Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

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

Yingjing Zheng

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

Band 12

UNIVERSITÄT BAYREUTH

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

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

von

Dipl.-Ing. Yingjing Zheng

aus

Hangzhou, V.R. China

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Guth

Tag der mündlichen Prüfung: 02.04.2019

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2019

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 12

Yingjing Zheng

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

Shaker Verlag
Düren 2019

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

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

Copyright Shaker Verlag 2019
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6800-9
ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

合抱之木，生于毫末；

九层之台，起于累土；

千里之行，始于足下。

Ein beidarmig zu umfassender Baum
wächst aus des Sprösslings feinstem Flaum,

ein Turm, der einmal neunstöckig werde,
erhebt sich aus einem Häufchen Erde.

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

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

Vorwort der Herausgeber

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

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

Bayreuth im April 2019

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

Kurzfassung

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

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

Zunächst werden die in der Literatur gängigen Elektrodenprozesse wie Adsorption, Oberflächendiffusion und Ladungstransfer mithilfe eines literaturbasierten 1D-Elektrodenmodells simuliert. Damit lassen sich Abhängigkeiten des Elektrodenwiderstands, bestehend aus Ladungstransfer- und Transportwiderstand, von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck (pO_2) und der Geometrie berechnen. Das Modell sagt eine invers-proportionale Abhängigkeit des Elektrodenwiderstands von der 3PG-Länge voraus. Zudem kann eine invers-proportionale Abhängigkeit des Transportwiderstands von der Pt-Oberflächenausdehnung zwischen benachbarten 3PG auftreten, wenn diese eine kritische Länge („Eindringtiefe der 3PG“) unterschreitet. Der limitierende Prozess ist dann Adsorption.

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

Volumenpfad durch die Restporosität an Pt-Al_2O_3-Grenzflächen und z.T. durch Korngrenzen. Ergebnisse einer 3D-Rekonstruktion aus FIB-REM-Analysen, ein Tracer-Experiment mit ^{18}O und der Vergleich von gemessenen und simulierten Widerständen führen zu dieser Schlussfolgerung.

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

Der Einfluss einer begrenzten Pt-Oberflächenausdehnung wird bei den porösen Pt-YSZ-Elektroden in Form von Adsorptionslimitierung bei hoher Temperatur und niedrigem pO_2 deutlich. Wie im Modell berechnet, ist in diesem Fall ein dominanter Transportwiderstand zu finden. Dennoch ist der Gesamtwiderstand wegen der höheren 3PG-Dichte in der Pt-YSZ-Elektrode deutlich kleiner als bei Pt-Al_2O_3-Elektroden. Der Unterschied der Elektrodenwiderstände zwischen einer Pt-YSZ- und einer Pt-Al_2O_3-Elektrode lassen sich mit dem Modell bereits allein durch die unterschiedliche 3PG-Länge und Ausdehnung der Pt-Oberfläche zwischen den 3PG erklären.

Ein Bereich, der mit dem verwendeten Modell nicht korrekt nachgebildet werden kann, ist das Verhalten bei niedrigen Temperaturen (unter 600 °C) und hohen pO_2. Indizien wie Aktivierungsenergie sowie der Vergleich mit einem Oberflächen-Phasendiagramm des Platins deuten auf den Einfluss von Pt-Oberflächenoxid hin.

Summary

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

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

First the electrode processes which are known in literature, such as adsorption, surface diffusion and charge transfer, are simulated by using a literature-based 1D electrode model. With this model, the temperature and oxygen partial pressure (pO_2) dependencies of the electrode resistance, consisting of a charge transfer and a transport resistance, are computed. According to the model, an inversely proportional relation between electrode resistance and the 3PB length is predicted. Additionally, an inversely proportional relation between the transport resistance and the width of the Pt surface between neighbouring 3PB can occur, if this geometrical parameter is smaller than a certain critical length. The limiting process is then adsorption.

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

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

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

The influence of a limited Pt surface size can be observed as adsorption limitation at high temperature and low pO_2 for Pt-YSZ electrodes. In this case the transport resistance dominates according to the model. Still, the total resistance is much smaller than the resistance of Pt- Al_2O_3 electrodes due to the higher 3PB density of Pt-YSZ electrodes. According to the model, the difference between Pt-YSZ electrodes and Pt- Al_2O_3 electrodes can be simply explained by the different 3PB length and distance between 3PB.

A region where the experimental results do not agree with the model is at low temperatures (below 600 °C) and high pO_2. The activation energies and the comparison with a Pt/O-phase diagram indicate that platinum oxide is responsible for the deviations.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort der Herausgeber ..... **V**

Kurzfassung ..... **VII**

Summary ..... **IX**

1 Einleitung **1**

1.1 Motivation 1
1.2 Stand der Forschung und neuartiges Konzept 4
1.3 Ziele der Arbeit 5
1.4 Struktur der Arbeit 5

2 Grundlagen und Literaturüberblick **7**

2.1 Materialien 7
2.1.1 Festelektrolyt Yttriumoxid-stabilisiertes Zirconiumdioxid (YSZ) 7
2.1.2 Elektronenleiter Platin 9
2.2 Elektrodenprozesse im System Pt(O_2)|YSZ 10
2.2.1 Prozesse auf der Platinoberfläche 11
2.2.1.1 Thermodynamisch stabile Zustände auf der Pt-Oberfläche 12
2.2.1.2 Adsorption und Desorption von O_2 auf Pt 13
2.2.1.3 Sauerstoffdiffusion auf der Platinoberfläche 15
2.2.1.4 Co-Limitierung Adsorption und Oberflächendiffusion 17
2.2.2 Ladungstransfer 18
2.2.3 Kapazitive Effekte im Pt|YSZ-Elektrodensystem 19
2.2.4 Gasphasendiffusion 22
2.2.5 Sauerstoffdiffusion durch Pt-Korngrenzen 24
2.2.6 Platinoxid 26
2.3 Methoden zur elektrochemischen Charakterisierung 28
2.3.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) 28
2.3.1.1 Grundlagen 28
2.3.1.2 Interpretation mit Ersatzschaltbildern 30
2.3.1.3 Ersatzschaltbildmodelle für das Pt(O_2)|YSZ-System 34
2.3.2 Zyklovoltammetrie (CV) 36
2.3.3 Einfluss von Messanordnungen 37

