

Untersuchungen zum Einfluss der Austrittsarbeit bei der elektrochemischen Promotion katalytischer Reaktionen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von
Tobias Neubrand
geboren am 03.12.1974 in Würzburg

2006

Referent: Prof. Dr. Ronald Imbihl

Koreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 19. Mai 2006

Kurzzusammenfassung

Die Austrittsleistungsänderungen, die durch elektrochemisches Pumpen auf porösen Platinelektroden auf Yttrium-stabilisiertem-Zirkondioxid (YSZ) hervorgerufen werden, wurden mit einer Kelvin-Sonde als einer integralen Methode und dem Photoelektronen-Emissions-Mikroskop als einer orts aufgelösten Methode untersucht. Der Vergleich beider Messmethoden zeigt, dass neben echtem *spillover* durch Oberflächendiffusion von Sauerstoff auch elektrostatische Effekte in Erscheinung treten. Die Ursache für die elektrostatischen Effekte ist, dass nicht alle Teile der porösen Metallelektroden untereinander in elektrischem Kontakt stehen. Diese unkontaktierten Bereiche beeinflussen die Austrittsleistungsmessung mit der Kelvin-Sonde. Experimente mit verschiedenen präparierten Platinelektroden zeigen, dass die Präparation der Elektroden einen großen Einfluss auf den elektrostatischen Beitrag hat.

Die im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Gasreferenzzelle ist für den Einsatz im Ultrahochvakuum (UHV) tauglich. Ihr Referenzgasraum lässt sich mit Sauerstoff bei einem Druck zwischen 0,1 mbar und 30 mbar spülen. Bei einer Betriebstemperatur von ca. 500 °C ist eine Gasdichte bis 10^{-8} mbar gewährleistet. Durch die zweigeteilte Arbeitselektrode der Gasreferenzzelle lassen sich Elektroden unterschiedlicher Präparation unter identischen Reaktionsbedingungen vergleichen.

Schlüsselwörter: EPOC, Austrittsarbeit, Kelvin-Sonde, PEEM, Pt/YSZ, Festelektrolyt

Abstract

The work function changes which are induced by electrochemical pumping on porous platinum electrodes on yttrium stabilized zirconia (YSZ) have been studied with a Kelvin probe as an integral and a photoemission electron microscope as a spatially resolving method, respectively. By comparing both measurements methods it was shown that, besides true spillover via surface diffusion of oxygen, electrostatic effects are also present. These electrostatic effects are caused by not all parts of the porous metal electrodes being in electrical contact which influences the work function signal measured with a Kelvin probe. Experiments with platinum electrodes prepared differently show that the preparation of the porous metal electrodes strongly influences the electrostatic contribution.

The gas reference cell, which was further developed in this thesis, is working under ultra high vacuum (UHV) conditions. Inside the gas reference cell it is possible to maintain an oxygen partial pressure between 0.1 mbar und 30 mbar. At a working temperature of approx. 500 °C a gas reference cell density up to 10^{-8} mbar is warranted. By using a working electrode divided into two differently prepared parts one can study their behaviour under similar reaction conditions.

Keywords: EPOC, work function, Kelvin-probe, PEEM, Pt/YSZ, solid electrolyte

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Ionenleitung in YSZ.....	7
2.2	Elektrodenkinetik	12
2.2.1	Die Rolle der Dreiphasengrenze	12
2.2.2	Butler-Volmer-Kinetik	14
2.2.3	Die Pt/YSZ-Elektrode	18
2.2.4	Potentiometrische Messung der Sauerstoffaktivität	23
2.3	Elektrochemische Promotion	24
2.3.1	Einleitung.....	24
2.3.2	Der prinzipielle Mechanismus von elektrochemischen Promotion.....	26
2.3.3	Die thermodynamische Triebkraft für <i>spillover</i>	28
2.3.4	Die Definition der Austrittsarbeit	31
2.3.5	Die zentrale Rolle der Austrittsarbeit bei EPOC nach Vayenas....	34
2.3.6	Probleme mit der von Vayenas postulierten Gleichheit $\Delta\Phi = eV_{WR}$	39
3	Experimentelles	45
3.1	Experimenteller Aufbau.....	45
3.1.1	Die UHV-Kammer.....	45
3.1.2	Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM)	47
3.1.3	Kelvin-Sonde.....	49

3.2	Pt/YSZ-Probe und Probenhalter	52
3.3	Die Gasreferenzzelle	55
3.3.1	Präparation der Elektroden.....	57
3.3.2	Verklebung von CF16-Flansch und Keramikröhrchen	60
3.3.3	Heizung und Gaszuführung.....	62
4	Ergebnisse	65
4.1	Austrittsarbeitsmessungen	65
4.1.1	Kelvin-Sonden Messungen.....	65
4.1.2	UHV-Messungen ohne Gasreferenzzelle.....	72
4.1.3	Messungen mit einer λ -Sonde	84
4.1.4	Messungen mit der Gasreferenzzelle.....	86
4.1.4.1	Demetron-Arbeitselektrode	87
4.1.4.2	Engelhard-Arbeitselektrode	94
4.1.4.3	Vorteile der Gasreferenzzelle.....	100
4.2	Diskussion	103
5	Zusammenfassung	109
	Abkürzungen und Symbole	111
	Anhang	113
	Literaturverzeichnis	121
	Veröffentlichungen.....	125
	Lebenslauf.....	127
	Danksagung.....	129

1 Einleitung

Bereits Ende der sechziger Jahre wiesen Roy und Schmalzried (1967) [1] und Wagner (1970) [2] theoretisch auf die Möglichkeit hin, bei Festkörperionenleitern das chemische Potential einer Oberflächenspezies elektrochemisch zu beeinflussen. Für ein geladenes Teilchen gilt, dass sein elektrochemisches Potential im elektrischen Feld variiert. Befindet sich dieses geladene Teilchen mit einer ungeladenen Oberflächenspezies im Gleichgewicht, so ändert sich bei einer Änderung des elektrochemischen Potentials des geladenen Teilchens auch das chemische Potential der Oberflächenspezies. Dies kann zum Beispiel durch die Änderung des Elektrodenpotentials eines Festkörperionenleiters hervorgerufen werden. Lassen sich auf diese Weise katalytische Reaktionen beeinflussen, spricht man von der elektrochemischen Promotion katalytischer Reaktionen (EPOC, Electrochemical Promotion Of Catalytic reactions). Das chemische Potential lässt sich also durch eine einfache Spannungsvariation sehr leicht verändern. Die Spannweite, über die es sich verändern lässt, ist enorm, da bei 500 °C bereits eine Potentialänderung von einem Volt an einer Elektrode auf einem Sauerstoffionenleiter einem Sauerstoff-Partialdruckanstieg an der Elektrode von ca. 26 (!) Größenordnungen entspricht¹.

Vayenas et al. konnten dies 1981 experimentell bestätigen, indem sie poröse Metall-elektroden auf einen Festkörperionenleiter (hier: Silber auf Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ, ein Sauerstoffionenleiter)) aufbrachten. [3] Die Festelektrolytzelle befand sich in einem Reaktor, der von den Eduktgasen durchströmt wurde. Durch Anlegen eines Potentials konnte die Reaktionsrate vieler heterogener Reaktionssysteme verändert werden. [4–6] Der Effekt wurde ursprünglich NEMCA (Non-faradaic

¹ Dies lässt sich direkt aus der Nernstgleichung berechnen.

Electrochemical Modification of Catalytic Activity) genannt, da sich die Reaktionsrate um ein Vielfaches der faradäisch erwarteten Zunahme steigert.

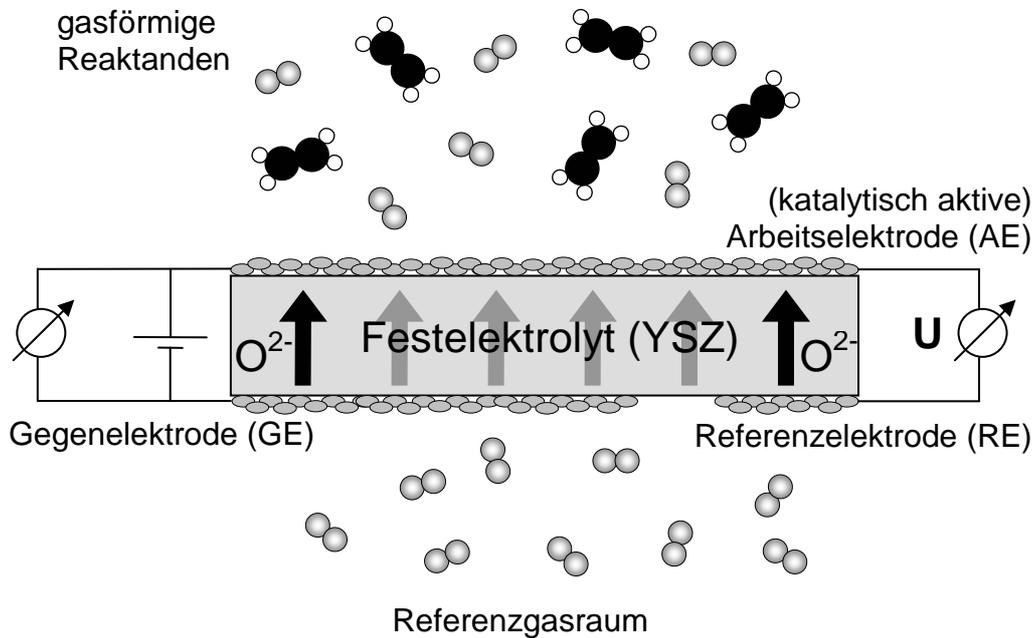


Abb. 1.1: Ethenoxidation auf Pt(YSZ): Auf eine 2 mm dicke YSZ-Scheibe sind 3 Elektroden aufgebracht: oben die Arbeitselektrode (AE), unten die Gegenelektrode (GE) und die Referenzelektrode (RE). Mit Hilfe eines Potentiostaten lässt sich eine Spannung zwischen AE und RE vorgeben, die mittels des Stroms zwischen GE und AE eingestellt wird. Der Strom fließt mit O^{2-} -Ionen als Ladungsträgern im Festelektrolyten. [7]

Ein typisches Experiment zur Beobachtung dieses Effekts bei einem O^{2-} -Festkörperionenleiter, ist in Abb. 1.1 zu sehen. Der poröse elektropromovierte Katalysator ist zugleich die Arbeitselektrode in einer Festelektrolyt-Zelle. Die katalytische Rate kann um ein Vielfaches gesteigert werden, indem man durch Anlegen eines Potentials einen Strom fließen lässt (Abb. 1.2). Unter den Bedingungen eines offenen Stromkreises ($I=0$, kein elektrochemischer Beitrag zur Rate) wird die katalytische Rate r_0 gemessen. Legt man nun einen elektrischen Strom I oder ein Potential V zwischen Arbeitselektrode (Katalysator) und Gegenelektrode an, führt dies zu einer ausgeprägten nicht-Faradäischen (d. h. $\Delta r \gg I/2F$) Erhöhung der katalytischen Rate r und oft auch zur Änderung der Produktelektivität. [4] Die Rate der katalytischen Reaktion r kann dann um das bis zu 200fache größer sein kann als r_0 , und um das bis zu 300000fache größer als die Faradäische Rate ($I/2F$ für O^{2-}). [4,5,8] Die große und hochgradig nicht-

Faradäische Erhöhung der katalytischen Reaktionsrate sowie die Verbesserung der Produktselektivität ist in den meisten Fällen reversibel, wenn der angelegte Strom (bzw. das angelegte Potential) klein gehalten wurden. Die Reaktionsrate r_0 bei offenem Stromkreis ist meist nach 10 bis 30 Minuten wieder erreicht. [4]

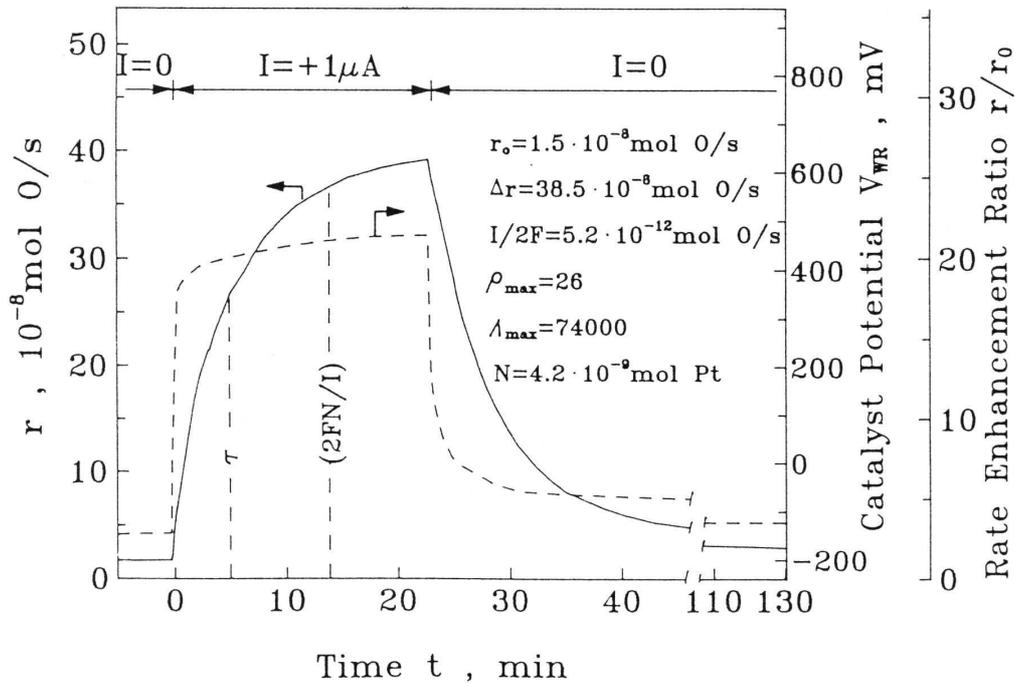


Abb. 1.2: Ethenoxidation auf Pt(YSZ): $T = 370^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 46\text{mbar}$, $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 3.6\text{mbar}$. r_0 ist die Rate bei offenem Stromkreis ($I = 0$), $\Delta r = r - r_0$ mit r als Rate bei geschlossenem Stromkreis ($I = +1\mu\text{A}$), $I/2F = r_F$ mit r_F als Faradäischer Rate, $\rho_{\max} = r/r_0$ ist das Verhältnis der Ratenerhöhung und $\Lambda_{\max} = \Delta r/r_F$ ist der Verstärkungsfaktor. [4]

Der Effekt wurde an über siebzig katalytischen Reaktionen [4,8] untersucht. Als Katalysator dienten poröse Metallfilme, die auf einer Reihe von verschiedenen Festelektrolyten aufgebracht waren, z. B. reine O^{2-} -Ionenleiter wie YSZ, [9] Na^+ -Ionenleiter wie $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, [10] F^- -Ionenleiter wie CaF_2 [11], H^+ -Ionenleiter wie $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3,\alpha}$ und Nafion, [12–14] aber auch an gemischten Ionen- und elektrischen Leitern. [15,16]

In der aktuellen Theorie der elektrochemischen Promotion wird EPOC bestimmten Promotor-Spezies zugeschrieben. [4] Diese werden an der Dreiphasengrenze (three-phase-boundary (tpb)), zwischen Festelektrolyt, Katalysator und Gasphase gebildet und breiten sich dann auf der Katalysatoroberfläche aus (*spillover*).

Fast alle der oben genannten Studien wurden unter Atmosphärendruck durchgeführt. Möchte man die Elektrodenoberfläche mit Methoden der Oberflächenphysik wie z. B. Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM) untersuchen, benötigt man Ultrahochvakuum-(UHV)-Bedingungen. Auch hierzu gibt es einige Untersuchungen. [17-24]

Durch Anlegen einer Spannung mit einem Potentiostat kann man Sauerstoffionen von der negativ geladenen Gegenelektrode zur positiv geladenen Arbeitselektrode pumpen. Da bei elektrochemischem Pumpen im UHV an der Gegenelektrode nicht genug Sauerstoff zur Verfügung steht ($p(\text{O}_2) < 2 \cdot 10^{-5}$ mbar), um in das Kristallgitter eingebaut zu werden, beobachtet man die Reduktion von Zirkondioxid zu Zirkon („*zirconia blackening*“), welche zu einer elektromotorischen Kraft (EMK) und somit zu einem Driften der Referenz führt. Denn auch an der Referenzelektrode findet die Bildung von metallischem Zirkon statt. Da die Referenz driftet, können nur unter starken Einschränkungen verlässliche elektrochemische Messungen im UHV durchgeführt werden, und die Vergleichbarkeit mit Messungen bei höherem Druck ist meist nicht gegeben. Das Driften der Referenz beeinflusst, wie diese Arbeit zeigen wird, indirekt die Messung der Austrittsarbeit mit der Schwingkondensator-Methode (Kelvin-Sonde). Um eine stabile Referenz zu haben, wurde eine UHV-taugliche Gasreferenzzelle entwickelt.

Empirisch wurden drei grundsätzliche Beziehungen für die elektrochemische Promotion bei NEMCA-Katalysatoren durch Vayenas et al. formuliert: [4–6]

- (i) Eine inverse Beziehung zwischen nicht-Faradäischem Teil der Reaktion (beschrieben durch den so genannten „NEMCA-Faktor“ Λ) und dem Ionen-Austauschstrom an der Metall/Festelektrolyt-Grenze:

$$\Lambda = \frac{r - r_0}{\frac{i}{2F}} \quad (1-1)^2$$

² $\Lambda = 1$ bedeutet Faradaysches Verhalten (kein NEMCA-Effekt). $\Lambda < 1$ nennt Vayenas elektrophiles Verhalten, $\Lambda > 1$ elektrophobes Verhalten.

- (ii) Die exponentielle Abhängigkeit der Ratenerhöhung von der Austrittsarbeit:

$$\frac{r}{r_0} = e^{\alpha \frac{\Phi - \Phi^*}{k_B T}} \quad (1-2)^3$$

- (iii) Die Gleichheit der Austrittsarbeitsänderung und der Änderung des angelegten elektrischen Potentials V_{WR} :

$$\Delta\Phi = e\Delta V_{WR} \quad (1-3)$$

mit V_{WR} als der Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode (dem aktiven Katalysator).

Die ersten beiden Beziehungen lassen sich thermodynamisch ableiten, wenn man voraussetzt, dass sich die *spillover*-Spezies auf der Elektrodenoberfläche im chemischen Gleichgewicht mit der an der Drei-Phasen-Grenze durch Entladung gebildeten atomaren Sauerstoff-Spezies befindet. [25] Der Ursprung der dritten Beziehung, die vermutlich das Kernstück des Mechanismus der elektrochemischen Promotion ist, bleibt jedoch offen.

Mit Gleichung (1-3), die in der Argumentationskette zum Mechanismus der elektrochemischen Promotion eine Schlüsselrolle einnimmt, sind folgende Probleme verbunden:

- (i) Die Gleichheit von $\Delta\Phi$ und ΔV_{WR} wurde nur in einem Teil der Experimente gefunden; andere Experimente zeigten gar keine Austrittsarbeitsänderungen. [4,26]

³ α und Φ^* sind katalysator- und reaktionsspezifische Konstanten. $\alpha < 0$ für elektrophiles und $\alpha > 0$ für elektrophobes Verhalten.

- (ii) Gleichung (1-3) muss Einschränkungen unterworfen sein, denn ein mobiles Adsorbat wird vorausgesetzt und die durch Adsorbate erreichbaren Austritts-arbeitsänderungen sind dem Betrag nach auf ca. 1 eV – bei Alkalimetallen auf ca. 2 eV – beschränkt. [27]
- (iii) Die theoretische Herleitung von Gleichung (1-3) existiert nicht, bzw. die von Vayenas gegebene Herleitung ist fehlerhaft (s.u.).
- (iv) Zu klären ist ferner der Einfluss der Präparation und der Einfluss von Artefakten.

Diese Arbeit versucht, die in Gleichung (1-3) gegebene Beziehung experimentell aufzuklären, indem im UHV zwei verschiedene Methoden zur Messung der Austrittsarbeit angewendet werden. Zum einen werden die Austrittsarbeitsänderungen der katalytisch aktiven Arbeitselektrode mit dem PEEM als ortsauflösender Methode und zum anderen mit der Kelvin-Sonde als integraler Methode untersucht. Es zeigte sich, dass die Messung der Austrittsarbeit mit der Kelvin-Sonde auf den porösen Metallelektroden zum Teil sehr stark von Artefakten beeinflusst wird. Im PEEM beobachtet man solche Effekte nicht, deshalb lässt sich durch den Vergleich beider Methoden der Einfluss von Artefakten aufdecken.

Als Proben kamen eine YSZ-Scheibe, die von Prof. Dr. Constantinos G. Vayenas aus Patras zur Verfügung gestellt wurde, sowie die in Hannover entwickelte Gasreferenzzelle zum Einsatz. Es wird gezeigt, dass die Austrittsarbeitsänderung stark von der Präparation der Elektrode abhängt, und dass sowohl Sauerstoff-*spillover* als auch elektrostatische Effekte die Messergebnisse der Kelvin-Sonde beeinflussen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Ionenleitung in YSZ

Reines Zirkondioxid (ZrO_2) tritt in drei Modifikationen auf. Die in der Natur als Baddeleyit (Zirkonerde) vorkommende monokline Form¹ ist mit einer Dichte von $5,6 \text{ g/cm}^3$ bis mindestens $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Zwischen $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ bildet ZrO_2 eine tetragonale Form² mit einer Dichte von $6,1 \text{ g/cm}^3$, die oberhalb $2350 \text{ }^\circ\text{C}$ in das kubische ZrO_2 ³ mit einer Dichte von $6,27 \text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzpunkt von $2715 \text{ }^\circ\text{C}$ übergeht. Die große Differenz der Dichten von tetragonalem und monoklinem ZrO_2 kann in Zirkondioxid-Keramiken beim Aufheizen und Abkühlen leicht zur Bildung von Rissen und Sprüngen führen, die durch den Modifikationswechsel verursacht werden. Daher sollte bei Verwendung von ZrO_2 für technische Keramik die kubische Form stabilisiert werden (Abb. 2.1). Mit CaO , MgO und Y_2O_3 bildet ZrO_2 eine feste Lösung. Diese Oxide bewirken eine vollständige Stabilisierung, so dass die kubische Modifikation von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt vorliegt (Abb. 2.2). [28,29]

¹ Zr^{4+} ist siebenfach koordiniert, was zu einer stark verzerrten Calciumfluorit-Struktur führt.

² wiederum eine verzerrte Calciumfluorit-Struktur

³ Calciumfluorit-Struktur

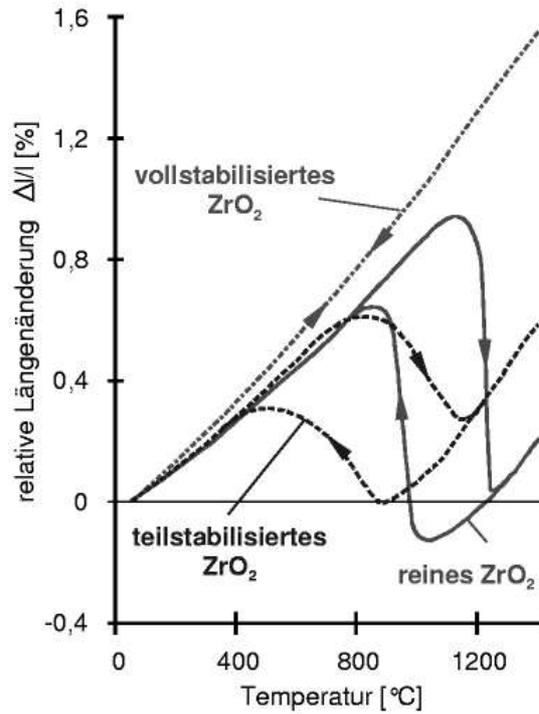


Abb. 2.1: Dilatometerkurven von ZrO₂ [30]

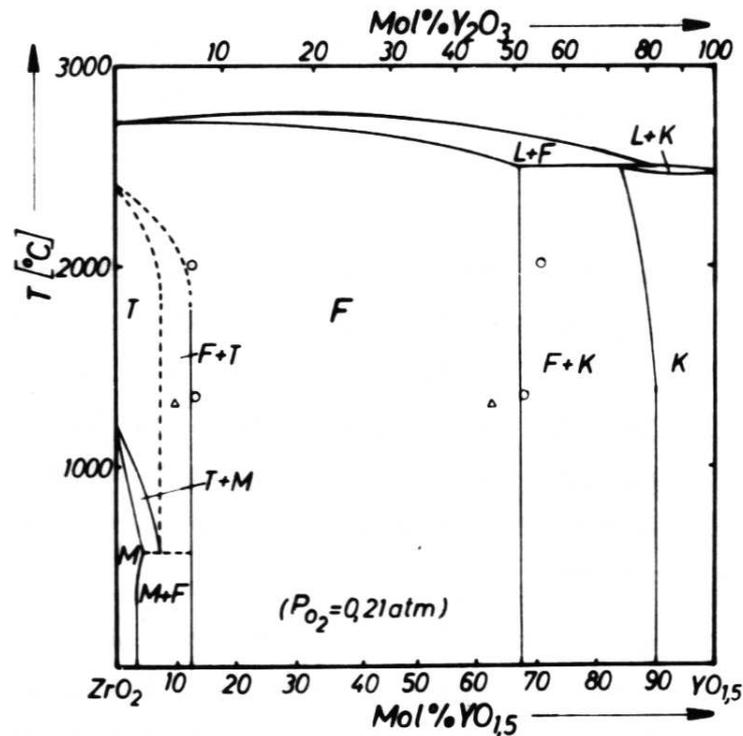
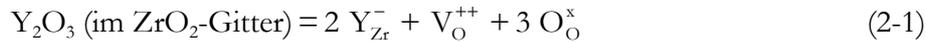


Abb. 2.2: Phasendiagramm ZrO₂-Y₂O₃; M: monoklin, T: tetragonal, F: kubisch (Fluorittyp), K: kubisch (Mn₂O₃-Typ), L: flüssig. [31]

Durch die kubische Modifikation und die Dotierung mit Yttrium(III)-oxid (Y_2O_3)⁴ entstehen im Sauerstoffionenuntergitter Leerstellen, die für die Sauerstoffionenleitfähigkeit verantwortlich sind. Zu den strukturbedingten Leerstellen kommen noch weitere Leerstellen aus der Substitutionsgleichung (Kröger-Vink-Notation):



Y_{Zr}^- : Y^{3+} auf Zr^{4+} -Gitterplatz, einfach negativ (relativ zum Gitter)

V_O^{++} : Sauerstoffleerstelle, zweifach positiv (relativ zum Gitter)

O_O^x : mobiles Sauerstoffanion

Pro Mol Y_2O_3 erhält man ein Mol V_O^{++} Sauerstoffleerstellen zusätzlich. Mit steigender Konzentration c der Leerstellen nimmt auch die Leitfähigkeit σ linear zu:

$$\sigma = z \cdot F \cdot u \cdot c \quad (2-2)$$

z : Ladung

F : Faraday-Konstante

u : Beweglichkeit

Ab einer Konzentration von ca. 30 mol% nimmt die Beweglichkeit der Ionen ab, und somit auch die Leitfähigkeit. Vor allem Assoziatbildungen, aber auch Korrelations-effekte und Gitterverzerrungen schränken die Beweglichkeit ein. [7,26]

⁴ In den Experimenten wurde Yttrium-stabilisiertes-Zirconium(IV)-oxid (YSZ) mit einem Molanteil von ca. 12,8% Y_2O_3 verwendet.

Im zur Messung benutzten Druck- und Temperaturbereich beruht die Leitfähigkeit des YSZ fast vollständig auf Ionenleitung. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit ist über einen weiten Druckbereich als konstant anzusehen (Abb. 2.3). Ionische Leitfähigkeit, die Leitfähigkeiten von Elektronen und die defektelektronische Leitfähigkeit können wie folgt berechnet werden [32]:

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} \left[\frac{1}{\Omega\text{cm}} \right] = 1,63 \cdot 10^2 \cdot e^{\frac{-76,2\text{kJ/mol}}{RT}} \quad (2-3)$$

$$\sigma_{\text{h}} \left[\frac{1}{\Omega\text{cm}} \right] = 2,35 \cdot 10^2 \cdot e^{\frac{-161\text{kJ/mol}}{RT}} \cdot a_{\text{O}_2}^{+\frac{1}{4}} \quad (2-4)^5$$

$$\sigma_{\text{e}^-} \left[\frac{1}{\Omega\text{cm}} \right] = 1,31 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-374\text{kJ/mol}}{RT}} \cdot a_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (2-5)$$

Bei einer Temperatur zwischen $T = 700 \text{ K}$ und $T = 800 \text{ K}$ liegen folgende Leitfähigkeiten vor:

$$\sigma_{\text{O}^{2-}, T=700\text{K}} = 3,31 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\Omega\text{cm}} \quad \text{bis} \quad \sigma_{\text{O}^{2-}, T=800\text{K}} = 1,70 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\Omega\text{cm}} \quad (2-6)$$

$$\sigma_{\text{h}, T=700\text{K}} = 2,24 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\Omega\text{cm}} \quad \text{bis} \quad \sigma_{\text{h}, T=800\text{K}} = 7,14 \cdot 10^{-9} \frac{1}{\Omega\text{cm}} \quad (2-7)$$

$$\sigma_{\text{e}^-, T=700\text{K}} = 1,57 \cdot 10^{-20} \frac{1}{\Omega\text{cm}} \quad \text{bis} \quad \sigma_{\text{e}^-, T=800\text{K}} = 4,84 \cdot 10^{-18} \frac{1}{\Omega\text{cm}} \quad (2-8)$$

⁵ Die Aktivität a eines Stoffes ist seinem Partialdruck p proportional. [33]

Die ionische Leitfähigkeit liegt in diesem Temperaturbereich, in dem sämtliche Experimente stattfanden, um mehrere Zehnerpotenzen über der elektrischen Leitfähigkeit. D. h., dass man davon ausgehen kann, dass ausschließlich Sauerstoffionenleitung zum Ladungstransport beiträgt.

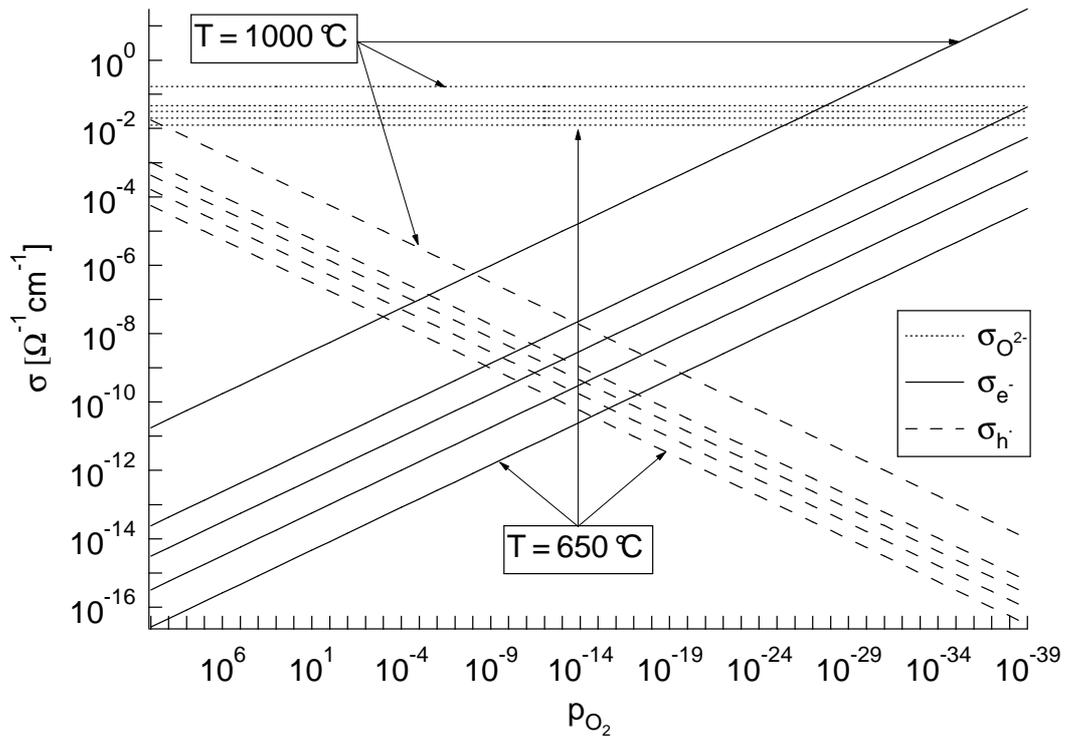


Abb. 2.3: Leitfähigkeiten von Sauerstoffionen ($\sigma_{\text{O}_2^-}$), Elektronen (σ_{e^-}) und Defektelektronen (σ_{h^+}) in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C und 1000 °C. Berechnung nach [32].

