

Alterung von O₂, Pt|YSZ-Elektrodensystemen

Corinna Vonau^{1,2}, Ulrich Guth²

Robert Bosch GmbH, Wernerstraße 51, D-70469 Stuttgart, Germany

Technische Universität Dresden, Fachbereich Chemie und Lebensmittelchemie, Bergstraße 66b, D-01062 Dresden, Germany

Kurzzusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, Mechanismen der Alterung von Festelektrolyt-Gas-sensoren auf Basis von O₂, Pt|YSZ-Elektroden in Wasserdampf-haltigen Gasen aufzuklären. Ausgangspunkt der Untersuchungen sind zwei praxisnahe Cermet-Elektroden, die sich hinsichtlich der Korngröße ihrer Komponenten unterscheiden. Die Sauerstofftransportreaktionen an realen O₂, Pt|YSZ-Elektroden wurden näher untersucht. Diese erweisen sich als Schlüssel zum tieferen Verständnis der Alterung in wasserdampfhaltigen Abgasen. Dem Verständnis der zur Degradation beitragenden Mechanismen der Elektrodensysteme wird eine Schlüsselfunktion hinsichtlich der Weiterentwicklung leistungseffizienter und alterungsresistenter Elektrodenmaterialien zuteil.

Schlüsselwörter: Platin, stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ), Sauerstoffsensor, poröses Cermet, Alterung

Einleitung

Die sich immer weiter verschärfende Gesetzgebung der Abgasemissionswerte ist mit steigenden Anforderungen an entsprechende Abgassensoren verbunden [1,2]. Der wohl bekannteste Sensortyp im Automobil ist die Lambdasonde, die eine elektrochemische Zelle mit Platinelektroden auf einem oxidionenleitenden Festelektrolyten (Pt|YSZ, Yttriumoxid stabilisiertes Zirkondioxid ZrO₂) darstellt [2,3]. Es muss gewährleistet sein, dass neben der eigentlichen Sensorfunktion Querempfindlichkeiten auf weitere im Abgas auftretende Begleitstoffe minimiert oder in der Signalbildung berücksichtigt werden. Neben SiO₂, das bereits im Festelektrolyten vorhanden ist, übt beispielsweise auch der Wasseranteil von bis zu 10 Vol.-% im Dieselabgas einen erheblichen Einfluss auf die Elektrodenfunktion aus. Die Degradation von festelektrolytbasierten Elektrodensystemen durch Feuchte in der Gasatmosphäre ist ein bekanntes Phänomen in der Elektrochemie mit festen Elektrolyten [4,5]. Allerdings ist die Wirkung von Wasser auf Platin sowie der Einfluss von Wasserdampf auf die Elektrodenfunktion bisher noch nicht verstanden [6,7]. Dem Verständnis der zur Degradation beitragenden Mechanismen der Elektrodensysteme wird eine Schlüsselfunktion hinsichtlich der Weiterentwicklung leistungseffizienter und alterungsresistenter Elektrodenmaterialien zuteil. Dazu sollen anhand zweier praxisnaher Beispielsysteme die Elektroden- und Sauerstofftransportreaktionen an realen O₂, Pt|YSZ-Elektrodensystemen näher

untersucht sowie ein Zusammenhang zwischen Morphologie und Alterung beschrieben werden.

Methoden und Materialien

Verschiedene YSZ-Substrate, stabilisiert mit 4,5 mol-% Y₂O₃ mit und ohne 1% SiO₂-Zusatz wurden zum Aufbau einfacher, symmetrischer Pt|YSZ-Elektrodensysteme verwendet (Abb. 1).

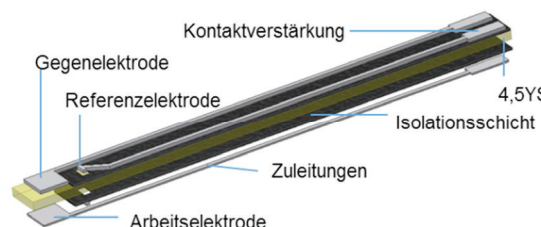


Abb. 1: Schematische Darstellung des genutzten Testmusters mit vereinfachtem, symmetrischem Aufbau.

