstante für den Oberflächenaustausch ab, bei +100 mV ist die Elektrodenreaktion nahezu vollständig vom Oberflächenaustausch bestimmt.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer Messaufbau für *in situ* Spektroskopie an Elektroden auf Oxidionenleitern entwickelt, der ein Referenzsystem aus porösen Platinelektroden und gasförmigem Sauerstoff besitzt und elektrochemisch gut definierte Messbedingungen ermöglicht.

Die Austrittsarbeit einer dichten Silberelektrode auf yttriumstabilisiertem Zirkondioxid lässt sich durch elektrochemische Bildung von Oberflächendipolschichten aus Sauerstoffspezies beeinflussen. Voraussetzung ist ein Ionenstrom durch den Elektrolyten, der durch Anlegen des Elektrodenpotentials  $U_{WR}$  hervorgerufen wird.

Die Eigenschaften der beobachteten Sauerstoffspezies decken sich mit den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften von Sauerstoffspezies auf Silber, die durch Adsorption bei hohen Temperaturen erzeugt wurden. Oxidähnlicher *subsurface* Sauerstoff mit vergleichsweise niedriger O 1s-Bindungsenergie erhöht die Austrittsarbeit und führt zu Zuständen im Valenzband oberhalb des Ag 4d-Bandes. Daneben ist im XP-Spektrum im Volumen gelöster atomarer Sauerstoff zu finden, der keinen Einfluss auf die Austrittsarbeit hat.

Die Austrittsarbeit ist im Bereich vom Gleichgewichtspotential (OCP) (ca. -1,5 V) bis -150 mV unabhängig vom angelegten Potential. Mit eintretendem signifikantem Stromfluss erhöht sie sich dann um ca. 0,6 eV zwischen -50 mV und +150 mV.

Bei Messungen an *porösen Elektroden auf Ionenleitern* muss der Einfluss des Elektrolyten berücksichtigt werden. Dieser zeigt sich im Valenzbandspektrum, in der Austrittsarbeit und in den Rumpfniveauspektren. Man findet jeweils eine Überlagerung des Einflusses der Silberelektrode, welcher den bei der dichten Elektrode gefundenen Ergebnissen entspricht, und des YSZ. Im Valenzbandspektrum ist daher neben den oben beschriebenen Strukturen der dichten Silberelektrode das Valenzbandspektrum des YSZ zu erkennen. Auch in den Sauerstoff-Rumpfniveauspektren treten zusätzliche Signale auf, die dem YSZ zugeordnet werden können.

Anders als einfache Systeme aus Substrat und Oberflächenschichten weisen galvanische Ketten auf Festelektrolytbasis bei der Oberflächenspektroskopie besondere Eigenschaften auf. Die elektronischen Energieniveaus im Elektrolyten werden durch Änderungen des Elektrodenpotentials relativ zum Referenzniveau (Fermi-Energie der ge-

erdeten Elektrode) verschoben. Damit ändert sich die Lage der Bänder des Elektrolyten im Valenzbandspektrum ebenso wie die Lage der Rumpfniveaus des Elektrolyten im Röntgen-Photoelektronenspektrum. Außerdem ändert sich auch die Austrittsarbeit des Elektrolyten. Bei mikroporösen Elektroden überlagern sich im mikroskopischen Maßstab die Felder von Elektrode und Elektrolyt. Bei Untersuchungen der Austrittsarbeit poröser Elektroden mit Methoden, die keine Ortsauflösung in der Größenordnung der Poren zulassen, wird daher grundsätzlich eine *effektive Austrittsarbeit* bestimmt. Dies gilt für UPS-Untersuchungen und insbesondere auch für Kelvinschwinger-Messungen. Nur hochauflösende Methoden wie Photoelektronenmikroskopie erlauben Aussagen über die jeweiligen lokalen Austrittsarbeiten von Elektrode und Elektrolyt.

Durch die Abhängigkeit der Austrittsarbeit des YSZ vom angelegten Potential zeigt die gemessene effektive Austrittsarbeit für Potentiale ohne Stromfluss eine lineare Abhängigkeit vom Potential, der sich bei einsetzendem Pumpstrom der nichtlineare Verlauf der dichten Elektrode überlagert.

Die Ergebnisse der *elektrochemischen Charakterisierung* zeigen keine signifikanten Unterschiede im Elektrodenmechanismus zwischen dichter und poröser Elektrode.

Die Erfassung des frequenzabhängigen Verhaltens von Druckschwankungen in der Analysenkammer von UHV-Systemen liefert zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie komplementäre Informationen zum Elektrodenmechanismus. Diese neue Methode wird als *Oberflächenimpedanzspektroskopie* bezeichnet. Die Messergebnisse zeigen, dass der Austausch zwischen gelöstem Sauerstoff und Gasphasensauerstoff die Kinetik bei den verwendeten Elektroden in erheblichem Maße bestimmt. Die kinetischen Konstanten hängen allerdings stark vom angelegten Potential ab, die Oberfläche wird mit ansteigendem Potential zunehmend blockierend. Diese Änderungen der kinetischen Konstanten erfolgen nur sehr langsam. Sie äußern sich in zusätzlichen Anteilen bei tiefen Frequenzen, die in gleicher Form bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und der Oberflächenimpedanzspektroskopie auftreten.

# Literaturverzeichnis

- [1] KUDO, T. and K. FUEKI: *Solid State Ionics*. VCH, Weinheim, 1990.
- [2] *Richtlinie 98/69/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über Maßnahmen gegen die Verunreinigung der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen und zu Änderung der Richtlinie 70/220/EWG des Rates* Amtsblatt Nr. L 350 vom 28/12/1998 S. 0001 - 0057.
- [3] GÖPEL, W., G. REINHARDT, and M. RÖSCH: *Trends in the development of solid state amperometric and potentiometric high temperature sensors*. *Solid State Ionics* **136-137** (2000) 519–531.
- [4] [http://w4.siemens.com/kwu/fossil/en/products\\_n\\_services/index.htm](http://w4.siemens.com/kwu/fossil/en/products_n_services/index.htm) (2001).
- [5] <http://www.seca.doe.gov> (2001).
- [6] ARAKAWA, T., A. SAITO, and J. SHIOKAWA: *Surface study of a Ag electrode on a solid electrolyte used as oxygen sensor*. *Appl. Surf. Sci.* **16** (1983) 365–372.
- [7] VOHRER, U.: *Elektronenspektroskopie an freien Oberflächen und Elektroden von stabilisiertem ZrO<sub>2</sub>*. Doktorarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1992.
- [8] ZIPPRICH, W.: *In-situ Photoelektronenspektroskopie an Ag-Elektroden auf yttriumstabilisiertem Zirkondioxid*. Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1994.
- [9] WILLIAMS, F. J., A. PALERMO, M. S. TIKHOV, and R. M. LAMBERT: *The origin of electrochemical promotion in heterogeneous catalysis: Photoelectron spectroscopy of solid state electrochemical cells*. *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 615–621.
- [10] WILLIAMS, F. J., A. PALERMO, M. S. TIKHOV, and R. M. LAMBERT: *Electrochemical promotion by sodium of the rhodium-catalyzed NO + CO reaction*. *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 11883–11890.

- [11] WAGNER, C.: *Adsorbed atomic species as intermediates in heterogeneous catalysis*. Adv. Catal. **21** (1970) 323–381.
- [12] VAYENAS, C. G. and H. M. SALTSBURG: *Chemistry at catalytic surfaces. The SO<sub>2</sub> oxidation on noble metals*. J. Catal. **57** (1979) 296–314.
- [13] LINTZ, H.-G. und C. G. VAYENAS: *Feste Ionenleiter in der heterogenen Katalyse*. Angew. Chem. **101** (1989) 725–732.
- [14] PANCHARATNAM, S., R. A. HUGGINS, and D. M. MANSON: *Catalytic decomposition of nitric oxide on zirconia by electrolytic removal of oxygen*. J. Electrochem. Soc. **122** (1975) 869–875.
- [15] STOUKIDES, M. and C. G. VAYENAS: *The effect of electrochemical oxygen pumping on the rate and selectivity of ethylene oxidation on polycrystalline silver*. J. Catal. **70** (1981) 137–146.
- [16] VAYENAS, C. G. and S. BEBELIS: *Electrochemical promotion of heterogeneous catalysis*. Catal. Today **51** (1999) 581–594.
- [17] PRITCHARD, J.: *Electrochemical promotion*. Nature **343** (1990) 592–593.
- [18] BEBELIS, S. and C. G. VAYENAS: *Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity. 1. The case of ethylene oxidation on Pt*. J. Catal. **118** (1989) 125–146.
- [19] VAYENAS, C. G., S. BEBELIS, I. V. YENTEKAKIS, and S. N. NEOPHYTIDES: *Electrocatalysis and electrochemical reactors*. In GELLINGS, P. J. and H. J. M. BOUWMEESTER (editors): *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, pages 445–480. CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, 1997.
- [20] VAYENAS, C. G., S. BEBELIS, I. V. YENTEKAKIS, and H. G. LINTZ: *Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: a status report*. Catal. Today **11** (1992) 303–442.
- [21] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [22] GÖPEL, W. und C. ZIEGLER: *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1994.
- [23] PARSONS, R.: *Comment on the paper entitled 'On the work function of the gas exposed electrode surfaces in solid state electrochemistry' by Professor C.G. Vayenas*. J. Electroanal. Chem. **486** (2000) 91.