2.2 Elektrodenkinetik

2.2.1 Die Rolle der Dreiphasengrenze

Der Einbau des Sauerstoffs aus der Gasphase in das Ionengitter des YSZ wird durch die Elektroden katalysiert. Er erfolgt an der Dreiphasengrenze zwischen Gasraum, Elektrode und YSZ. D. h., dass der Aufbau und die Beschaffenheit der Elektrode direkt Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Zelle haben. Eine große Länge der Dreiphasengrenze bedeutet eine große elektrokatalytisch aktive Fläche. Lange Dreiphasengrenzen erhält man zum Beispiel durch Mikrostrukturierung der Elektrode oder durch eine feine Körnung des Elektrodenmaterials, das heißt durch Verwendung einer Platinpaste.

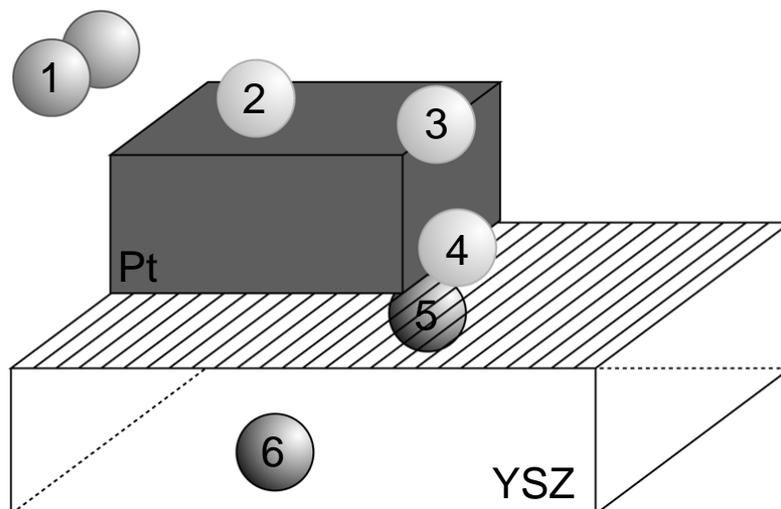


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Sauerstoff-Ein-/Ausbaus an einer Pt/YSZ-Elektrode (siehe Text).

In Abb. 2.4 sind folgende Teilschritte skizziert:

Auf der Metallelektrodenoberfläche adsorbieren Sauerstoffmoleküle aus der Gasphase (1) an freien Adsorptionsplätzen auf der Metalloberfläche und dissoziieren (2):



Die adsorbierten Sauerstoffatome $\text{O}(\text{ad})$ diffundieren (3) zur Dreiphasengrenze (4). Dort werden diese zu Sauerstoffionen reduziert, die auf Sauerstoffleerstellen (V_O^{++}) in den Elektrolyten YSZ eingebaut werden (5) und dort als mobile Sauerstoffanionen (O_O^\times) transportiert werden können (6).



Daraus ergibt sich folgende Elektrodenreaktion:



Die Elektrodenreaktion sowie ihre Teilschritte sind reversibel. Der Ausbau von Sauerstoff aus dem Ionengitter erfolgt analog. [7,26,34]

2.2.2 Butler-Volmer-Kinetik

Wird Sauerstoff aus der Gasphase in den Festelektrolyten YSZ eingebaut, kann man dies als eine chemische Reaktion (Reduktion, Gleichung (2-11)) beschreiben. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion hängt vom Bedeckungsgrad θ des Sauerstoffs der Elektrode ab. θ ist das Verhältnis besetzter Adsorptionsplätze zu insgesamt vorhandenen Adsorptionsplätzen. Im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht stellt sich θ nach dem Ansatz von Langmuir für eine dissoziative Adsorption mit

$$\theta = \frac{\sqrt{K \cdot p_{\text{O}_2}}}{1 + \sqrt{K \cdot p_{\text{O}_2}}} \quad (2-12)$$

ein. K ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{Ad} für die Adsorption und k_{De} für die Desorption und ist temperaturabhängig.

$$K = \frac{k_{\text{Ad}}}{k_{\text{De}}} \quad (2-13)$$

Für temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten gilt nach einem Arrheniusansatz:

$$k = k_0 \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (2-14)$$

ΔG^\ddagger ist die Freie Aktivierungsenthalpie, die Differenz der Freien Enthalpie zwischen Ausgangszustand und Übergangszustand.

Nun wird die Elektrochemie einer solchen Elektrode, genauer gesagt der Dreiphasengrenze dieser Elektrode, betrachtet. Die Ableitung ist dabei dieselbe wie bei elektro-

chemischen Reaktionen in wässriger Lösung. Der Elektrolyt ist hier jedoch der Festkörper und die Elektrodenoberfläche, an der die Reaktion stattfindet, die Dreiphasengrenze Festkörper/Metallelektrode/Gas. Für eine ausführliche Ableitung sei auf Lehrbücher der Elektrochemie und physikalischen Chemie (z. B. [33,35,36]) hingewiesen.

Durch Anlegen einer äußeren Potentialdifferenz $\Delta\phi$ ändert sich der Potentialverlauf an der Elektrode, und dadurch auch die Freie Aktivierungsenthalpie – da hier geladene Teilchen betrachtet werden – um $\alpha \cdot n \cdot F \cdot \Delta\phi$. α wird als Durchtrittsfaktor bezeichnet und kann Werte zwischen null und eins annehmen. n ist die Anzahl ausgetauschter Elektronen, und F ist die Faraday-Konstante.

Für eine in anodischer Richtung ablaufende Reaktion (in Gleichung (2-11) von links nach rechts, Oxidation) gilt für die Freie Aktivierungsenthalpie:

$$\Delta G_+^{\ddagger}(\phi_1) = \Delta G_+^{\ddagger}(\phi_0) + \alpha \cdot n \cdot F \cdot \Delta\phi \quad (2-15)$$

Analog dazu gilt für eine in kathodischer Richtung ablaufende Reaktion (in Gleichung (2-11) von rechts nach links, Reduktion):

$$\Delta G_-^{\ddagger}(\phi_1) = \Delta G_-^{\ddagger}(\phi_0) - (1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \Delta\phi \quad (2-16)$$

Der Stromfluss der Zelle lässt sich durch zwei Teilströme beschreiben, dem anodischen Teilstrom (Oxidation)

$$I_+ = n \cdot F \cdot k_A \cdot \theta \quad (2-17)$$

und dem kathodischen Teilstrom (Reduktion)

$$I_- = n \cdot F \cdot k_K \cdot (1 - \theta) \quad (2-18)$$

Der Gesamtstrom I ist die Differenz des anodischen Teilstroms I_+ und des kathodischen Teilstroms I_- :

$$I = I_+ - I_- \quad (2-19)$$

Für den Zusammenhang der beiden Teilströme und einer Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ zwischen den Potentialen φ_0 (im Gleichgewichtszustand der Zelle zwischen Elektrode und Elektrolyt) und φ_1 ergeben sich unter Berücksichtigung der Gleichungen (2-14) bis (2-16):

$$I_+ = n \cdot F \cdot (1 - \theta) \cdot k_{0,A} \cdot e^{-\frac{\Delta G_+^\ddagger(\varphi_0)}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} \quad (2-20)$$

$$I_- = n \cdot F \cdot \theta \cdot k_{0,K} \cdot e^{-\frac{\Delta G_-^\ddagger(\varphi_0)}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}} \quad (2-21)$$

Im Gleichgewichtszustand sind diese gleich, es fließt kein Strom. Man bezeichnet dann beide als Austauschstrom I_0 .

Außerhalb des Gleichgewichtszustandes der elektrochemischen Zelle haben die Teilströme unterschiedliche Werte. Es fließt Strom. Das Elektrodenpotential verändert seinen Wert, und auch das Gleichgewichtspotential $\Delta\varphi$ ändert seinen Wert zu

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi + \eta \quad (2-22)$$

η wird als Durchtrittsüberspannung bezeichnet; η tritt auf, da beim Durchtritt der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt von geladenen Teilchen ein Widerstand überwunden werden muss.

Setzt man Gleichung (2-22) in die Gleichungen (2-20) und (2-21) für die Teilströme ein und diese wiederum in Gleichung (2-19), so erhält man die „Butler-Volmer-Gleichung“, die einen Zusammenhang zwischen Überspannung η und Strom liefert:

$$I = I_0 \cdot \left\{ e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right\} \quad (2-23)$$

Zur Interpretation der „Butler-Volmer-Gleichung“ kann man zwei Grenzfälle betrachten, den für kleine Überspannungen ($|\eta| \ll \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$) und den für große Überspannungen ($|\eta| \gg \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$).

Für kleine Überspannungen kann man in erster Näherung die Potenzreihenentwicklung der Exponentialfunktion $e^x = 1 + \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{x^i}{i!}$ nach dem linearen Glied abbrechen:

$$I = I_0 \cdot \left\{ 1 + \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} - \left(1 - \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) \right\} = \frac{I_0 \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \quad (2-24)$$

Mit $R_p = \frac{R \cdot T}{I_0 \cdot n \cdot F}$ (R_p : Polarisationswiderstand) wird deutlich, dass die Überspannung proportional zum Strom ist, und sich die Grenzfläche wie ein Ohmscher Leiter verhält:

$$I = \frac{\eta}{R_p} \quad (2-25)$$

Ist die Überspannung groß, kann man die Rückreaktion vernachlässigen. Jeweils ein Exponentialterm ist sehr groß im Verhältnis zu dem anderen. Durch Logarithmieren erhält man

$$\ln|I| = \ln|I_0| + \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \quad (2-26)$$

für den kathodischen Ast und

$$\ln|I| = \ln|I_0| - \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \quad (2-27)$$

für den anodischen Ast.

Trägt man den Logarithmus des Stroms gegen die Überspannung auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigung man den Austauschfaktor α und aus deren Ordinatenabschnitt man bei $\eta=0$ den Austauschstrom I_0 bestimmen kann. Eine solche Auftragung wird Tafel-Diagramm genannt. [33,35,36]

2.2.3 Die Pt/YSZ-Elektrode

Das Verhalten der Pt/YSZ-Elektroden hängt von der Kinetik des Sauerstoffeinbaus (bzw. des Sauerstoffausbaus) ab. Aus Gleichung (2-10)



ergibt sich für das chemische Potential, wenn sich die Dreiphasengrenze (tpb) im Gleichgewicht befindet:

$$\bar{\mu}_{\text{O}^{2-}}(\text{YSZ}) = \mu_{\text{O}}(\text{Pt, tpb}) + 2\bar{\mu}_{\text{e}}(\text{Pt}) \quad (2-28)$$

wobei μ_i das chemische Potential und $\bar{\mu}_i (\equiv \mu_i + z_i F\phi)$ das elektrochemische Potential ist. Man kann nun folgende Beziehung zwischen elektrischer Potentialänderung $\Delta\phi = \phi(\text{Pt}) - \phi(\text{YSZ})$ aufstellen:

$$F\Delta\phi = \frac{1}{2}[\mu_{\text{O}}(\text{tpb}) - \mu_{\text{O}^{2-}}(\text{YSZ}) + 2\mu_{\text{e}}(\text{Pt})] \quad (2-29)$$

Da $\mu_{\text{O}_2^-}$ (YSZ) und μ_e (Pt) im Volumen der jeweiligen Materialien konstant sind, ist die elektrische Potentialänderung linear abhängig vom chemischen Potential des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze. Dies macht man sich bei der potentiometrischen Messung der Sauerstoffaktivität zu Nutze⁶. Andererseits sollte man durch das Anlegen eines Potentials auch das chemische Potential des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze ändern können. Dabei kann man für die elektrochemische Zelle Pt/YSZ/Pt fünf verschiedene Fälle betrachten: [7,25]

- (i) Ideal reversible Elektroden unter Gleichgewichtsbedingungen⁷ (Abb. 2.5 a))
- (ii) Ideal reversible Elektroden unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen⁸ (Abb. 2.5 b))
- (iii) Für ionischen Strom vollkommen blockierende Arbeitselektrode unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen (Abb. 2.6 a))
- (iv) Partiiell blockierende Arbeitselektrode unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen (Abb. 2.6 b))
- (v) Blockierende Gegenelektrode und innere Reaktion im Nicht-Gleichgewicht (Abb. 2.7)

Im Fall (i) fließt kein Strom durch die Zelle, und an den Dreiphasengrenzen von Arbeitselektrode (AE) und Gegenelektrode (GE) hat man identische Kontaktpotentiale (Abb. 2.5 a)). Auch in Fall (ii) bleiben die Kontaktpotentiale an der Dreiphasengrenze unverändert. Durch den Stromfluss baut sich jedoch ein elektrischer Potentialgradient $F\nabla\phi$ innerhalb des Festelektrolyten (YSZ) auf (Abb. 2.5 b)). Die Triebkraft für den ionischen und elektronischen Strom lässt sich wie folgt beschreiben:

⁶ siehe 2.2.4

⁷ Es ist kein äußeres Potential angelegt.

⁸ Es liegt ein äußeres Potential an: $I \neq 0$ A.

$$\nabla \bar{\mu}_{\text{O}^{2-}} = \nabla \mu_{\text{O}^{2-}} - 2F \cdot \nabla \phi = -2F \nabla \phi \quad (2-30)$$

$$\nabla \bar{\mu}_e = \nabla \mu_e - F \cdot \nabla \phi = -F \nabla \phi \quad (2-31)$$

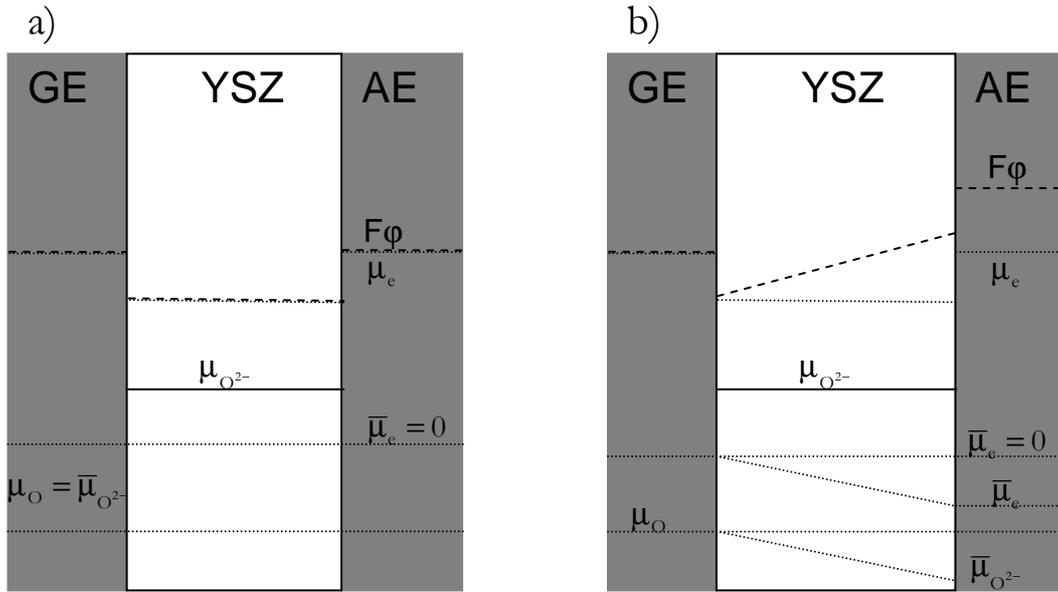


Abb. 2.5: Fall (i) und (ii): Potentialverläufe in der elektrochemischen Zelle Pt/YSZ/Pt mit für den Sauerstoffaustausch vollständig reversibler Arbeits Elektrode. a) im Gleichgewicht, $I = 0$, b) im Nicht-Gleichgewicht, $I \neq 0$. GE: Gegenelektrode, YSZ: Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid (Festelektrolyt), AE: Arbeits Elektrode. [7]

Für Fall (iii) wird vorausgesetzt, dass der ionische Strom an der Arbeits Elektrode komplett blockiert ist. Es bildet sich daher kein elektrochemischer Potentialgradient der Sauerstoffionen aus: $\nabla \bar{\mu}_{\text{O}^{2-}} = 0$. Auch der chemische Potentialgradient ist zu vernachlässigen, da sich die lokale Zusammensetzung des YSZ nur sehr wenig ändert: $\nabla \mu_{\text{O}^{2-}} \cong 0$. Eingesetzt in Gleichung (2-30) ergibt sich: $\nabla \phi \cong 0$. Das Innere des Festelektrolyten ist feldfrei (Abb. 2.6 a)). Der elektrochemische Potentialgradient der Elektronen führt dazu, dass sich auch ein Gradient im chemischen Potential des Sauerstoffs aufbaut. Dieser ist doppelt so groß wie der Gradient im chemischen Potential der Elektronen: $\nabla \mu_{\text{O}} = -2 \nabla \mu_e$. Die Zelle wird durch die angelegte Spannung chemisch polari-

siert, solange die angelegte Spannung kleiner als die Zersetzungsspannung des Elektrolyten ist.

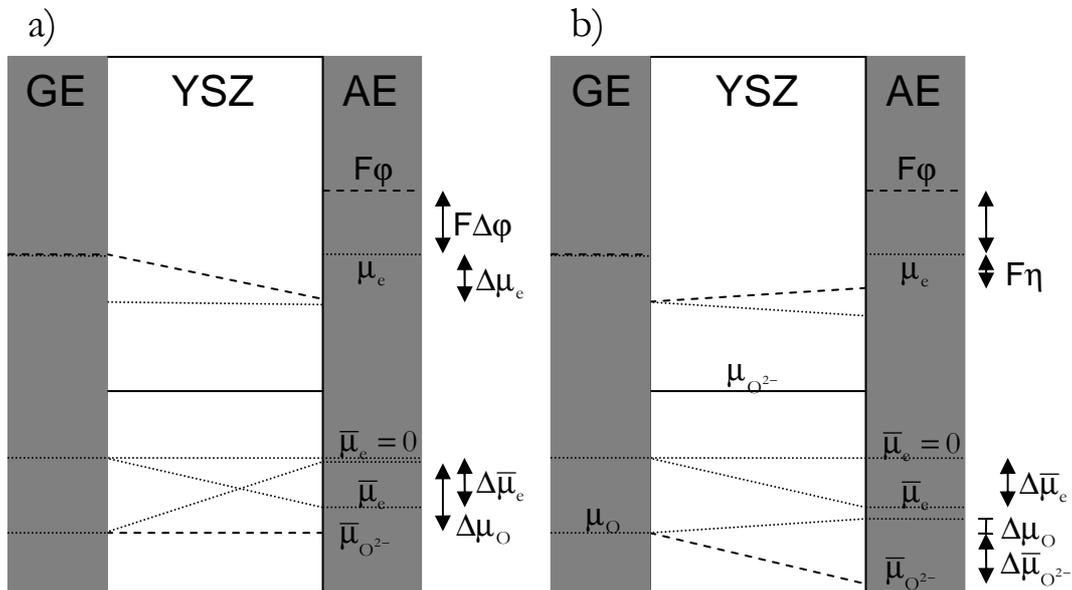


Abb. 2.6: Fall (iii) und (iv): Potentialverläufe in der elektrochemischen Zelle Pt/YSZ/Pt im Nicht-Gleichgewicht, $I \neq 0$, mit a) blockierender und b) teilweise blockierender Arbeitselektrode. [7]

Liegt Fall (iv) vor, so bildet sich im Festelektrolyten wiederum ein Gradient im chemischen Potential des Sauerstoffs aus (Abb. 2.6 b)). Dies resultiert aus den unterschiedlichen Sauerstoffaktivitäten der Gegen- und Arbeitselektrode, die sich durch das Anlegen eines anodischen Potentials einstellen. Auch in diesem Fall ist der Gradient im chemischen Potential der Elektronen die treibende Kraft, da sich das chemische Potential der Sauerstoffionen kaum ändert ($\nabla \mu_{\text{O}^{2-}} \cong 0$). Aus den chemischen Potentialen des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze (tpb) der Elektroden ergibt sich für die Überspannung η ($\eta = V_{\text{WR}}(I) - V_{\text{WR}}(I=0)$)⁹:

$$\eta = \frac{1}{2F} \cdot [\mu_{\text{O}}(\text{AE}, \text{tpb}, I) - \mu_{\text{O}}(\text{AE}, \text{tpb}, I=0)] \quad (2-32)$$

Da die Überspannung durch

⁹ also der Differenz aus Zellspannung im belasteten und stromlosen Zustand

$$2F\Delta\phi = \eta \quad (2-33)$$

von der angelegten Spannung abhängig ist, bestimmt sie direkt das chemische Potential des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze. [25]

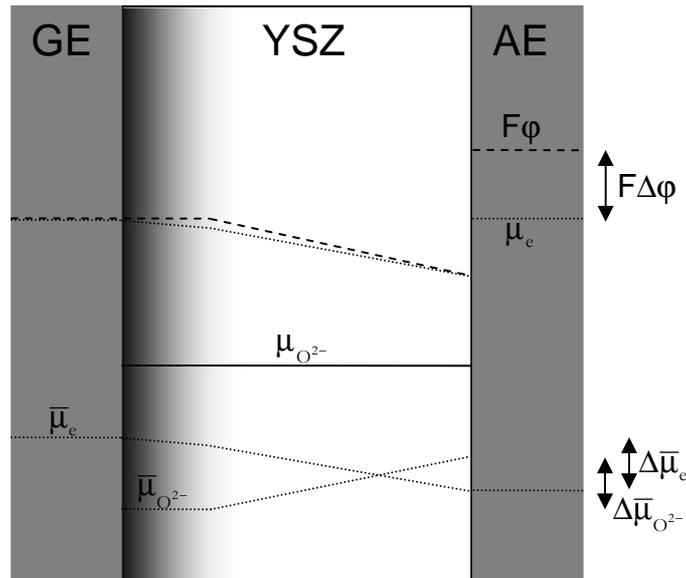


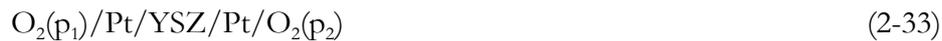
Abb. 2.7: Fall (v): Potentialverläufe in der elektrochemischen Zelle Pt/YSZ/Pt im Nicht-Gleichgewicht, $I \neq 0$, für den Fall einer blockierenden Gegenelektrode durch Reduktion des Festelektrolyten. [7]

Ist die Überspannung größer als die Zersetzungsspannung, kommt man zu Fall (v). Das YSZ wird durch Reduktion zu metallischem Zirkon an der Gegenelektrode zersetzt („zirconia blackening“)¹⁰. Die Gegenelektrode ist nun für ionischen Strom blockiert; der Festelektrolyt kann durch eine reduzierte Zone, in der $j_{O^{2-}} \cong 0$ und deshalb $\nabla\bar{\mu}_{O^{2-}} = 0$ und $\nabla\phi \cong 0$ sind, und eine unreduzierte Zone, in der deshalb der Spannungsabfall erfolgt, beschrieben werden (Abb. 2.7). [7]

¹⁰ für eine genauere Betrachtung siehe [7]

2.2.4 Potentiometrische Messung der Sauerstoffaktivität

Hat man eine Konzentrationszelle mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ($p_1 < p_2$),



und befinden sich die Reaktionen an den Elektroden (Gleichung (2-11)) im Gleichgewicht, so kann man für jede Elektrode die Nernst-Gleichung aufstellen:

$$\varphi_1 = \varphi_0^\# - \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln(p_1) \quad (2-34)$$

$$\varphi_2 = \varphi_0^\# - \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln(p_2) \quad (2-35)$$

Auf Grund des Gradienten der Sauerstoffaktivität innerhalb des Festelektrolyten kann eine elektromotorische Kraft (EMK) gemessen werden:

$$\text{EMK} = \varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \quad (2-36)$$

Mit Gleichung (2-36) ist es möglich, einen unbekanntem Sauerstoffpartialdruck zu bestimmen. Voraussetzung ist allerdings, dass man auf der einen Seite der Kette einen genau vorgegebenen Sauerstoffpartialdruck hat, dass die Elektrodenreaktion im Gleichgewicht ist, und dass die chemisorbierte Schicht sowie die Gasphase konzentrationsgradientenfrei sind.

Ebenso ist es möglich, eine solche Konzentrationskette als Sauerstoffpumpe zu nutzen. Dazu muss man lediglich Spannung an die Elektroden anlegen [33].

2.3 Elektrochemische Promotion

2.3.1 Einleitung

Die elektrochemische Promotion katalytischer Reaktionen (EPOC), auch bekannt als nicht-Faradäische elektrochemische Modifikation der katalytischen Aktivität (non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity (NEMCA)), ist ein allgemeines in der heterogenen Katalyse beobachtetes Phänomen, das noch nicht sehr lange bekannt ist und großes Interesse in der modernen Elektrochemie und Oberflächenphysik findet. [1,2,4–6,17–18]

Allgemein versteht man unter Promotion einer katalytischen Reaktion, eine Steigerung in der Effektivität eines Katalysators. In der heterogenen Katalyse wird dies durch das Vorhandensein eines weiteren Stoffes auf der Katalysatoroberfläche, dem Promotor, verwirklicht. Dieser kann, muss aber nicht selbst katalytisch aktiv sein. Obwohl Promotoren häufig nur in sehr geringen Mengen einem Katalysator zugesetzt werden, beeinflussen sie die physikalischen und chemischen Eigenschaften deutlich. Die Wirksamkeit von Promotoren ist stark von ihrer Konzentration abhängig und kann sich sogar umkehren, wodurch aus dem Promoter ein Katalysatorgift wird. Einige Effekte, die Promotoren auf die Aktivität von Katalysatoren ausüben, sind nachfolgend aufgeführt:

- Sie können die Bindungsenergie bzw. die Struktur von aktiven Zentren verändern,
- sie können die Geschwindigkeiten von Parallel- bzw. Konsektivreaktionen unterschiedlich beeinflussen (Selektivitätsänderung),

- sie können eine Stabilitätserhöhung der aktiven Phase durch Verhindern von Sintervorgängen hervorrufen (Änderung von Porengrößen, Porengrößenverteilung, spezifischer Oberfläche).

Beispiele für bekannte Promotoren sind z. B. bei der Ammoniak-Synthese im Haber-Bosch-Verfahren Al_2O_3 und K_2O . Während Kalium die Aktivierungsenergie bei der Dissoziation von auf Eisen molekular adsorbiertem Stickstoff herabsetzt (elektronischer Promotor), wird dem Al_2O_3 eine präventive Wirkung auf die ansonsten schnelle Sinterung des metallischen Eisens zugeschrieben (struktureller Promotor). [36]

Bei der elektrochemischen Promotion wird die Rolle des Promotors den Ionen oder deren Folgeprodukten, die aus dem Festkörperionenleiter an der Dreiphasengrenze auf die Katalysatoroberfläche transportiert werden, zugeschrieben.

EPOC kann nach Vayenas [4] durch drei Parameter beschrieben werden:

- (i) Die Ratenerhöhung ρ ist definiert als das Verhältnis:

$$\rho = \frac{r}{r_0} \quad (2.37)$$

mit r_0 als Reaktionsrate bei offenem Stromkreis und r als katalytische Rate unter Polarisierung durch einen Strom oder eine Potentialdifferenz.

- (ii) Der Verstärkungsfaktor Λ ist definiert als das Verhältnis der beobachteten Ratenerhöhung zur höchst möglichen Faradäischen Rate:

$$\Lambda = \frac{r - r_0}{I/2F} = \frac{\Delta r}{r_F} \quad (2.38)$$

wobei I der anliegende Strom, F die Faraday-Konstante und $r_F = I/2F$ die Rate ist, die bei elektrochemischem Pumpen von O^{2-} -Ionen auf den Katalysator entsteht.

(iii) Der Promotionsindex PI_p ist definiert als:

$$PI_p = (\Delta r/r_0)/\Delta\theta_p \quad (2.39)$$

mit θ_p als dem Bedeckungsgrad des promotierenden Ions (hier O^2) auf der Katalysatoroberfläche.

2.3.2 Der prinzipielle Mechanismus der elektrochemischen

Promotion

Die elektrochemische Promotion der Katalyse wird mit dem *spillover*-Phänomen in Zusammenhang gebracht. Dabei handelt es sich um den Transport einer beweglichen adsorbierten Spezies auf zwei verschiedenen Oberflächenphasen. Auf der einen Phase adsorbiert die Spezies leicht (Donor) und diffundiert dann auf eine Phase, auf der keine oder geringe direkte Adsorption möglich ist (Akzeptor). Dadurch ist es möglich, dass eine scheinbar inaktive Oberfläche katalytische Aktivität zeigt. *Spillover* kann auch zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität, der Selektivität oder zu einer Erhöhung der Lebenszeit eines Katalysators führen.

Tritt *spillover* in der heterogenen Katalyse auf, so müssen der Mechanismus und das daraus abgeleitete mathematische Modell entsprechend modifiziert werden. Die Veränderung der Oberflächeneigenschaften und die Änderungen der Oberflächenkonzentrationen führt zu modifizierten Ratengleichungen. Ein allgemeines Reaktionsschema für Sauerstoff-*spillover* in einem rein katalytischen System (ohne Elektrokatalyse) [37] kann wie folgt formuliert werden (siehe auch Abb. 2.8):



Gleichung (2-40) beschreibt die dissoziative Adsorption von Sauerstoff auf dem Donor D. Die Diffusion des adsorbierten Sauerstoffs $\text{O}_{\text{ad,D}}$ vom Donor D auf den Akzeptor A ist durch Gleichung (2-41) wiedergegeben. Der *spillover*-Sauerstoff $\text{O}_{\text{ad,A}}$ ist eine bewegliche Spezies auf der Akzeptoroberfläche, die nicht an bestimmte Oberflächenplätze gebunden ist. Der mobile *spillover*-Sauerstoff kann nun mit einem Oberflächenplatz $*\text{B}$ eine katalytisch aktive Spezies C bilden (2-42). Durch Reaktion mit dem Edukt E entstehen das Produkt P sowie der Oberflächenplatz $*\text{B}$ (2-43). Auf diesem Mechanismus basierende kinetische Modelle werden gut durch Experimente bestätigt. [38]

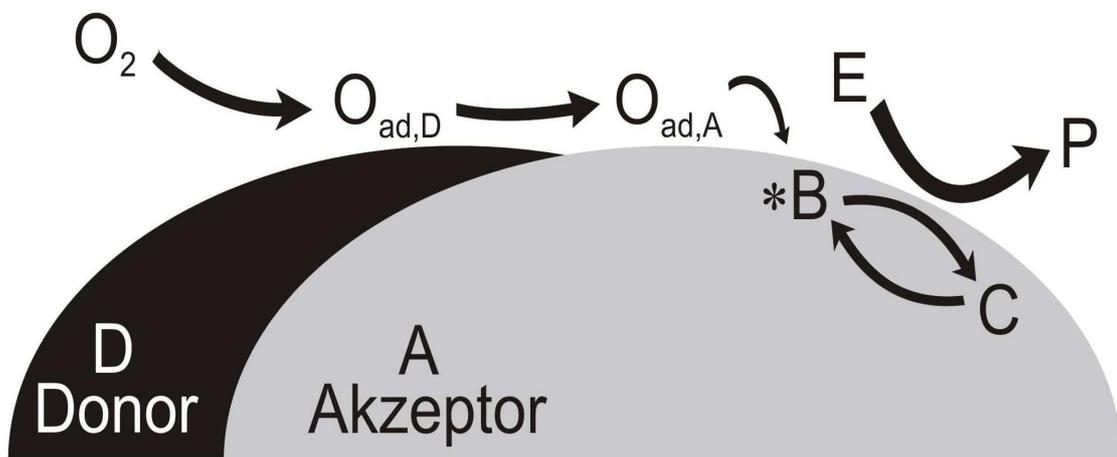


Abb. 2.8: Schematische Darstellung eines Sauerstoff-spillover-Mechanismus in einem rein katalytischen System. Symbole wie in den Gleichungen (2-40) bis (2-43).