Die Elektroden wurden dabei mit einer als Mikro- und einer als Nano-Elektrode [8–10] bezeichneten, für den Siebdruck geeigneten Dickschichtpaste gemäß der Zusammensetzungen in Tabelle 1 bedruckt.

Zur Untersuchung ergeben sich die in Tabelle 2 aufgelisteten Elektrodenvarianten.

Tab. 1: Zusammensetzung der Elektrodenpasten.

	Mikro-Elektrode	Nano-Elektrode
Platinkorngröße / μm	4 – 6,5	0,005 – 2
YSZ / mol-% Y_2O_3	8	8
YSZ-Korngröße / μm	0,35 – 0,55	0,1 – 0,5
Keramik / Pt (Masse-%)	06	10 – 20
Feststoffgehalt / Masse-%	77,2	72 – 88,5
Al_2O_3 -Korngröße / μm	0,05 – 1,5	0,005 – 0,5

Tab. 2: Verwendete Materialkombinationen für die untersuchten Sensorelementvarianten V.

Variante V	Elektrode	Festelektrolyt
1	Mikro	4,5YSZ mit SiO_2
2	Mikro	4,5YSZ ohne SiO_2
3	Nano	4,5YSZ mit SiO_2
4	Nano	4,5YSZ ohne SiO_2

Die elektrochemisch provozierte Degradation durch Wasserdampf $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ erfolgt unter den Bedingungen: $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar, $p(\text{H}_2\text{O}) = 1$ bar und $U_{\text{Bias}} = -300$ mV bei $\vartheta = 690$ °C.

Ein Vergleich der Morphologie wird anhand von REM-Aufnahmen und elektrochemischen Charakterisierungen möglich. Dazu wurde die Elektrode vor und nach der chronoamperometrischer Alterung durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (engl. Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) charakterisiert.

Ergebnisse

Abbildung 2 zeigt die REM-Aufnahmen der untersuchten Mikro- und Nano-Elektrode im Vergleich.

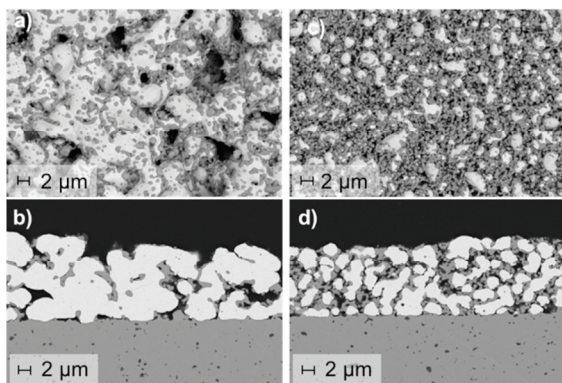


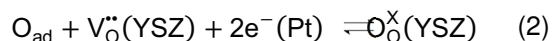
Abb. 2: REM-Aufnahmen von Mikro-Elektrode (a und b) und Nano-Elektrode (c und d). Oben: Draufsicht, unten: Schnitt.

Die Nano-Elektrode ist vor allem durch eine höhere Porosität im Vergleich zur Mikro-Elektrode gekennzeichnet. Die Größenverteilung der Platinkörner zeigt, dass die Aggregation einzelner Platinpartikel während des Sintervorgangs durch den Zusatz von Keramik als Antisintermittel vor allem in der Nano-Elektrode wirksam wird [11]. Die Mikro-Elektrode zeigt im Vergleich dazu eine deutliche Vergrößerung und geringere Porosität des versinterten Platins, wodurch eine geringere aktive Platinoberfläche $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$ resultiert.

$A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$ ist die Fläche, über die der Sauerstoff O_{ad} unter Zurücklegen der Diffusionslänge l_{SD} zur elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenze (Grenze zwischen Gas, Platin und YSZ) transportiert werden kann. Daraus ergibt sich ein weiterer Parameter, der zentral für die Beschreibung der Elektrodenprozesse ist: die Ausdehnung des Einzugsgebiets eines Dreiphasengrenzpunktes, beschrieben als A^{effektiv} in Gleichung (1) [12].

$$A^{\text{effektiv}} = \frac{A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}}{l_{\text{SD}}} \quad (1)$$

Für ein optimales A^{effektiv} muss eine ausreichend große Platinoberfläche $A_{\text{Pt}}^{\text{aktiv}}$ mit kurzen Diffusionslängen l_{SD} zu einer ausgedehnten Dreiphasengrenze der Länge l_{3PG} gegeben sein. Im Fall der betrachteten Elektroden korreliert die Dreiphasengrenzlänge l_{3PG} mit den kurzen Diffusionslängen l_{SD} . Der an der 3PG ablaufende Reaktionsschritt des Ladungstransfers kann gemäß der Kröger-Vink-Notation in Gleichung (2) beschrieben werden.