- [24] EMERY, D.A., P.H. MIDDLETON, and I.S. METCALFE: *Electrochemical enhancement of carbon monoxide oxidation over yttria-stabilized zirconia supported platinum catalysts. II. Effect of catalyst morphology on catalyst work function.* J. Electrochem. Soc. **146** (1999) 2194–2198.
- [25] VAYENAS, C. G. and D. TSIPLAKIDES: *On the work function of the gas-exposed electrode surfaces in solid state electrolyte cells.* Surf. Sci. **467** (2000) 23–34.
- [26] CONNER JR., W. C., G. M. PAJONK, and S. J. TEICHNER: *Spillover of sorbed species.* Adv. Catal. **34** (1986) 1–79.
- [27] MADENACH, R. P., G. ABEND, M. S. MOUSA, H. J. KREUZER, and J. H. BLOCK: *Influence of electrostatic fields on binding energy (NO on Rh).* Surf. Sci. **266** (1992) 56–61.
- [28] VAYENAS, C. G., S. BEBELIS, and S. LADAS: *Dependence of catalytic rates on catalyst work function.* Nature **343** (1990) 625–627.
- [29] LADAS, S., S. BEBELIS, and C.G. VAYENAS: *Work function measurements on catalyst films subject to in situ electrochemical promotion.* Surf. Sci. **251-252** (1991) 1062-1068.
- [30] ZIPPRICH, W., H.-D. WIEMHÖFER, U. VOHRER, and W. GÖPEL: *In-situ photoelectron-spectroscopy of oxygen electrodes on stabilised zirconia.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99** (1995) 1406–1413.
- [31] TORKELSEN, N. G. and S. RAAEN: *Work function variations and oxygen conduction in a Pt/ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Pt solid electrolyte cell.* Appl. Surf. Sci. **93** (1996) 199–203.
- [32] EMERY, D.A., P.H. MIDDLETON, and I.S. METCALFE: *The effect of electrochemical current pumping on the work function of solid electrolyte supported catalysts.* Surf. Sci. **405** (1998) 308–315.
- [33] NICOLE, J., D. TSIPLAKIDES, S. WODIUNIG, and C. COMNINELLIS: *Activation of catalyst for gas-phase combustion by electrochemical pretreatment.* J. Electrochem. Soc. **144** (1997) L312–L314.
- [34] TSIPLAKIDES, D., J. NICOLE, C. G. VAYENAS, and C. COMNINELLIS: *Work function and catalytic activity measurements of an IrO<sub>2</sub> film deposited on YSZ subjected to in situ electrochemical promotion.* J. Electrochem. Soc. **145** (1998) 905–908.
- [35] POPPE, J., A. SCHAAK, J. JANEK, and R. IMBIHL: *Electrochemically induced surface changes on microstructured Pt films on a solid YSZ electrolyte.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102** (1998) 1019–1022, 1718.

- [36] LUERSSEN, B., S. GÜNTHER, H. MARBACH, M. KISKINOVA, J. JANEK, and R. IMBIHL: *Photoelectron spectromicroscopy of electrochemically induced oxygen spillover at the Pt/YSZ interface*. Chem. Phys. Lett. **316** (2000) 331–335.
- [37] MAKRI, M., C. G. VAYENAS, S. BEBELIS, K. H. BESOCKE, and C. CAVALLA: *Atomic resolution STM imaging of electrochemically controlled reversible promoter dosing of catalysts*. Surf. Sci. **369** (1996) 351–359.
- [38] YENTEKAKIS, I. V., A. PALERMO, N. C. FILKIN, M. S. TIKHOV, and R. M. LAMBERT: *In situ electrochemical promotion by sodium of the platinum-catalyzed reduction of NO by propene*. J. Phys. Chem. B **101** (1997) 3759–3768.
- [39] BAITINGER, V., *Elektrochemische NO-Reduktion an Elektroden auf stabilisiertem ZrO<sub>2</sub>*. Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1996.
- [40] PARK, J.-H. and R. N. BLUMENTHAL: *Electronic transport in 8 mole percent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>*. J. Electrochem. Soc. **136** (1989) 2867–2876.
- [41] KRÖGER, F. A. and H. J. VINK: *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Elsevier, New York, 2nd edition, 1978.
- [42] REBSDAT, S. and D. MAYER: *Ethylene oxide*. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley VCH, Weinheim, 6th edition, 2001.
- [43] HODNETT, B. K.: *Heterogeneous Catalytic Oxidation*, chapter 6: Epoxidation of Alkenes: Reactivity of Electrophilic Oxygen Species, pages 445–480. Wiley, Chichester, 2000.
- [44] REUSS, G., W. DISTELDORF, A. O. GAMER, and A. HILT: *Formaldehyde*. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley VCH, Weinheim, 6th edition, 2001.
- [45] EICHENAUER, W. und G. MÜLLER: *Diffusion und Löslichkeit von Sauerstoff in Silber*. Z. Metallkunde **53** (1962) 321–324, 700.
- [46] HOLLEMAN, A. F., E. WIBERG und N. WIBERG: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995.
- [47] SANTEN, R. A. VAN and H. P. C. E. KUIPERS: *The mechanism of ethylene epoxidation*. Adv. Catal. **35** (1987) 265–321.
- [48] PRINCE, K. C., G. PAOLUCCI, and J. BRADSHAW: *Oxygen adsorption on silver (110): dispersion, bonding and precursor state*. Surf. Sci. **175** (1986) 101–122.

- [49] BARTOLUCCI, F., R. FRANCHY, J. C. BARNARD, and R. E. PALMER: *Two chemisorbed species of O<sub>2</sub> on Ag(110)*. Phys. Rev. Lett. **80** (1989) 5224–5227.
- [50] ROVIDA, G., F. PRATESI, M. MAGLIETTA, and E. FERRONI: *Chemisorption of oxygen on the silver (111) surface*. Surf. Sci. **43** (1974) 230–256.
- [51] ROVIDA, G. and F. PRATESI: *Chemisorption of oxygen on the silver (110) surface*. Surf. Sci. **52** (1975) 542–555.
- [52] CAMPBELL, C. T. and M. T. PAFFETT: *The interactions of O<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> with Ag(110)*. Surf. Sci. **143** (1984) 517–535.
- [53] GRANT, R. B. and R. M. LAMBERT: *Basic studies of the oxygen surface chemistry of silver: Chemisorbed atomic and molecular species on pure Ag(111)*. Surf. Sci. **146** (1984) 256–268.
- [54] GRANT, R. B. and R. M. LAMBERT: *A single crystal study of the silver-catalysed selective oxidation and total oxidation of ethylene*. J. Catal. **92** (1985) 364–375.
- [55] CAMPBELL, C. T.: *Atomic and molecular oxygen adsorption on Ag(111)*. Surf. Sci. **157** (1985) 43–60.
- [56] BORONIN, A. I., S. V. KOSCHEEV, and G. M. ZHIDOMIROV: *XPS and UPS study of oxygen states on silver*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **96** (1998) 43–51.
- [57] BUKHTIYAROV, V. I., V. V. KAICHEV, and I. P. PROSVIRIN: *Oxygen adsorption on Ag(111): X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), angular dependent x-ray photoelectron spectroscopy (ADXPS) and temperature-programmed desorption (TPD) studies*. J. Chem. Phys. **111** (1999) 2169–2175.
- [58] BUKHTIYAROV, V. I. and V. V. KAICHEV: *The combined application of XPS and TPD to study of oxygen adsorption on graphite-supported silver clusters*. J. Mol. Catal. A **158** (2000) 167–172.
- [59] REHREN, C., M. MUHLER, X. BAO, R. SCHLÖGL, and G. ERTL: *The interaction of silver with oxygen: An investigation with thermal desorption and photoelectron spectroscopy*. Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.) **174** (1991) 11–52.
- [60] BAO, X., G. LEHMPFUHL, G. WEINBERG, R. SCHLÖGL, and G. ERTL: *Variation of the morphology of silver surfaces by thermal and catalytic etching*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. **88** (1992) 865–872.