2.3.3 Die thermodynamische Triebkraft für *spillover*

Ein einfacher Mechanismus für die elektrochemische Promotion wie in Abb. 2.9 dargestellt, lässt sich aus einer analogen Donor-Akzeptor-Beziehung herleiten. [4,5] Betrachtet man zum Beispiel die anodische Polarisation des Katalysators, so hat in diesem Fall der Festelektrolyt die Funktion des Donors, der dem Katalysator als Akzeptor Sauerstoffionen zur Verfügung stellt. Die Sauerstoffionen verlassen den Festelektrolyten an der Dreiphasengrenze. In der thermodynamischen Herleitung der elektrochemischen Promotion, bei der Sauerstoffionenleiter beteiligt sind, wurde von Vayenas angenommen, dass zwei Typen adsorbierten Sauerstoffes vorkommen: [39] Ein Typ ist der katalytisch aktive aus der Gasphase adsorbierte Sauerstoff, der andere Typ ist *spillover*-Sauerstoff aus dem Festelektrolyten, der ebenfalls als Promotor wirkt. [4,5,40,41] Die Verbrauchsrate des Promotors ist verglichen mit der Geschwindigkeit der Wanderung vom Elektrolyten an die Metall/Gas-Grenzfläche (*spillover*) langsam.

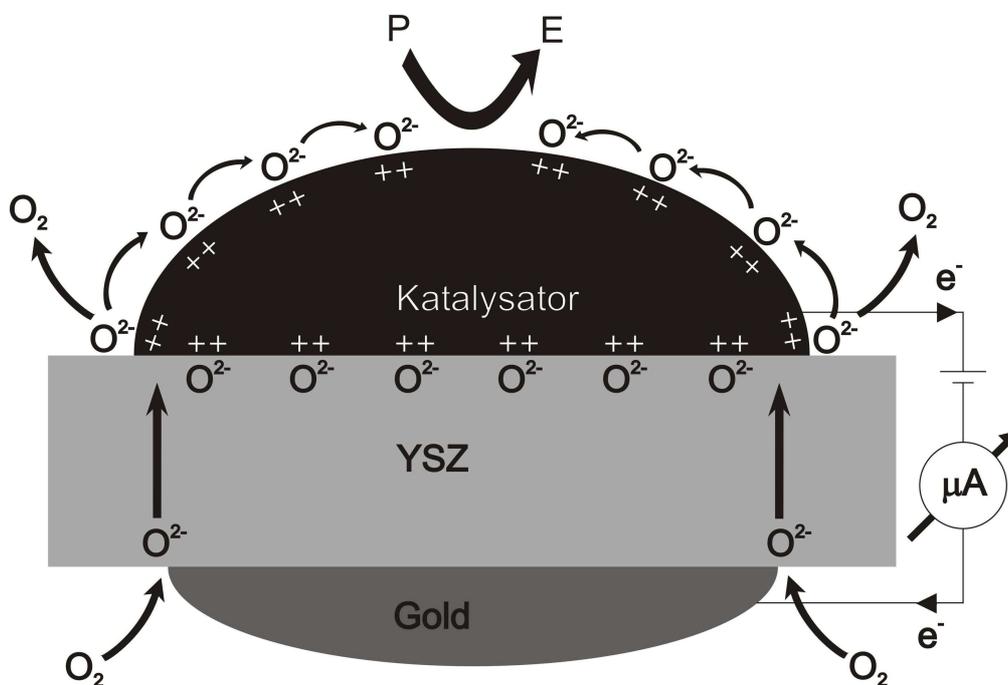


Abb. 2.9: Schematische Darstellung eines Mechanismus für die elektrochemische Promotion durch einen angelegten anodischen Strom mit *spillover* einer geladenen Promotor-Spezies (O^{2-}).

Der *spillover*-Sauerstoff kann entweder bei elektrochemischen Reaktionen (Desorption von Sauerstoff oder durch Oxidation von anderen adsorbierten Spezies) entlang oder nahe der Dreiphasengrenze verbraucht werden, oder er wandert auf die dem Gas ausgesetzte Katalysatoroberfläche. Die Existenz von *spillover*-Sauerstoffionen auf einer Katalysatoroberfläche wurde z. B. in [42] durch XPS Messungen bestätigt.

Die Zuordnung der unterschiedlichen O1s-Signale zu verschiedenen geladenen Sauerstoffspezies ist allerdings problematische. Zum einen wird in diesen integralen XPS-Messungen durch die poröse Platinschicht hindurch auch der Sauerstoff des YSZ gesehen, zum anderen sind, wie später gezeigt werden wird, Teile der Platinschicht unter Umständen elektrisch isoliert vom Rest und können sich somit aufladen. Im Folgenden wird daher zunächst die Interpretation von Vayenas et al. wiedergegeben, bevor im Diskussionsteil die Interpretation und Zuordnungen von Vayenas nochmals aufgegriffen werden.

Unter Bedingungen eines offenen Stromkreises konnte keine geladene Sauerstoffspezies nachgewiesen werden, allerdings findet man sie nach der anodischen Polarisierung der Katalysator/Festelektrolyt-Grenze in großer Menge. Geladener *spillover*-Sauerstoff und neutraler chemisorbierter Sauerstoff können nach Vayenas auch deutlich durch Temperatur-programmierte-Desorption (TPD) unterschieden werden. [43] Es wurde gezeigt, dass aus der Gasphase adsorbierter Sauerstoff bei einer niedrigeren Temperatur desorbiert, er folglich reaktiver als elektrochemisch gebildeter Sauerstoff ist. Während der Wanderung werden die Sauerstoffionen von Spiegelladungen im Katalysator begleitet, mit denen sie an der Oberfläche Dipole bilden. Wenn sich diese Dipole auf der Oberfläche verbreiten, wird eine insgesamt neutrale Doppelschicht an der Katalysator-Oberfläche gebildet. Die einhergehende Änderung der Austrittsarbeit des Katalysators hat Einfluss auf die Bindungsstärke der chemisorbierten Reaktanden und Zwischenprodukte und bewirkt so Änderungen in der katalytischen Aktivität oder der Selektivität. Eine genauere Erklärung des zugrunde liegenden Phänomens wird im Folgenden gegeben.

Betrachtet man einen Metall- oder einen Metalloxid-Katalysator (c), der sich auf einem Sauerstoffionen-leitenden Festelektrolyten (s) befindet, wobei beide in Kontakt mit einer Sauerstoff enthaltenden Gasphase stehen, ergibt sich ein Reaktionsschema wie in Abb. 2.10. [59] Beim Ladungsübergang wird O^{2-} zu O oxidiert. Die Katalysator-Festelektrolyt-Grenze (c/s) ist für O oder O_2 nicht zugänglich; deshalb kann der direkte Ladungsübergang zwischen $O^{2-}(s)$ und $O(c)$ nur an der Dreiphasengrenze stattfinden. Zieht man die Möglichkeit von O^{2-} -spillover von der Dreiphasengrenze auf die Katalysatoroberfläche in Betracht, bleibt der Ladungsübergang nicht länger auf die Dreiphasengrenze beschränkt, sondern kann durch die $O^{2-}(c)$ -Spezies auf der ganzen mit der Gasphase in Kontakt stehenden Katalysatoroberfläche (c/g) stattfinden. Legt man kein Potential an, bzw. fließt kein Strom, stellt sich für alle Reaktionen des Schemas ein Gleichgewicht ein und man kann für das chemische Potential μ schreiben:

$$\mu_{O^{2-}}(s) = \bar{\mu}_{O^{2-}}(c) = 2\bar{\mu}_{e^-}(c) + \mu_O(c) = 2\bar{\mu}_{e^-}(c) + \frac{1}{2}\mu_{O_2}(g) \quad (2-44)$$

wobei μ_i das chemische Potential und $\bar{\mu}_i (\equiv \mu_i + z_i F\Phi)$ das elektrochemische Potential der Spezies i, z_i deren Ladungszahl und Φ das innere (Galvani-) Potential ist.

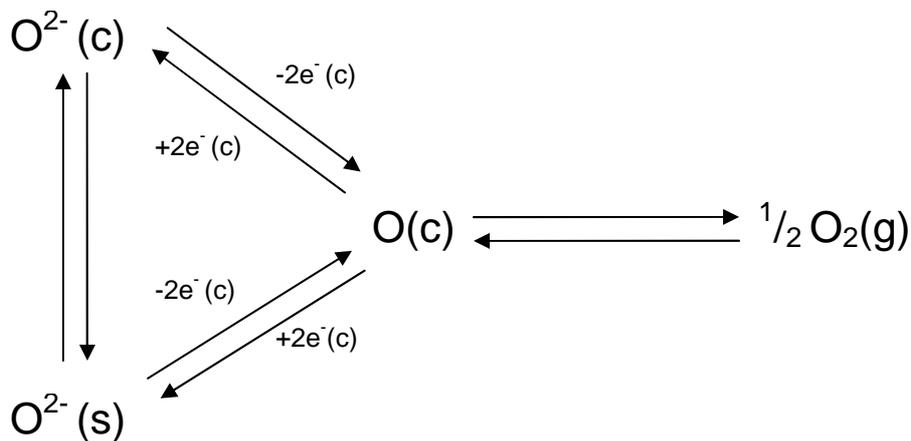


Abb. 2.10: Reaktionsschema für Sauerstoff und einen Elektronen-leitenden Katalysator (c) auf einem Sauerstoffionen-leitenden Festelektrolyten (s), die mit Sauerstoff in der Gasphase (g) in Kontakt stehen.

Die treibende Kraft für den O^{2-} -*spillover* vom Festelektrolyten auf die Katalysatoroberfläche (c/g) ist durch $\bar{\mu}_{O^{2-}}(s) - \bar{\mu}_{O^{2-}}(c)$ gegeben. Diese Differenz verschwindet im Gleichgewicht¹¹, wenn sich eine Doppelschicht an der c/g-Grenzfläche gebildet hat, analog zu einer Doppelschicht einer herausgezogenen Elektrode in der wässrigen Elektrochemie. [44]

2.3.4 Die Definition der Austrittsarbeit

In einem typischen Experiment zur elektrochemischen Promotion wird ein bestimmtes Potential an die elektrochemische Zelle angelegt. Im Idealfall einer perfekten Referenzelektrode bleibt dieses Potential unverändert. Die induzierte Änderung der Potentialdifferenz zwischen Katalysator (Arbeitselektrode) und Referenzelektrode V_{WR} ist gleich der Änderung des Galvani-Potentials des Katalysators ϕ :

$$\Delta V_{WR} = \Delta\phi \quad (2-45)$$

Diese Differenz ist messbar. Durch Ändern des Potentials des Katalysators ändert sich auch das Fermi-Niveau E_F , bzw. das elektrochemische Potential der Elektronen im Katalysator ($\bar{\mu}_e = E_F$). Letzteres ist definiert als die Differenz zwischen der so genannten Nullpunktsenergie¹² der Elektronen und der Energie eines zur Leitung beitragenden Elektrons im Volumen des Katalysators¹³. Diese Energiedifferenz kann durch zwei Betrachtungsweisen verstanden werden: Eine ist in der Elektrochemie gebräuchlich und in Abb. 2.11 dargestellt, die andere stammt aus der Oberflächenphysik.

¹¹ siehe linke Seite von Gleichung (2.44)

¹² D. h. der Energie eines Elektrons, das unendlich weit vom Festkörper entfernt ist.

¹³ Dies sind die Elektronen im obersten besetzten Zustand im Leitungsband.

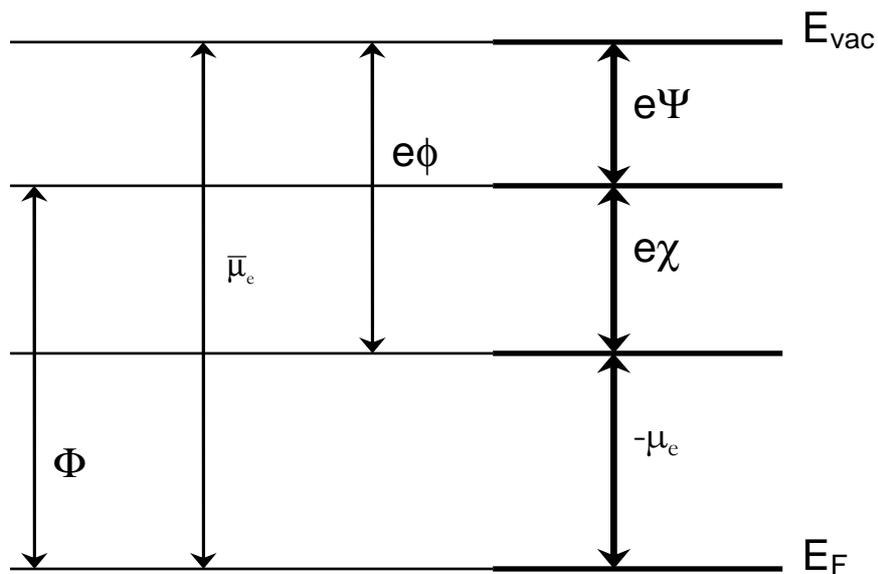


Abb. 2.11: Energie-Niveaus einer Metalloberfläche relativ zur Energie eines freien Elektrons E_{vac} . Symbole wie in den Gleichungen (2-46)–(2-49).

In der Elektrochemie betrachtet man das elektrochemische Potential der Elektronen als die Summe ihrer chemischen Potentiale im Festkörper μ_e und des Beitrags auf Grund des elektrostatischen (inneren) Potentials an:

$$\bar{\mu}_e = \mu_e + (-e\phi) \quad (2-46)$$

Unter Polarisation wird das chemische Potential der Elektronen im Festkörper nur unbedeutend verändert, da hiervon nur die Oberfläche betroffen ist, und man kann schreiben:

$$\Delta\bar{\mu}_e = -e\Delta\phi = (-e\Delta V_{WR}) \quad (2-47)$$

In der elektrochemischen Betrachtungsweise¹⁴ kann folglich die Änderung des elektrochemischen Potentials der Elektronen direkt mit der angelegten Potentialdifferenz in Beziehung gesetzt werden.

¹⁴ ausgedrückt durch die Festkörpereigenschaften $\bar{\mu}_e$, μ_e und ϕ

Da die heterogene Katalyse aber ein Oberflächenphänomen ist, ist es sinnvoll die Änderung im elektrochemischen Potential $\Delta\bar{\mu}_e$ durch Begriffe der Oberflächenphysik auszudrücken:

$$\bar{\mu}_e = -\Phi + (-e\Psi) \quad (2-48)$$

Hier ist Φ die Austrittsarbeit der Festkörperoberfläche und Ψ das äußere (Volta-) Potential. Diese Betrachtungsweise hat den Vorteil, dass Φ und Ψ messbare Oberflächeneigenschaften sind.

Die Austrittsarbeit Φ ist als die Arbeit definiert, die erforderlich ist, um ein Elektron vom Fermi-Niveau aus dem Festkörper bis auf einen Abstand von etwa 10^{-6} m von der Oberfläche zu entfernen¹⁵. Soll ein Elektron aus dem Festkörper emittiert werden, muss zum einen seine Bindungsenergie, also das chemische Potential μ , zum anderen das Oberflächenpotential χ überwunden werden:

$$e_0\Phi = \mu - e_0\chi \quad (2-49)$$

Während das chemische Potential eines Festkörpers eine Materialeigenschaft ist, hängt das Oberflächenpotential von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Die asymmetrische Ladungsverteilung bzw. die Dipolschicht an der Oberfläche ist verschieden für verschieden indizierte Oberflächen, also abhängig von deren Struktur. Sie wird auch durch die Adsorption von Teilchen beeinflusst. Da das chemische Potential hingegen von der Adsorption unbeeinflusst bleibt, kann man durch Messungen der Austrittsarbetsänderung Rückschlüsse auf die Vorgänge an der Oberfläche ziehen:

$$\Delta\Phi = -\Delta\chi \quad (2-50)$$

¹⁵also bis zur Reichweite der Bildladungseffekte

Das Volta-Potential an diesem Punkt ist als die Energie $e\Psi$ definiert, die notwendig ist, um das Elektron von dort auf Nullpunktsenergie¹⁶ zu bringen. Wenn die Oberfläche elektrisch neutral ist (kein Volta-Potential), bestimmt alleine die Austrittsarbeit das elektrochemische Potential der Elektronen im Festkörper. Die Austrittsarbeit lässt sich durch zwei Größen beschreiben:

$$\Phi = -\mu_e + e\chi \quad (2-51)$$

Die eine ist das chemische Potential μ_e des Elektrons im Festkörper¹⁷, die andere das Oberflächenpotential χ , das der Beitrag der Potentialbarriere ist, die das Elektron überwinden muss, um die Oberfläche des Festkörpers zu durchdringen. Da das chemische Potential μ_e bei Prozessen, die auf die Oberfläche beschränkt sind, eine unveränderliche Festkörpereigenschaft ist, bedeutet jegliche Änderung der Austrittsarbeit durch eine Potentialdifferenz eine Änderung im Oberflächenpotential.

2.3.5 Die zentrale Rolle der Austrittsarbeit bei EPOC nach Vayenas

Vayenas stellt folgenden Zusammenhang zwischen der Änderung der Austrittsarbeit und einer Änderung der katalytischen Aktivität her:

Die Belegung der Oberfläche mit Dipolen, wie zum Beispiel durch O^{2-} -*spillover*¹⁸ erhöht das Oberflächenpotential, und die gleichzeitige Erhöhung der Austrittsarbeit hat Einfluss auf die Bindungsstärke der chemisorbierten Reaktanden. Daraus folgt, dass die Adsorptionsenergie von Elektronenakzeptoren (zum Beispiel atomarer Sauerstoff) erniedrigt und die von Elektronendonoren (zum Beispiel Ethen) erhöht wird. Dies führt zu einer Abweichung der Konstanten im Adsorptionsgleichgewicht und daher auch zu

¹⁶ unendlicher Abstand von der Oberfläche

¹⁷ also ein Volumenbeitrag

¹⁸ durch den wiederum eine elektrische Doppelschicht ausgebildet wird

einer Abweichung im Bedeckungsgrad der adsorbierten Spezies. [p3, 50, 51] Eine damit einhergehende Änderung der katalytischen Reaktionsrate muss dann erwartet werden.

Die Austrittsarbeit des Katalysators ist eine direkt messbare Größe, die zum Beispiel mit der Kelvin-Sonde, der Photoelektronenspektroskopie, der Diodenmethode und, nach entsprechender Kalibrierung, auch mit dem PEEM gemessen werden kann. Experimentell wurde festgestellt, dass für viele elektrochemisch promovierte Reaktionen folgende empirische Beziehung über einen bestimmten Parameter-Bereich gilt¹⁹: [6,45–48]

$$e\Delta V_{\text{WR}} = \Delta\Phi \quad (2-52)$$

Das heißt, dass die Änderung der Austrittsarbeit auf der Metallelektrode durch die angelegte Spannung steuerbar ist. Daraus folgt auch, dass Festelektrolyt-Zellen zum Messen der Austrittsarbeit benutzt werden könnten.

Vergleicht man diese experimentellen Ergebnisse mit den Gleichungen (2-47) und (2-48), könnte man daraus folgern, dass die Volta-Potentialdifferenz an der Katalysatoroberfläche unveränderlich bleibt, vorausgesetzt eine elektrische Doppelschicht wurde auf der Metalloberfläche ausgebildet. Wenn die durch Ionen-*spillover* gebildete Doppelschicht insgesamt neutral ist, d. h. die Oberfläche keine freien Ladungen trägt, sollte das Volta-Potential außerdem Null sein. [4]

Die Gültigkeit von Gleichung (2-52) wurde sowohl durch Kelvin-Sonden-Messungen [6,42,49] als auch durch UPS-Messungen [50] der Austrittsarbeit an Metallelektroden (Pt [6,42], Ag [50], IrO₂ [49]), die auf YSZ [6,42,49,50] oder β'' -Al₂O₃ (einem Na⁺-Ionenleiter) [6,42] aufgebracht waren, bei Temperaturen zwischen 200 °C und 550 °C gezeigt. Es gibt allerdings auch eine Reihe von Messungen, die Gleichung (2-52) widersprechen und entweder gar keine Austrittsarbetsänderung oder nur einen Teil von ΔV_{WR} als Änderung der Austrittsarbeit zeigen. [19,26,60] Gleichung (2-52) ist in der Tat eine problematische Gleichung.

¹⁹ so lange Ionen-*backspillover* vom Festelektrolyten eine Doppelschicht auf der Katalysatoroberfläche ausbildet

Bevor aber auf diese Schwierigkeiten, die die Motivation für die vorliegende Arbeit sind, eingegangen wird, wird zunächst der weiteren Ableitung nach Vayenas gefolgt.

Setzt man zwei Kelvin-Sonden ein [51], um *in situ* die Austrittsarbeit von Arbeits- und Referenzelektrode, Φ_W und Φ_R , zu messen, erhält man folgende Beziehungen:

$$e\Delta V_{WR} = \Phi_W - \Phi_R \quad (2-53)$$

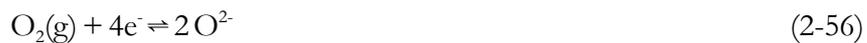
$$\Psi_W = \Psi_R = 0 \quad (2-54)$$

Diese werden dem Ionen-*spillover* auf die Elektrodenoberfläche und der Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht auf der Elektrodenoberfläche zugeschrieben. Die Doppelschicht neutralisiert jegliche elektrostatische Netto-Aufladung der dem Gas zugewandten Elektrodenoberfläche in der Zelle $p(\text{O}_2)/\text{Pt}/\text{YSZ}/\text{Pt}/p'(\text{O}_2)$. Der Partialdruck von Sauerstoff auf den beiden Seiten der Zelle beträgt $p(\text{O}_2)$ und $p'(\text{O}_2)$. Sauerstoff kann auf Metalloberflächen chemisorbieren, so dass die Austrittsarbeiten Φ_W und Φ_R der beiden Elektroden von seinem Partialdruck abhängt: $\Phi_W(p(\text{O}_2))$ und $\Phi_R(p'(\text{O}_2))$. In einer solchen Zelle sind folgende Zustände möglich:

- (i) Die Temperatur ist niedrig, so dass die Ionenbeweglichkeit auf der Elektrodenoberfläche vernachlässigbar ist, es also keinen *spillover* gibt. Dann gilt dort immer:

$$eV_{WR} = -(\bar{\mu}_W - \bar{\mu}_R) = \Phi_W - \Phi_R + e\Psi_W - \Psi_R \quad (2-55)$$

Aus dem Gleichgewicht



ergibt sich, dass an der Dreiphasengrenze Gas/Festelektrolyt/Metall gilt:

$$\mu_{\text{O}_2} + 4\bar{\mu}_{\text{e,AE}} = 2\bar{\mu}_{\text{O}^{2-}} = \mu'_{\text{O}_2} + 4\bar{\mu}_{\text{e,RE}} \quad (2-57)^{20}$$

und somit aus Gleichung (2-55):

$$eV_{\text{WR}} = \frac{1}{4F}(\mu_{\text{O}_2} - \bar{\mu}_{\text{O}^{2-}}) = \left(R \frac{T}{4F} \right) \ln \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p'(\text{O}_2)} \right) \quad (2-58)$$

Ein Vergleich von Gleichung (2-55) und (2-58) liefert:

$$e\Psi_{\text{W}} + e\Psi_{\text{R}} = eV_{\text{WR}} + \Phi_{\text{R}}(p'(\text{O}_2)) - \Phi_{\text{W}}(p(\text{O}_2)) \quad (2-59)$$

Wenn $p(\text{O}_2)$ und $p'(\text{O}_2)$ sowie V_{WR} stationär sind und es keinen *spillover* gibt, dann sind $\Phi_{\text{W}}(p(\text{O}_2))$ und $\Phi_{\text{R}}(p'(\text{O}_2))$ ebenso unveränderlich. Deshalb ist bei Zustand 1.) (ohne Ionen-*spillover*) $e\Psi_{\text{W}} - e\Psi_{\text{R}}$ auf einen von Null verschiedenen Wert festgelegt.

Nimmt man den Fall $p(\text{O}_2) = p'(\text{O}_2)$ und als Folge davon $V_{\text{WR}} = 0$ an, ergibt sich als weitere Anwendung von Gleichung (2-59):

$$e\Psi_{\text{W}} + e\Psi_{\text{R}} = \Phi_{\text{R}(p'(\text{O}_2))} - \Phi_{\text{W}(p(\text{O}_2))} \neq 0 \quad (2-60)$$

Der von Null verschiedene Wert von $e\Psi_{\text{W}} - e\Psi_{\text{R}}$ in Gleichung (2-60) impliziert, dass es netto Oberflächenladungen auf den dem Gas zugewandten Elektrodenoberflächen gibt. Diese Ladungen (q^+ , q^-) müssen entgegengesetzt geladen und gleich groß sein, wenn die Zelle selbst elektrochemisch neutral ist und alle anderen Ladungen an den Metall-Festelektrolyt-Kontakten lokalisiert sind, um deren Elektroneutralität zu bewahren. Die Ladungen $q^+ = q^-$ sind zwar klein im Vergleich zur Ladung Q am Metall-Festelektrolyt-Kontakt, dennoch hat das System ihretwegen eine überschüssige elektrostatische Energie:

²⁰ Zur Herleitung dieser Beziehung kann man Abb. 2.5 a) heranziehen: Da die Referenzelektrode idealerweise das Potential stromlos misst, hat man hier Fall (i) aus Kapitel 2.2.3.

$$E_C = (\Psi_W - \Psi_R)q^+ \quad (2-61)$$

- (ii) Die Temperatur ist bis zu dem Punkt erhöht, an dem die Ionenbeweglichkeit auf der Elektrodenoberfläche groß genug ist, um *spillover* von Ionen zu ermöglichen.

Die Sauerstoffionen werden nun von der Elektrode mit positiver Ladung²¹ angezogen. Es gibt solange *spillover*, bis die Ladung neutralisiert wird. Auf gleiche Weise werden Sauerstoffanionen von der negativ geladenen²² Elektrode abgestoßen. Die Ladungen q^+ und q^- gehen daher verloren. Ψ_W und Ψ_R verschwinden.

Nun sieht Gleichung (2-59) folgendermaßen aus:

$$e\Psi_W + e\Psi_R = eV_{WR} + \Phi_R - \Phi_W \quad (2-62)$$

wobei eV_{WR} immer noch durch Gleichung (2-58) fest ist; Φ_W und Φ_R sind nun aber variabel. Sie lassen sich durch den *spillover* von Ionen ändern. Und zwar in der Weise, dass die elektrostatische Energie des Systems minimiert wird:

$$E_C = (\Psi_W - \Psi_R)q^+ = 0 \quad (2-63)$$

Dies wird bei $\Psi_W = \Psi_R$ möglich, was aber voraussetzt, dass $q^+ = q^- = 0$ in einem insgesamt neutralen System ist. Das heißt wiederum, dass $\Psi_W = \Psi_R = 0$ ist. Allerdings gilt für ein insgesamt geladenes System²³, dass die überschüssige elektrostatische Energie durch

$$E_C = (\Psi_W - \Psi_R)q \quad (2-64)$$

²¹ oder der durch anodische Polarisation positiven Elektrode

²² oder kathodisch polarisierten

gegeben ist und minimiert wird durch:

$$\Psi_{\text{W}} = \Psi_{\text{R}} \quad (2-65)$$

Aus den Gleichungen (2-62) und (2-65) folgt deshalb:

$$eV_{\text{WR}} = \Phi_{\text{W}} - \Phi_{\text{R}} \quad (2-66)$$

$$\Psi_{\text{W}} = \Psi_{\text{R}} = 0 \text{ (insgesamt neutrale Zelle)} \quad (2-67)$$

$$\Psi_{\text{W}} = \Psi_{\text{R}} \text{ (insgesamt geladene Zelle)} \quad (2-68)$$

2.3.6 Probleme mit der von Vayenas postulierten Gleichheit

$$\Delta\Phi = eV_{\text{WR}}$$

Im Kern lässt sich die Ableitung der Gleichung (2-45) nach Vayenas auf folgende in Abb. 2.12 a) wiedergegebene Beziehung reduzieren:

$$\Psi_{\text{I}} + \Phi_{\text{I}} + V_{\text{WR}} = \Phi_{\text{II}} + \Psi_{\text{II}} \quad (2-69)$$

Setzt man die Volta-Potentiale gleich Null, so ergibt sich in der Tat:

$$V_{\text{WR}} = \Phi_{\text{II}} - \Phi_{\text{I}} = \Delta\Phi \quad (2-70)$$

Woraus ergibt sich jedoch, dass die Volta-Potentiale tatsächlich gleich Null sind, d. h., die Elektrodenoberflächen keine freien Ladungen tragen? Bei Messungen der Austrittsarbeit sind die Elektroden jeweils geerdet. Dies stellt aber nicht zwangsläufig sicher,

²³ ein System, dem eine Ladung q zugeführt wurde

dass keine freien Ladungen mehr vorhanden sind. Zudem – und das wird später gezeigt werden – sind Teile der Elektrode unter Umständen nicht in elektrischem Kontakt, so dass trotz Erdung Ladungen nicht abfließen können.

Eine andere Darstellung desselben Sachverhalts mit Bezeichnungen der Oberflächenphysik ist in Abb. 2.12 b) gegeben. Im Unterschied zu Diagramm a) sind die Vakuum-Niveaus über den beiden Elektroden nicht gleich, sondern unterschiedlich. In unendlicher Entfernung von den Elektroden werden sie gleich²⁴. In endlicher Entfernung, das heißt eine Entfernung, die nicht groß im Vergleich zur Dimension der Elektrode ist, sind die beiden Niveaus jedoch nicht gleich. Dies kann man sich am besten klar machen, indem man einen großen Einkristall mit unterschiedlichen Oberflächenorientierungen, zum Beispiel einen großen Platineinkristall wie in Abb. 2.13 dargestellt, betrachtet. Durch die Orientierungsabhängigkeit der Austrittsarbeit (der χ -Beitrag) haben die einzelnen Flächen eine unterschiedliche Austrittsarbeit, während E_F im Inneren einheitlich ist. Man könnte nun daran denken, ein „Perpetuum Mobile“ zu bauen, indem man Elektronen an einer Fläche geringer Austrittsarbeit ins Vakuum bringt, sie im Vakuum zu einer Fläche mit hoher Austrittsarbeit bringt, und sie dort wieder ins Volumen bringt, wodurch der Energiebeitrag der größeren Austrittsarbeit frei wird. In Wahrheit wird die Differenz der beiden Austrittsarbeiten beim Transport durch das Vakuum erst einmal verbraucht, denn in nicht zu großer Entfernung vom Kristall spürt das Elektron im Vakuum immer noch das Potential der Dipole an der Oberfläche. [52]

²⁴ Dann ist dieselbe Energielage wie in Abb. 2.12 a) gegeben.