3 Modellierung der Elektrodenprozesse **39**

3.1 Aufbau des Modells 39
3.1.1 Adsorption/Desorption 41

3.1.2 Ladungstransfer 42
3.1.3 Oberflächendiffusion 44
3.1.4 Ladungsbilanz und Potentiale 47
3.1.5 Modellparameter 50
3.2 Anregung- und Auswertemethoden 52
3.2.1 Impedanzsimulation mit Rapid Impedance 52
3.2.2 Berechnung der Elektrodenwiderstände 53
3.2.3 Lokale Aktivierungsenergien und pO_2-Abhängigkeiten 53
3.3 Simulationsergebnisse 55
3.3.1 Simulierte Impedanzspektren 55
3.3.2 Abhängigkeiten von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur 57
3.3.3 Geometrieeinflüsse 64
3.3.3.1 Einfluss der Dreiphasengrenze 64
3.3.3.2 Einfluss der Platinoberflächenausdehnung 66
3.4 Zusammenfassung der Simulationsergebnisse 70

4 Experimentelles 73

4.1 Probenpräparation 73
4.1.1 Dickschicht-Proben 73
4.1.2 Dünnschicht-Proben 75
4.2 Mikrostrukturuntersuchung und Geometrievariation 76
4.2.1 Methoden für Mikrostrukturuntersuchung 76
4.2.2 Morphologie/Geometrie von Pt-Al_2O_3-Dickschichtelektroden 78
4.2.2.1 Variation der Zwei- und Dreiphasengrenzen 78
4.2.2.2 Variation der Elektrodendicke 79
4.2.2.3 Elektrodenbeschaffenheit 81
4.2.3 Morphologie von porösen Pt-YSZ-Dickschichtelektroden 84
4.2.4 Morphologie von Pt-Dünnschichtelektroden 84
4.3 Messtechnik für elektrochemische Untersuchungen 87
4.3.1 Aufbau des Messstands 87
4.3.2 Elektrochemische Charakterisierung 88

5 Einfluss der Elektrodenbeschaffenheit auf die Impedanz 93

5.1 „Dichte“ Pt-Al_2O_3-Dickschichtelektroden 93
5.1.1 Charakteristik einer dichten Pt-Al_2O_3-Elektrode 93
5.1.1.1 Impedanzspektren und Auswertung 93
5.1.1.2 Temperatur- und pO_2-Abhängigkeiten der Widerstände 98
5.1.1.3 Temperatur und pO_2-Abhängigkeiten der Kapazitäten 103
5.1.2 Einfluss der Geometrie auf die Impedanz 106

5.1.2.1 Einfluss der Drei- und Zweiphasengrenzen ... 106
5.1.2.2 Einfluss der Elektrodendicke ... 112
5.1.3 Trennung der Sauerstofftransportwege ... 114
5.1.4 Visualisierung des Sauerstoff-Einbauortes ... 123
5.1.5 Zusammenfassende Diskussion „dichte“ Pt-Al_2O_3-Elektroden ... 125
5.2 „Undichte“ Pt-Al_2O_3-Elektrode ... 129
5.3 Poröse Pt-YSZ-Dickschicht-Elektrode ... 134
5.4 Dünnschichtelektroden ... 138
5.4.1 Charakteristik einer Dünnschichtelektrode ... 138
5.4.2 Bewertung des Einflusses der Korngrenzen ... 141
5.5 Zusammenfassender Vergleich der Elektroden-Systeme ... 143

6 Modellanpassung und –validierung ... 147

6.1 Modellierung der Reaktionspfade in Pt-Al_2O_3-Elektroden ... 147
6.1.1 Reaktionspfad über die offene Dreiphasengrenze ... 148
6.1.2 Transport durch das Elektrodenvolumen ... 152
6.1.2.1 Modellierung eines Korngrenzpfades ... 152
6.1.2.2 Annahme eines Gradienten in der Gasphase ... 159
6.1.2.3 Zusammenfassung zum Volumenpfad ... 163
6.1.3 Vergleich von Rand- und Volumenpfad ... 164
6.2 Undichte und poröse Dickschicht-Elektroden ... 165
6.3 Dünnschichtelektroden ... 168
6.4 Zusammenfassung des Vergleichs Modell-Experiment ... 171

7 Untersuchungen im Niedertemperaturbereich ... 173

7.1 Impedanzuntersuchungen ... 173
7.2 Untersuchungen mit Zyklovoltammetrie ... 180
7.3 Zusammenfassung der Niedertemperatur-Ergebnisse ... 185

8 Zusammenfassung und Ausblick ... 187

Anhang ... 193

A Weitere Berechnungen und Auswertungen ... 193
A1 Berechnung eines Phasendiagramms aus DFT-Daten ... 193
A2 Herleitung Grenzstrom bei Gasphasendiffusion ... 195
A3 Bestimmung der Lennard-Jones-Parameter ... 196
A4 Abschätzung der Ionen- und Leerstellenkonzentrationen ... 198
A5 Abschätzung des Diffusionskoeffizienten für Tracerexperiment ... 199
A6 Zu den Gitterelektroden ... 200
A6.1 Ergebnisse der Regression mit Cornerstone ... 200

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