- [61] BAO, X., J. V. BARTH, G. LEHMPFUHL, R. SCHUSTER, Y. UCHIDA, R. SCHLÖGL, and G. ERTL: *Oxygen-induced restructuring of Ag(111)*. Surf. Sci. **284** (1993) 14–22.
- [62] BAO, X., B. PETTINGER, G. ERTL, and R. SCHLÖGL: *In-situ raman studies of ethylene oxidation at Ag(111) and Ag(110) under catalytic reaction conditions*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (1993) 322–325.
- [63] BAO, X., M. MUHLER, B. PETTINGER, R. SCHLÖGL, and G. ERTL: *On the nature of the active state of silver during catalytic oxidation of methanol*. Catal. Lett. **22** (1993) 215–225.
- [64] BAO, X., M. MUHLER, T. SCHEDEL-NIEDRIG, and R. SCHLÖGL: *Interaction of oxygen with silver at high temperature and atmospheric pressure: A spectroscopic and structural analysis of a strongly bound surface species*. Phys. Rev. B **54** (1996) 2249–2262.
- [65] GAARENSTROOM, S. W. and N. WINOGRAD: *Initial and final state effects in the esca spectra of cadmium and silver oxides*. J. Chem. Phys. **67** (1977) 3500–3506.
- [66] SCHEDEL-NIEDRIG, T., X. BAO, M. MUHLER, and R. SCHLÖGL: *Surface-embedded oxygen: Electronic structure of Ag(111) and Cu(poly) oxidized at atmospheric pressure*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101** (1997) 994–1006.
- [67] NAGY, A. J., G. MESTL, and R. SCHLÖGL: *The role of subsurface oxygen in the silver-catalyzed, oxidative coupling of methane*. J. Catal. **188** (1999) 58–68.
- [68] NAGY, A. J., G. MESTL, D. HEREIN, G. WEINBERG, E. KITZELMANN, and R. SCHLÖGL: *The correlation of subsurface oxygen diffusion with variations of silver morphology in the silver-oxygen system*. J. Catal. **182** (1999) 417–429.
- [69] SOMORJAI, G. A. and M. A. VAN HOVE: *Adsorbate-induced restructuring of surfaces*. Prog. Surf. Sci. **30** (1989) 201–231.
- [70] WEI, T.-C. and J. PHILLIPS: *Thermal and catalytic etching. Mechanisms of metal catalyst reconstruction*. Adv. Catal. **41** (1996) 359–421.
- [71] JABLONSKI, A. and C. J. POWELL: *Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **100** (1999) 137–160.
- [72] SEAH, M. P. and W. A. DENCH: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interface Anal. **1** (1979) 2–11.



- [73] TANUMA, S., C. J. POWELL, and D. R. PENN: *Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range.* Surf. Interface Anal. **17** (1991) 911–926.
- [74] POWELL, C. J., A. JABLONSKI, I. S. TILININ, S. TANUMA, and D. R. PENN: *Surface sensitivity of Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.* J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **99** (1999) 1–15.
- [75] TANUMA, S., C. J. POWELL, and D. R. PENN: *Electron inelastic mean free paths in solids at low energies.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **52** (1990) 285–291.
- [76] TANUMA, S., C. J. POWELL, and D. R. PENN: *Material dependence of electron inelastic mean free paths at low energies.* J. Vac. Sci. Technol. A **8** (1990) 2213–2216.
- [77] TANUMA, S., C. J. POWELL, and D. R. PENN: *Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials.* Surf. Interface Anal. **11** (1988) 577–589.
- [78] PENN, D. R.: *Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function.* Phys. Rev. B **35** (1987) 482–486.
- [79] BETHE, H.: *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie.* Ann. Phys. **5** (1930) 325–400.
- [80] FRANK, G. W.: *Geometrie und Chemie der Grenzfläche zwischen  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  und  $ZrO_2$ .* Doktorarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1991.
- [81] MÜLLER, U.: *Anorganische Strukturchemie.* Teubner, Stuttgart, 1992.
- [82] SCHMALZRIED, H.: *Chemical Kinetics of Solids.* VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995.
- [83] HAMANN, C. H. und W. VIELSTICH: *Elektrochemie.* Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998.
- [84] BARD, A. J. and L. R. FAULKNER: *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* John Wiley, New York, 2001.
- [85] REINHARDT, G.: *Phasengrenzreaktionen an Perowskitelektroden auf stabilisiertem  $ZrO_2$ : Implikationen für die Abgassensorik.* Doktorarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1994.
- [86] REINHARDT, G. and W. GÖPEL: *Electrode reactions at solid electrolytes: Finite difference calculations to describe geometric and electrical properties of planar devices.* Proc.-Electrochem. Soc. **97-24** (1998) 610–630.

- [87] JUNG, S. F. D.: *Oberflächenspektroskopische Untersuchungen an Manganit-elektroden einer galvanischen Zelle*, Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1995.
- [88] FUGGLE, J. C. and N. MÅRTENSSON: *Core-level binding energies in metals*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **21** (1980) 275–281.
- [89] RUMMEL, R.-M.: *Rastertunnelmikroskopische und spektroskopische Untersuchungen der geometrischen und elektronischen Struktur organischer Adsorbate auf Silizium(001)-Oberflächen*. Doktorarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1999.
- [90] LÜTH, H.: *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3rd edition, 1995.
- [91] SHIRLEY, D. A.: *High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold*. Phys. Rev. B **5** (1972) 4709–4714.
- [92] MICROCAL SOFTWARE: *Microcal origin version 6.0*. Software, 1999.
- [93] DONIACH, S. and M. SUNJIC: *Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray line spectra from metals*. J. Phys. C **3** (1970) 285–291.
- [94] BOUKAMP, B. A.: *Equivalent circuit*. Software, 1988. University of Twente.
- [95] KIRNER, U. K.: *Elektrische und oberflächenspektroskopische Untersuchungen am System Pt/TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>*. Doktorarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1991.
- [96] SCOFIELD, J. H.: *Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **8** (1976) 129–137.
- [97] MICHAELSON, H. B.: *The work function of the elements and its periodicity*. J. Appl. Phys. **48** (1977) 4729–4733.
- [98] TJENG, L. H., M. B. J. MEINDERS, J. VAN ELP, J. GHIJSEN, G. A. SAWATZKY, and R. L. JOHNSON: *Electronic structure of Ag<sub>2</sub>O*. Phys. Rev. B **41** (1990) 3190–3199.
- [99] REINHARDT, G.: *Unveröffentlichte Ergebnisse*, 2000.
- [100] RAMANARAYANAN, T. A. and R. A. RAPP: *The diffusivity and solubility of oxygen in liquid tin and solid silver and the diffusivity of oxygen in solid nickel*. Met. Trans. **3** (1972) 3239–3246.
- [101] PARK, J.-H.: *Measuring oxygen diffusivity and solubility in solid silver with a gas-tight electrochemical cell*. Mater. Lett. **9** (1990) 313–316.

# Anhang A

## Ableitung der Oberflächenimpedanz

### A.1 Durchtrittsbestimmte Reaktion

Die Gesamtimpedanz des Ersatzschaltbildes in Abb. 2.12 ist gegeben durch

$$Z(\omega) = U(\omega)/I(\omega) \quad (\text{A.1})$$

Der Spannungsabfall  $U(\omega)$  lässt sich aufteilen in den Abfall  $U_1(\omega)$  am Elektrolytwiderstand  $R_E$  und den Spannungsabfall  $U_2(\omega)$  an der  $RC$ -Parallelschaltung.

$$U_2(\omega) = U(\omega) - U_1(\omega) = U(\omega) - I(\omega) \cdot R_E \quad (\text{A.2})$$