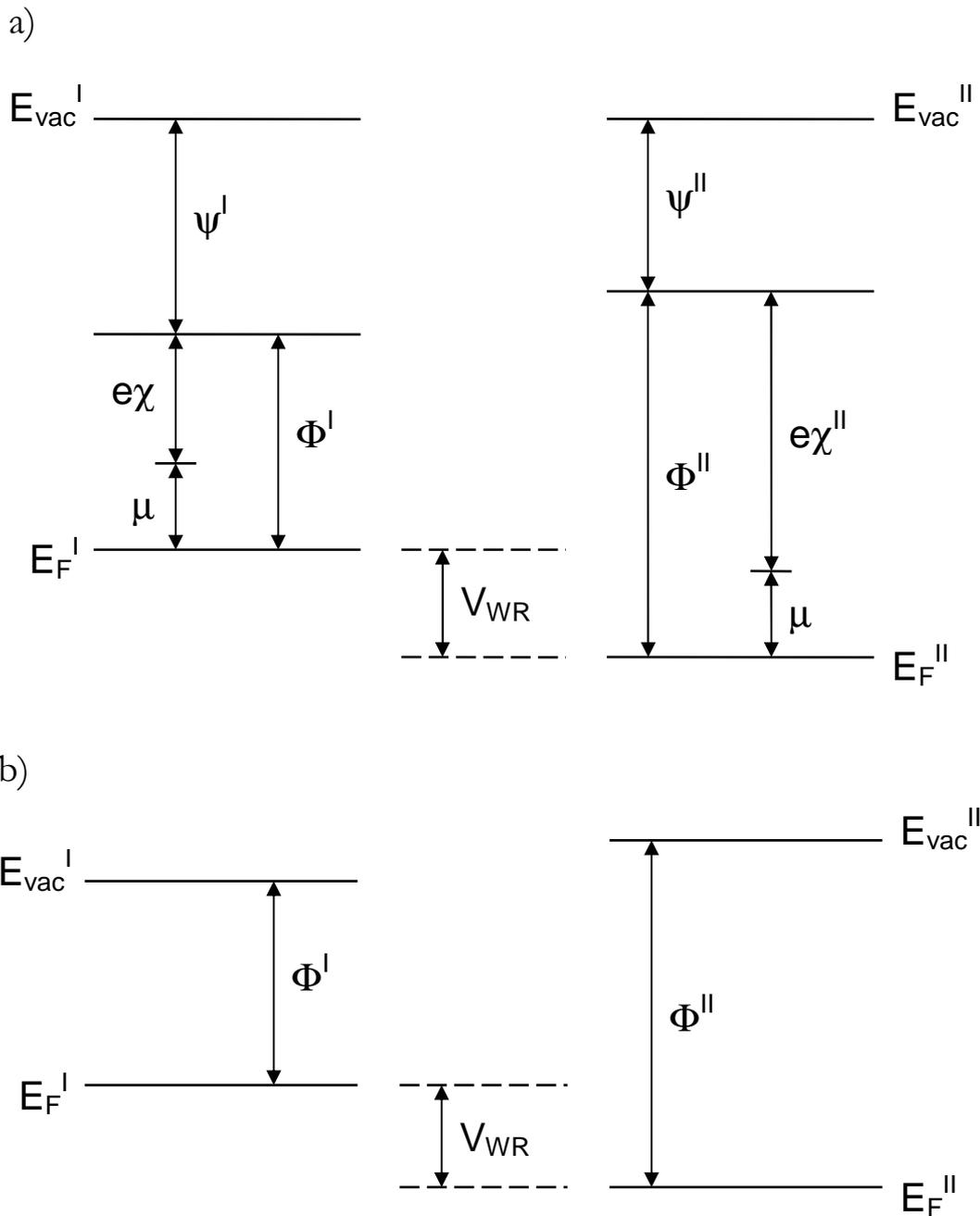


Abb. 2.12: a) und b) zeigen zwei Elektroden aus demselben Material aber mit unterschiedlicher Oberflächenbelegung im elektrischen Gleichgewicht; a) mit elektrochemischer Bezeichnungsweise und b) mit Nomenklatur der Oberflächenphysik. Ψ : Volta-Potential, χ : Oberflächenbeitrag zur Austrittsarbeit, Φ : Austrittsarbeit, μ : chemisches Potential der Elektroden bzw. Volumenbeitrag zur Austrittsarbeit.

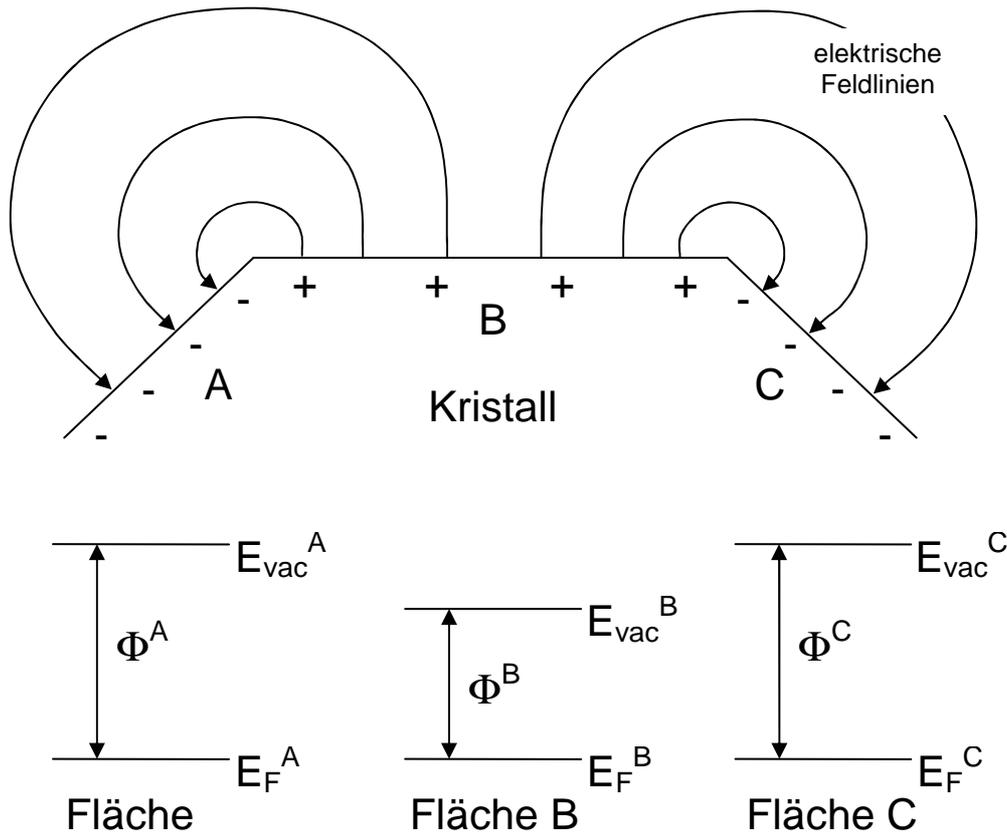


Abb. 2.13: Schematische Darstellung des entstehenden elektrischen Feldes einer Kristalloberfläche mit verschiedenen Orientierungen. Das Vakuum-Niveau E_{vac} hat unterschiedliche Werte, da die Austrittsarbeit Φ von der Orientierung der Oberfläche abhängt. [52] E_F : Fermi-Niveau.

Zu klären bleibt, ob die mit der Kelvin-Sonde gemachten Austrittsarbemessungen eher Abb. 2.12 a) oder Abb. 2.12 b) entsprechen. Da die Kelvin-Sonde bei einem Abstand von ca. 1 mm vor der Oberfläche misst, ist eindeutig Abb. 2.12 b) die adäquate Wiedergabe des Experimentes. Abb. 2.12 a) ist insofern unrealistisch, als die unendliche Entfernung von der Oberfläche keiner physikalisch realisierbaren Messsituation entspricht.

Die Probleme mit der in Gleichung (2-52) postulierten Gleichheit von Austrittsarbemänderung und angelegter Spannung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- (i) Die Gleichheit wird nur in einigen Experimenten gefunden, während andere Experimente widersprüchliche Ergebnisse liefern. Zu klären ist, welche Gegebenheiten die Anwendung der Gleichung einschränken.

- (ii) Offensichtlich ist die Präparation der Elektrodenoberfläche wichtig, um die 1:1-Relation zu erhalten. Zu klären ist die Ursache dieser Abhängigkeit und welche Materialanforderungen für die 1:1-Relation erfüllt sein müssen.
- (iii) Die bei gegebener Spannung V_{WR} notwendige Änderung der Austrittsarbeit kann nur dann realisiert werden, wenn tatsächlich eine mobile *spillover*-Spezies zur Verfügung steht, und auch dann kann maximal die durch Vollbelegung der Oberfläche erreichbare Austrittsarbeit erzielt werden.
- (iv) Eine rigorose theoretische Ableitung der Gleichung (2-50) existiert nicht, bzw., wie oben gezeigt wurde, ist die Ableitung von Vayenas fehlerhaft. Dieser Punkt wurde auch bereits in der Literatur aufgegriffen, z. B. Fleig et al. [53]
- (v) Experimentell beeinflussen möglicherweise Artefakte wie Aufladungen durch mangelnden elektrischen Kontakt die Austrittsarbemessungen. Diese Frage ist durch vergleichende Messungen mit unterschiedlichen Messmethoden durch eine genaue Charakterisierung der Elektroden zu beantworten. Auch nach dem möglichen Beitrag von Verunreinigungen muss man fragen.

3 Experimentelles

3.1 Experimenteller Aufbau

3.1.1 Die UHV-Kammer

Sämtliche Experimente fanden in einer 801-Standard-UHV-Kammer (Varian) statt (Abb. 3.1). An die UHV-Kammer angeschlossen sind ein differentiell gepumptes Quadrupolmassenspektrometer (QMS) (Leybold-Heraeus, Quadrupac Q100), eine Sputter-Kanone (Leybold-Heraeus), eine Kelvin-Sonde (Delta Phi, Kelvin Sonde S) und ein differentiell gepumptes Photoelektronen-Emissions-Mikroskop (Eigenbau W. Engel, Fritz-Haber-Institut Berlin). Der Basisdruck von ca. $1 \cdot 10^{-10}$ mbar wird durch eine Turbomolekularpumpe (Leybold-Heraeus Turbovac 360) mit 360 l/s Saugleistung, einer Ionengetterpumpe (Varian) mit 80 l/s Saugleistung sowie einer Titansublimationspumpe (Varian) erreicht. Die Druckmessung fand mit einem Ionisationsmanometer (Varian) statt.

Der Gaseinlass erfolgte über Leak-Ventile, an die Druckgasdosen angeschlossen sind. Bei den Gasen Sauerstoff und Wasserstoff bestand die Möglichkeit, den Druck vor dem Leak-Ventil mit MKS-Flussreglern, die mit einem Baratron-Manometer gekoppelt sind, genau einzustellen. Man erhält durch die Steuerung über einen PDI-Regler einen konstanten Gasdruck. Die Flussregler wurden außerdem dazu benutzt, den Sauerstoffdruck im Innern der Gasreferenzzelle zu variieren (Abb. 3.2). Des Weiteren war es mög-

lich, das aus der Gasreferenzzelle zurückfließende Gas über ein Leak-Ventil in die Kammer einzulassen, und dort die Zusammensetzung zu analysieren. Als Gase kamen Sauerstoff der Reinheit 5.6 und Wasserstoff 5.0 (beide Druckgasflaschen 150 bar von Linde), sowie Kohlenstoffmonoxid 3.7 (Linde Minican 12 bar) und Argon 5.0 (Messer Griesheim Druckdose 12 bar) zum Einsatz.

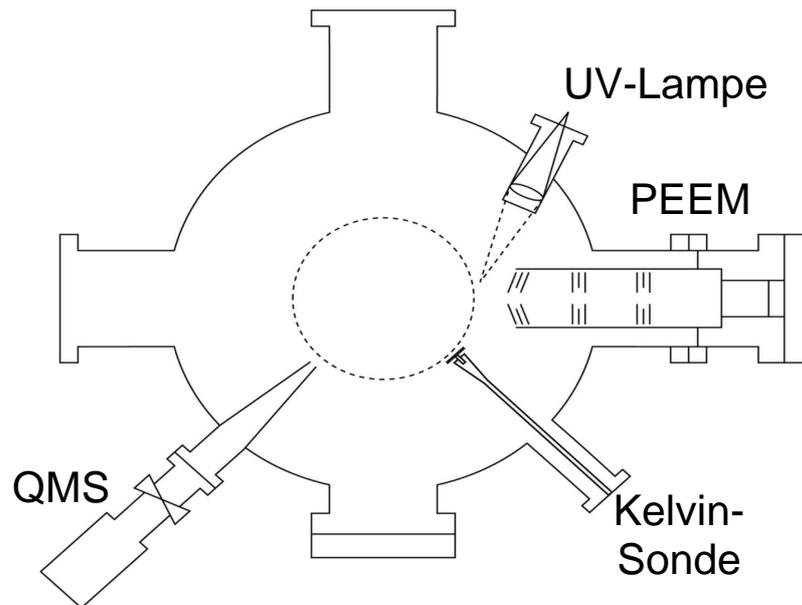


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der UHV-Kammer.

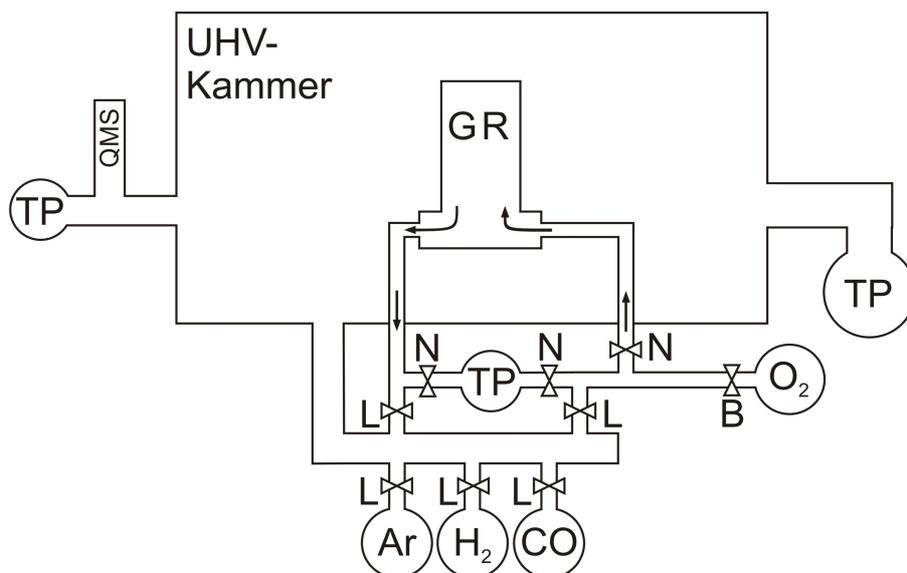


Abb. 3.2: Schema Gaseinlass. GR: Gasreferenzzelle, TP: Turbopumpe, N: Nadelventil, L: Leakventil, B: Gasflussregler.

3.1.2 Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM)

Das Photoelektronen-Emissions-Mikroskop (PEEM) nutzt den Lichtelektrischen Effekt¹. Durch das Bestrahlen einer Metalloberfläche mit Licht werden Elektronen aus dem Metall emittiert. Es fließt ein Photostrom ins Vakuum, dessen Elektronen die minimale kinetische Energie E_{\min} von

$$E_{\min} = h\nu - \Phi \quad (3-1)$$

besitzen. h ist das Plancksche Wirkungsquantum, ν die Frequenz des Lichtes und Φ die Austrittsarbeit. Die Abhängigkeit der lokalen Intensität I des Photostroms von der Änderung $\Delta\Phi$ der Austrittsarbeit Φ bei einer gegebenen Photonenenergie E kann als

$$I \propto (E - (\Delta\Phi + \Phi))^2 \quad (3-2)$$

über die Fowler-Gleichung genähert werden. [54] Für die quantitative Auswertung der Austrittsarbeit benötigt man allerdings eine Kalibrierung der PEEM-Intensität. [55,56] Die emittierten Elektronen werden vom PEEM gesammelt und über ein Drei-Linsen-System auf einen Leuchtschirm abgebildet. Man erhält so ein ortsaufgelöstes Bild der Oberfläche, dessen Helligkeit von der Austrittsarbeit der Oberfläche abhängt. Bereiche mit hoher Austrittsarbeit erscheinen im Bild dunkel, Bereiche niedriger Austrittsarbeit hell. Da die Änderung der Austrittsarbeit adsorbatinduziert ist, kann man aus der Helligkeitsverteilung des PEEM-Bildes auf die Belegung der Oberfläche mit Adsorbaten schließen.

¹ Für die Erklärung des Lichtelektrischen Effekts erhielt Einstein 1921 den Physik-Nobelpreis.

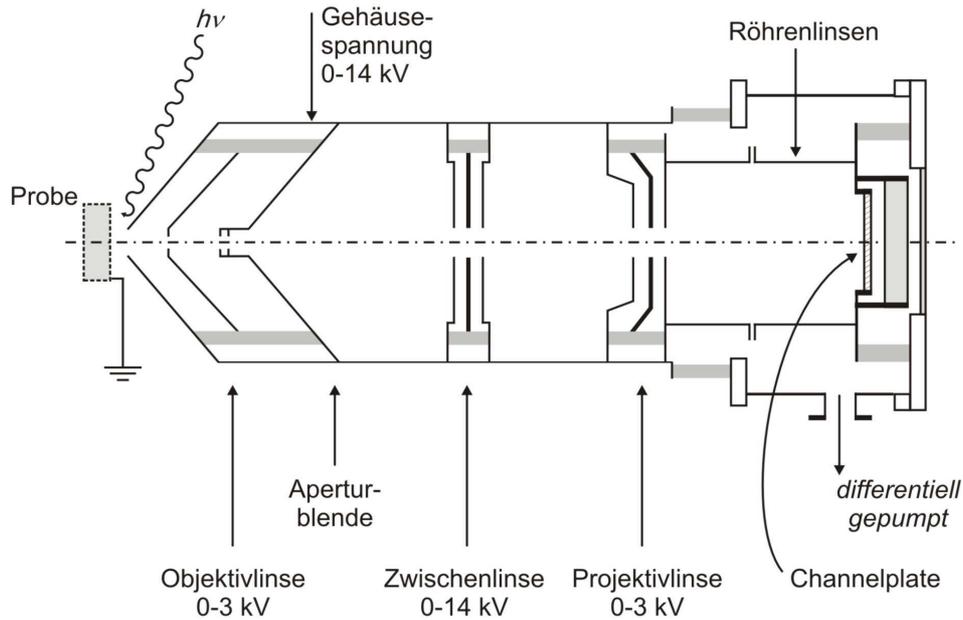


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau des für die Experimente verwendeten PEEMs. [7,57]

Das zur Verfügung stehende PEEM wurde von W. Engel am Fritz-Haber-Institut in Berlin entwickelt und arbeitet mit Licht einer D_2 -Entladungslampe ($5.5-6\text{ eV}$) (Abb. 3.3). [57] Die Beschleunigungsspannung zwischen dem Gehäuse des PEEMs und der geerdeten Probe liegt zwischen 12 und 15 kV. Zusammen mit der Objektivlinse und der Aperturblenne bildet das elektrische Feld zwischen Probe und Gehäuse eine Immersionslinse. Darauf folgt ein elektrostatisches Drei-Elektroden-Linsen-System. Hinter der Objektivlinse befinden sich die Zwischenlinse, die das Bild vergrößert, und die Projektivlinse, die zusammen mit zwei nachgeschalteten Röhrenlinsen das Bild auf einen Kanalplatten-Elektronenvervielfacher (Channelplate der Firma Galileo) abbildet. Letztendlich wird das Bild auf einem Phosphor-Schirm sichtbar gemacht, von dem es mit einer CCD-Kamera abgefilmt und mit einem S-VHS-Videorecorder oder über eine TV-Karte mit dem Computer aufgenommen wird (Abb. 3.4). Die Auswertung der Daten (Grauwerte der PEEM-Bilder) erfolgt mittels eines selbstgeschriebenen Programms innerhalb der Software IGOR Pro von WaveMetrics.

Das PEEM hat eine laterale Auflösung² von ca. $1\ \mu\text{m}$, der Durchmesser des gesamten darstellbaren Bereichs beträgt ca. $500\ \mu\text{m}$. Dies entspricht auch in etwa der Auflö-

² Optimiert sind etwa $0.1\ \mu\text{m}$ erreichbar.

sung der Kamera und des Videobildes. Die zeitliche Auflösung ist durch die Bildfrequenz der PAL-Norm des aufgezeichneten Videosignals auf 40 ms (25 Bilder pro Sekunde) festgelegt. Des Weiteren kann das PEEM differentiell gepumpt werden, was einen Betrieb bei einem Kammerdruck von bis zu 10^{-4} mbar ermöglicht.

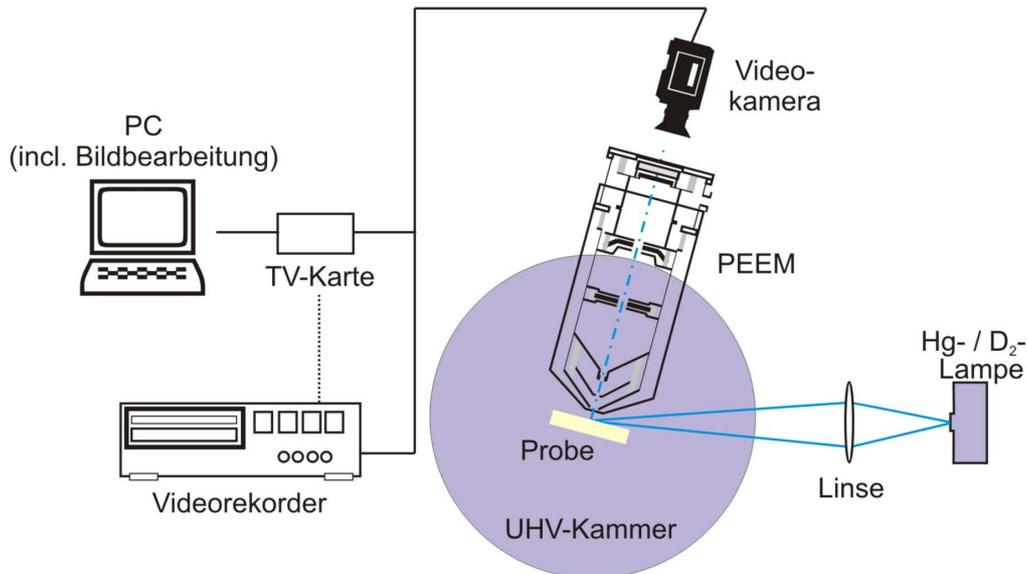


Abb. 3.4: Datenaufnahme mit dem PEEM.

3.1.3 Kelvin-Sonde

Eine weitere Möglichkeit die Austrittsarbeitsänderung zu messen, ist die Schwingkondensator-Methode mittels einer Kelvin-Sonde. Dabei werden die Probe und eine Referenzelektrode in Form eines Kondensators angeordnet. Die Referenzelektrode besteht aus einem inerten Material, also einem Material mit unveränderlicher Austrittsarbeit, wie z. B. Gold, oxidiertes Wolfram oder Tantal. Zwischen Probe und Referenzelektrode besteht ein elektrisches Potential V . Der Kondensator mit der Kapazität C lädt sich folglich auf. Es resultiert eine Ladung Q :

$$Q = CV \quad (3-1)$$

Die Referenzelektrode wird durch ein Piezoelement oder elektromechanisch zum Schwingen gebracht. Da die Kapazität eines Kondensators vor allem durch den geometrischen Aufbau bestimmt wird, resultiert aus der damit verbundenen periodischen Änderung des Plattenabstandes zwischen Probe und Referenzelektrode auch eine periodische Kapazitätsänderung. Die Folge ist ein Verschiebungsstrom $I(t)$:

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dC}{dt} \right) V = \frac{dC}{dt} (V - V_{ex}) \quad (3-2)$$

Nun wird mit Hilfe einer externen Gegenspannung V_{ex} das Kontaktpotential V auf Null kompensiert. Der Kondensator ist somit feldfrei, und die Schwingung induziert keinen Verschiebungsstrom mehr. Die zur primären Kompensation notwendige Gegenspannung entspricht der Austrittsarbeitdifferenz von Probe und Referenz (Abb. 3.5).

Beeinflusst nun eine Veränderung des Oberflächenpotentials durch Adsorption oder Desorption von Teilchen die Austrittsarbeit, fließt erneut ein Verschiebungsstrom³. Die jetzt zur Kompensation erforderliche Gegenspannung V_{ex} ist gleich dieser Austrittsarbeitänderung (Abb. 3.5). Wird eine selbstkompensierende Lock-In-Technik verwendet, kann so die induzierte Austrittsarbeitänderung unmittelbar als Funktion der Zeit gemessen werden.

Die Kelvin-Sonden-Messungen wurden mit einer „Kelvin Probe S“ der „Besocke Delta Phi GmbH“ durchgeführt (Abb. 3.7). Sie besitzt einen piezoelektrischen Antrieb und kann in der Grundschwingung von 170 Hz oder in der ersten Oberschwingung von 850 Hz betrieben werden. Die Referenzelektrode besteht aus einem Goldnetz, das einen Durchmesser von ca. 3 mm hat⁴ und zu 60 % transparent ist. Sie schwingt mit einer Amplitude zwischen 0,1 mm und 2 mm. Die Genauigkeit ist < 1 mV bei einem Messbereich von ± 5 V. Die Kelvin-Sonde kann in einem Druckbereich zwischen UHV und 10 bar eingesetzt werden.

³ Zu beachten ist hier, dass die Austrittsarbeit der Referenzelektrode (Kelvin-Sonde) idealerweise unveränderlich ist, sich also nicht durch Adsorbate ändert.

⁴ D. h., es wird die mittlere Austrittsarbeit einer ca. 28 mm² Fläche gemessen.

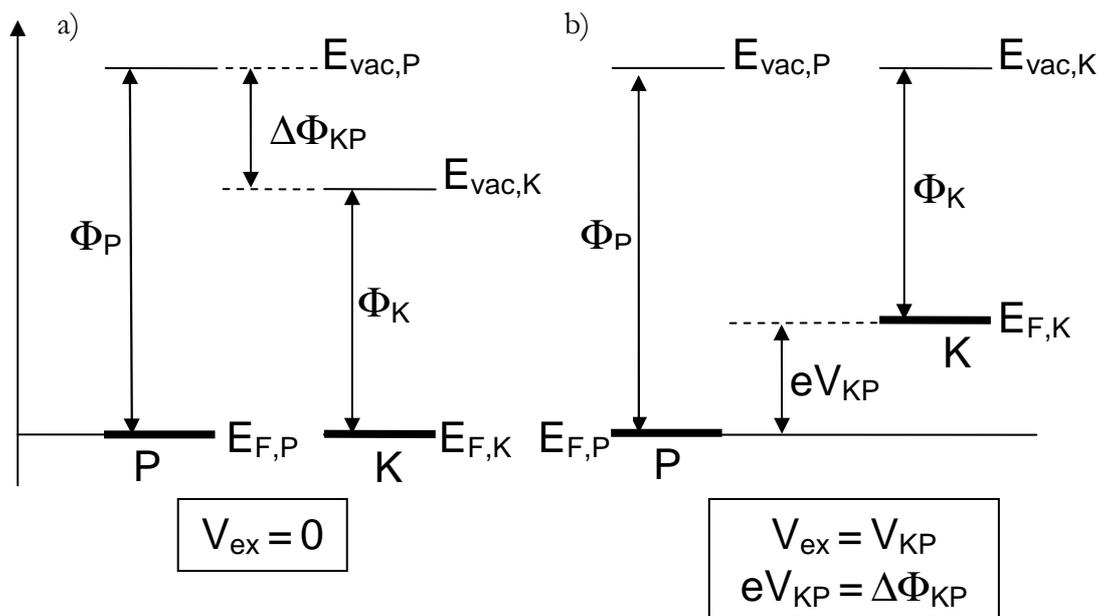


Abb. 3.5: Energiediagramm zur Kelvin-Methode: a) nicht kompensierte Schaltung, b) kompensierte Schaltung. P: Probe, K: Kelvinsonde, $E_{F,P}$: Fermi-Niveau der Probe, $E_{F,K}$: Fermi-Niveau der Kelvin-Sonde, Φ_P : Austrittsarbeit der Probe, Φ_K : Austrittsarbeit der Kelvin-Sonde, V_{KP} : Kompensationsspannung, $E_{vac,P}$: Vakuum-Niveau der Probe, $E_{vac,K}$: Vakuum-Niveau der Kelvin-Sonde.

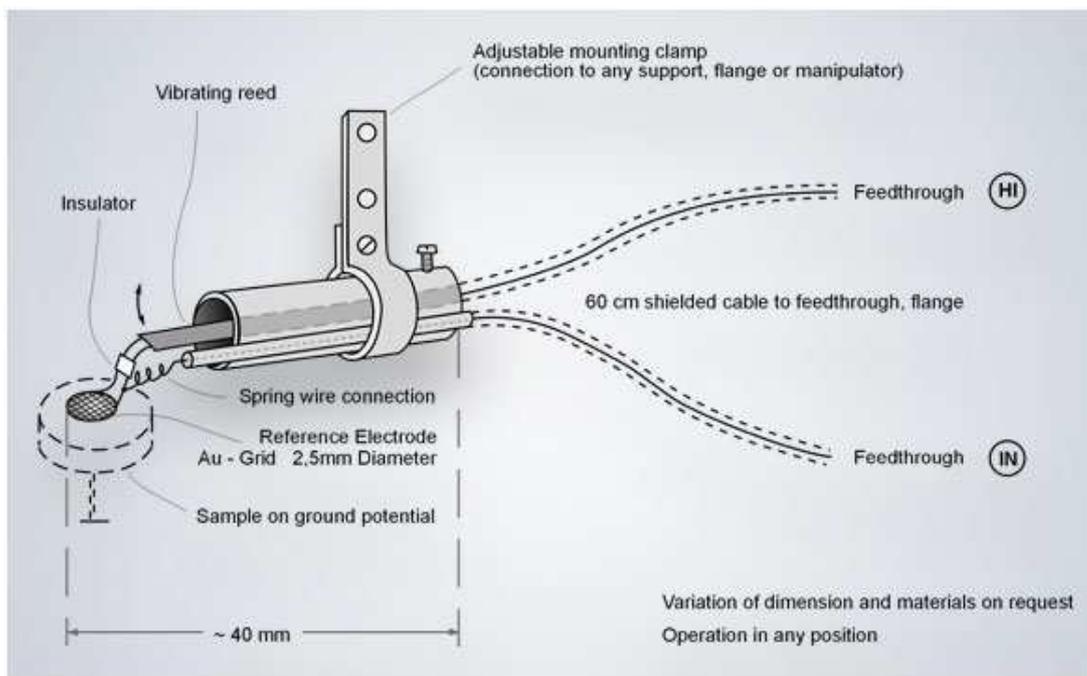


Abb. 3.7: Zeichnung der verwendeten Kelvin-Sonde. [58]

3.2 Pt/YSZ-Probe und Probenhalter

Die meisten Experimente wurden mit einer konventionellen Probe, die uns freundlicherweise von der Gruppe aus Patras zur Verfügung gestellt wurde, durchgeführt. Diese Probe ist eine Scheibe aus polykristallinem YSZ, die einen Durchmesser von 18,6 mm und eine Dicke von 1,9 mm hat. Auf der Vorderseite befindet sich die katalytisch aktive Arbeitselektrode (AE), auf der Rückseite die Gegenelektrode (GE) und die Referenzelektrode (RE) (Abb. 3.8)⁵. Die Elektroden wurden präpariert, indem Platinpaste (A1121 Platinum Resinate, Firma Engelhard) mit einem Pinsel aufgetragen und anschließend gesintert wurde⁶.

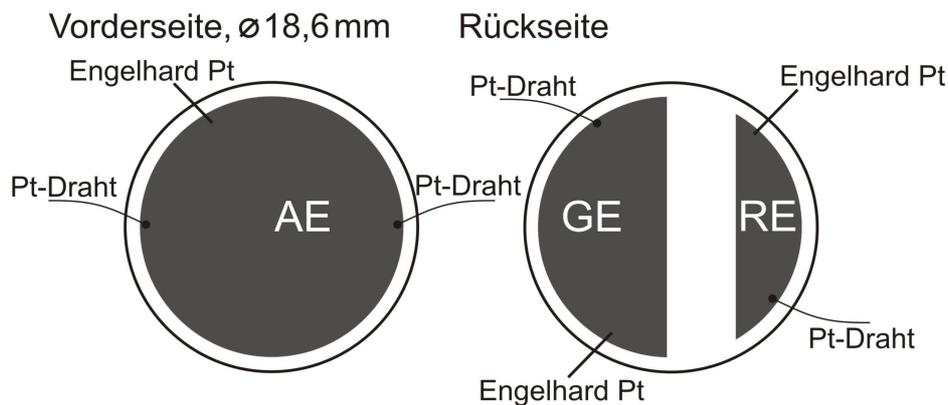


Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Elektroden der YSZ-Scheibe.

Wenn nicht anders erwähnt, wurden die elektrochemischen Messungen mit einem Standard-Drei-Elektroden-Aufbau mit Potentiostat, wie in Abb. 3.9 dargestellt, durchgeführt. Während der Experimente konnte das Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode V_{WR} und zwischen Arbeits- und Gegenelektrode V_{WC} sowie der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode I_{WC} gemessen werden.

⁵ Da auch diese beiden rückseitigen Elektroden aus Platin bestehen, sind auch sie katalytisch aktiv, was bei den Experimenten zu Problemen führen kann (siehe Kap 4.1.2).