Mit Hilfe von Impedanzuntersuchungen lässt sich die Summe einzelner, den jeweiligen Sauerstofftransportprozessen entsprechender Wechselstromwiderstände quantifizieren. Abbildung 3 zeigt die Nyquist-Darstellung der Impedanz für die Mikro-Elektrode bei $\vartheta = 690$ °C in Abhängigkeit verschiedener Sauerstoffpartialdrücke $p(\text{O}_2)$.

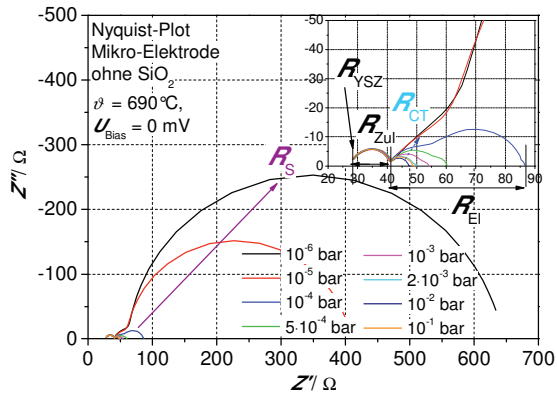


Abb. 3: Nyquist-Plot einer Mikro-Elektrode ohne SiO_2 (Variante 2) bei $\vartheta = 690^\circ\text{C}$ mit $U_{\text{Bias}} = 0\text{ V}$ in Abhängigkeit von $p(\text{O}_2)$.

Durch Zuweisung theoretischer Ersatzschaltbilder aus verschiedenen RC-Gliedern lassen sich die einzelnen Prozesse des Sauerstofftransports auftrennen.

Für die untersuchten Systeme resultiert eine Separierung des Ladungstransferwiderstand (*engl.* charge transfer) R_{CT} und des Oberflächenwiderstands R_{S} (*engl.* surface) mittels CNLS-Fit (*engl.* Complex Non-Linear Least Squares) [12].

Der Ladungstransferwiderstand R_{CT} dient als direkt proportionales Maß für die Dreiphasengrenzlänge l_{3PG} . R_{S} wird maßgeblich den oberflächenaktiven Prozessen der Adsorption, Oberflächendiffusion und Desorption zugeschrieben. Aus der Temperaturabhängigkeit der Widerstände lassen sich nach Arrhenius die Aktivierungsenergien E_{A} für die Reaktionen an vier untersuchten Elektrodenvarianten bestimmen. Abbildung 4 zeigt den Arrhenius-Plot für den Ladungstransferwiderstand R_{CT} der vier Elektrodenvarianten.

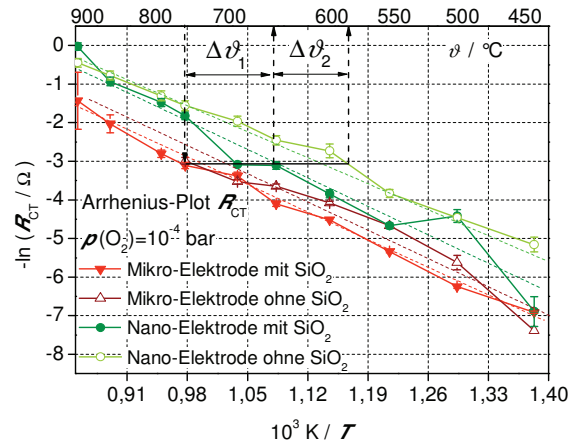


Abb. 4: Arrhenius-Plot des R_{CT} von Mikro- und Nano-Elektrode mit und ohne SiO_2 (Varianten 1 bis 4) bei $p(\text{O}_2) = 10^{-4}\text{ bar}$ und $\vartheta = 500^\circ\text{C}$ bis 900°C .