Nach Kirchhoffs Regeln teilt sich der Gesamtstrom  $I(\omega)$  in den Strom  $I_D$  über den Durchtrittswiderstand  $R_D$  und den kapazitiven Strom  $I_C$  auf. Da bei der OIS der kapazitive Zweig nicht erfasst wird, gilt

$$I_D(\omega) = \frac{U_2(\omega)}{R_D} \quad (\text{A.3})$$

und für die Oberflächenimpedanz

$$Z_{\text{OF}} = \frac{U(\omega)}{I_D(\omega)} = R_D \cdot \frac{U(\omega)}{U_2(\omega)} \quad (\text{A.4})$$

$$= R_D \cdot \frac{U(\omega)}{U(\omega) - I(\omega) \cdot R_E} \quad (\text{A.5})$$

$$= R_D \cdot \frac{U(\omega)}{U(\omega) \left(1 - \frac{R_E}{Z}\right)} = \frac{R_D}{1 - \frac{R_E}{Z_{\text{EC}}}} \quad (\text{A.6})$$

$$= R_D / \left(1 - \frac{R_E}{R_E + \frac{R_D - i\omega R_D^2 C_{\text{dl}}}{1 + \omega^2 R_D^2 C_{\text{dl}}^2}}\right) \quad (\text{A.7})$$

$$= R_D / \left(1 - \frac{R_E}{\frac{R_E(1 + \omega^2 R_D^2 C_{\text{dl}}^2) + R_D(1 - i\omega R_D C_{\text{dl}})}{1 + \omega^2 R_D^2 C_{\text{dl}}^2}}\right) \quad (\text{A.8})$$

$$= R_D / \left( 1 - \frac{R_E(1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2)}{R_E(1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2) + R_D(1 - i\omega R_D C_{dl})} \right) \quad (\text{A.9})$$

$$= \frac{R_D [R_E(1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2) + R_D(1 - i\omega R_D C_{dl})]}{R_E(1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2) + R_D(1 - i\omega R_D C_{dl}) - R_E(1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2)} \quad (\text{A.10})$$

$$= \frac{R_E(1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2) + R_D(1 - i\omega R_D C_{dl})}{1 - i\omega R_D C_{dl}} \quad (\text{A.11})$$

$$= \frac{R_E(1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2)(1 + i\omega R_D C_{dl}) + R_D(1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2)}{(1 + \omega^2 R_D^2 C_{dl}^2)} \quad (\text{A.12})$$

$$= R_E(1 + i\omega R_D C_{dl}) + R_D \quad (\text{A.13})$$

$$Z_{OF} = R_D + R_E + R_E i\omega R_D C_{dl} \quad (\text{A.14})$$

Die Impedanz einer Induktivität ist gegeben durch

$$Z_L = i\omega L \quad (\text{A.15})$$

Daher kann der letzte Summand in Gl. A.14 mit einer Induktivität identifiziert werden, die beiden Widerstände werden zu einem Gesamtwiderstand zusammengefasst. Die Oberflächenimpedanz kann also mit einer einfachen Reihenschaltung eines Widerstands  $R$  und einer Induktivität  $L$  beschrieben werden, wobei gilt

$$R = R_D + R_E \quad (\text{A.16})$$

$$L = R_E \cdot R_D \cdot C_{dl} \quad (\text{A.17})$$

$$Z_{OF} = R + Z_L \quad (\text{A.18})$$

## A.2 Transportbestimmte Reaktion

Die Fickschen Gesetze für die eindimensionale lineare Diffusion bei konstantem Diffusionskoeffizienten lauten

$$1. \text{ Ficksches Gesetz } \quad J = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{A.19})$$

$$2. \text{ Ficksches Gesetz } \quad \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_x \quad (\text{A.20})$$

Für die Konzentration am Ort  $x$  gilt

$$c(x) = c_0 + c'(x) \cdot \exp i\omega t \quad (\text{A.21})$$

Man benötigt eine Lösung des 2. Fickschen Gesetzes unter folgenden Randbedingungen (vgl. Abb. 3.12)

$$x = 0 \quad c = c_0 + c_2(\omega) \exp i\omega t \quad (\text{A.22})$$

$$x = L \quad c = c_0 + c_1(\omega) \exp i\omega t \quad (\text{A.23})$$

Eine Laplace-Transformation ergibt für die Fickschen Gesetze folgende Ausdrücke

$$1. \text{ Ficksches Gesetz} \quad \bar{J} = -D \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right) \quad (\text{A.24})$$

$$2. \text{ Ficksches Gesetz} \quad \left( \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} \right) - \frac{p}{D} \bar{c} = -\frac{1}{D} c_0 \quad (\text{A.25})$$

und für die Konzentration

$$\bar{c} = \frac{c_0}{p} + \frac{c'(x)}{2p} \quad (\text{A.26})$$

Einsetzen von Gl. A.26 in Gl. A.25 ergibt

$$\frac{1}{2p} \left( \left( \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} \right) - \frac{p}{D} \cdot c' \right) = 0 \quad (\text{A.27})$$

Eine allgemeine Lösung für  $c'$  lautet

$$c' = A \cdot \exp \left( \sqrt{\frac{p}{D}} x \right) + B \cdot \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D}} x \right) \quad (\text{A.28})$$

Zuerst sucht man Ausdrücke für die Koeffizienten  $A$  und  $B$  unter Einbeziehung der Randbedingungen. Mit Randbedingung 1 ( $x = 0$ ,  $c' = c_2$ ) erhält man

$$A + B = c_2 \quad \Rightarrow B = c_2 - A \quad (\text{A.29})$$

mit Randbedingung 2 ( $x = L$ ,  $c' = c_1$ )

$$A \cdot \exp \left( \sqrt{\frac{p}{D}} L \right) + B \cdot \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D}} L \right) = c_1 \quad (\text{A.30})$$

und Gl. A.29

$$A \cdot \exp \left( \sqrt{\frac{p}{D}} L \right) + c_2 \cdot \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D}} L \right) - A \cdot \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D}} L \right) = c_1 \quad (\text{A.31})$$

$$A \cdot \left( 2 \sinh \left( \sqrt{\frac{p}{D}} L \right) \right) = c_1 - c_2 \cdot \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D}} L \right) \quad (\text{A.32})$$

$$A = \frac{c_1 - c_2 \cdot \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D}} L \right)}{2 \sinh \left( \sqrt{\frac{p}{D}} L \right)} \quad (\text{A.33})$$

$$B = c_2 - A = c_2 \cdot \frac{\left( \exp \left( \sqrt{\frac{p}{D}} L \right) - \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D}} L \right) \right)}{2 \sinh \left( \sqrt{\frac{p}{D}} L \right)} - A \quad (\text{A.34})$$

$$B = \frac{c_2 \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right) - c_1}{2 \sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} \quad (\text{A.35})$$

Man ersetzt

$$\alpha = \sqrt{\frac{p}{D}}L \quad (\text{A.36})$$

und erhält für  $c'$

$$c' = \frac{1}{2 \sinh \alpha} \cdot \left[ (-c_2 \cdot \exp(-\alpha) + c_1) \exp\left(\sqrt{\frac{p}{D}} \cdot x\right) + (c_2 \cdot \exp \alpha - c_1) \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D}} \cdot x\right) \right] \quad (\text{A.37})$$

$$c' = \frac{1}{2 \sinh \alpha} \cdot \left[ c_1 \cdot 2 \sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}} \cdot x\right) + c_2 \left( \underbrace{\exp\left(\sqrt{\frac{p}{D}} \cdot L - \sqrt{\frac{p}{D}} \cdot x\right) - \exp\left(\sqrt{\frac{p}{D}} \cdot L - \sqrt{\frac{p}{D}} \cdot x\right)}_{2 \sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}(L-x)\right)} \right) \right] \quad (\text{A.38})$$

$$c' = c_1 \cdot \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}x\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} + c_2 \cdot \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}(L-x)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} \quad (\text{A.39})$$

Setzt man dies in Gl. A.26 ein, erhält man für die Laplace-Transformierte der Konzentration mit der Laplace-Variablen  $p = i\omega$  die Lösung

$$\bar{c}(x) = \frac{1}{2p} c_1 \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}x\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} + \frac{1}{2p} c_2 \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}(L-x)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} + \frac{c_0}{p} \quad (\text{A.40})$$

Der stationäre Anteil der Konzentration  $c_0$  spielt für die Impedanz keine Rolle. Setzt man die instationären Terme in Gl. A.24 ein, ergibt sich für die instationären Anteile der Teilchenstromdichte

$$\bar{J}(x) = -D \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} \right) = -\frac{\sqrt{Dp}}{2p} \left[ c_1 \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}x\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} - c_2 \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}(L-x)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} \right] \quad (\text{A.41})$$

Für den instationären Anteil des Stromes gilt dann

$$\bar{I} = zFA\bar{J}(x) = 2FA \frac{\sqrt{Dp}}{2p} \left[ c_1 \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}x\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} - c_2 \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}(L-x)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} \right] \quad (\text{A.42})$$

### A.2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Hier ist der Strom über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt relevant, also  $I(x = L)$

$$\bar{I} = 2FA \frac{\sqrt{Dp}}{2p} \left[ c_1 \cdot \coth \left( \sqrt{\frac{p}{D}} L \right) - c_2 \cdot \frac{1}{\sinh \left( \sqrt{\frac{p}{D}} L \right)} \right] \quad (\text{A.43})$$