⁶ Näheres zur Präparation siehe Anhang A

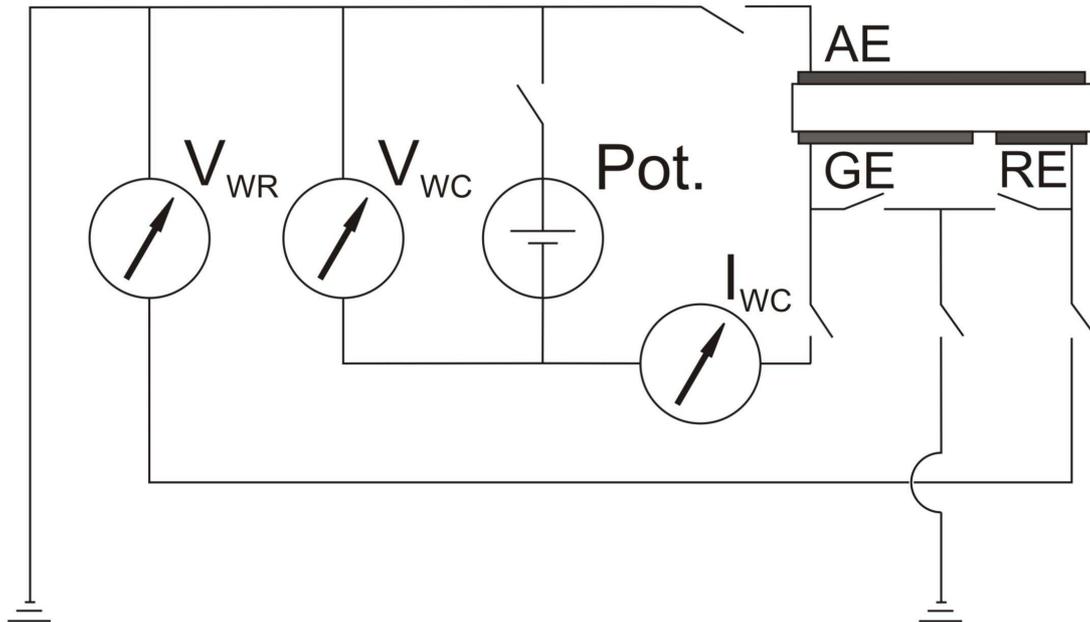


Abb. 3.9: Schematischer Aufbau der elektrischen Schaltung der YSZ-Scheibe.

Abb. 3.10 zeigt den schematischen Aufbau des Probenhalters. Die Probe (1) wird zwischen zwei Al_2O_3 -Keramikringe (2) gelegt. Diese Ringe pressen Platindrähte an die Elektroden, um den elektrischen Kontakt herzustellen. Referenz- und Gegenelektrode werden von je einem Platindraht kontaktiert. Zur Kontaktierung der Arbeitselektrode werden zwei gegenüberliegende Platindrähte verwendet, zum einen, um den Widerstand der Arbeitselektrode zu messen, zum anderen, um einen guten elektrischen Kontakt zu gewährleisten. Auf der Arbeitselektrode nahe dem oberen Keramikring befindet sich ein Thermoelement, das mit einem Keramikkleber⁷ befestigt ist. Die Ringe samt Probe werden mit einer Metallblende im eigentlichen Probenhalter fixiert. Als Probenheizung wurde eine 250 W Halogen-Diaprojektorlampe (3) verwendet, mit der Proben Temperaturen von bis zu 850°C erreicht werden können. Der Probenhalter ist an einem Varian-Standardmanipulator angebracht, der eine Bewegung der Probe in x-, y- und z-Richtung, eine Drehung um 360° und eine Verkippung in einem Bereich von 5° ermöglicht.

⁷ UltraTemp 516 von TE Klebetechnik, auf ZrO_2 -Basis

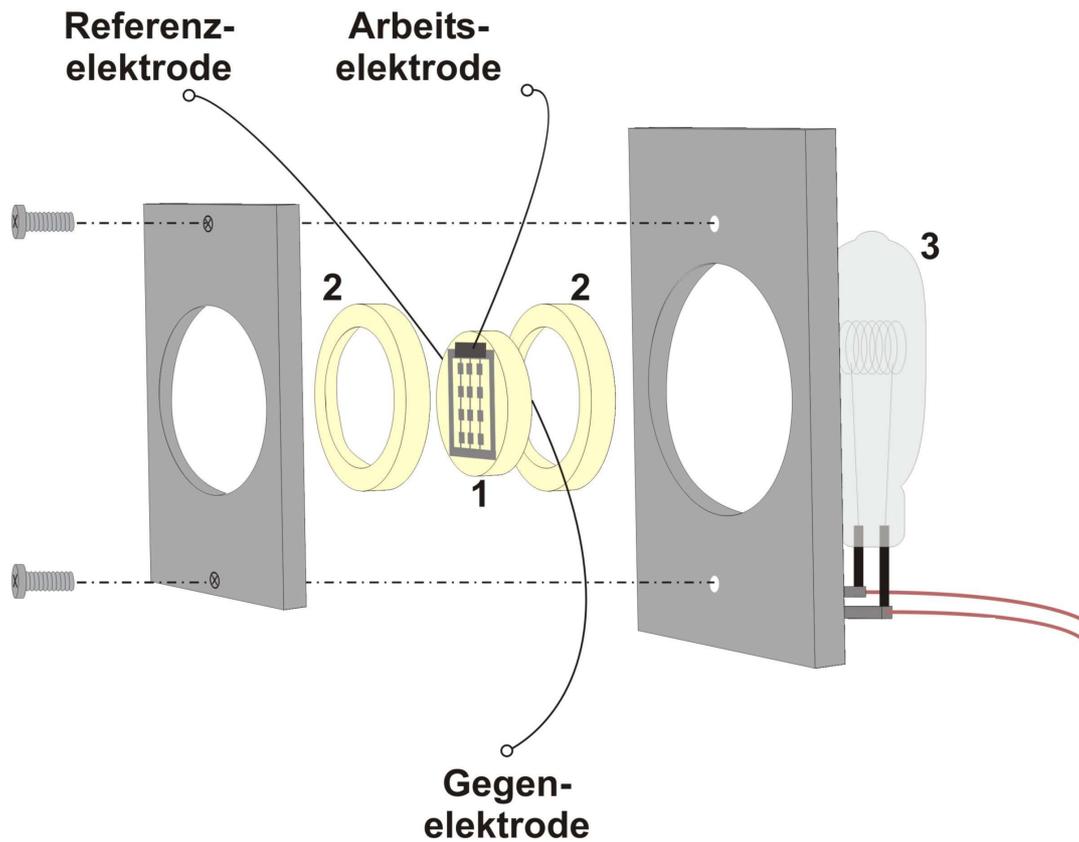


Abb. 3.10: Schematischer Aufbau des Probenhalters für die YSZ-Scheibe. 1: Probe, 2: Keramikringe zur Fixierung und Isolation der Probe, 3: Diaprojektor-Lampe als Probenheizung[7]

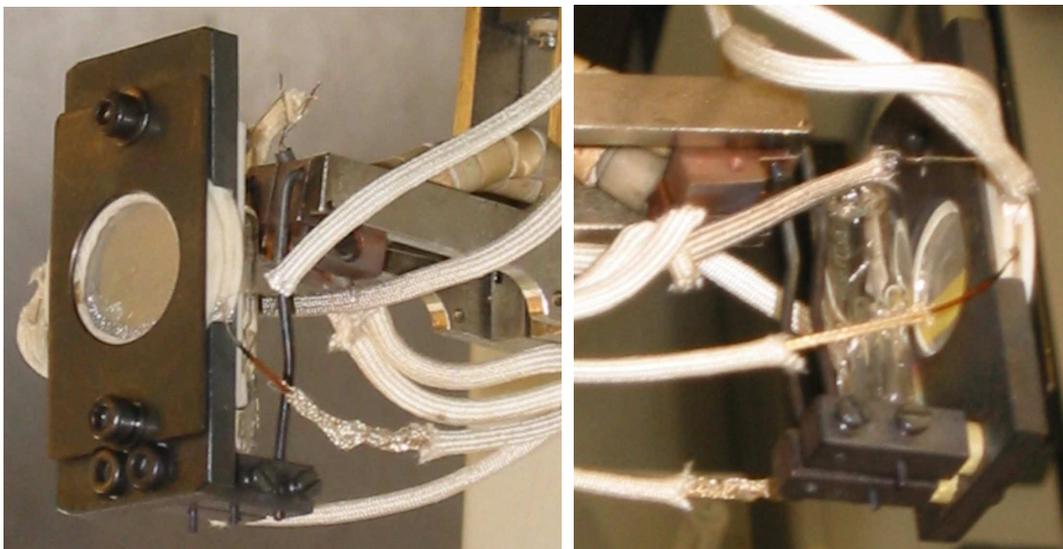


Abb. 3.11: YSZ-Scheibe im Probenhalter. Links: Vorderseite mit Arbeitselektrode, rechts: Rückseite mit Gegen- und Referenzelektrode und der Probenheizung.

Bei den Experimenten mit der YSZ-Scheibe muss der Nachteil in Kauf genommen werden, dass sich sowohl Referenz- wie auch Gegenelektrode im selben Gasraum wie die Arbeitselektrode befinden. Während der Experimente herrscht deshalb keine konstante Sauerstoffaktivität an der Referenzelektrode. An den Elektroden steht bei Pumpexperimenten⁸ in der UHV-Kammer nicht genügend Sauerstoff zum Einbau in den Festelektrolyten zur Verfügung, so dass das Zirkondioxid an der kathodischen Seite reduziert wird. Dort entsteht über Zwischenschritte metallisches Zirkonium. Es kommt zu einer Schwärzung des YSZ (*zirconia blackening*). Eine genauere Betrachtung des *zirconia blackening* findet sich in [7]. Diese Vorgänge führen zu einem Driften der Referenz und somit auch zu einer Änderung des an der Arbeitselektrode anliegenden Potentials. Durch Behandlung mit Sauerstoff⁹ kann der ursprüngliche Zustand der Probe wieder hergestellt werden.

3.3 Die Gasreferenzzelle

Um eine konstante Sauerstoffaktivität an der Referenzelektrode zu erhalten, und um ausreichend Sauerstoff zum Einbau in den Festelektrolyten zu Verfügung zu stellen, wurde eine Gasreferenzzelle, wie sie in Abb. 3.12 und Abb. 3.13 zu sehen ist, entwickelt. Die Zelle wurde zur Verwendung in einer UHV-Kammer konstruiert. D. h., sie muss bestimmten Anforderungen gerecht werden:

- Sie darf eine bestimmte Größe nicht überschreiten, da sie an einen Standardmanipulator von Vacuum Generators Limited montiert wird und über einen CF100-Flansch an der Kammer angebracht ist.

⁸ siehe 2.2.4

⁹ mindestens 12 h bei $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar und $T \geq 400$ °C

- Alle verwendeten Materialien müssen Temperaturen von mindestens 150 °C standhalten, da die UHV-Kammer ausheizbar sein muss.
- Alle Zuleitungen (elektrische wie auch die Gaszuleitung) müssen flexibel sein, damit die Zelle mit dem Manipulator vor verschiedene Oberflächenanalytiken bewegt werden kann.

Die Gasreferenzzelle kann bei Temperaturen bis zu 550 °C sowohl bei Drücken $> 10^{-8}$ mbar in der UHV-Kammer als auch bei atmosphärischem Druck betrieben werden. Der Sauerstoffreferenzdruck kann im Innern der Zelle zwischen 0,1 mbar und 30 mbar variiert werden. Ebenso ist es möglich bei atmosphärischem Druck mit Luft als Referenzgas zu arbeiten.

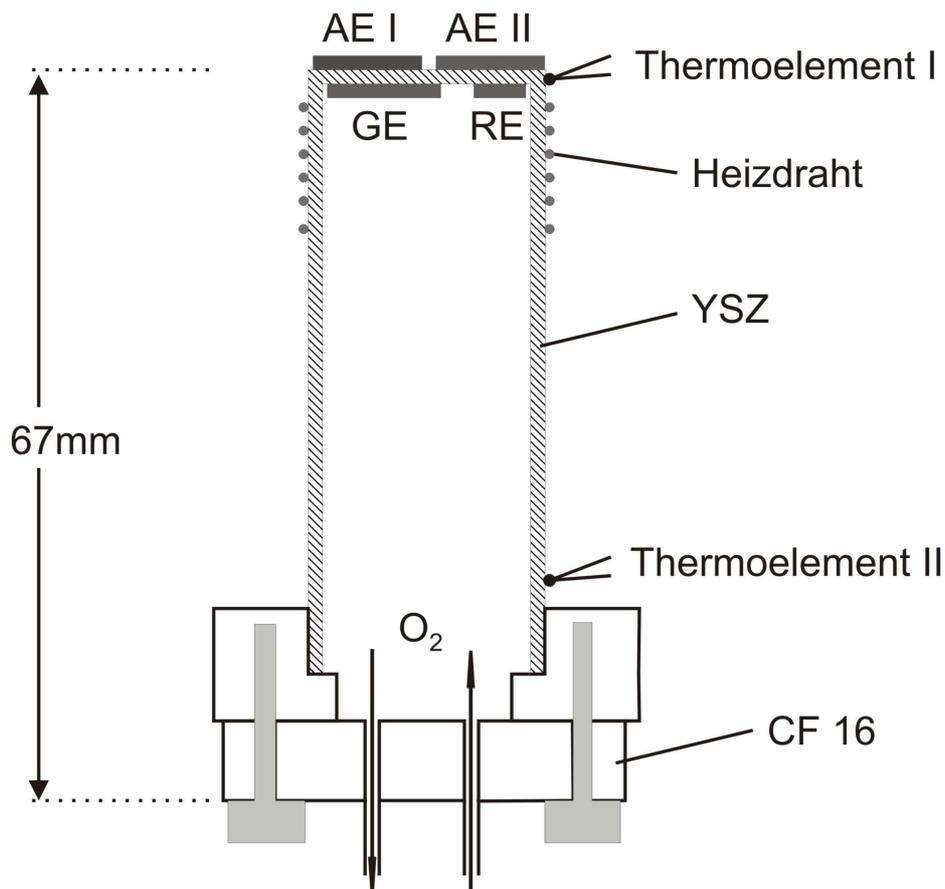


Abb. 3.12: Schematischer Aufbau der Gasreferenzzelle. AE I: Arbeitselektrode aus Engelhard-Platinpaste; AE II: Arbeitselektrode aus Demetron-Platinpaste.



Abb. 3.13: Die Gasreferenzzelle in der UHV-Kammer. Die obere Arbeitselektrode besteht aus Demetron-Leitplatin, die untere Arbeitselektrode aus Engelhard-Leitplatin. Beide besitzen ein angesintertes Platinnetz zum Herstellen des elektrischen Kontaktes. Thermoelement I befindet sich rechts an der Stirnseite, Thermoelement II am Fuß des Röhrchens an der Klebestelle zum Flansch. Details siehe Text.

3.3.1 Präparation der Elektroden

Die Gasreferenzzelle besteht im Wesentlichen aus einem einseitig geschlossenen Keramikröhrchen aus polykristallinem YSZ (ZrO_2 mit einer Dotierung von 12,8% Y_2O_3) der Firma W. Haldenwanger, Technische Keramik Berlin. Es hat eine Wandstärke von 2,4 mm, ist 55 mm lang und hat einen Durchmesser von 20 mm. Im Innern des Röhrchens wurden an seiner Stirnseite die Gegenelektrode und die Referenzelektrode

aus Platin aufgebracht. Beide Elektroden wurden mit Demetron¹⁰-Platinpaste (Leitplatin 308 A) präpariert. Die Arbeitselektrode wurde auf die äußere Stirnseite des Röhrchens aufgebracht. Um das Verhalten von verschiedenen präparierten Platinfilmern zu vergleichen, wurde die Arbeitselektrode in zwei Hälften geteilt. Eine Hälfte wurde mit Demetron-Platinpaste und die andere mit Engelhard-Platinpaste (A1121 Platinum Resinate) präpariert. Die inneren und äußeren Elektroden wurden so angeordnet, dass sie sich überschneiden (Abb. 3.14).

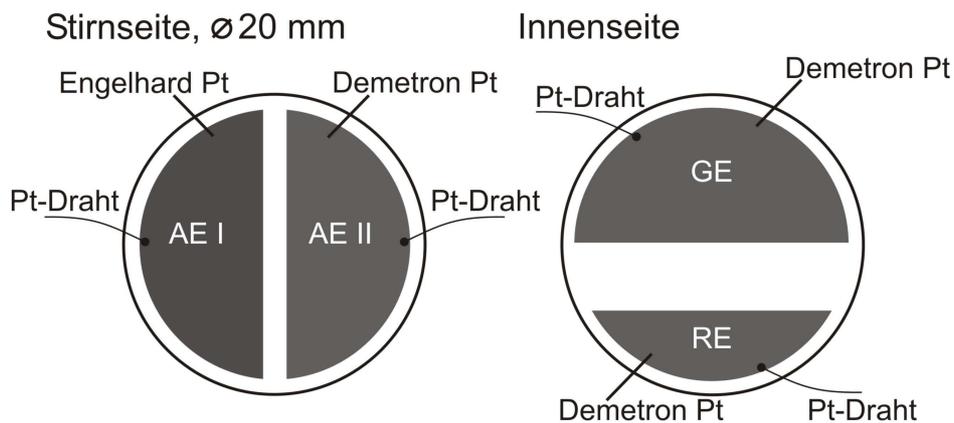


Abb. 3.14: Kontaktierung und Lage der Elektroden der Gasreferenzzelle.

Wie in Abb. 3.14 skizziert, besteht die Arbeitselektrode der Gasreferenzzelle aus zwei elektrisch getrennten Teilen aus verschiedenen Platinpasten. Die Platinpaste von Engelhard wurde in der Patras-Gruppe benutzt. Am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover wurde bisher zur Präparation der Proben die Platinpaste von Demetron verwendet. An diesen Proben konnten in früheren Experimenten aber keine Austrittsarbeitsänderungen der Pt/YSZ-Katalysatoren festgestellt werden. [24] Da vermutet wurde, dass chemische Verunreinigungen wie Wismut für das unterschiedliche Verhalten der Metallelektroden verantwortlich seien, wurde eine chemische Analyse mittels Atomemissionsspektroskopie durchgeführt¹¹. In beiden Platinpasten wurde, mit Ausnahme von Palladium, Silber, Kalzium und Kupfer, kein Fremdmetall mit mehr als 0,1 Gewichtsprozenten gefunden. Das Platin liegt in den Platinpasten jedoch in jeweils verschiedenen organischen Dispersionen vor.

¹⁰ früher DEGUSSA

¹¹ siehe Anhang B

Das Leitplatin in der Demetron-Paste ist in Ethylglykol aufgeschwemmt. Die Paste lässt sich mit einem Pinsel in der gewünschten Form (hier: Gegenelektrode, Referenzelektrode und der eine Teil der Arbeitselektrode) auf das YSZ auftragen. Anschließend wird die Paste in einem Kammerofen gesintert. Mit 150 °C pro Stunde wird der Ofen bis zu einer Temperatur von 1200 °C erhitzt. Diese Temperatur wird für zwei Stunden gehalten, bis wieder mit 150 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Die Elektroden sollten dann einen Widerstand kleiner als 100 Ω haben. Ist dies nicht der Fall, trägt man eine zweite Schicht auf und sintert erneut.

Bei der Engelhard-Platinpaste ist das Platin in ein Harz eingeschlossen, das wiederum in Methanol gelöst ist. Auch hier kann man die Elektrode mit einem Pinsel auf das YSZ aufbringen. Es ist jedoch zu beachten, dass man nicht zu viel Platinpaste auf einmal aufträgt, da sich sonst keine geschlossene Platinfläche bildet. Um bei der Elektrode aus Engelhard-Leitplatin ebenfalls einen Widerstand kleiner als 100 Ω zu erhalten, sind mehrere Sintervorgänge erforderlich. Der erste Sintervorgang wird nach dem gleichen Ablauf wie bei der Demetron-Paste durchgeführt. Für jedes weitere Sintern heizt man den Ofen allerdings nur noch bis 450 °C für zwei Stunden bei einer Aufheizrate von 150 °C pro Stunde.

Um ein vollständiges Verbrennen der organischen Lösungsmittel der Platinpasten zu gewährleisten, wird während des Sinterns mit einer Aquariumpumpe kontinuierlich Luft über die Elektroden gepumpt. Dies ist insbesondere für die im Innern der Gasreferenzzelle liegenden Elektroden wichtig, da diese während des Betriebes nicht mehr gereinigt werden können. Organische Verunreinigungen können die Sauerstoffaktivität auf den Elektroden beeinflussen, da ein Teil des Referenzgases Sauerstoff mit dem Kohlenstoff auf den Elektroden reagiert.

Zur elektrischen Kontaktierung wurden kleine Platinnetze auf die Elektroden gesintert. An diese wiederum wurden Platindrähte gepunktet, die letztendlich den Kontakt zu den elektrischen Durchführungen der Kammer herstellen.

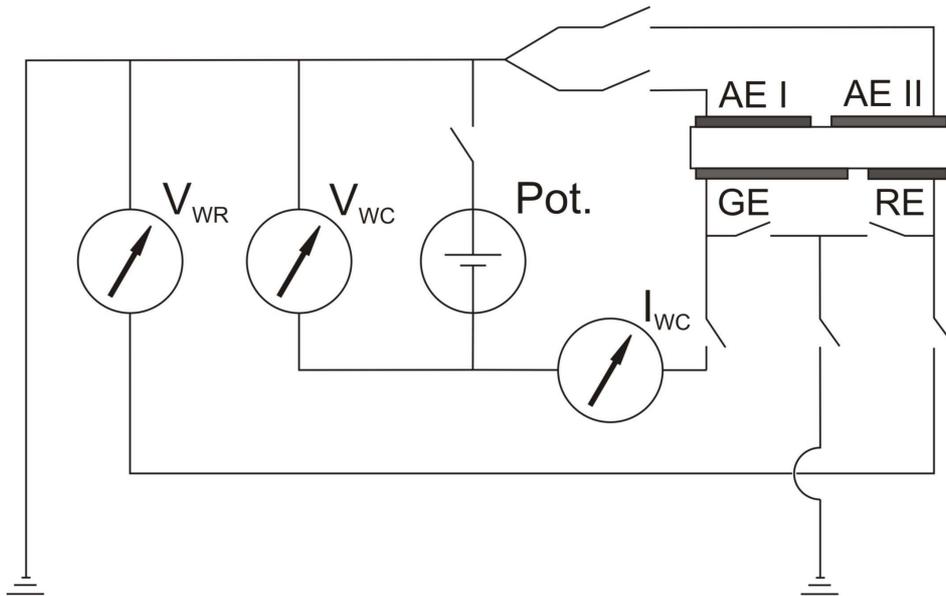


Abb. 3.19: Schematischer Aufbau der elektrischen Schaltung der Gasreferenzzelle.

3.3.2 Verklebung von CF16-Flansch und Keramikröhrchen

Ein wichtiges Kriterium bei der Konstruktion der Zelle ist die Gasdichtheit (Abb. 3.16). Besonders die Verbindung zwischen YSZ-Keramik und Edelstahl-CF16-Flansch¹² stellt hohe Anforderungen. Hier wird ein UHV-tauglicher Epoxyd-Kleber verwendet. Der Zweikomponentenkleber EpoTek H77 von Caburn-MDC Limited ist ein spezieller Keramik-Metall-Kleber, der laut Herstellerangabe bis zu einer Temperatur von 200 °C erhitzbar ist. Da für die Experimente jedoch Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C benötigt werden, musste die Probenheizung möglichst weit von der Klebestelle entfernt angebracht werden (siehe Abb. 3.12). Ein zusätzliches Thermoelement am Fuß des Röhrchens kontrolliert die Temperatur der Klebestelle. Der Kleber begann jedoch schon bei ca. 150 °C mit dem Sauerstoff im Röhrchen zu reagieren. Dies konnte zum großen Teil verhindert werden, indem die Klebestellen mit einem anderen Keramikkleber¹³ bedeckt wurden (Abb. 3.17–3.19).

¹² Der CF16-Flansch dient sowohl zur Befestigung der Zelle am Manipulator als auch zum Anbringen von Gaszuleitung und elektrischen Durchführungen. Details siehe Anhang C

¹³ UltraTemp 516 von T-E-Klebertechnik Hannover

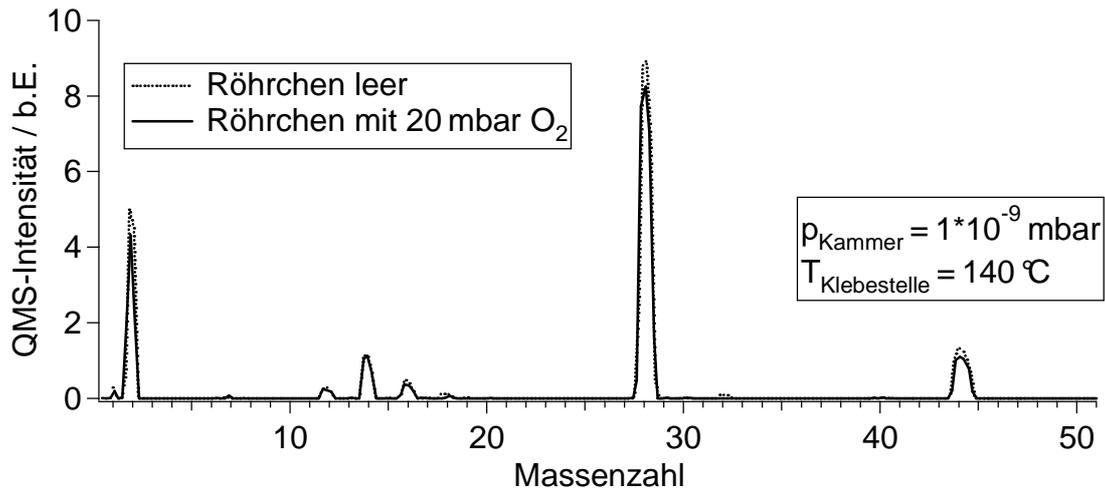


Abb. 3.16: Zusammensetzung des Restgases bei einem Kammerdruck von $1 \cdot 10^9 \text{ mbar}$ und einer Temperatur der Klebestelle von 140 °C , einmal ohne Referenzgas und einmal mit 20 mbar Sauerstoff in der Gasreferenzzelle.

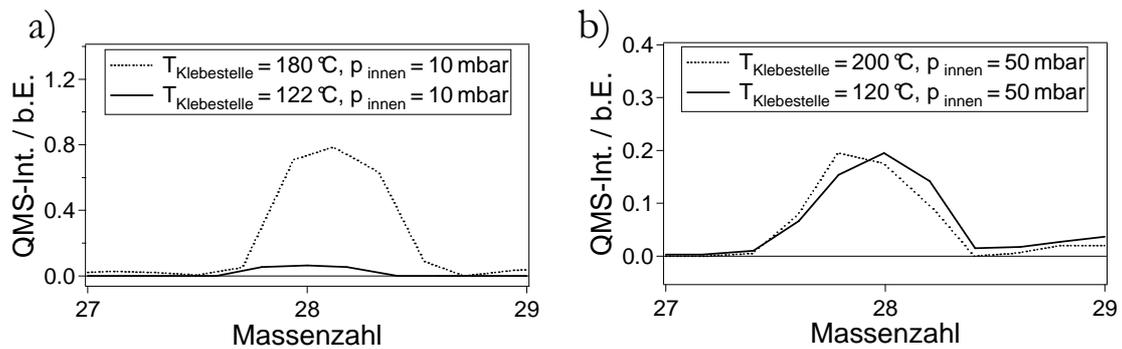


Abb. 3.17: Teil des Massenspektrums des Referenzgases nach dem Durchfließen der Gasreferenzzelle. a) CO-Peak ohne Abdeckung der Klebestelle mit Keramikkleber, b) CO-Peak mit Abdeckung der Klebestelle.

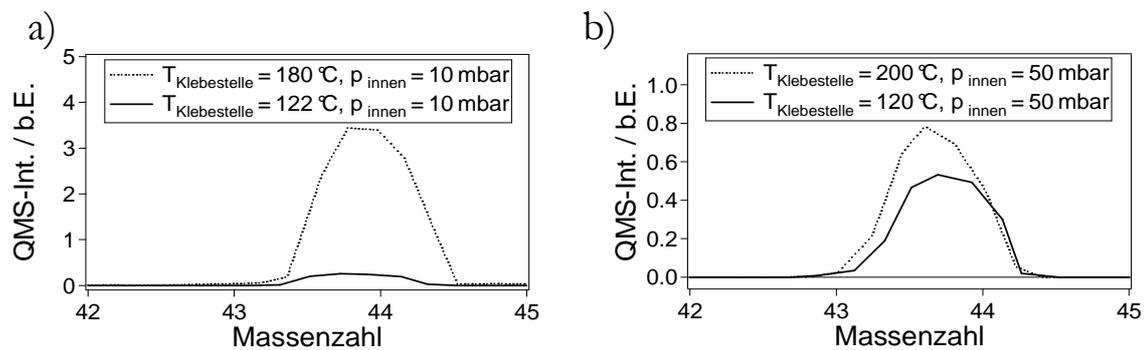


Abb. 3.18: Teil des Massenspektrums des Referenzgases nach dem Durchfließen der Gasreferenzzelle. a) CO₂-Peak ohne Abdeckung der Klebestelle mit Keramikkleber, b) CO₂-Peak mit Abdeckung der Klebestelle.

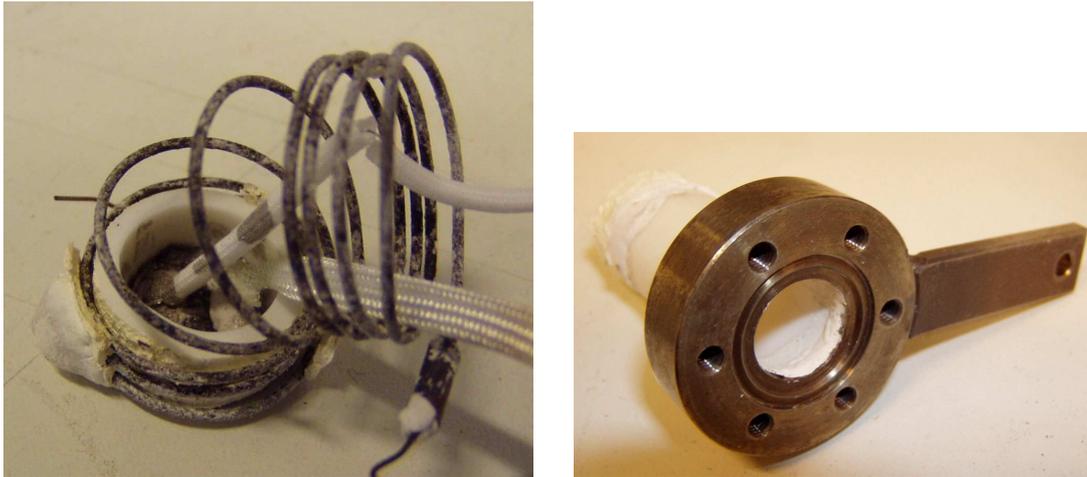


Abb. 3.19: Kontaktierung der Gegen- und Referenzelektrode im Innern der Zelle und abgedeckte Klebestelle Flansch/YSZ im Innern.

3.3.3 Heizung und Gaszuführung

Auch die Heizung der Gasreferenzzelle stellt besondere Ansprüche. Zum einen müssen an der Stirnseite des Röhrchens mit den katalytisch aktiven Metallelektroden Temperaturen von mehr als $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht werden, damit das YSZ ausreichend Ionenleitend wird, zum anderen darf die Klebestelle am Fuß des Röhrchens nicht wärmer als $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden. Deshalb wurden nur die ersten 30 mm des Röhrchens geheizt. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit von YSZ ermöglicht so einen Betrieb der Gasreferenzzelle bei $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ für ca. 1 Stunde. Bei ca. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ stehen mehr als 2 Stunden für Experimente zur Verfügung.

Geheizt wird die Gasreferenzzelle mit einem Stahl ummantelten Heizleiter der Firma Thermocoax, der mehrfach um die Spitze des Röhrchens gelegt wird (siehe oben). Der Heizleiter befindet sich in einem dünnen Stahlrohr, gegen das er mit einem Keramikpuder isoliert ist. Um einem elektrischen Kontakt mit der Ummantelung vorzubeugen, werden auf die abisolierten Enden des Heizdrahtes kleine Edelstahltüllen, die mit Keramikkleber gefüllt werden, gepunktet (Abb. 3.20). Da man bei einem Kontakt der Edelstahlhülle des Heizleiters eine weitere Elektrode auf dem YSZ hätte, wird der

Teil des Röhrchens, um den der Heizleiter gewickelt wird, mit Keramikkleber grundiert. Für einen besseren thermischen Kontakt ist die Heizspirale komplett in Keramikkleber eingebettet (Abb. 3.13).