Die Nano-Elektrode ohne SiO_2 (Variante 4) zeigt die kleinsten Werte für den Ladungstransferwiderstand R_{CT} , der Einfluss von SiO_2 führt bei Nano- und Mikro-Elektrode zu einer Vergrößerung des R_{CT} . Die resultierende Aktivierungsenergie E_{A}^{CT} beträgt bei $p(\text{O}_2) = 10^{-4}\text{ bar}$ für alle Varianten um 1 eV.

Aus Abbildung 2 lässt sich ablesen, dass durch Verwendung der SiO_2 -haltigen Nano-Elektrode (Variante 3) anstelle der SiO_2 -haltigen Mikro-Elektrode (Variante 1) eine Temperaturniedrigung um $\Delta\vartheta_1 = 140^\circ\text{C}$ und bei Wechsel auf die SiO_2 -freie Nano-Elektrode (Variante 4) sogar um $\Delta\vartheta_2 = 200^\circ\text{C}$ ohne Änderung des Durchtrittswiderstandes R_{CT} möglich ist.

Die zur Bewertung der Degradationsresistenz durchgeführten Alterungsuntersuchungen in wasserdampfhaltiger Gasatmosphäre sind in Abbildung 5 gezeigt.

Das Verhalten der Elektrodenysteme sortiert sich nach Morphologie und dem SiO_2 -Gehalt. Den geringsten Pumpstrom I_{p} zeigt die am stärksten geschädigte SiO_2 -haltige Mikro-Elektrode (Variante 1); die Nano-Elektroden (Varianten 3 und 4) weisen im Vergleich zu den Mikro-Elektroden nur eine geringe Schädigung auf. Allerdings ist der Einfluss des SiO_2 auf die Nano-Elektrode (Variante 3) größer als dessen Einfluss auf die Mikro-Elektrode (Variante 1).

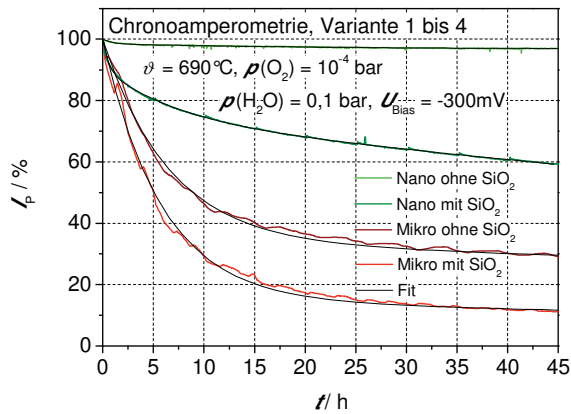


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf des normierten Pumpstroms I_p der Mikro- und Nano-Elektroden mit und ohne SiO_2 bei $T=690\text{ °C}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1\text{ bar}$, $p(\text{O}_2) = 10^{-4}\text{ bar}$ und $U_{\text{Bias}} = -300\text{ mV}$.

Zur zeitlichen Abhängigkeit der Schädigung, die sich in den Transportprozessen zeigt, werden *in-situ* durchgeführte Impedanzanalysen genutzt wie in Abbildung 6 für die Mikro-Elektrode mit SiO_2 (Variante 1) während der Alterung als Nyquist-Plot gezeigt.

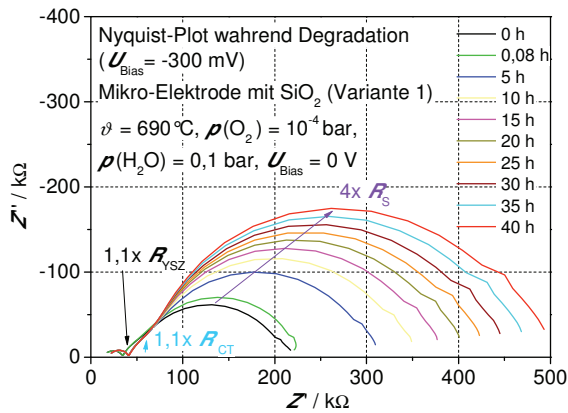


Abb. 6: Nyquist-Plot der Kathode einer Mikro-Elektrode mit SiO_2 (Variante 1) während Degradation bei $T = 690\text{ °C}$, $p(\text{O}_2) = 10^{-4}\text{ bar}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,1\text{ bar}$ mit $U_{\text{Bias}} = 0\text{ V}$.