Für den Sonderfall einer ideal durchlässigen Grenzfläche bei  $x = 0$  gilt  $c_2 = 0$

$$\bar{I} = 2FA \frac{\sqrt{Dp}}{2p} \cdot c_1 \cdot \coth \left( \sqrt{\frac{p}{D}} L \right) \quad (\text{A.44})$$

Für die Spannung

$$U = U_{\text{stat}} + U_1 \exp i\omega t \quad (\text{A.45})$$

lautet die Laplace-Transformierte

$$\bar{U} = \frac{U_{\text{stat}}}{p} + \frac{U_1}{2p} \quad (\text{A.46})$$

Die komplexe Impedanz ergibt sich direkt aus den Laplace-Transformierten von Spannung und Strom

$$Z_{\text{EC}} = \frac{\bar{U}}{\bar{I}} = \frac{U_1}{2FA \sqrt{Dp} c_1} \tanh \left( \sqrt{\frac{p}{D}} L \right) \quad (\text{A.47})$$

Die angelegte Spannung  $U_1$  steht mit der Konzentration  $c_1$  über die Nernst-Gleichung in Beziehung.

$$U_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_0 + c_1}{c_0} \quad (\text{A.48})$$

Nach der Konzentration aufgelöst ergibt sich

$$1 + \frac{c_1}{c_0} = \exp \frac{2FU_1}{RT} \quad (\text{A.49})$$

Für kleine Amplituden  $U_1$  lässt sich die e-Funktion durch eine Reihenentwicklung annähern.

$$1 + \frac{c_1}{c_0} \approx 1 + \frac{2FU_1}{RT} \quad \text{für } 2FU_1 \ll RT \quad (\text{A.50})$$

$$c_1 = \frac{2FU_1}{RT} c_0 \quad (\text{A.51})$$

Mit dem erhaltenen Ausdruck für die Konzentration kann man die Impedanz in Gl. A.47 näher bestimmen

$$Z_{\text{EC}} = \frac{U_1}{2FA \sqrt{Dp} \frac{2FU_1}{RT} c_0} \tanh \left( \sqrt{\frac{p}{D}} L \right) \quad (\text{A.52})$$

$$Z_{\text{EC}} = \frac{RT}{4F^2 A c_0} \frac{\tanh \left( \sqrt{\frac{i\omega L^2}{D}} \right)}{\sqrt{i\omega D}} \quad (\text{A.53})$$

## A.2.2 Oberflächenimpedanzspektroskopie

Hier ist der Strom über die Grenzfläche Gasphase/Elektrode relevant, also  $I(x=0)$

$$\bar{I} = 2FA \frac{\sqrt{Dp}}{2p} \left[ c_1 \cdot \frac{1}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} - c_2 \cdot \coth\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right) \right] \quad (\text{A.54})$$

Wird wieder eine ideal durchlässige Grenzfläche bei  $x=0$  angenommen, gilt mit  $c_2=0$

$$\bar{I} = 2FA \frac{\sqrt{Dp}}{2p} \cdot c_1 \cdot \frac{1}{\sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right)} \quad (\text{A.55})$$

Die komplexe Impedanz ergibt sich wieder aus den Laplace-Transformierten von Spannung und Strom

$$Z_{\text{OF}} = \frac{\bar{U}}{\bar{I}} = \frac{U_1}{2FA\sqrt{Dp}c_1} \sinh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right) \quad (\text{A.56})$$

und mit Gl. A.51

$$Z_{\text{OF}} = \frac{RT}{4F^2A c_0} \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{i\omega L^2}{D}}\right)}{\sqrt{i\omega D}} \quad (\text{A.57})$$



# Anhang B

## Modelle für das Elektrodenverhalten bei kleinen Frequenzen

### B.1 Zeitabhängigkeit der kinetischen Konstanten für den Oberflächenaustausch

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Elektrodenreaktion sei der Austausch zwischen gelöstem Sauerstoff in der Elektrode und der Gasphase mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{OF}}$



Die Rückreaktion kann vernachlässigt werden, da im UHV praktisch kein Sauerstoff in der Gasphase vorhanden ist.  $k_{\text{OF}}$  ist eine Funktion der angelegten Spannung und nimmt mit zunehmendem Potential ab. Ein erster Ansatz für den stationären Fall mit exponentieller Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom Potential lautet

$$k_{\text{OF}} = k_{\text{OF},0} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha F U}{RT}\right) \quad (\text{B.2})$$

mit dem Parameter  $\alpha$ , der ein Maß für die Stärke der Änderung der Oberflächenkinetik ist. Bei Potentialänderung tritt die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten nur zeitverzögert auf

$$U \rightarrow U + \Delta U \quad (\text{B.3})$$

$$k_{\text{OF}} \rightarrow k_{\text{OF}} + \Delta k_{\text{OF}} \quad (\text{B.4})$$

mit der charakteristischen Zeitkonstante  $\tau_{\text{OF}}$ . Für die zeitliche Änderung der Geschwindigkeitskonstante wird ein exponentielles Zeitgesetz mit der charakteristischen Zeitkonstante  $\tau_{\text{OF}}$  angesetzt

$$\Delta k_{\text{OF}} = \Delta k_{\text{OF},0} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{OF}}}\right) \right] \quad (\text{B.5})$$

Dies entspricht dem Zeitverhalten einer Reihenschaltung aus Widerstand und Induktivität, für die sich die folgende zeitliche Entwicklung des Stromes beim Übergang von  $U = 0$  nach  $U = U_0$  ergibt

$$I(t) = \frac{U_0}{R} \left[ 1 - \exp \frac{-R}{L} \cdot t \right] \quad (\text{B.6})$$

Bei einem Wechselspannungssignal

$$U = U_1 \exp(i\omega t) \quad (\text{B.7})$$

gilt für den Strom der  $RL$ -Schaltung

$$I = \frac{U_1}{i\omega L + R} \exp(i\omega t) \quad (\text{B.8})$$

und entsprechend für die frequenzabhängige Änderung der Geschwindigkeitskonstanten

$$\Delta k_{\text{OF}} = \frac{\Delta k_{\text{OF},0}}{i\omega\tau_{\text{OF}} + 1} \exp(i\omega t) \quad (\text{B.9})$$

Man muss nun  $\Delta k_{\text{OF},0}$  für eine Überlagerung aus Gleich- und Wechselspannung, wie sie Experiment vorliegt, berechnen

$$U = U_{\text{stat}} + U_1 \exp(i\omega t) \quad (\text{B.10})$$

Aus Gl. B.2 und Gl. B.10 ergibt sich

$$\Delta k_{\text{OF},0} = k_{\text{OF},0} \left[ \exp \frac{-\alpha F (U_{\text{stat}} + U_1)}{RT} - \exp \frac{-\alpha F U_{\text{stat}}}{RT} \right] \quad (\text{B.11})$$

$$= k_{\text{OF},0} \cdot \exp \frac{-\alpha F U_{\text{stat}}}{RT} \left[ \exp \frac{-\alpha F U_1}{RT} - 1 \right] \quad (\text{B.12})$$

Für kleine Amplituden  $U_1$  ist der Zähler im Exponenten des Klammerausdrucks klein gegen  $RT$  und die  $e$ -Funktion kann in eine Reihe entwickelt werden. Durch Abbruch nach dem linearen Glied vereinfacht sich die Beziehung zu

$$\Delta k_{\text{OF},0} = k_{\text{OF},0} \cdot \exp \frac{-\alpha F U_{\text{stat}}}{RT} \left[ \frac{-\alpha F U_1}{RT} \right] \quad (\text{B.13})$$

$$\Delta k_{\text{OF},0} = k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) \cdot \frac{-\alpha F U_1}{RT} \quad (\text{B.14})$$

Für den elektrischen Strom gilt

$$I = 2FAk_{\text{OF}}c_{\text{O}}(\text{Ag}) \quad (\text{B.15})$$

$$= 2FA(k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) + \Delta k_{\text{OF}})c_{\text{O}}(\text{Ag}) \quad (\text{B.16})$$

Bei dem angenommenen Mechanismus variiert die Konzentration von in Silber gelöstem Sauerstoff mit dem angelegten Potential. Es gilt also

$$c_{\text{O}}(\text{Ag}) = c_{\text{O}}(U_{\text{stat}}) + c_{\text{O},1} \cdot \exp(i\omega t) \quad (\text{B.17})$$

Mit Gl. B.9 und Gl. B.17 lässt sich Gl. B.16 umschreiben zu

$$I = 2FA \left( k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) + \frac{\Delta k_{\text{OF},0}}{i\omega\tau_{\text{OF}} + 1} \exp(i\omega t) \right) (c_{\text{O}}(U_{\text{stat}}) + c_{\text{O},1} \cdot \exp(i\omega t)) \quad (\text{B.18})$$

Ausmultiplizieren ergibt

$$\begin{aligned} I = 2FA & (k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}})c_{\text{O}}(U_{\text{stat}}) + \\ & \exp(i\omega t) \left[ k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}})c_{\text{O},1} - \frac{c_{\text{O}}(U_{\text{stat}})\alpha F U_1 k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}})}{RT(1 + i\omega\tau_{\text{OF}})} \right] + \\ & \exp(2i\omega t) [\dots]) \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Der Strom setzt sich also zusammen aus einem stationären Anteil, einem Anteil bei der Grundfrequenz  $\omega$  und einem bei der Oberwelle  $2\omega$ . Bei der frequenzabhängigen Messung werden nur die Anteile bei der Grundfrequenz erfasst und ausgewertet, die der Oberwelle werden deshalb vernachlässigt.