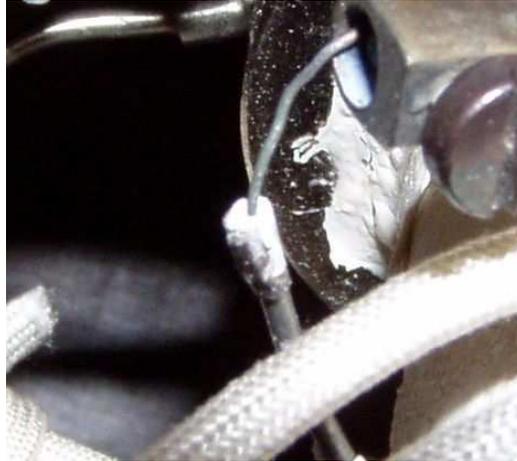


Abb. 3.20: Detail der Gasreferenzzelle: Tülle am Ende des Heizdrahtes.

Zur Temperaturmessung sind zwei Thermoelemente an der Gasreferenzzelle angebracht. Eines befindet sich an der Stirnseite des Röhrchens und dient der Proben-temperaturmessung, das andere befindet sich am Fuß des Röhrchens, um die Temperatur der Klebestelle zu kontrollieren (Abb. 3.12).

Die Gaszuführung erfolgt über zwei 1,25 mm dicke Edelstahlrohre, die in einen Edelstahlflansch münden. Über ein Rohr wird Sauerstoff dem Innern der Zelle zugeleitet, über das andere wird er wieder abgepumpt. Auf diese Weise lässt sich die Gasreferenzzelle mit Sauerstoff spülen, und man verhindert ein Abreagieren des Sauerstoffs und somit eine Veränderung der Sauerstoffaktivität. Die Zu- und Ableitung sind so an den Gaseinlass angeschlossen, dass man den Sauerstoffpartialdruck im Innern der Zelle ändern und das Abgas über ein Leakventil in der Kammer mit dem QMS untersuchen kann (Abb. 3.2). Durch die Länge¹⁴ der Zuleitung gibt es einen Druckabfall zwischen tatsächlichem Druck im Röhrchen und eingestelltem Druck am Flussregler. Diese Druckdifferenz wurde experimentell vor dem Einbau der Gasreferenzzelle in die Kammer bestimmt (Abb. 3.21). Den Abschluss der Gasreferenzzelle gegen das Vakuum in

¹⁴ Die Länge des Edelstahlrohrs vom Gaseinlass bis zur Gasreferenzzelle beträgt ca. 3 m.

der Kammer bildet ein Flansch mit den elektrischen Durchführungen für die Gegen- und Referenzelektrode im Innern (Abb. 3.22).

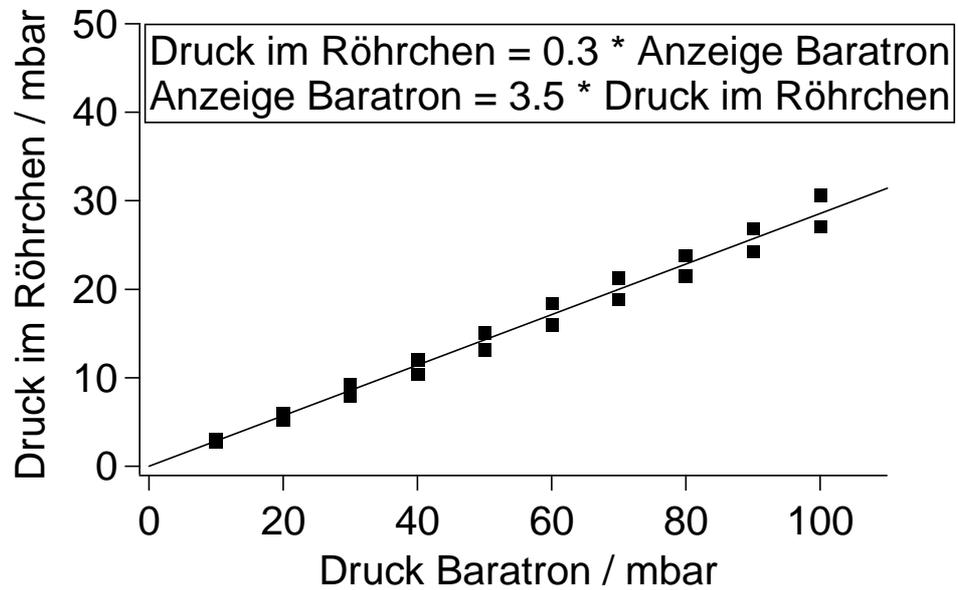


Abb. 3.21: Verhältnis von am Flussregler eingestelltem Druck und tatsächlichem Druck innerhalb der Gasreferenzzelle.

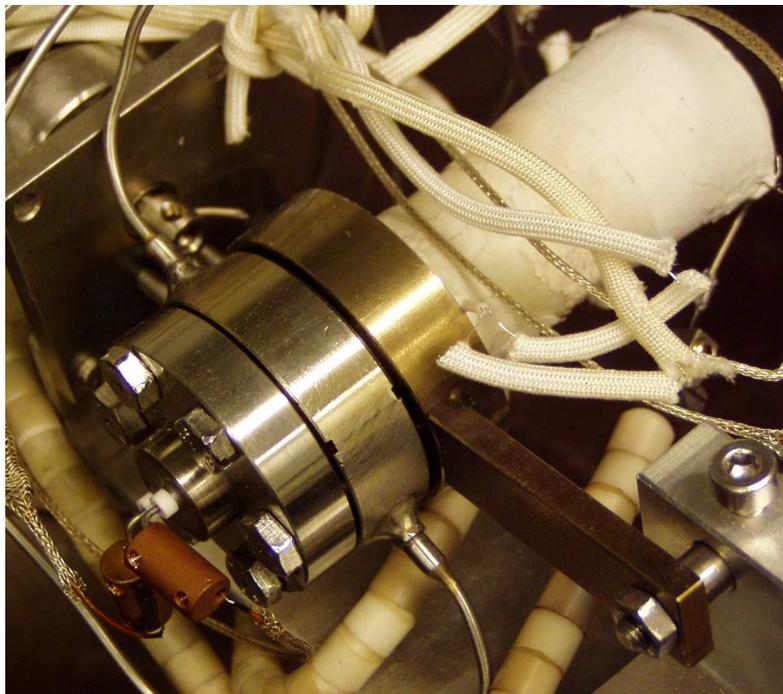


Abb. 3.22: Flansche der Gasreferenzzelle. Von links nach rechts: elektrische Durchführungen, Sauerstoffzu- und -ableitung, Befestigung am Manipulator.

4 Ergebnisse

4.1 Austrittsarbemessungen

Wenn das elektrochemische Pumpen existiert, sollten durch *spillover* hervorgerufene hohe Adsorbatbedeckungen auf der Metallelektrodenoberfläche im UHV-Experiment mit Oberflächenanalysemethoden sichtbar sein. Qualitativ wurde dieser *spillover* schon nachgewiesen, sowohl integral als auch ortsaufgelöst im XPS. [17,18,61] Eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit war, ob die von der Kelvin-Sonde gemessenen großen Austrittsarbemessungen auf Pt/YSZ durch echte Adsorbatänderungen oder zum Teil durch andere Effekte verursacht werden. Ferner sollte der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluss die Präparation auf das Verhalten beim elektrochemischen Pumpen hat. Vorhergehende Beobachtungen lassen einen solchen Einfluss erwarten.

4.1.1 Kelvin-Sonden-Messungen

Das Messprinzip der Kelvin-Sonde setzt voraus, dass entweder die Probe oder die Referenzelektrode geerdet ist. In den Experimenten, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, war immer die Probe geerdet¹. Man fixiert auf diese Weise das Fermi-Niveau der Probe auf einen bestimmten Wert. Wenn alle Teile der Oberfläche geerdet sind,

¹ Um die Oberfläche der Probe mit dem PEEM zu untersuchen, muss die Probe geerdet sein.

zeigt die Kelvin-Sonde die echte Austrittsenergieänderung. Wenn aber nicht alle Teile der Metallelektrode geerdet sind, kommen elektrostatische Effekte ins Spiel, denn unkontaktierte Bereiche würden ein anderes Potential als das Erdpotential aufweisen. Es ergibt sich ein Problem, wie es in Abb. 4.1 dargestellt ist. Die Kelvin-Sonde misst eine virtuelle Austrittsenergieerhöhung, die durch das Verschieben des Fermi-Niveaus der Probe verursacht wird.

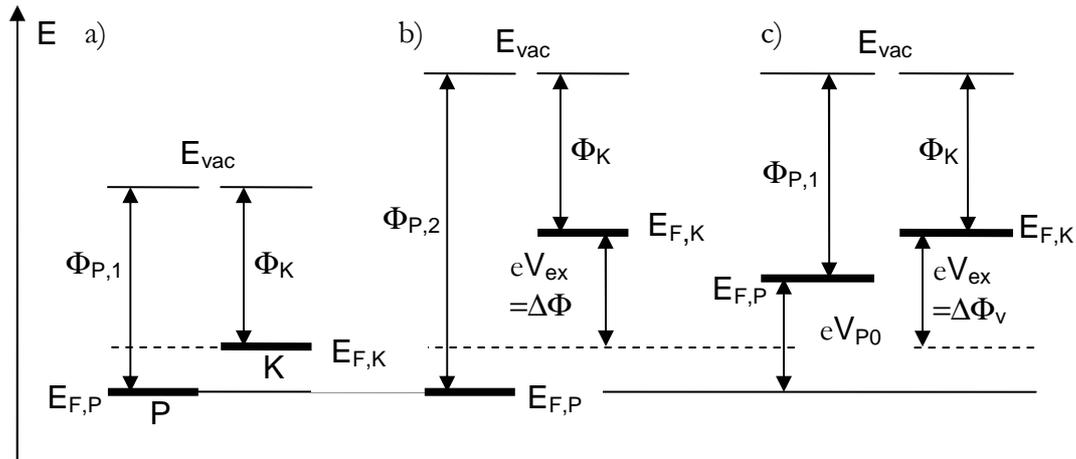


Abb. 4.1: P: Probe, K: Kelvin-Sonde, Φ_p : Austrittsarbeit der Probe, Φ_K : Austrittsarbeit der Kelvin-Sonde, E_F : Fermi-Niveau, E_{vac} : Vakuum-Niveau. a) Ausgangssituation. b) Tatsächliche Austrittsenergieerhöhung der Probe $\Phi_{P,2} > \Phi_{P,1}$: Die Kelvin-Sonde misst im Vergleich zu a) eine Austrittsenergieerhöhung $\Delta\Phi$. c) Scheinbare Austrittsenergieerhöhung der Probe: $E_{F,P}$ wird um V_{P0} verschoben: Auch hier misst die Kelvin-Sonde eine Austrittsenergieerhöhung $\Delta\Phi_v$, diese ist allerdings nur virtuell und beträgt $\Delta\Phi_v = eV_{P0}$.

Dieses Artefakt lässt sich experimentell leicht erzeugen (Abb. 4.2), indem man statt des Erdpotentials ein variables elektrisches Potential an die Probe legt. Führt man Austrittsenergiemessungen mit der Kelvin-Sonde an Luft ($p(O_2) \approx 200$ mbar) an Platinelektroden auf YSZ durch, kann man davon ausgehen, dass sich die Sauerstoffbedeckung der Elektrode nicht ändert. Für diese Experimente wurde die Gasreferenzzelle verwendet, da sich mit ihr auch der Einfluss der Präparation der Elektroden auf die Kelvin-Sonden-Messung zeigen lässt.

Legt man ohne einen Potentiostat zu benutzen ein Potential an der Arbeitselektrode an (Abb. 4.2 a) und Abb. 4.3), erhält man Fall c) aus Abb. 4.1. Das Fermi-Niveau der Probe wird um den Betrag der angelegten Spannung verschoben. Man sieht, dass das

Messsignal der Kelvin-Sonde dieser Potentialänderung folgt, unabhängig von der Temperatur der Probe. Sowohl bei ionenleitender Probe ($T = 550\text{ °C}$) als auch bei isolierender Probe ($T = 34\text{ °C}$) lässt sich die Kelvin-Sonden-Messung beeinflussen.

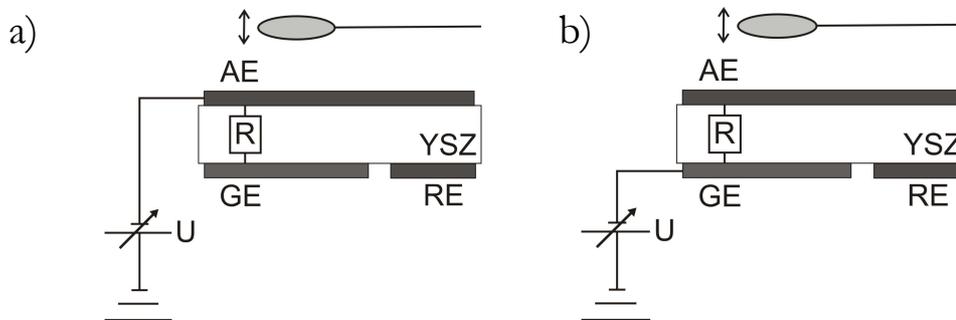


Abb. 4.2: Schaltbild für die Experimente zur Erzeugung von Artefakten bei Austrittsarbeitsmessungen mit der Kelvin-Sonde. Es wird jeweils a) die Arbeitselektrode oder b) die Gegenelektrode positiv oder negativ polarisiert. AE und GE stehen nur mit einem „endlichen“ Widerstand R in elektrischem Kontakt, wenn die Probe Sauerstoffionen-leitend ist (ab ca. 350 °C).

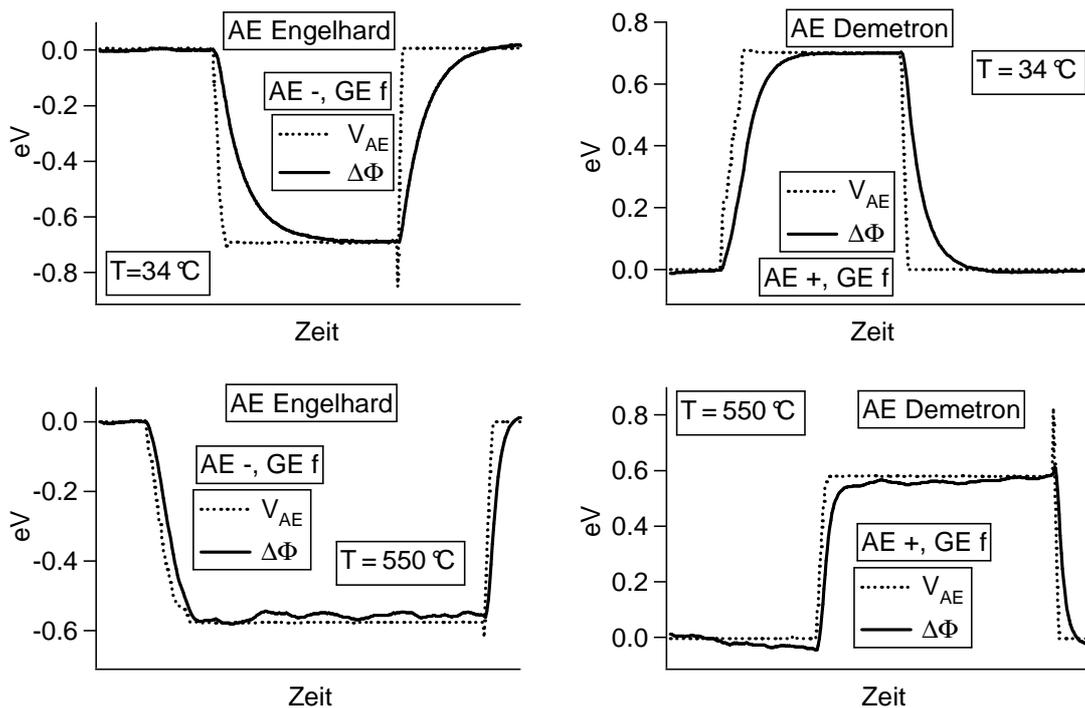


Abb. 4.3: Variation des Potentials der Arbeitselektrode der Gasreferenzzelle: Artefakte bei Messungen mit der Kelvin-Sonde über der Arbeitselektrode² entsprechend der Anordnung in Abb. 4.2 a). Experimente an Luft bei 34 °C und 550 °C . AE -/+ : Arbeitselektrode mit Potential V_{AE} , GE f: unkontaktierte Gegenelektrode, $\Delta\Phi$: Messsignal der Kelvin-Sonde.

² Das Verhalten der beiden Arbeitselektroden (aus Engelhard, bzw. Demetron Platin-Paste) ist identisch. Deshalb ist pro Experiment nur das Verhalten einer Seite abgebildet.

Entfernt man den elektrischen Kontakt der Arbeitselektrode und variiert wiederum ohne Potentiostat das Potential der Gegenelektrode (Abb. 4.2 b)) erhält man das in Abb. 4.4 wiedergegebene Verhalten. Bei kaltem ($T = 34\text{ °C}$) Festkörperionenleiter hat die Variation des Potentials der Gegenelektrode keinen Einfluss auf die Kelvin-Sonden-Messung. Wiederholt man das Experiment jedoch bei $T = 550\text{ °C}$, ist das YSZ Sauerstoffionen-leitend, und es befindet sich auf dem Potential der Gegenelektrode. Damit befindet sich nun auch die unkontaktierte Arbeitselektrode auf dem Potential der Gegenelektrode. Das Kelvin-Sonden-Signal folgt der angelegten Spannung an der Gegenelektrode, da auch hier wieder das Fermi-Niveau der Arbeitselektrode verschoben wird.

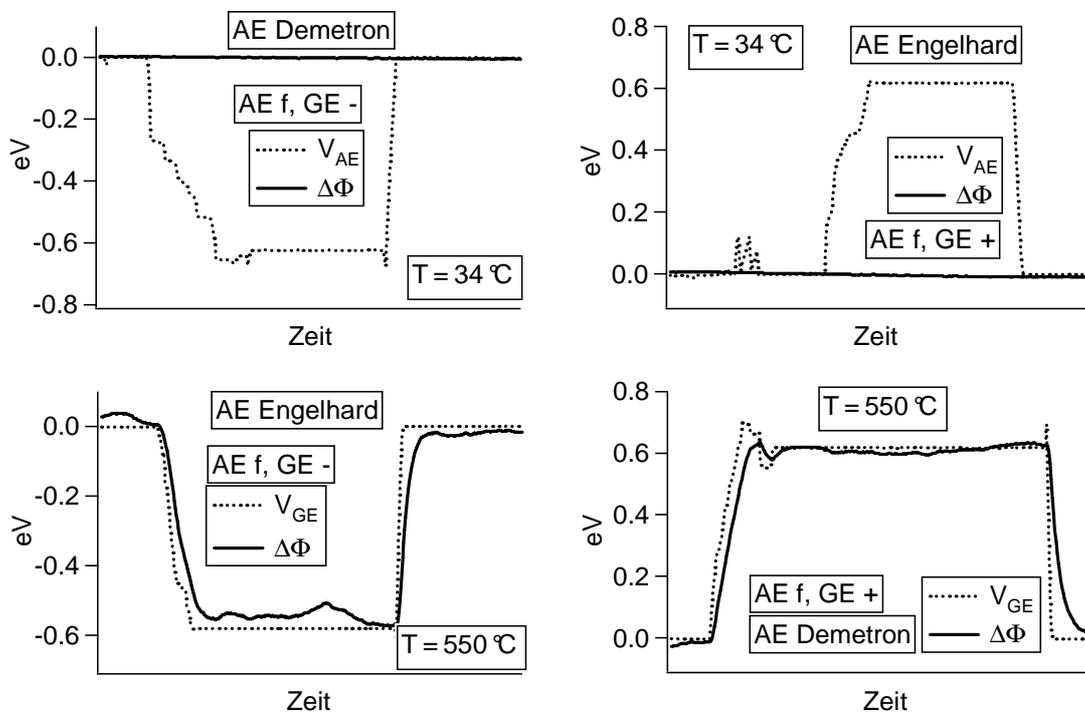


Abb. 4.4: Variation des Potentials der Gegenelektrode der Gasreferenzzelle: Artefakte bei Messungen mit der Kelvin-Sonde über der Arbeitselektrode³ entsprechend der Anordnung in Abb. 4.2 b). Experimente an Luft bei 34 °C und bei 550 °C . AE f: unkontaktierte Arbeitselektrode, GE -/+ : Gegenelektrode mit Potential V_{GE} , $\Delta\Phi$: Messsignal der Kelvin-Sonde.

³ Auch hier ist das Verhalten der beiden Arbeitselektroden (aus Engelhard, bzw. Demetron Platinpaste) identisch. Es ist wiederum pro Experiment nur das Verhalten einer Seite abgebildet.

Da die Metallelektroden der Gasreferenzzelle durch Sintern von Platinpasten hergestellt wurden, gibt es Grund zur Annahme, dass möglicherweise während des Experiments nicht alle Teile der Oberfläche in gutem elektrischem Kontakt untereinander sind. Wie schon erwähnt, wurden die Experimente an Luft innerhalb und außerhalb der Zelle durchgeführt. Unter der Annahme, dass die Arbeitselektrode unter diesen Bedingungen immer komplett mit Sauerstoff bedeckt ist, sollte bei Messungen mit der Kelvin-Sonde während elektrochemischen Pumpens nur der elektrostatische Beitrag eine Rolle spielen. Nun auftretende Unterschiede sollten die verschiedenen elektrischen Leitfähigkeiten, falls nicht alle Teile der Elektrode elektrisch kontaktiert sind, der beiden Metallfilme widerspiegeln. Allerdings ist die Annahme, dass die Sauerstoffbedeckung sich während des elektrochemischen Pumpens nicht ändert, nicht notwendigerweise zutreffend, da eine Potentialänderung von 1V zu einem Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks um ca. 26 Größenordnungen führt, wie eine einfache Rechnung mit der Nernst-Gleichung zeigt.

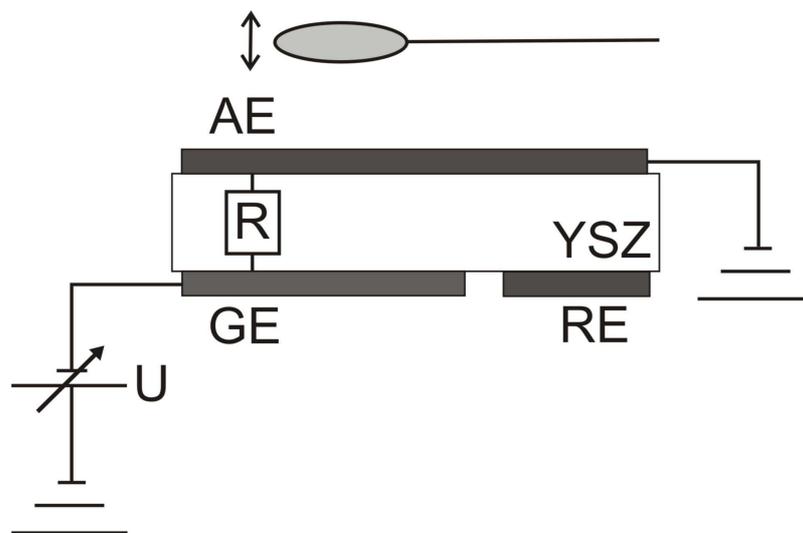


Abb. 4.5: Schaltbild für die Experimente zum Vergleich der verschieden präparierten Arbeitselektroden mit der Kelvin-Sonde. Die Arbeitselektrode ist immer geerdet, die Gegenelektrode wird ohne Potentiostat polarisiert. Experimente an Luft bei $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In einem weiteren Experiment werden nun die verschieden präparierten Arbeitselektroden der Gasreferenzzelle verglichen (Abb. 4.6)⁴. Dazu wird die Kelvin-Sonde jeweils über den beiden geerdeten Arbeitselektroden und über einem Platinnetz⁵ auf einer der Arbeitselektroden platziert (Abb. 4.5). Die langsame Änderung des Kelvin-Sonden-Signals in Abb. 4.6 nach dem An- oder Ausschalten des Pumppotential kann einem langsamen Aufladen der Elektroden zugeschrieben werden. Mit einem Pumppotential von 1 V zwischen Arbeits- und Gegenelektrode misst die Kelvin-Sonde an beiden Arbeitselektroden eine Austrittsarbeitsänderung, die auf der Demetron-Seite 0,38 eV und auf der Engelhard-Seite 0,22 eV beträgt. Bleibt man bei der Annahme, dass auf beiden Arbeitselektroden eine konstante Sauerstoffbedeckung herrscht, gibt es hier einen elektrostatischen Beitrag von ca. 20–30% am Kelvin-Sonden-Signal, der mit demselben Anteil von unkontaktierter Metalloberfläche einhergeht. Das unterschiedliche Verhalten der Elektroden wird durch die empfindliche mikrokristalline Struktur des Metallfilms, die eng mit der Probenpräparation zusammenhängt, verursacht. Um zu überprüfen, ob der elektrostatische Beitrag wirklich auf elektrisch unkontaktierte Teile der Oberfläche zurückzuführen ist, wurde auch über dem Platinnetz, das zur Befestigung der elektrischen Zuleitungen auf den Elektroden platziert wurde, gemessen. Hier besteht durch das feine Netz und den etwas dichteren Platinfilm sicher Erdkontakt. Wie im unteren Teil von Abb. 4.6 zu sehen ist, hat dort das elektrochemische Pumpen keinen Einfluss auf das Kelvin-Sonden-Signal. Dieses Ergebnis bestätigt auch, dass elektrochemisches Pumpen an Luft die Sauerstoffbedeckung nicht nachweisbar ändert. Wäre das der Fall, könnte man dies am Signal der Kelvin-Sonde erkennen.

⁴ Auch dieses Experiment wurde ohne Potentiostat durchgeführt.

⁵ Das Netz dient der elektrischen Kontaktierung der Arbeitselektrode. An dieser Stelle der Arbeitselektrode ist der Platinfilm dicker und damit dichter als an der übrigen Elektrode, da das Netz in einem zusätzlichen Sintervorgang aufgebracht wurde.

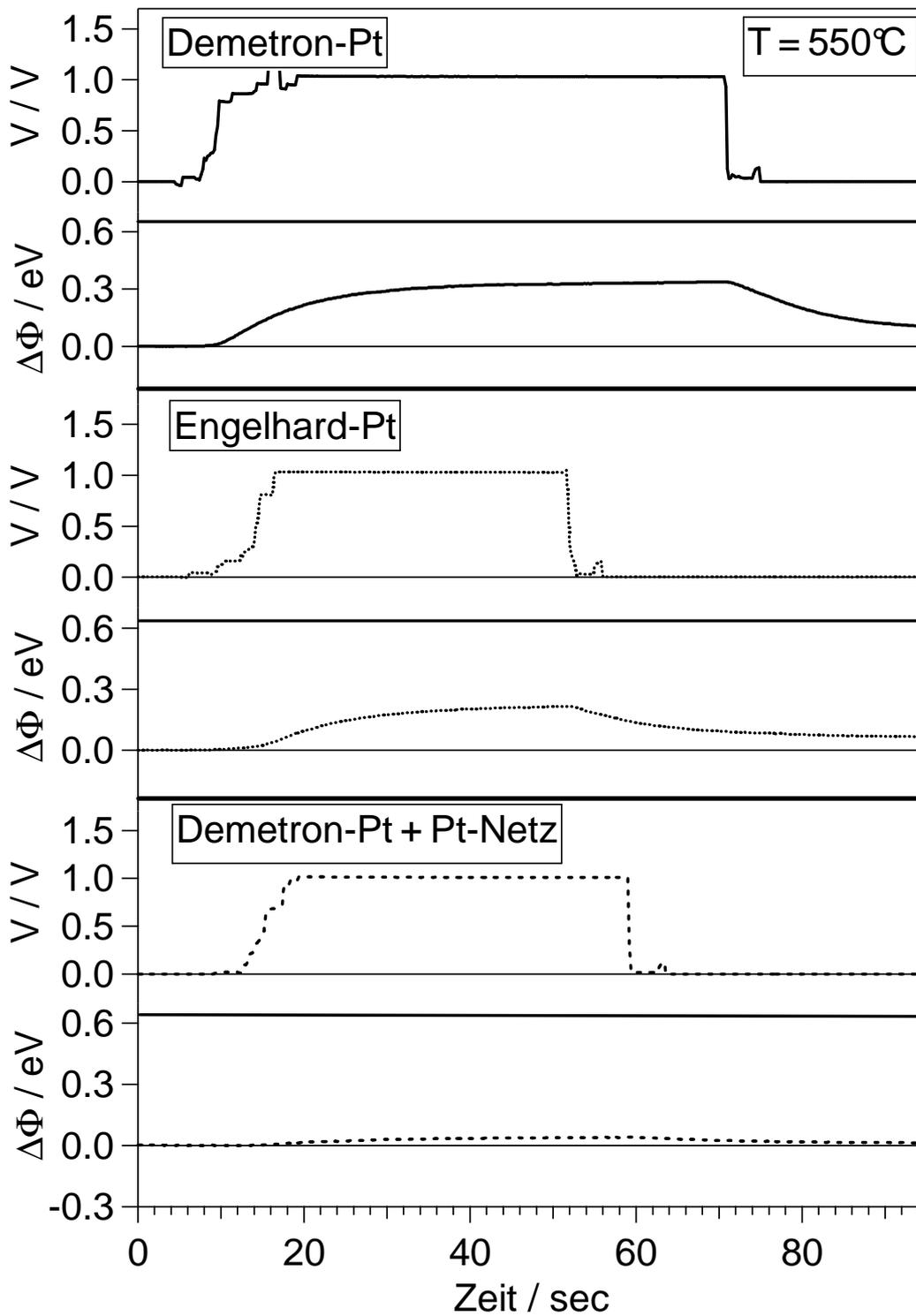


Abb. 4.6: Elektrochemische Pump-Experimente mit der Gasreferenzzelle zeigen die verschiedenen Reaktionen der beiden Pt-Pasten der Firmen Engelhard und Demetron (DEGUSSA) bei Austritts- arbeitsmessungen mit einer Kelvin-Sonde. Das Experiment wurde unter Atmosphärendruck innerhalb und außerhalb der Zelle durchgeführt.

4.1.2 UHV-Messungen ohne Gasreferenzzelle

Ein Großteil der Experimente wurde mit einer Probe aus Patras, die von Vayenas zur Verfügung gestellt wurde, durchgeführt. Bei dieser Probe befinden sich alle drei Elektroden im selben Gasraum, der UHV-Kammer. Bei elektrochemischem Pumpen mit einem Potentiostaten von Sauerstoff auf die Arbeitselektrode besteht der entscheidende Nachteil, dass an Gegen- und Referenzelektrode nicht genug Sauerstoff zum Einbau in den Festelektrolyten zur Verfügung steht. Wie man in Abb. 4.7 sieht, kommt es erst ab einer Spannung von ca. $1,7\text{V}^6$, der Zersetzungsspannung von YSZ, zu einem nennenswerten Stromfluss. Bei einem Strom von $0,1\text{ mA}$ bilden sich bei der gegebenen Probengeometrie ungefähr $0,1\text{ ML}$ Sauerstoff auf Platin pro Sekunde. [35]

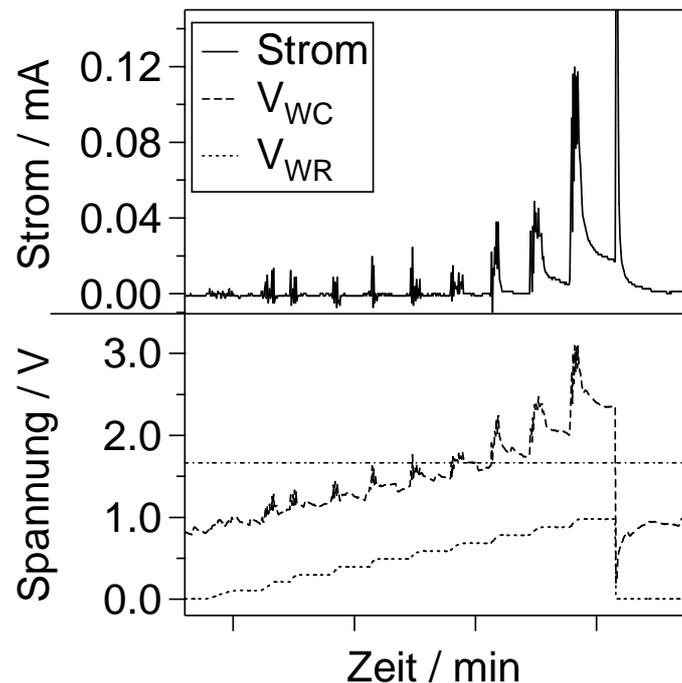


Abb. 4.7: Stromfluss durch den Festelektrolyten zwischen Gegen- und Arbeitselektrode bei $T=400^\circ\text{C}$ und einem Kammerdruck von $p=2\cdot 10^9\text{ mbar}$. V_{WC} : Spannung zwischen Gegen- und Arbeitselektrode, V_{WR} : Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode. Ab ca. $1,7\text{ V}$ wird Zr^{4+} zu metallischem Zr reduziert.