Dem Kurvenverlauf in Abbildung 5 kann ein biexponentielles Verhalten gemäß Gleichung (3) zugewiesen werden. Daraus ergeben sich für die in Tabelle 2 beschriebenen Elektrodenvarianten die in Tabelle 3 gezeigten Werte.

$$f(x) = A_1 \cdot \left(1 - e^{-\frac{x}{t_1}}\right) + A_2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{x}{t_2}}\right) + m \cdot x + y_0 \quad (3)$$

Tab. 3: Parameter aus Gl. (3) für die in Abbildung 5 dargestellten Verläufe für die Elektrodenvarianten V 1 bis 4 (vgl. Tab. 2).

V	y_0	A_1	t_1 / h	A_2	t_2 / h	m
1	100	-74,6	4,9	-14,7	23,2	-0,1
2	100	-60,1	5,6	-47,1	111,3	0,1
3	100	-9,5	0,5	-17,2	7,4	-0,3
4	100	-1,6	1,0	-2,9	35,9	0,1

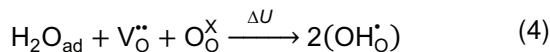
Diskussion

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

Der potenzialinduzierten Degradation unter Wasserdampf wird gemäß Gleichung (3) von einem zweistufigen Mechanismus ausgegangen, beginnend mit einer teilreversiblen Schädigung der Elektrodenoberfläche, gefolgt von einer Beeinträchtigung der Ladungstransferreaktion an der Dreiphasengrenze.

Im ersten Schritt der Degradation wird eine reversible Bedeckung der Elektrodenoberfläche angenommen, die durch den ersten exponentiellen Term aus Gleichung (3) bestätigt wird. Demnach werden freie Adsorptionsplätze für Sauerstoff blockiert und die Oberflächendiffusion erschwert. Über Dauer und Umlagerung führt die Bedeckung zu einer remanenten Schädigung, die dem zweiten exponentiellen Prozess zugeschrieben wird (vgl. Gleichung (3)) und zu einer Änderung der Morphologie oder chemischen Zusammensetzung führen kann [13–16]. Die beeinträchtigten Adsorptionsplätze auf der Oberfläche lassen sich durch Umkehrung des elektrischen Potentials teilweise regenerieren. Es wird angenommen, dass dabei Restadsorbate von $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$ bzw. OH_{ad} desorbiert werden.

Die einzige bekannte Reaktion, die einer linear mit der Zeit korrelierenden Abhängigkeit unterliegt, ist eine monokline Umwandlung des YSZ [17]. Daraus resultiert die Annahme, dass der lineare Anteil m aus Gleichung (3) eine beginnende monokline Umwandlung widerspiegelt, die durch die potenzialgetriebene Besetzung der Leerstellen im YSZ durch Hydroxidionen nach Reaktion (4) hervorgeht.



Das Blockieren der Leerstellen nach der Reaktion (4) hat einen gehemmten Ladungsdurchtritt an der Dreiphasengrenze zur Folge. Außerdem wird die Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit O_{ad} beeinträchtigt (vgl. Gleichung (2)). Abbildung 7 zeigt den schematischen Verlauf des Bedeckungsgrades θ durch das Reduzieren von Einbaupositionen für Sauerstoff (rot) im Vergleich zum Neuzustand (grün).

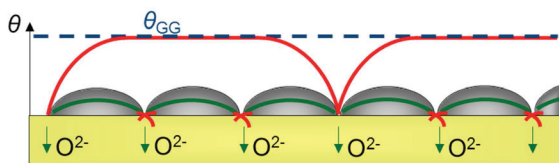


Abb. 7: Schema zur Änderung des Bedeckungsgrades θ durch Blockieren der Dreiphasengrenze.