Mit

$$I = I_{\text{stat}} + I_1(\omega) \exp(i\omega t) \quad (\text{B.20})$$

ergibt sich

$$I_1(\omega) = 2FA \left[ k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}})c_{\text{O},1} - \frac{c_{\text{O}}(U_{\text{stat}})\alpha F U_1 k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}})}{RT(1 + i\omega\tau_{\text{OF}})} \right] \quad (\text{B.21})$$

Für die einzelnen Größen gilt

$$\text{aus Gl. B.2} \quad k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) = k_{\text{OF},0} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha F U_{\text{stat}}}{RT}\right) \quad (\text{B.22})$$

$$\text{über die Nernst-Gleichung} \quad c_{\text{O}}(U_{\text{stat}}) = c_{\text{O,ref}} \cdot \exp\left(\frac{2F U_{\text{stat}}}{RT}\right) \quad (\text{B.23})$$

Dabei ist  $c_{\text{O,ref}}$  die Konzentration von gelöstem atomarem Sauerstoff in einer Referenzelektrode aus Silber, die mit dem Sauerstoffpartialdruck im Referenzraum im Gleichgewicht steht. Außerdem gilt

$$c_{\text{O},1} = \frac{2F U_1}{RT} c_{\text{O}}(U_{\text{stat}}) \quad (\text{B.24})$$

Damit lässt sich Gl. B.21 vereinfachen zu

$$I_1(\omega) = \frac{2F^2 U_1 A}{RT} k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) c_{\text{O}}(U_{\text{stat}}) \left[ 2 - \frac{\alpha}{1 + i\omega\tau_{\text{OF}}} \right] \cdot \exp(i\omega t) \quad (\text{B.25})$$

Mit 
$$B = \frac{2F^2 A}{RT} k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) c_{\text{O}}(U_{\text{stat}}) \quad (\text{B.26})$$

ergibt sich

$$I_1(\omega) = U_1 B \frac{(2 - \alpha) + 2i\omega\tau_{\text{OF}}}{1 + i\omega\tau_{\text{OF}}} \quad (\text{B.27})$$

und für die komplexe Impedanz

$$Z(\omega) = \frac{U_1}{I_1(\omega)} = \frac{1 + i\omega\tau_{\text{OF}}}{B[(2 - \alpha) + 2i\omega\tau_{\text{OF}}]} \quad (\text{B.28})$$

Dies entspricht dem Ersatzschaltbild in Abb. 5.5 mit

$$R_1 = \frac{1}{2B} = \frac{RT}{4F^2 A k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) c_{\text{O}}(U_{\text{stat}})} \quad (\text{B.29})$$

$$R_2 = \frac{1}{2B} \left( \frac{2}{2 - \alpha} - 1 \right) = \left( \frac{2}{2 - \alpha} - 1 \right) \cdot R_1 \quad (\text{B.30})$$

$$C = \frac{4B\tau_{\text{OF}}}{\alpha} = \frac{8F^2 A k_{\text{OF}}(U_{\text{stat}}) c_{\text{O}}(U_{\text{stat}}) \tau_{\text{OF}}}{RT\alpha} \quad (\text{B.31})$$

Mit Gl. B.22 und Gl. B.23 erhält man schließlich für die Kapazität

$$C = \frac{8F^2 A k_{\text{OF},0} c_{\text{O,ref}} \exp\left[-\frac{\alpha F U_{\text{stat}}}{RT} (2 - \alpha)\right] \tau_{\text{OF}}}{\alpha RT} \quad (\text{B.32})$$

## B.2 Änderungen im Referenzpartialdruck

### B.2.1 Stationäre Beziehung

Der Teilchenstrom von Sauerstoff vom Einlassventil mit Druckmessgerät zum Rohr mit dem Sauerstoffreservoir wird mit  $J_1$  bezeichnet, der vom Rohr zur Vakuumpumpe als  $J_2$ . Daneben tritt der Teilchenstrom  $J_{\text{Zelle}}$  von Sauerstoff, der durch den Elektrolyt gepumpt wird und in atomarer Form durch die Silberelektrode diffundiert. Durch den insgesamt sehr niedrigen Druck im System erfolgt der Transport in der Gasversorgung über Diffusion. Wegen der großen mittleren freien Weglänge kann sich kein Strömungsprofil einstellen. Für die einzelnen Ströme gilt:

$$J_1 = -\frac{A_1 D}{L} (c_1 - c_{\text{ref}}(\text{gas})) \quad (\text{B.33})$$

$$J_2 = -\frac{A_1 D}{L} (c_{\text{ref}}(\text{gas}) - 0) \quad (\text{B.34})$$

$$J_{\text{Zelle}} = \frac{AD_{\text{O}}}{2d} c_{\text{O}} \quad (\text{B.35})$$

$A_1$  ist die Querschnittsfläche der Edelstahlrohre,  $D$  der Gasphasendiffusionskoeffizient,  $D_O$  der Diffusionskoeffizient von gelöstem Sauerstoff in Silber und  $A$  die Fläche der Arbeitselektrode. Der Faktor 2 in der letzten Gleichung berücksichtigt, dass Sauerstoff in Silber in atomarer Form diffundiert ( $O = 1/2 O_2$ ).

Im stationären Zustand gilt

$$J_1 - J_2 - J_{Zelle} = 0 \quad (\text{B.36})$$

Mit  $\alpha = \frac{A_1 D}{L}$  (B.37)

$$\beta = \frac{A D_O}{2d} \quad (\text{B.38})$$

erhält man aus Gl. B.36 mit Gl. B.33-B.35

$$\alpha (c_1 - c_{\text{ref}}(\text{gas})) = \beta c_{\text{ref}} \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) + \alpha c_{\text{ref}}(\text{gas}) \quad (\text{B.39})$$

$$\alpha \left(c_1 - \frac{c_{\text{ref}}^2}{K^2}\right) = \beta c_{\text{ref}} \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) + \alpha \frac{c_{\text{ref}}^2}{K^2} \quad (\text{B.40})$$

$$\frac{2\alpha c_{\text{ref}}^2}{K^2} + \beta c_{\text{ref}} \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) - \alpha c_1 = 0 \quad (\text{B.41})$$

die Konzentration von atomarem Sauerstoff im stationären Fall

$$c_{\text{ref}} = \frac{-\beta \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) + \sqrt{\beta^2 \exp\left(\frac{4FU}{RT}\right) + \frac{8\alpha^2 c_1}{K^2}}}{\frac{4\alpha}{K^2}} \quad (\text{B.42})$$

### B.2.2 Instationärer Fall (EIS, OIS)

Die zeitliche Änderung des Referenzdrucks beträgt mit dem Volumen des Referenzraumes  $V_{\text{ref}}$

$$\frac{\partial c_{\text{ref}}(\text{gas})}{\partial t} = \frac{J_1 - J_2 - J_{Zelle}}{V_{\text{ref}}} \quad (\text{B.43})$$

$$= \alpha' (c_1 - c_{\text{ref}}(\text{gas})) - \alpha' c_{\text{ref}}(\text{gas}) - \beta' c_{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) \quad (\text{B.44})$$

mit  $\alpha' = \alpha/V_{\text{ref}}$ ,  $\beta' = \beta/V_{\text{ref}}$ .