⁶ Normalpotential Y_2O_3 : $-2,372\text{ V}$ ($\text{Y}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Y}$), Normalpotential ZrO_2 : $-1,553\text{ V}$ ($\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Zr}$) [62]

Misst man nach einem Pumpexperiment das Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, die erst Sauerstoff und dann Wasserstoff ausgesetzt werden, stellt man das in Abb. 4.8 gezeigte Verhalten fest. Zu Beginn des Experiments hat die Zelle eine Ruhespannung von ca. -400 mV. Diese entsteht durch eine elektromotorische Kraft im Festelektrolyten (Abb. 4.9 a)). Lässt man nun Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) in die Kammer ein, so erhöht sich diese Potentialdifferenz auf ca. 1500 mV, da eine unterschiedliche Sauerstoffaktivität an den Dreiphasengrenzen der Elektroden herrscht. Verursacht wird dies durch die Oxidation des metallischen Zirkons durch Sauerstoff an der Dreiphasengrenze. Nach einigen Minuten ist die Zusammensetzung des Festelektrolyten an der Dreiphasengrenze der Gegenelektrode gleich der an der Arbeitselektrode (Abb. 4.9 b)), das Potential nähert sich Null, die Sauerstoffaktivitäten sind gleich groß. Sobald man keinen Sauerstoff mehr aus der Gasphase anbietet, verbraucht sich der auf der Gegenelektrode adsorbierte Sauerstoff zum einen durch Reaktion mit Kohlenstoffverunreinigungen⁷, zum anderen durch weitere Oxidation des Zirkons. Als Folge hiervon steigt das Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wieder auf 1250 mV an. Entfernt man nun auch den Sauerstoff auf der Arbeitselektrode durch die Reaktion mit Wasserstoff ($p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar), stellt man den ursprünglichen Zustand wieder her.

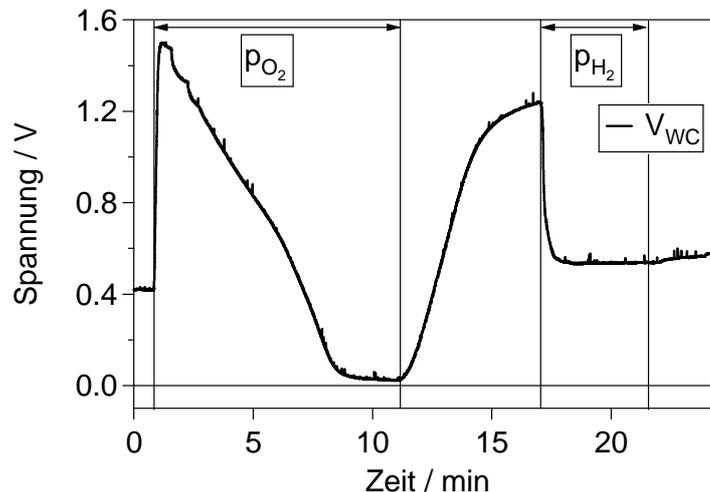


Abb. 4.8: Potential zwischen Gegen- und Arbeitselektrode bei Oxidation ($p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) und Reduktion ($p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) der Probe bei $T = 400$ °C und bei offenem Stromkreis.

⁷ Die Arbeitselektrode kann vor den Experimenten gesputtert werden, dies ist bei der Gegenelektrode nicht möglich.

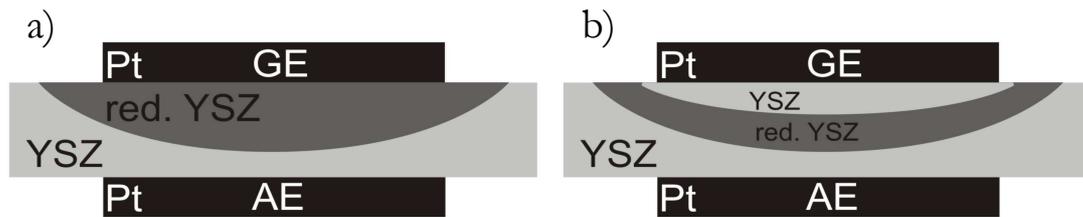


Abb. 4.9: Schematische Darstellung der Probe. a) Unter der Gegenelektrode befindet sich ein Bereich mit reduziertem YSZ (red. YSZ), in dem ein Teil YSZ zu metallischem Zr reduziert ist. b) Nach einigen Minuten in $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar ist ein Teil der reduzierten Zone wieder oxidiert worden. Die reduzierten Bereiche sind nicht maßstabsgetreu, sondern stark vergrößert gezeichnet.

Abb. 4.11 zeigt die Aufnahmekurve für Sauerstoff mit und ohne elektrochemisches Pumpen. Die elektrischen Schaltungen für den Teil der Messung mit offenem Stromkreis (ohne elektrochemisches Pumpen) und den Teil der Messung mit arbeitendem Potentiostaten (mit elektrochemischem Pumpen) sind in Abb. 4.10 dargestellt. Nach der Präparation der Probe führt das Aussetzen mit Sauerstoff bei $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar zu einem Austrittsarbeitensanstieg um 980 meV. Die Reinigung der Oberfläche durch Abdrehen von Sauerstoff, gefolgt von einem Aussetzen in Wasserstoff $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar, führt zu einer Austrittsarbeiterniedrigung um 730 meV. Diese Werte sind in wiederholten Sauerstoffadsorption/Wasserstofftitration-Zyklen gut reproduzierbar. Die Austrittsarbeitensänderungen können der Sauerstoffadsorption zugeordnet werden. Die größere Austrittsarbeitensänderung zu Beginn des Experiments kann einer zusätzlichen Entfernung von Kohlenstoffverunreinigungen zugeschrieben werden. In der Literatur werden für die verschiedenen Platinorientierungen Austrittsarbeitensänderungen genannt, die nicht sonderlich von den hier gemessenen Werten abweichen, z. B. 500 meV für Pt(100)/O₂, [63] 700–800 meV für Pt(110)/O₂ [64] und 480 meV für Pt(111)/O₂. [65] Elektrochemisches Pumpen mit $V_{\text{WR}} = 0,8$ V verursacht bei einer adsorbatfreien Oberfläche einen Anstieg der Austrittsarbeit um 830 meV. Wenn dieser Austrittsarbeitensanstieg nur aufgrund von Sauerstoff-*spillover* vom YSZ verursacht wird, dann sollte die Oberfläche nahezu mit Sauerstoff gesättigt sein. Anschließendes Behandeln dieser Oberfläche mit Sauerstoff aus der Gasphase sollte nur mit einer verhältnismäßig kleinen Austrittsarbeitensänderung verbunden sein. Allerdings zeigt das Experiment einen Austrittsarbeitensanstieg um 620 meV, der nur ein wenig unter dem Wert für die Sauerstoffadsorption ohne elektrochemisches Pumpen liegt. Auch hier führt Titration mit Wasserstoff fast zum Ausgangswert zurück.

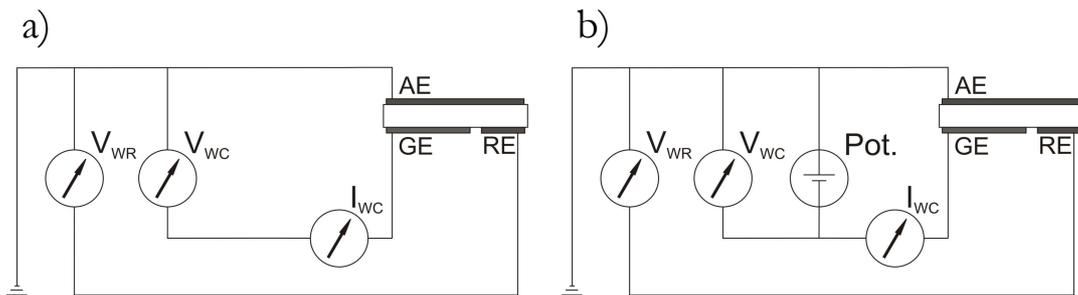


Abb. 4.10: Elektrisches Schaltbild der Elektroden der YSZ-Probe während des Experiments aus Abb. 4.11. a) offener Stromkreis, b) bei elektrochemischem Pumpen mit Potentiostat.

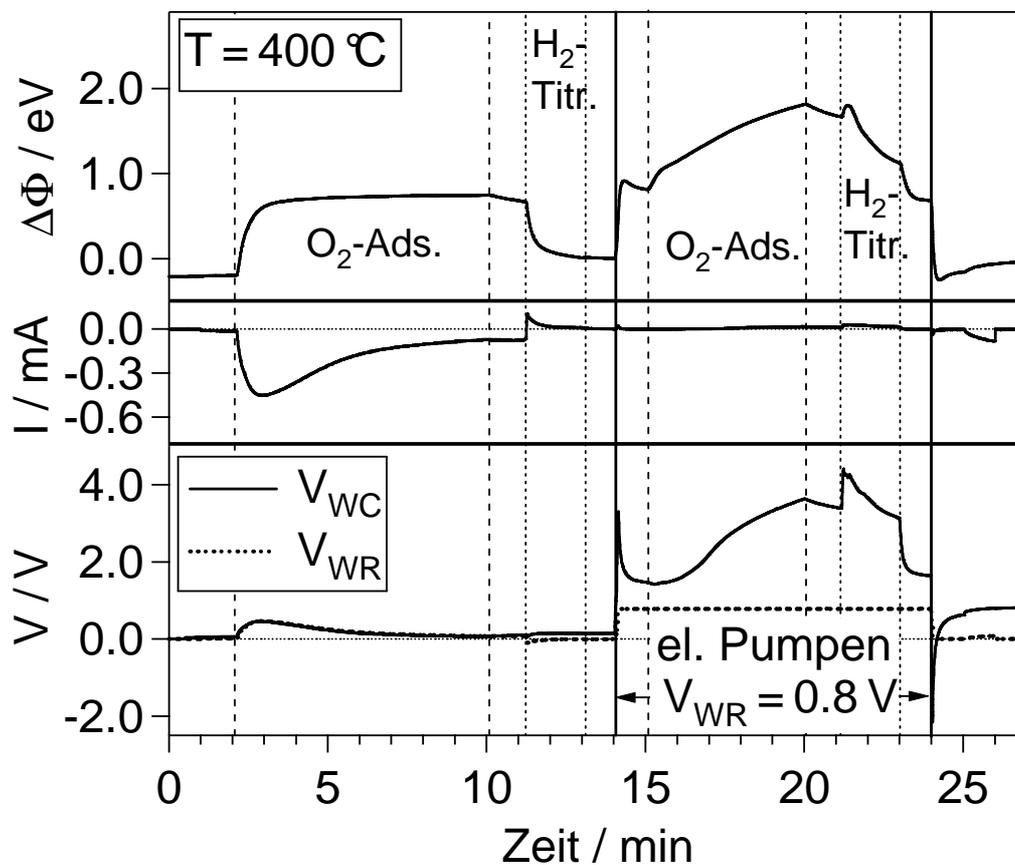


Abb. 4.11: Nachweis zum Vorliegen zusätzlicher Effekte auf die mit der Kelvin-Sonde gemessene Austrittsleistungsänderung neben dem eigentlichen spillover von Sauerstoff. Gezeigt ist der Effekt der Sauerstoffadsorption einmal ohne und einmal mit elektrochemischem Pumpen auf die Austrittsleistungsänderung. Die Austrittsarbeit, gemessen mit der Kelvin-Sonde, ist zusammen mit dem Strom I zwischen Arbeits- und Gegenelektrode und den Potentialen der Referenz- und Gegenelektrode abgebildet. Nach einem Oxidations-/Reduktions-Zyklus (siehe Text) wurde die Probe erst Sauerstoff mit $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ausgesetzt, gefolgt von einer Titration mit Wasserstoff bei $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. Nachdem das Pumppotential auf $V_{\text{WR}} = 0,8 \text{ V}$ eingestellt wurde, wurde die Austrittsarbeit während der Aufnahme von Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$), gefolgt von einer Titration mit Wasserstoff ($p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$), aufgenommen.

Das obige Experiment zeigt eindeutig, dass der Hauptteil des durch elektrochemisches Pumpen verursachten Austrittsarbeitensanstiegs nicht einer Sauerstoff-*spillover*-Spezies zugeordnet werden kann, sondern einen anderen Ursprung hat. Wie im Weiteren gezeigt wird, kommen zwei zusätzliche Effekte ins Spiel.

Man kann nun vermuten, dass eine Arbeitselektrode, die größtenteils elektrisch nicht kontaktiert ist, die vorgeschlagene Gleichheit $\Delta\Phi = e\Delta V_{WR}$ in Analogie zu den in Abb. 4.4 gezeigten Experimenten erklären würde. Diese Beziehung wäre einfach ein Artefakt, verursacht durch elektrostatische Effekte. Leider ist dieses Problem komplexer. Erstens zeigen einfache Widerstandsmessungen mit zwei Metallspitzen auf der Pt/YSZ-Probe an Luft und bei $\approx 20^\circ\text{C}$ eine gute Leitfähigkeit von einigen Ohm über eine Distanz von wenigen Millimetern. Die Kontaktierung der Arbeitselektrode lässt eine Widerstandsmessung über die gesamte Fläche der Elektrode zu⁸. Sie zeigt auch im Vakuum normales ohmsches Verhalten (Abb. 4.12), ist also makroskopisch leitfähig. Für einen Beweis, dass elektrostatische Effekte eine entscheidende Rolle spielen, muss also gezeigt werden, dass unter Arbeitsbedingungen Teile der Arbeitselektrode den elektrischen Kontakt mit der Erdung verlieren.

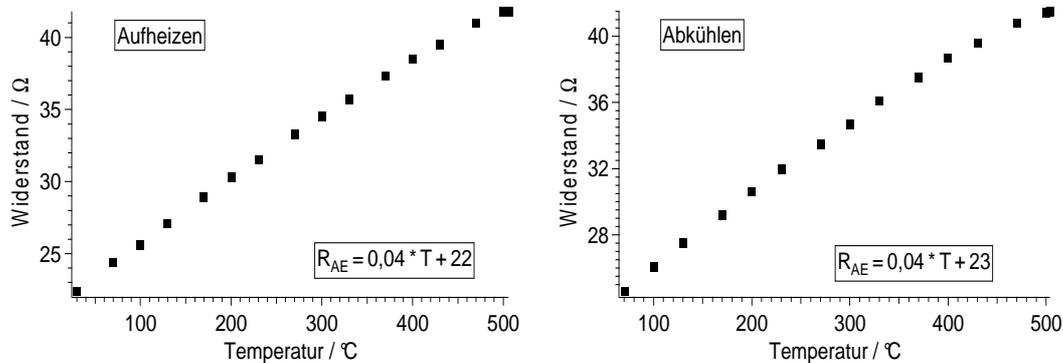


Abb. 4.12: Lateraler Widerstand der Arbeitselektrode gemessen zwischen den beiden Kontakten der Arbeitselektrode im UHV (siehe Kap. 3.2).

⁸ siehe Kapitel 3.2

Zweitens gibt es keinen Zweifel daran, dass echter *spillover* existiert und einen Beitrag zum gemessenen Austrittsarbeitssignal liefert. Mit einer unkontaktierten Metallelektrode würde es keinen *spillover* wie mit einer vom Potentiostaten kontrollierten Elektrode geben, da dann kein Potential zwischen Gegen- und Arbeitselektrode anliegen würde, das die Triebkraft für den Sauerstoffionenstrom durch den Festelektrolyten ist.

Die Aufgabe ist nun, die elektrostatischen Effekte vom echten *spillover* in der Austrittsarbeitsmessung zu trennen. Dieses wird möglich, wenn man zwei sich ergänzende Methoden zur Austrittsarbeitsmessung benutzt, das PEEM und die Kelvin-Sonde. Im Gegensatz zur Kelvin-Sonde, die nicht zwischen elektrostatischem Potential und echtem Austrittsarbeitsunterschied auf der untersuchten Fläche unterscheiden kann, ist das PEEM nur sensitiv auf letzteres. Typischerweise liegt eine Spannung von 10–20 kV zwischen Probe und PEEM-Optik an, die eine Potentialänderung von einigen Volt unbedeutend werden lässt, so lange es nur die PEEM-Intensität betrifft.

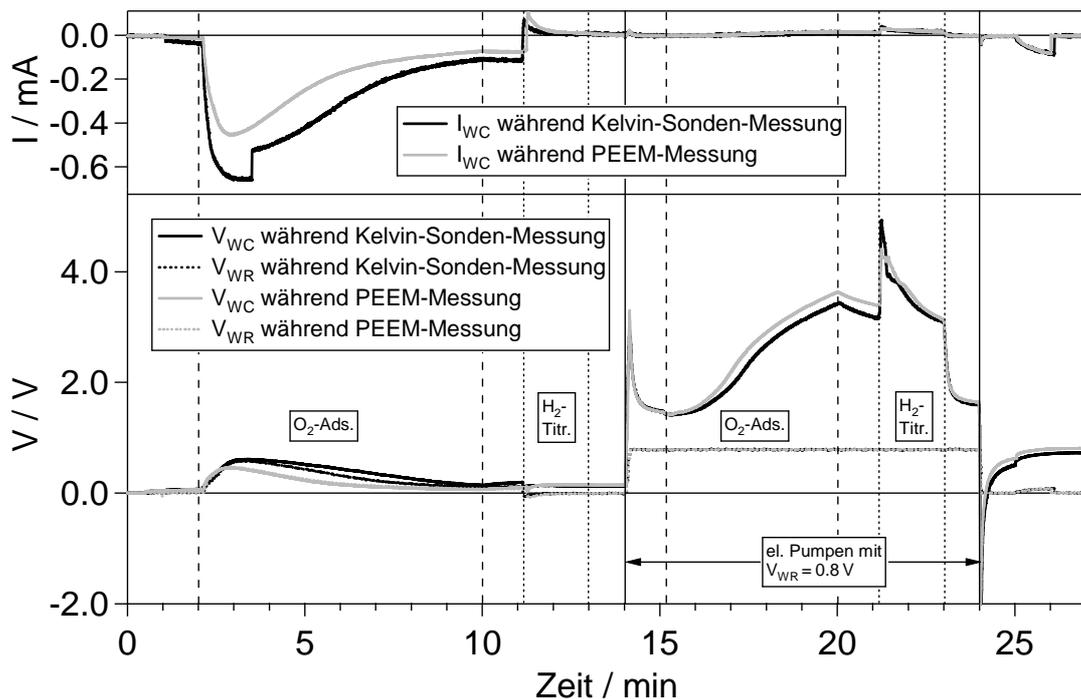


Abb. 4.13: Strom und Spannung während des Adsorptions-/Titrations-/elektrochemischen Pumpen-Experiments. Dunkel: Strom und Spannung während der Messung der Austrittsarbeit mit der Kelvin-Sonde, hell: Strom und Spannung während der Messung der Austrittsarbeit mit dem PEEM. Vgl. Abb. 4.11.

Um die Daten aus beiden Messmethoden (PEEM und Kelvin-Sonde) vergleichen zu können, ist es notwendig, eine reproduzierbare Prozedur für einen Ablauf Sauerstoffadsorption/elektrochemisches Pumpen/Wasserstofftitration einzuführen. Auf Grund der Geometrie und des Messprinzips ist es nicht möglich, beide Methoden gleichzeitig anzuwenden⁹. Deshalb wiederholt man das Experiment mehrere Male vor der Kelvin-Sonde und vor dem PEEM, so dass beide Messungen zueinander in Beziehung gesetzt werden können (Abb. 4.13). Die Ergebnisse, wie in Abb. 4.14 dargestellt, zeigen die Änderung der Austrittsarbeit gemessen mit der Kelvin-Sonde und die Änderung der PEEM-Intensität im gesamten Bild und in zwei ausgewählten Bereichen. Diese zwei Bereiche repräsentieren zwei verschiedene Typen des Verhaltens der Elektrode während des elektrochemischen Pumpens. Eine Auswahl an PEEM-Bildern zeigt dieses unterschiedliche Verhalten der Oberfläche während des Experiments (Abb. 4.15).

⁹ Der genaue Ablauf der Prozedur findet sich in Anhang D.

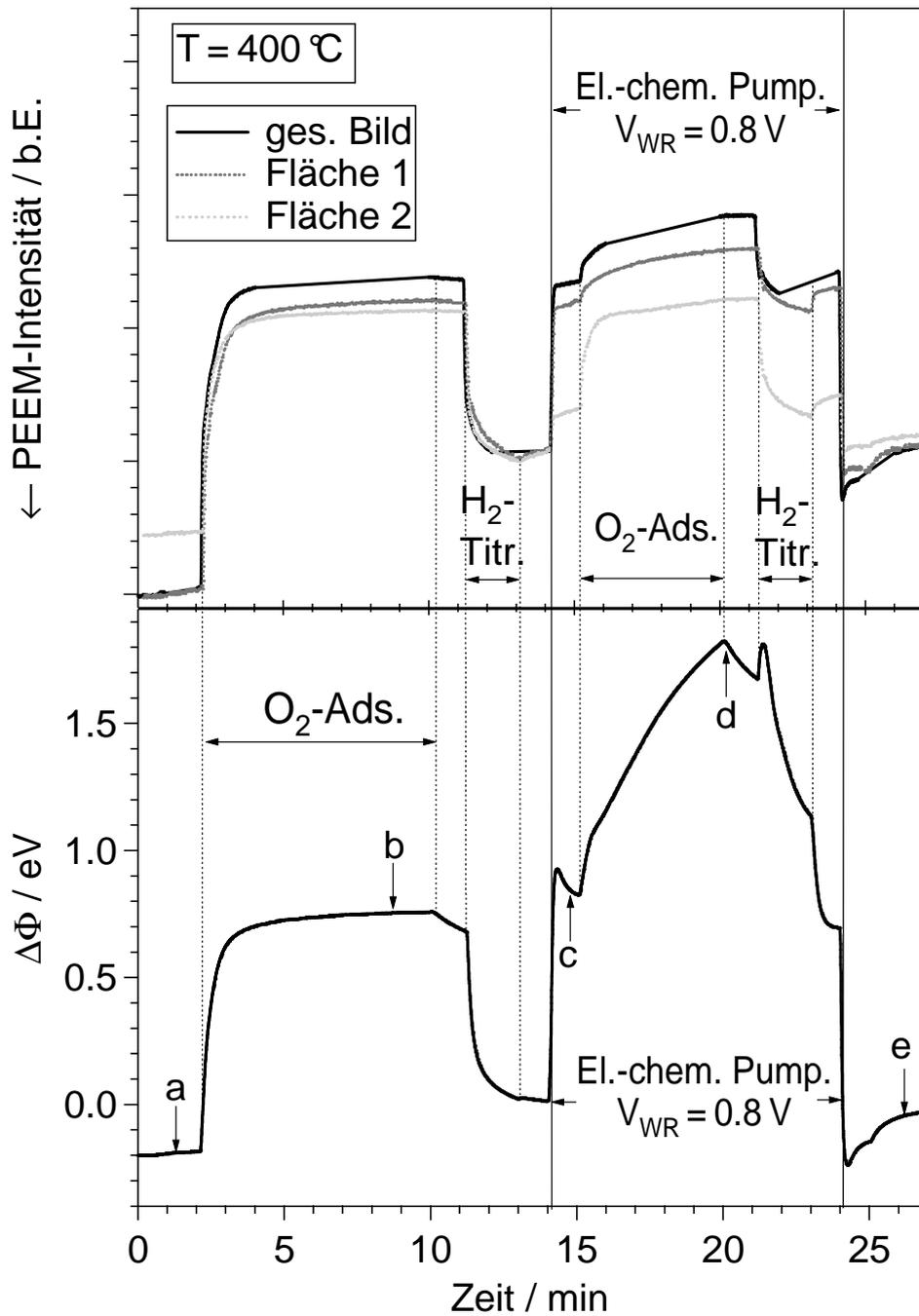


Abb. 4.14: Vergleich der Austrittsarbeitsmessungen mit einer Kelvin-Sonde (unten) und PEEM-Messungen. PEEM- und Kelvin-Sonden-Messungen wurden getrennt voneinander, aber mit exakt derselben reproduzierbaren Abfolge durchgeführt. Die dazugehörigen PEEM-Bilder sind in Abb. 4.15 abgebildet. Die nummerierten Pfeile markieren die Momente, an denen die PEEM-Bilder aufgenommen wurden. Oben: Schwarze Kurve: PEEM-Intensität in der gesamten abgebildeten Fläche, dunkelgraue Kurve: Intensität in Fläche 1, hellgraue Kurve: Intensität in Fläche 2 (siehe Abb. 4.15). Zu beachten ist, dass die PEEM-Intensität sich in negative y -Richtung erhöht, so dass eine steigende Austrittsarbeit eine positive Steigung hat. Die Abfolge von Adsorption/Titration/elektrochemisches Pumpen und die Partialdrücke sind dieselben wie in Abb. 4.11.

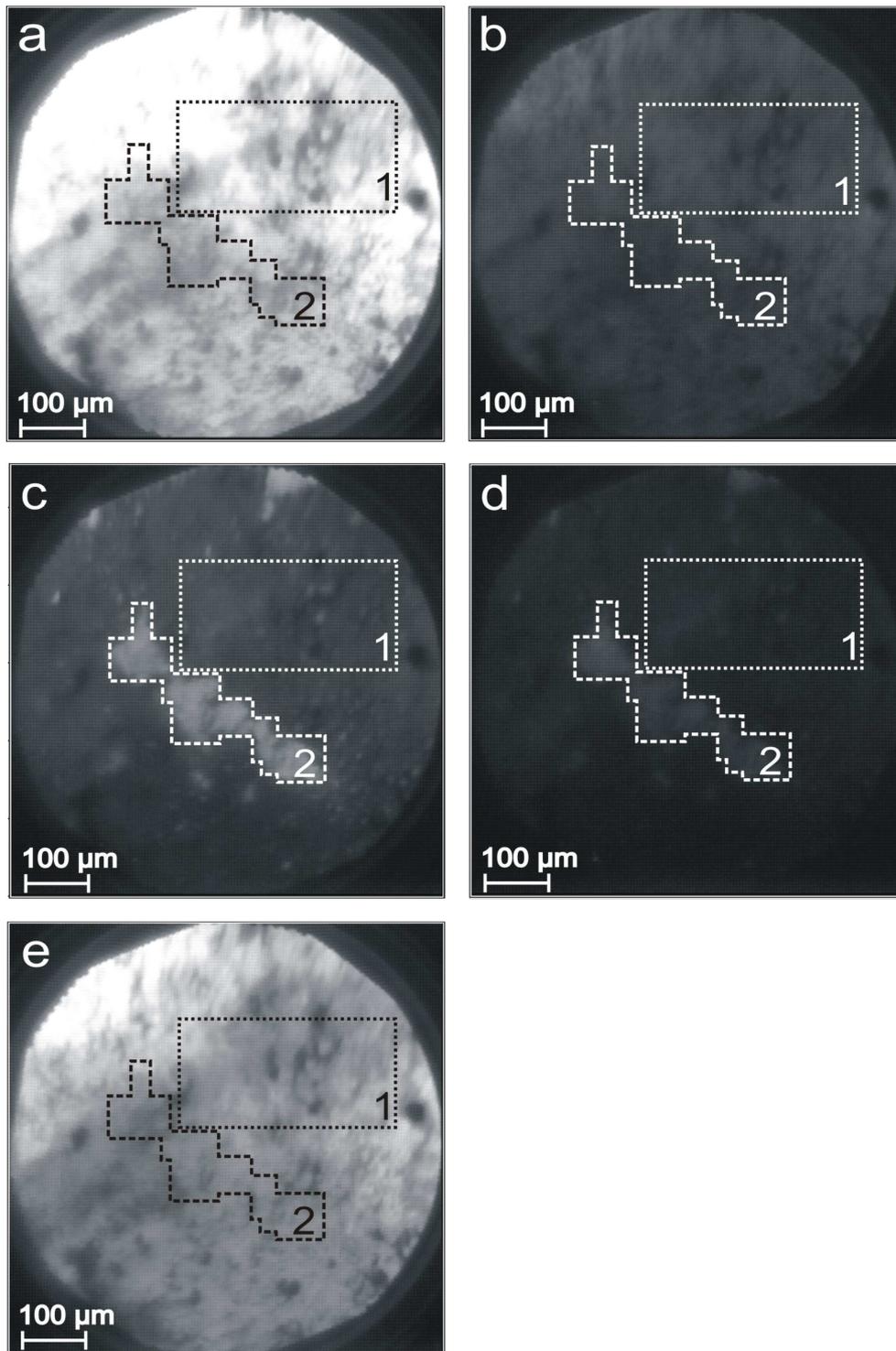


Abb. 4.15: Die Serie von PEEM-Bildern verdeutlicht das verschiedene Verhalten der geerdeten und nicht-geerdeten Teile der Pt-Elektrode während des Adsorptions-/Titrations-/elektrochemischen Pumpen-Experiments, beschrieben in Abb. 4.13. Die Rahmen in den PEEM-Bildern markieren die verschiedenen Bereiche, über die die Intensität integriert wurde (siehe Abb. 4.13). Die Bilder wurden zu Zeit $t = 1 \text{ min}$ (a), 9 min (b), 15 min (c), 20 min (d) und 26 min (e) aufgenommen, wie auch durch die Pfeile in Abb. 4.7 zu sehen. Experimentelle Bedingungen: siehe Abb. 4.11.

Das erste PEEM-Bild (Bild a) in Abb. 4.15, vor dem Experiment aufgenommen, zeigt, dass die Probe heterogen ist. Dunkle Flächen kommen neben hellen Flächen vor. Unter Einwirkung von Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) verdunkelt sich das gesamte Bild (Bild b), da Sauerstoff überall adsorbiert, ohne Unterschiede zwischen den vorher hellen und dunklen Bereichen zu machen. In Abb. 4.14 spiegelt sich dieses Verhalten im parallelen Anstieg aller vier Kurven während der Sauerstoffadsorption wider; d. h., Kelvin-Sonde und PEEM-Intensität zeigen übereinstimmendes Verhalten. Das Abreagieren des chemisorbierten Sauerstoffs durch Titration mit Wasserstoff ($p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) führt zur Ausgangssituation im PEEM zurück, allerdings mit verminderter Helligkeit. Elektrochemisches Pumpen mit $V_{\text{WR}} = 0,8$ V und ohne beide Gase, Sauerstoff und Wasserstoff, bewirkt einen schrittweisen Anstieg der Austrittsarbeit um 890 meV. Gleichzeitig verringert sich die Helligkeit im PEEM (Bild c). Man sieht nun aber deutliche Unterschiede zwischen dem Großteil der Oberfläche, der dunkel wird, und einem Teil, der hell bleibt. Offensichtlich existieren hier zwei verschiedene Typen, die sich bei elektrochemischem Pumpen unterschiedlich verhalten. Sie werden bei der PEEM-Messung in zwei Bereichen (Fläche 1 und Fläche 2) erfasst. Die Helligkeitsabnahme im „hellen“ Bereich ist weniger als 20% der Abnahme, die im „dunklen“ Bereich beobachtet wird. Unter Sauerstoffeinwirkung ($p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) während des elektrochemischen Pumpens mit $V_{\text{WR}} = 0,8$ V wird auch der „helle“ Bereich, der sich bis jetzt nur ein wenig verdunkelt hat, dunkel (Bild d). Die Bereiche, die bereits durch Pumpen dunkel wurden, nehmen nur noch um einen geringen Grad an Helligkeit unter Sauerstoffeinwirkung ab.

Die Titration des Sauerstoffs mit Wasserstoff ($p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar) während des elektrochemischen Pumpens stellt die Situation wieder her, die vor dem Einwirken des Sauerstoffs aus der Gasphase herrschte; das heißt, dass die Helligkeitsabnahme durch das elektrochemische Pumpen hiervon unberührt bleibt. Nur wenn man das elektrochemische Pumpen abstellt, wird die gesamte Fläche wieder hell (Bild e). Wenn man Bild c und Bild e der PEEM-Bilder vergleicht, sieht man, dass die ursprüngliche Situation nicht ganz wiederhergestellt ist. Der Helligkeitswert gleicht der Situation, nachdem aus der Gasphase adsorbiert bzw. titriert wurde, bevor das elektrochemische Pumpen startete. Die verbleibende Differenz wird einer Substratmodifikation und eventuell einer wenig reaktiven Sauerstoffspezies während der Titration zugeschrieben. Um den ursprüng-

lichen Wert wiederherzustellen, benötigt man einen vollen Oxidations-/Reduktions-Zyklus bestehend aus aufeinander folgender Einwirkung von $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar und $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar für jeweils 15 min bei kurzgeschlossenen Elektroden.