Ist eine ausreichende Menge an Einbaupositionen blockiert, erreicht der Bedeckungsgrad θ auf der Platinoberfläche die Gleichgewichtsbedeckung θ_{GG} . Daraus resultiert ein für den Sauerstofftransportmechanismus inaktiver Bereich, der sich vor allem in dem Elektrodenwiderstand R_{S} äußert (vgl. Abbildung 5). Das Elektrodenverhalten wird nicht mehr durch die Adsorptionslimitierung bestimmt, da der Gleichgewichtszustand auf der Oberfläche nicht mehr unterschritten werden kann. Stattdessen wird eine Co-Limitierung aus Adsorption und Oberflächendiffusion wirksam [12,18]. Der Unterschied des Degradationsverhaltens zwischen Mikro- und Nano-Elektrode bestätigt diesen Mechanismus (vgl. Abbildung 5). Durch eine ausreichend dichte Verteilung aktiver Dreiphasengrenze bzw. größerem A^{effektiv} bei ausreichend langen Dreiphasengrenze kann vermieden werden, dass inaktive Elektrodenbereiche auftreten, deren Bedeckungsgrad $\theta = \theta_{\text{GG}}$ entspricht. Daraus resultiert für den ersten exponentiellen Term der nicht-linearen Kurvenannäherung aus Gleichung (3) ein geringer Degradationsanteil A_1 für die Nano-Elektroden im Vergleich zu den Mikro-Elektroden. Durch die unvollständige Wasserbeladung der Platinoberfläche werden weniger Einbaupositionen beeinträchtigt, sodass auch der zweite exponentielle Term der Gleichung (3) einen geringeren Degradationsanteil A_2 aufweist.

Die Wechselwirkung von SiO_2 im Festelektrolyt wurde bereits ausführlich in [17] diskutiert. Danach liegt bei den SiO_2 -haltigen Systemen der

Varianten 1 und 3 eine Si-haltige Glasphase entlang der YSZ-Korngrenzen vor, die die Leitfähigkeit des Festelektrolyten senkt. Bereits in Abbildung 4 ist der Einfluss einer intrinsischen SiO_2 -Vergiftung auf den Durchtrittswiderstand R_{CT} gezeigt. Durch Polarisation des Elektrodensystems lässt sich diese Glasphase bewegen, wobei der genaue Mechanismus noch diskutiert wird [19–23]. Eine Vermutung richtet sich auf bewegliche Na^+ -Ionen, die Si-O-Si-Bindungen aufbrechen und dann als Si-O-Na-Verbindungen vorliegen. Durch Anlagerung an der Pt|YSZ-Grenzfläche, der Dreiphasengrenze und der Platinoberfläche werden aktive Zentren für den Sauerstofftransportmechanismus reduziert, sodass der Einfluss der siliciumhaltigen Phasen additiv zur Wechselwirkung mit $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ zu betrachten ist.

Effiziente und degradationsresistente Elektroden benötigen demnach eine große, katalytisch aktive Platinoberfläche und kurze Diffusionswege zu einer ausgedehnten Dreiphasengrenze. Die abgeleiteten Anforderungen lassen sich durch den erstmals definierten Parameter A^{effektiv} präzisieren. Daraus resultieren ökonomische Vorteile im Hinblick auf die weitere Lambdasonden-Entwicklung, die auf schnellere Betriebsbereitschaft, kleinere Elektrodenwiderstände, höhere Pumpfähigkeit in niederen Temperaturbereichen und eine größere Degradationsresistenz realer Elektrodensysteme gegenüber Verunreinigungen aus dem Abgas zielen.

Schlussfolgerung

Durch Alterung und Vergiftung von porösen O_2 , Pt|YSZ-Elektrodensystemen werden die elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenzen reduziert, wodurch maßgeblich die Sauerstofftransportmechanismen an der Elektrodenoberfläche beeinträchtigt werden.

Der Zusammenhang von Morphologie und Degradation konnte mit elektrochemischen und morphologischen Untersuchungen gezeigt werden und trägt zu einem tieferen Verständnis des Verhaltens realer Elektroden bei.

Literatur

- [1] dieselnet, Emission Standards European Union: Passenger Cars, www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php, Stand: 15.02.2015 (2015).
- [2] K.-H. Dietsche, Robert Bosch GmbH, Kraftfahrtechnisches Taschenbuch, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2011.