$$\frac{\partial c_{\text{ref}}(\text{gas})}{\partial t} = \alpha' c_1 - 2\alpha' c_{\text{ref}}(\text{gas}) - \beta' K \sqrt{c_{\text{ref}}(\text{gas})} \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) \quad (\text{B.45})$$

$$\text{Ansatz: } c_{\text{ref}}(\text{gas}) = c_0 + c'(\omega) \exp(i\omega t) \quad (\text{B.46})$$

$$\text{für } U = U_0 + U' \exp(i\omega t) \quad (\text{B.47})$$

Einsetzen von Gl. B.46 in Gl. B.45 ergibt

$$\begin{aligned} i\omega c'(\omega) \exp(i\omega t) &= \alpha' c_1 - 2\alpha' c_0 - 2\alpha' c'(\omega) \exp(i\omega t) \\ &\quad - \beta' K \sqrt{c_0 + c'(\omega) \exp(i\omega t)} \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.48})$$

$$\begin{aligned} &= \alpha' c_1 - 2\alpha' c_0 - 2\alpha' c'(\omega) \exp(i\omega t) \\ &\quad - \beta' K \sqrt{c_0} \cdot \underbrace{\sqrt{1 + \frac{c'(\omega)}{c_0} \exp(i\omega t)}}_{=1 + \frac{c'(\omega)}{2c_0} \exp(i\omega t) \text{ für } \frac{c'(\omega)}{c_0} \ll 1} \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.49})$$

weiterhin gilt

$$\exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{2FU'}{RT} \exp(i\omega t)\right) \quad (\text{B.50})$$

$$= \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \left(1 + \frac{2FU'}{RT} \exp(i\omega t)\right) \text{ für } 2FU' \ll RT \quad (\text{B.51})$$

Damit ist

$$\begin{aligned} i\omega c'(\omega) \exp(i\omega t) &= \underbrace{\alpha' c_1 - 2\alpha' c_0 - \beta' K \sqrt{c_0} \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)}_{=0} \\ &\quad - 2\alpha' c'(\omega) \exp(i\omega t) \\ &\quad - \beta' K \sqrt{c_0} \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \frac{2FU'}{RT} \exp(i\omega t) \\ &\quad - \beta' K \sqrt{c_0} \frac{c'(\omega)}{2c_0} \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \exp(i\omega t) \\ &\quad - \exp(2i\omega t) (\dots) \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

für den Anteil bei der Grundfrequenz gilt

$$\begin{aligned} i\omega c'(\omega) &= -2\alpha' c'(\omega) - c'(\omega) \underbrace{\frac{\beta' K \sqrt{c_0}}{2c_0}}_{=\gamma} \cdot \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \\ &\quad - 2c_0 \underbrace{\frac{\beta' K \sqrt{c_0}}{2c_0}}_{=\gamma} \cdot \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \left(\frac{2FU'}{RT}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.53})$$

$$i\omega c'(\omega) = -2\alpha' c'(\omega) - c'(\omega)\gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) - 2c_0\gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \left(\frac{2FU'}{RT}\right) \quad (\text{B.54})$$

$$c'(\omega) \left[ i\omega + 2\alpha' + \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \right] = -\gamma c_0 \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \left(\frac{4FU'}{RT}\right) \quad (\text{B.55})$$

$$c'(\omega) = \frac{-\gamma c_0 \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \left(\frac{4FU'}{RT}\right)}{i\omega + 2\alpha' + \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)} \quad \text{in der Gasphase.} \quad (\text{B.56})$$

Für in Silber gelösten Sauerstoff erhält man

$$c_{\text{ref}} = K \sqrt{c_{\text{ref}}(\text{gas})} = c_{\text{O},0} + c'_{\text{O}}(\omega) \exp(i\omega t) \quad (\text{B.57})$$

$$c_{\text{ref}} = K \sqrt{c_0 + c'(\omega) \exp(i\omega t)} = K \sqrt{c_0} \left( 1 + \frac{c'(\omega)}{2c_0} \exp(i\omega t) \right) \quad (\text{B.58})$$

$$c'_{\text{O}}(\omega) = \frac{K\sqrt{c_0}}{2c_0} \cdot c'(\omega) = -\frac{4FK}{2RT\sqrt{c_0}} \frac{\gamma U' c_0 \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)}{i\omega + 2\alpha' + \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)} \quad (\text{B.59})$$

Mit  $c_{\text{O},0} = K\sqrt{c_0}$  (B.60)

ergibt sich schließlich

$$c'_{\text{O}}(\omega) = -\frac{4F}{2RT} \frac{\gamma U' c_{\text{O},0} \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)}{i\omega + 2\alpha' + \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)} \quad (\text{B.61})$$

Den elektrischen Strom erhält man gemäß

$$I = -2FJ_{\text{Zelle}} = 2F\beta c_0 = 2F\beta c_{\text{ref}} \exp\left(\frac{2FU}{RT}\right) \quad (\text{B.62})$$

$$I = 2F\beta c_{\text{ref}} \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \left[ 1 + \frac{2FU'}{RT} \exp(i\omega t) \right] \quad (\text{B.63})$$

$$= 2F\beta (c_{\text{O},0} + c'_{\text{O}}(\omega) \exp(i\omega t)) \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \left[ 1 + \frac{2FU'}{RT} \exp(i\omega t) \right] \quad (\text{B.64})$$

$$\begin{aligned} &= 2F\beta c_{\text{O},0} \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \\ &\quad + \exp(i\omega t) \left[ 2F\beta c_{\text{O},0} \frac{2FU'}{RT} + 2F\beta c'_{\text{O}}(\omega) \right] \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \\ &\quad + \exp(2i\omega t) (\dots) \end{aligned} \quad (\text{B.65})$$

$$I = I_{\text{stat}} + I_1 \exp(i\omega t) \quad (\text{B.66})$$

$$I_{\text{stat}} = 2F\beta c_{\text{O},0} \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \quad (\text{B.67})$$

$$I_1 = \frac{4F^2}{RT} \beta \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) c_{\text{O},0} \left[ U' - \frac{U' \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)}{i\omega + 2\alpha' + \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)} \right] \quad (\text{B.68})$$

Man definiert

$$E = \frac{4F^2}{RT} \beta \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) c_{\text{O},0} \quad (\text{B.69})$$

$$G = \frac{4F^2}{RT} \beta \left[ \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \right]^2 \gamma c_{\text{O},0} \quad (\text{B.70})$$

$$I_1 = EU' - \frac{GU'}{i\omega + 2\alpha' + \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)} \quad (\text{B.71})$$

Die Impedanz ergibt sich damit zu

$$Z = \frac{U'}{I_1} = \frac{i\omega + 2\alpha' + \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right)}{E \left( i\omega + 2\alpha' + \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \right) - G} \quad (\text{B.72})$$

Man definiert

$$H = E \left( 2\alpha' + \gamma \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \right) \quad (\text{B.73})$$

damit ergibt sich

$$Z = \frac{1}{E} + \frac{\frac{GH}{E} - \frac{G^2}{E} - i\omega G}{E^2\omega^2 + (H - G)^2} \quad (\text{B.74})$$

Diese Impedanz kann mit dem Ersatzschaltbild in Abb. 5.5 beschrieben werden mit den Elementen

$$R_1 = \frac{1}{E} = \frac{dRT}{2F^2 A D_{\text{O}} \exp\left(\frac{2FU_0}{RT}\right) \cdot c_{\text{O},0}} \quad (\text{B.75})$$



$$R_2 = \frac{G}{E(H-G)} = \frac{RT\gamma}{4F^2 c_{O,0} \beta 2\alpha'} \quad (\text{B.76})$$

$$= \frac{RT\beta'K\sqrt{c_0}}{8F^2 2c_0 K\sqrt{c_0} \beta \alpha'} \quad (\text{B.77})$$

$$= \frac{\beta'}{\beta} \cdot \frac{RT}{16F^2 c_0 \alpha'} \quad (\text{B.78})$$

$$R_2 = \frac{RTL}{16F^2 c_0 A_1 D} \quad (\text{B.79})$$

$$C = \frac{E^2}{G} = \frac{4F^2}{RT} \cdot \frac{\beta c_{O,0}}{\gamma} = \frac{4F^2 K\sqrt{c_0} \beta}{RT \frac{K\sqrt{c_0}}{2c_0} \beta'} \quad (\text{B.80})$$

$$C = \frac{8F^2 V_{\text{ref}}}{RT} \cdot c_0 \quad (\text{B.81})$$

Bei einem Druck von 0,1 mbar beträgt die mittlere freie Weglänge von molekularem Sauerstoff etwa 1,6 mm. Ist der Rohrdurchmesser  $2r$  kleiner als die mittlere freie Weglänge, herrscht Knudsendiffusion vor. Der Diffusionskoeffizient für Knudsendiffusion ist druckunabhängig und kann deshalb einheitlich für die Rohrzuleitungen berechnet werden. Nimmt man Knudsendiffusion über die ganze Länge an, lautet der Diffusionskoeffizient für die Diffusion im kalten Teil mit den Parametern  $T = 298 \text{ K}$ ,  $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$ , Rohrdurchmesser  $2r = 2 \text{ mm} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ , damit Querschnittsfläche  $A_1 = \pi r^2 = 3,14 \text{ mm}^2$ , Rohrlänge  $L = 150 \text{ cm}$ .