- [3] T. Baunach, L. Diehl, K. Schänzlin, Sauberes Abgas durch Keramiksensoren, *Phys. J.* 5 (2006) 33–38.
- [4] S. Lawson, Environmental degradation of zirconia ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 485–502; doi:10.1016/0955-2219(95)00035-S.
- [5] X. Guo, T. Schober, Water Incorporation in Tetragonal Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 746–748; doi:10.1111/j.1551-2916.2004.00746.x.
- [6] J. Liu, R.J. Chater, S.J. Skinner, Effects of humidified atmosphere on oxygen transport properties in $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, *Solid State Ion.* 192 (2011) 444–447; doi:10.1016/j.ssi.2010.03.021.
- [7] S. Raz, Characterization of adsorbed water layers on Y_2O_3 -doped ZrO_2 , *Solid State Ion.* 143 (2001) 181–204; doi:10.1016/S0167-2738(01)00826-8.
- [8] Patentschrift JP5364833B1, 2013.
- [9] K. Sasaki, J. Tamura, M. Dokiya, Pt-cermet cathode for reduced temperature SOFCs, *Solid State Ion.* 144 (2001) 223–232; doi:10.1016/S0167-2738(01)00973-0.
- [10] Z. Luo, J.Z. Xiao, Preparation and Characterization of Pt/YSZ Composite Electrode, *Adv. Mater. Res.* 66 (2009) 202–205; doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.66.202.
- [11] X. Wang, H. Huang, T. Holme, X. Tian, F.B. Prinz, Thermal stabilities of nanoporous metallic electrodes at elevated temperatures, *J. Power Sources.* 175 (2008) 75–81; doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.066.
- [12] C. Vonau, Morphologie und Degradation von O_2 , Pt|YSZ-Elektrodensystemen, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2015.
- [13] E. Mutoro, Preparation, Electrochemical and Microscopical Investigation of the Thin Film Model Electrode System $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$, kumulativ, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2009.
- [14] H. Schmalzried, Chemical kinetics at solid-solid interfaces, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2137–2147; doi:10.1351/pac200072112137.
- [15] A. Mitterdorfer, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formation and oxygen reduction kinetics of the $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_y\text{O}_3$, $\text{O}_2(\text{g})|\text{YSZ}$ system, *Solid State Ion.* 111 (1998) 185–218; doi:10.1016/S0167-2738(98)00195-7.
- [16] J. Janek, Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia – morphological instability of the moving reaction front, *Solid State Ion.* 116 (1999) 181–195; doi:10.1016/S0167-2738(98)00415-9.
- [17] C. Vonau, R. Ginzel, L. Diehl, C. Ohly, S. Meyer, U. Guth, Verunreinigungs- und Alterungseffekte in YSZ, In: *Proceedings des 10. Dresdener Sensorsymposiums* (2013); doi:10.5162/11dss2013/C2.
- [18] A.K. Opitz, A. Lutz, M. Kubicek, F. Kubel, H. Hutter, J. Fleig, Investigation of the oxygen exchange mechanism on Pt|yttria stabilized zirconia at intermediate temperatures: Surface path versus bulk path, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 9727–9740; doi:10.1016/j.electacta.2011.07.112.
- [19] H.P. Bonzel, R. Ku, On the kinetics of oxygen adsorption on a Pt(111) surface, *Surf. Sci.* 40 (1973) 85–101; doi:10.1016/0039-6028(73)90053-8.
- [20] A. Hauch, S.H. Jensen, J.B. Bilde-Sorensen, M. Mogensen, Silica Segregation in the Ni/YSZ Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A619; doi:10.1149/1.2733861.
- [21] J.L. Hertz, A. Rothschild, H.L. Tuller, Highly enhanced electrochemical performance of silicon-free platinum–yttria stabilized zirconia interfaces, *J. Electroceramics.* 22 (2008) 428–435; doi:10.1007/s10832-008-9475-5.
- [22] E. Mutoro, S. Gunther, B. Luersen, I. Valov, J. Janek, Electrode activation and degradation: Morphology changes of platinum electrodes on YSZ during electrochemical polarisation, *Solid State Ion.* 179 (2008) 1835–1848; doi:10.1016/j.ssi.2008.05.007.
- [23] E. Mutoro, B. Luerßen, S. Günther, J. Janek, The electrode model system $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$: Influence of impurities and electrode morphology on cyclic voltammograms, *Solid State Ion.* 180 (2009) 1019–1033; doi:10.1016/j.ssi.2009.04.012.

Danksagung

Für die Möglichkeit zur Bearbeitung der vorgestellten Themen gilt mein Dank der Robert Bosch GmbH.