$$D_{\text{Knudsen}} = \frac{8r}{3} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} = 0,419 \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = 4,19 \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (\text{B.82})$$

Damit erhält man

$$\alpha = \frac{A_1 \cdot D_{\text{Knudsen}}}{L} = \frac{3,14 \cdot 10^{-2} \cdot 4,19 \cdot 10^3 \text{ cm}^3}{150} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} = 0,877 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \quad (\text{B.83})$$

Für die Silberelektrode beträgt der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{O},823\text{K}} \simeq 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , die Fläche  $A_{\text{Zelle}} \simeq 1 \text{ cm}^2$  und die Dicke  $d \simeq 2 \text{ } \mu\text{m}$ .

$$\beta = \frac{A_{\text{Zelle}} \cdot D_{\text{O}}}{2d} = \frac{1 \cdot 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}} = 0,01 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \quad (\text{B.84})$$

Um die Konzentrationen zu berechnen, benötigt man die Gleichgewichtskonstante  $K$ .

$$c_{\text{ref}} = K \sqrt{c_{\text{ref}}(\text{gas})} \quad (\text{B.85})$$

Der Lösungsvorgang von Sauerstoff in Silber wird als ideal angesehen, damit kann man die Löslichkeit aus Tab. 5.2 als konstanten Faktor zwischen Konzentration von gelöstem Sauerstoff in Silber und Sauerstoffpartialdruck annehmen.

$$c_{O_2,0}(x\text{bar}) = 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \sqrt{\text{bar}}} \sqrt{p_{O_2}(\text{bar})} \quad (\text{B.86})$$

Für ein ideales Gas gilt

$$p_{O_2} \cdot V = nRT \quad (\text{B.87})$$

Da die Konzentrationen in  $\text{mol cm}^{-3}$  angegeben sind, muss ein Faktor  $10^6$  eingeführt werden.

$$p_{O_2} = \frac{n}{V}RT = 10^6 \cdot c_{\text{ref}}(\text{gas}) \cdot RT \quad (\text{B.88})$$

$$c_{\text{ref}}(\text{gas}) = \frac{p_{O_2}}{10^6 \cdot RT} \quad (\text{B.89})$$

$$\begin{aligned} c_{\text{ref}}(p_{O_2}) &= 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \sqrt{\text{bar}}} \sqrt{p_{O_2}(\text{bar})} \\ &= 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \sqrt{10^5 \text{Pa}}} \sqrt{p_{O_2}(\text{Pa})} \\ &= 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \sqrt{10^5 \text{Pa}}} \sqrt{10^6 \cdot c_{\text{ref}}(\text{gas})(p_{O_2}) \cdot RT} \\ &= 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \sqrt{10^5 \text{Pa}}} \cdot 10^3 \cdot \sqrt{RT} \sqrt{c_{\text{ref}}(\text{gas})(p_{O_2})} \end{aligned} \quad (\text{B.90})$$

Für  $T = 823 \text{ K}$  erhält man

$$c_{\text{ref}}(p_{O_2}) = 7,87 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}} \sqrt{c_{\text{ref}}(\text{gas})} \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right) \quad (\text{B.91})$$

Also lautet die Gleichgewichtskonstante

$$K = 7,87 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}} \quad (\text{B.92})$$

Bei  $T = 298 \text{ K}$  und  $p_{O_2} = 10^{-1} \text{ mbar} = 10 \text{ Pa}$  erhält man

$$c_{\text{ref}}(\text{gas}) = 4,04 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (\text{B.93})$$

**Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:**

RÖSCH, M., G. REINHARDT and W. GÖPEL: *In situ spectroscopic investigations of silver electrodes on stabilized zirconia*. Solid State Ionics, 136-137:791-799, 2000.

RÖSCH, M. and G. REINHARDT: *Photoelectron spectroscopy on silver electrodes on yttria stabilized zirconia under applied potential*. Ionics, 7:53-58, 2001.

RÖSCH, M. und G. REINHARDT: *Photoelektronenspektroskopie an stromdurchflossenen Silberelektroden auf yttriumstabilisiertem Zirkonoxid*. Kurzvortrag, 10. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Münster, 26.-29.9.2000.



## Danksagung

Ich danke Herrn Professor Wolfgang Göpel für die Möglichkeit, das interessante Arbeitsthema bearbeiten zu können, und sein großes und unermüdliches Engagement für den Arbeitskreis.

Frau Professor Christiane Ziegler danke ich dafür, dass sie nach dem unerwarteten Tod von Herrn Göpel meine Betreuung übernommen und den unkomplizierten Abschluss der Arbeit ermöglicht hat. Sie und die Professoren des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie haben dazu beigetragen, dass die Arbeitsmöglichkeiten des Arbeitskreises Göpel fast uneingeschränkt erhalten blieben.

Herrn Professor Ulrich Guth danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und für die gute Zusammenarbeit mit seiner Gruppe.

Dr. Götz Reinhardt war ein vorbildlicher Betreuer und kreativer Ideenlieferant, auf den man sich immer verlassen konnte.

Wolfgang Neu hat die Arbeit erst ermöglicht, indem er große Teile des experimentellen Aufbaus realisiert hat und die Geduld auch bei den längeren Durststrecken zu Beginn der Arbeit nicht verloren hat. Elke Nadler danke ich für die REM-Aufnahmen und die ergiebigen Gespräche. An Rainer Schwarzer und die Werkstatt von Herrn Schaupp geht mein Dank für die technische Unterstützung.

Dr. Tilo Weiss war als immer ansprechbarer Laborleiter eine wertvolle Informationsquelle bei wirklich jeder Frage.

Dr. Udo Weimar und seiner Gruppe danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und insbesondere den Computerspezialisten Harbeck, Haug, Kuch und Wandel dafür, dass die Kisten doch so zuverlässig funktionierten.

Den verschiedenen Stammkunden des vormaligen „Diplomandenzimmers“ Baitinger, Jung, Rohlf und späteren „Zum Muskulären Wohlbefinden“ Beck, Biegert, Maute, Mayer und Wurzinger für ein angenehmes „Arbeitsklima“.

Für die Gastfreundschaft während meiner Griechenland-Aufenthalte danke ich den Mitarbeitern des *Department of Chemical Engineering* in Patras, besonders Prof. Costas Vayenas, Prof. Simeon Bebelis und Dr. Susanne Brosda.

Agradezco a Daniel Filippini, futuro editor fundador de 'Irresponsible Physics', su vista original del mundo y de la vida científica en especial.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, W. Jäger, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Koch, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. Mayer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, B. Rieger, K. Schierbaum, V. Schurig, F. F. Seelig, H.-U. Siehl, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, H.-D. Wiemhöfer, K.-P. Zeller, C. Ziegler

# Lebenslauf

## Zur Person

---

Martin Gerhard Rösch  
geboren am 1.4.1969 in Schwäbisch Gmünd  
ledig

## Schulbildung

---

1976-1980 Grundschole in Lorch (Ostalbkreis)  
1980-1986 Progymnasium Lorch  
1986-1989 Hans-Baldung-Gymnasium Schwäbisch Gmünd  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Wehrdienst

---

Juni 1989 - August 1990 Grundwehrdienst

## Studium

---

Oktober 1990 - September 1996 Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität  
Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie  
Oktober 1992 Diplomvorprüfung in Chemie  
Februar 1993 - September 1996 Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Vol-  
kes  
März 1996 - September 1996 Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel  
„Indiumoxidelektroden auf yttriumstabilisier-  
tem Zirkondioxid: Untersuchungen zu NO-  
Reduktion und Propen-Oxidation für den Einsatz  
in Abgassensoren“ unter Anleitung von Prof.  
Wolfgang Göpel am Institut für Physikalische und  
Theoretische Chemie der Universität Tübingen  
Abschluss: Diplom  
Oktober 1996 - Juni 2001 Anfertigung der Doktorarbeit mit dem Titel  
„Spektroskopie an Silberelektroden auf yttrium-  
stabilisiertem Zirkondioxid“ unter Anleitung von  
Prof. Wolfgang Göpel (bis Juni 1999) bzw. Prof.  
Christiane Ziegler (seit Juni 1999) am Institut für  
Physikalische und Theoretische Chemie der Uni-  
versität Tübingen