Die hellen Bereiche in Bild c von Abb. 4.15 können dem Teil der Platinoberfläche zugeordnet werden, der elektrisch nicht in Kontakt mit dem Rest der Fläche steht, denn einerseits adsorbiert Sauerstoff aus der Gasphase in diesen Bereichen, was für eine aktive Platinoberfläche spricht, andererseits reagieren diese Bereiche nur schwach auf elektrochemisches Pumpen. Man kann also zwei Sorten von Platinoberflächen unterscheiden, einen Teil, der gut geerdet ist und auf elektrochemisches Pumpen reagiert, und einen Teil, der von der ihn umgebenden Fläche elektrisch getrennt ist und nur zu einem geringen Anteil auf elektrochemisches Pumpen reagiert. Die unkontaktierte Platinfläche macht nur einen kleinen Teil der gesamten Oberfläche aus, wie man in Bild c von Abb. 4.15 sehen kann, auf der etwa 10% des Bildes hell bleibt.

Die Kelvin-Sonde schwingt über einem Bereich von ungefähr 28 mm^2 , und die gemessene Austrittsarbeit wird über diesen Bereich gemittelt. Wenn man nur den adsorbierten Sauerstoff berücksichtigt, würde man eine Austrittsarbetsänderung von $\approx 700 \text{ meV}$ gemäß der Sauerstoffaufnahmekurve in der linken Hälfte von Abb. 4.14 erwarten. Bei gleichzeitigem elektrochemischen Pumpen und Sauerstoffadsorption aus der Gasphase würde man eine Austrittsarbetsänderung von etwas mehr als $\approx 700 \text{ meV}$ erwarten, da eine leicht höhere Sauerstoffbedeckung erreicht werden kann. Man beobachtet aber experimentell in Abb. 4.14 einen maximalen Anstieg der Austrittsarbeit von 1800 meV . Der Hauptbeitrag zu diesem Wert kann nur elektrostatischer Natur sein. Der große Wert von 1800 meV kann nicht erklärt werden, wenn man annimmt, dass die 800 meV , die beim elektrochemischen Pumpen beobachtet werden, die Summe aus elektrostatischem Beitrag und elektrochemisch induziertem *spillover* sind. Offenbar gibt es noch eine weitere Ursache. Im Folgenden wird ein genauerer Blick auf die verschiedenen Potentiale, die das Verhalten der Arbeitselektrode beeinflussen können, geworfen.

In Abb. 4.11 sind neben V_{WR} auch das Potential V_{WC} und der Strom I_{WC} zwischen Gegenelektrode und Arbeitselektrode aufgetragen. Erstens sieht man, dass auch ohne elektrochemisches Pumpen ein Potential von ≈ 450 mV während der Sauerstoffadsorption an den Elektroden entsteht. Bei längerer Sauerstoff-Einwirkung strebt das Potential gegen null. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass bei den hier diskutierten UHV-Experimenten die Referenz nicht fixiert ist, da keine Gasreferenzzelle verwendet wurde. Anders gesagt, wird beim elektrochemischen Pumpen ein Teil des Zirkondioxids reduziert. Setzt man reduziertes Zirkondioxid wieder Sauerstoff aus, führt die Oxidation zu einer vorübergehenden elektromotorischen Spannung, solange Sauerstoff aus der Gasphase freie Gitterplätze, die bei der Reduktion entstanden sind, auffüllt (siehe oben). [66]

Bei elektrochemischem Pumpen mit $V_{WR} = 0,8$ V und ohne Sauerstoff aus der Gasphase erhöht sich die Austrittsarbeit auf 1,8 eV, bei gleichzeitigem Anstieg des Potentials an der Gegenelektrode auf 3,62 V. Dieses große positive Potential gibt den starken elektrostatischen Beitrag zum Maximum der Austrittsarbeit von 1,8 eV, das man im Experiment mit Sauerstoffadsorption und elektrochemischen Pumpen beobachtet. Die resultierende Austrittsarbeitsänderung von 1,8 eV kann in zwei Anteile zerlegt werden:

- Auf der geerdeten Elektrode finden zwei Prozesse statt: Sauerstoffadsorption aus der Gasphase und Sauerstoff-*spillover* durch elektrochemisches Pumpen.
- Auf den unkontaktierten Bereichen der Elektrode findet ebenfalls Sauerstoffadsorption aus der Gasphase statt, aber anstelle von *spillover* gibt es hier einen elektrostatischen Effekt, verursacht durch das Potential der Gegenelektrode.

Der durch die Kelvin-Sonde gemessene Wert von 1,8 eV kann erklärt werden, wenn man annimmt, dass etwa 1/3 der Elektrode nicht geerdet ist. Addiert man den wahren Beitrag der Austrittsarbeit $\Delta\Phi(O_2)$ und den elektrostatischen Beitrag V_{WC} , ergibt sich:

$$\Delta\Phi(O_2) + 1/3 \cdot V_{WC} = 0,6 \text{ V} + 1,2 \text{ V} = 1,8 \text{ V} \quad (4-1)$$

Der Hauptgrund für die große gemessene Austrittsarbeit ist der elektrostatische Beitrag der Gegenelektrode. Allerdings beträgt das Potential V_{WC} , wie in Abb. 4.14 gezeigt, nach dem Beginn des elektrochemischen Pumpens nur 1,3 V. Nur wenn Sauerstoff eingelassen wird, erhöht es sich auf 3,6 V. Es handelt sich wieder um die Reoxidation von Zirkon durch Sauerstoff, die durch das Vorhandensein einer elektromotorischen Kraft zu einer hohen Spannung V_{WC} und zu driftendem Referenzpotential führt. Die Abwesenheit einer festen Gasreferenz ist folglich verantwortlich für den Hauptbeitrag der großen gemessenen Austrittsarbeitsänderung. Die unter UHV-Bedingungen durchgeführten Messungen erlauben das Verwenden von Oberflächen-sensitiven Methoden, haben aber den Nachteil der sich verändernden Referenz. Um dieses Problem zu lösen, wurde eine Gasreferenzzelle aufgebaut.

4.1.3 Messungen mit einer λ -Sonde

Da die Gasreferenzzelle genau wie eine konventionelle λ -Sonde aufgebaut ist, wurde eine λ -Sonde der Firma Bosch an die UHV-Kammer angebracht, um ihr Verhalten bei der Sauerstoffpartialdruckänderung in der UHV-Kammer zu untersuchen (Abb. 4.16). Als Referenzgas dient Luft. Der Basisdruck der UHV-Kammer¹⁰ beträgt $1,5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Der Sauerstoffdruck in der Kammer wird zwischen $5 \cdot 10^{-8}$ mbar und 2,16 mbar variiert. Ab Sauerstoffdrücken größer als $1 \cdot 10^{-4}$ mbar in der Kammer folgt die Spannungsänderung der Nernst-Gleichung. Aus der Steigung der Geraden wird die Temperatur berechnet, da der Aufbau der λ -Sonde es nicht zulässt, die Temperatur experimentell zu messen. Bei kleineren Drücken stabilisiert sich die Spannung bei ca. 300 mV. Dies entspricht einem Sauerstoffpartialdruck von ca. $2,6 \cdot 10^{-4}$ mbar an der Dreiphasengrenze. YSZ hat bei diesen Temperaturen eine gute Leitfähigkeit für Sauerstoffionen. Auf Grund des Gradienten im chemischen Potential an den Elektroden fließt ein Sauerstoffionenstrom von der Referenzelektrode an Luft an die Messelektrode in der Kammer.

¹⁰ Ein Ausheizen der Kammer war bei angeschlossener λ -Sonde nicht möglich. Das QMS-Spektrum „ λ -Sonde kalt“ zeigt ein Restgasspektrum einer nicht ausgeheizten Kammer.

Der Kammerdruck insgesamt steigt um $5 \cdot 10^{-9}$ mbar an, wenn die λ -Sonde ihre Betriebstemperatur erreicht hat. Im QMS-Spektrum sieht man einen deutlichen Anstieg des Sauerstoffpeaks (Abb. 4.17). Ob dieser Partialdruckanstieg in etwa dem Sauerstoffpartialdruck an der Dreiphasengrenze entspricht, bleibt offen, da die Geometrie der Messelektrode der λ -Sonde nicht bekannt ist.

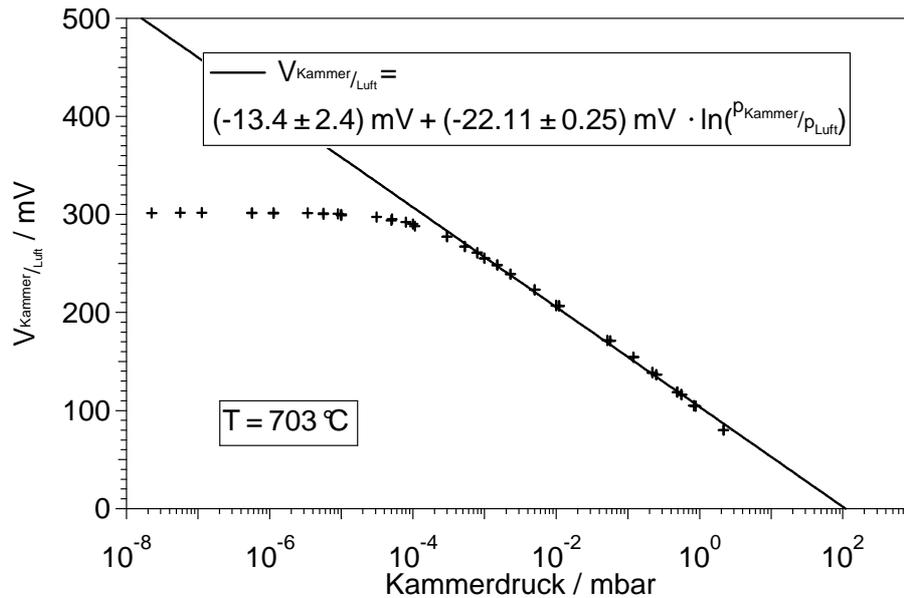


Abb. 4.16 : Potential zwischen Mess- und Referenzelektrode einer λ -Sonde in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks in der UHV-Kammer.

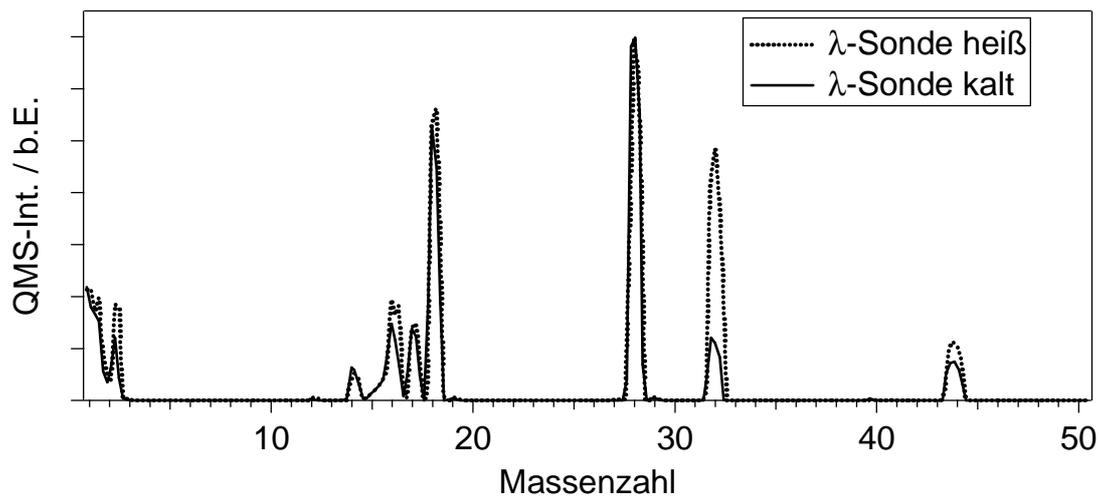


Abb. 4.17: QMS-Spektren zur Zusammensetzung des Restgases in der UHV-Kammer bei $p_{\text{Kammer}} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ mbar (durchgezogene Linie, „ λ -Sonde kalt“) und während des Betriebs der λ -Sonde bei $p_{\text{Kammer}} = 2 \cdot 10^{-8}$ mbar bei $T = 703 \text{ °C}$ (gepunktete Linie, „ λ -Sonde heiß“).

4.1.4 Messungen mit der Gasreferenzzelle

Ein einfacher Funktionstest für die Gasreferenzzelle ist, die Spannung zwischen den Elektroden im Innern der Zelle (Gegen- und Referenzelektrode) und der Arbeitselektrode, die außen an der Zelle angebracht ist, in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks zu messen. Diese Spannung ändert sich, wenn man den Sauerstoffpartialdruck (und damit die Sauerstoffaktivität) an den Elektroden ändert. Die Abhängigkeit des Potentials zwischen den Elektroden vom Sauerstoffpartialdruck gibt die Nernst-Gleichung (Gleichung (2-36)) wieder. Trägt man die gemessene Spannung gegen den Logarithmus des Verhältnisses der Sauerstoffpartialdrücke an den Elektroden auf, erhält man eine Gerade, deren Steigung nur von der Temperatur abhängt. Abb. 4.18 zeigt das Verhalten der Gasreferenzzelle bei Änderung des Sauerstoffpartialdrucks sowohl im Innern als auch in der Kammer. Wie erwartet, liegen alle Messpunkte auf einer Geraden. Die Abweichung der Steigung der Geraden vom theoretischen Wert kann mit einem kleinen Temperaturgradienten über den Elektroden erklärt werden. Der Achsenabschnitt lässt sich auf Thermospannungen an den elektrischen Zuführungen zurückführen.

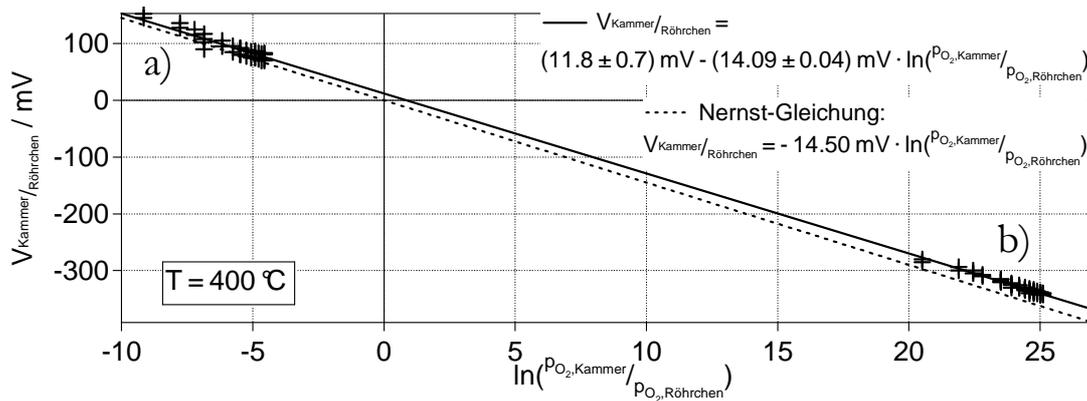


Abb. 4.18: Änderung des Potentials zwischen Gegen- und Arbeitselektrode bei Änderung des Sauerstoffpartialdrucks. a) $p(\text{O}_2)_{\text{Kammer}}$ wurde zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ mbar und $1 \cdot 10^{-4}$ mbar variiert und $p(\text{O}_2)_{\text{Röhrchen}}$ wurde zwischen 3 mbar und 27 mbar variiert, b) $p(\text{O}_2)_{\text{Kammer}}$ wurde zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ mbar und $9 \cdot 10^{-5}$ mbar variiert, Röhrchen war komplett evakuiert¹¹.

¹¹ Aus den Daten von Abb. 4.17 a) wurde $p(\text{O}_2)$ im komplett evakuierten Röhrchen berechnet: Er beträgt etwa $1 \cdot 10^{-15}$ mbar. Dieser Wert wurde für die Werte in Abb. 4.17 b) als Referenzgasdruck verwendet.

In den Experimenten, die in den nächsten beiden Abschnitten beschrieben werden, soll das Verhalten der beiden aus unterschiedlichen Platin-Pasten präparierten Arbeitselektroden bei elektrochemisch induziertem *spillover* dargestellt werden. Unterschiede in der Literatur waren auf diese unterschiedlich präparierten porösen Platinfilme zurückgeführt worden. Die Gasreferenzzelle bietet nun die Möglichkeit, die Platinfilme unter identischen Reaktionsbedingungen und mit gleicher Vorbehandlung zu vergleichen.

4.1.4.1 Demetron-Arbeitselektrode

Abb. 4.20 zeigt ein ähnliches Experiment, wie es schon in Kap. 4.1.2 mit der YSZ-Scheibe (Abb. 4.11) durchgeführt wurde¹². Es wird eine Aufnahmekurve für Sauerstoff mit und ohne elektrochemisches Pumpen mit der Kelvin-Sonde gemessen. Die elektrischen Schaltungen für den Teil der Messung mit offenem Stromkreis (ohne elektrochemisches Pumpen) und den Teil der Messung mit arbeitendem Potentiostaten (mit elektrochemischem Pumpen) sind in Abb. 4.19 dargestellt. Die Kelvin-Sonde ist über der Arbeitselektrode, die mit Demetron-Platinpaste präpariert wurde, platziert. Der Sauerstoffpartialdruck im Innern der Gasreferenzzelle beträgt 15 mbar. Der Basisdruck der UHV-Kammer beträgt $p_{\text{Kammer}} = 1,9 \cdot 10^{-7}$ mbar zu Beginn des Experiments. Zuerst wird die Probe Sauerstoff bei $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar ausgesetzt. Dies führt lediglich zu einem Anstieg der Austrittsarbeit um 100 meV. Vermutlich ist die Oberfläche bereits mit Sauerstoff vorbelegt. Dieser kann entweder aus dem Restgas oder auf Grund des Migrationsdruckes, der über den Unterschied im chemischen Potential des Sauerstoffs an der Gegenelektrode und der Arbeitselektrode aufgebaut wird, aus dem Festelektrolyten (siehe Kap. 4.1.3) stammen. Aus der Spannung, die zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode anliegt, kann man aus der Nernst-Gleichung den Sauerstoffpartialdruck an der Dreiphasengrenze (TPB) der Arbeitselektrode berechnen: Vor der Sauerstoffadsorption aus der Gasphase beträgt er $p(\text{O}_2)_{\text{TPB}} = 5 \cdot 10^{-10}$ mbar bei einem Potential von $V_{\text{WR}} = -349$ mV. Während Sauerstoff auf der Arbeitselektrode adsorbiert, steigt das Potential auf $V_{\text{WR}} = -256$ mV, was einem Druck von $p(\text{O}_2)_{\text{TPB}} = 3 \cdot 10^{-7}$ mbar entspricht.

Reinigt man die Oberfläche der Arbeitselektrode durch Abdrehen des Sauerstoffs und dem Aussetzen mit Wasserstoff bei $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar, beobachtet man ein Absinken der Austrittsarbeit um 398 meV^{13} . Das Potential V_{WR} sinkt auf -774 mV . Bei einem berechneten Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2)_{\text{TPB}} = 1 \cdot 10^{-22}$ mbar ist die Oberfläche nahezu sauerstofffrei.

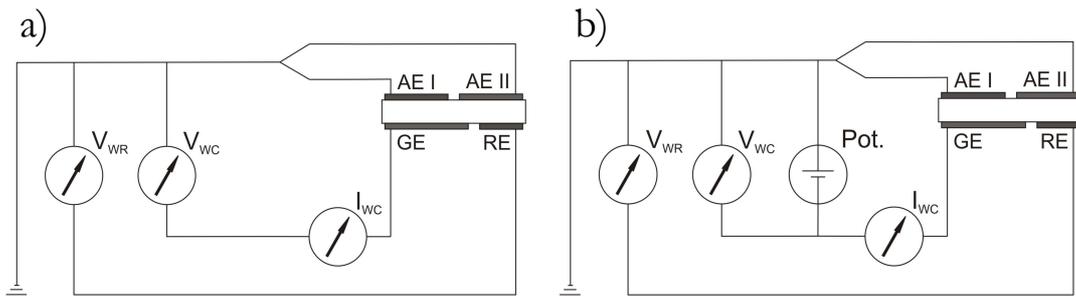


Abb. 4.19: Elektrisches Schaltbild der Elektroden der Gasreferenzzelle während des Experiments aus Abb. 4.20. a) offener Stromkreis, b) bei elektrochemischem Pumpen mit Potentiostat.

Elektrochemisches Pumpen mit $V_{\text{WR}} = 0,2 \text{ V}$ führt zu einem Austrittsarbeitanstieg von maximal 894 meV . Hier erkennt man, dass die Gleichheit $\Delta\Phi = e\Delta V_{\text{WR}}$ nicht zutrifft. Offenbar gibt es auch hier elektrostatische Anteile bei der Messung der Austrittsarbeit mit der Kelvin-Sonde. Bei Sauerstoffadsorption mit $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar aus der Gasphase kann man hier keine weitere Austrittsarbeitserhöhung beobachten. Titriert man die Oberfläche mit Wasserstoff bei $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar, erniedrigt man die Austrittsarbeit um 349 meV , also ungefähr um den Betrag, um den die Austrittsarbeit bei der Entfernung des Sauerstoffs von der Oberfläche ohne elektrochemisches Pumpen erniedrigt wird. Stellt man die Wasserstofftitration ab, steigt die Austrittsarbeit wieder auf den vorherigen Wert an. Nach dem elektrochemischen Pumpen, bei offenem Stromkreis, sinkt die Austrittsarbeit um 386 meV . Man erhält einen um 88 meV höheren Wert als bei der sauerstoffbedeckten Arbeitselektrode zu Beginn des Experiments. Betrachtet man wieder den Sauerstoffpartialdruck an der Dreiphasengrenze, liegt dieser bei $p(\text{O}_2)_{\text{TPB}} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar bei $V_{\text{WR}} = 203 \text{ mV}$, also um ca. 2 Größenordnungen über dem Wert der mit sauerstoffbedeckten Arbeitselektrode.

¹² Die genaue Prozedur für die Durchführung dieses Experiments befindet sich in Anhang E.

¹³ Dies entspricht etwa der Austrittsarbeitänderung bei polykristallinem Platin.

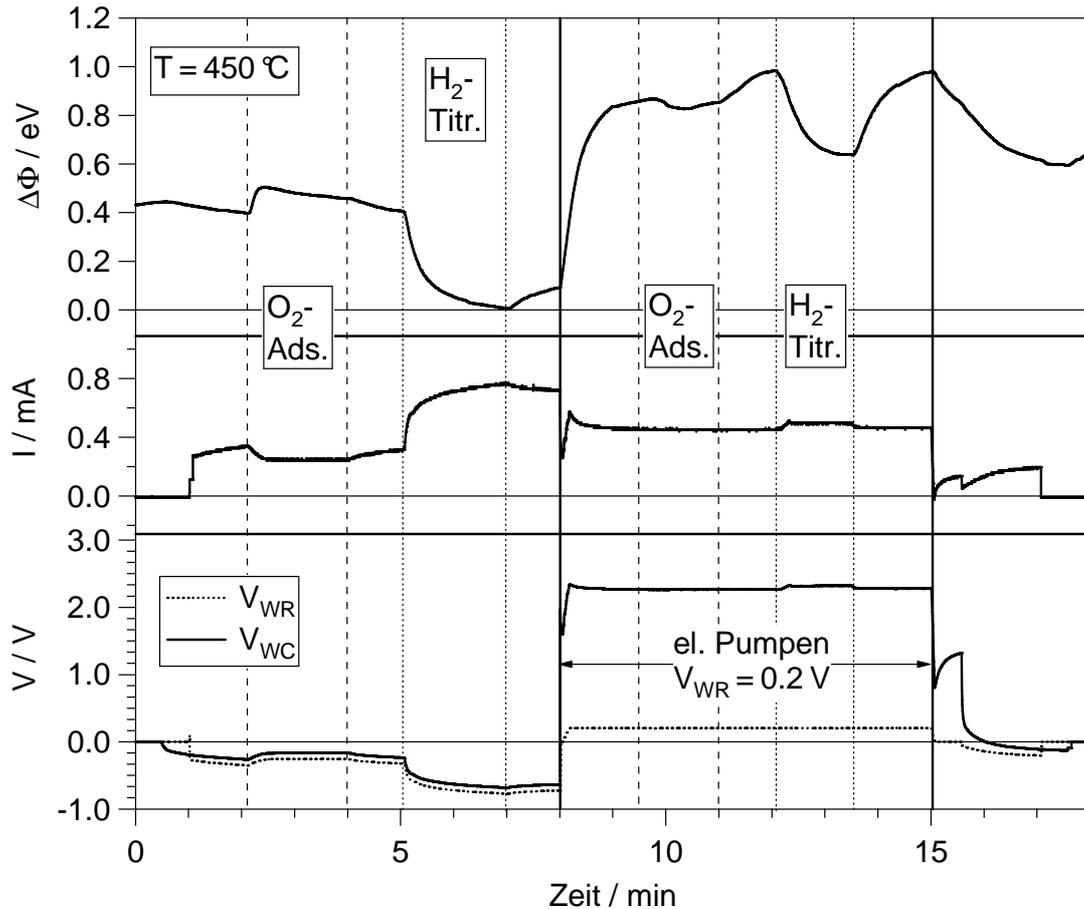


Abb. 4.20: Vergleichsexperiment zu elektrochemischem Pumpen und Sauerstoffadsorption mit der Gasreferenzzelle. Verglichen wird die mit der Kelvin-Sonde gemessene Austrittsarbeit der Demetron-Arbeits Elektrode bei der Sauerstoffadsorption einmal mit und einmal ohne elektrochemisches Pumpen. Die Austrittsarbeit ist zusammen mit dem Strom I zwischen Arbeits- und Gegenelektrode und den Potentialen der Referenz- und Gegenelektrode abgebildet. Die Gasreferenzzelle wird erst Sauerstoff bei $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ausgesetzt, gefolgt von einer Titration mit Wasserstoff bei $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. Nachdem das Pumppotential auf $V_{\text{WR}} = 0,2 \text{ V}$ eingestellt worden ist, wird die Austrittsarbeit während der Aufnahme von Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$), gefolgt von einer Titration mit Wasserstoff ($p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$), aufgenommen.

Legt man Gl. (4-1) zu Grunde, käme man bei der Demetron-Arbeits Elektrode auf einen Anteil der unkontaktierten Bereiche von ca. $1/5$ der Fläche der Arbeits Elektrode:

$$\Delta\Phi(\text{O}_2) + 1/5 \cdot V_{\text{WC}} = 0,4 \text{ V} + 0,5 \text{ V} = 0,9 \text{ V} \quad (4-2)$$

Der elektrostatische Anteil am Messsignal der Kelvin-Sonde ist also geringer als bei der herkömmlichen YSZ-Probe aus Patras.

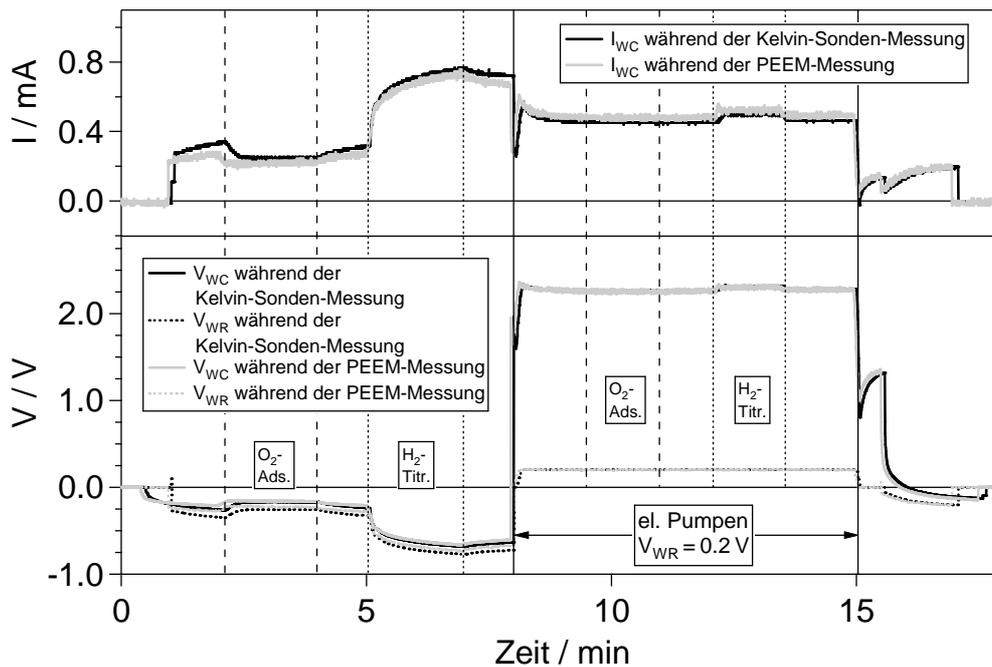


Abb. 4.21: Strom und Spannung während des Adsorptions-/Titrations-/elektrochemischen Pumpen-Experiments mit der Gasreferenzzelle¹⁴. Dunkel: Strom und Spannung während der Messung der Austrittsarbeit mit der Kelvin-Sonde, hell: Strom und Spannung während der Messung der Austrittsarbeit mit dem PEEM. Experimentelle Bedingungen siehe Text zu Abb. 4.20.

Auch bei den Messungen mit der Gasreferenzzelle kann man die Messung der Austrittsarbeit mit der Kelvin-Sonde mit der Intensitätsänderung des PEEMs vergleichen. Man benötigt wiederum, wie bei den Messungen mit der herkömmlichen YSZ-Probe, eine reproduzierbare Prozedur für einen Ablauf Sauerstoffadsorption/elektrochemisches Pumpen/Wasserstofftitration. Diese ist für das in Abb. 4.20 beschriebene Experiment gegeben (Abb. 4.21). In Abb. 4.22 sind die Ergebnisse der Austrittsarbeitsmessung mit der Kelvin-Sonde und die Auswertung der PEEM-Bilder gegenübergestellt. Im PEEM-Bild lassen sich zwei verschieden reagierende Bereiche der Elektrodenoberfläche unterscheiden. Deshalb ist die PEEM-Intensität, die negativ dargestellt ist¹⁵, in drei Kurven aufgeteilt. Eine Kurve repräsentiert einen Bereich, der insgesamt etwas heller ist (Fläche 1), eine einen Bereich, der etwas dunkler ist (Fläche 2), und eine das gesamte Bild. Eine Auswahl an PEEM-Bildern zeigt das Verhalten dieser Bereiche während des Experiments (Abb. 4.23).

¹⁴ Strom und Spannung der Gasreferenzzelle wurden zwischen beiden Arbeitselektroden gleichzeitig gemessen.

Allgemein zeigt die Intensitäts-Kurve der PEEM-Bilder (Abb. 4.22) ein Verhalten der Oberfläche, wie man es von Platinoberflächen kennt: Bei Sauerstoffadsorption verdunkelt sich das Bild, da sich die Austrittsarbeit der Elektrode erhöht. Bei der Titration mit Wasserstoff erniedrigt sich die Austrittsarbeit der Elektrode, das Bild wird wieder heller. Ebenso verdunkelt sich das Bild durch elektrochemisches Pumpen von Sauerstoff auf die Elektrodenoberfläche. Eine zusätzliche Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase beschleunigt den Effekt. Die Intensität nimmt jedoch nur bis zu dem Grad ab, den man auch ohne elektrochemisches Pumpen mit Sauerstoffadsorption aus der Gasphase erreicht. Während des elektrochemischen Pumpens lässt sich der Sauerstoff auf der Elektrode durch Titration mit Wasserstoff entfernen. Ebenso wie die PEEM-Intensität des gesamten Bildes zeigt das Messsignal der Kelvin-Sonde ein von Platinoberflächen bekanntes Verhalten (siehe oben). Insgesamt ist der Anteil der nicht geerdeten Bereiche der Elektrode deutlich kleiner als bei der untersuchten YSZ-Probe aus Patras (siehe Kap. 4.1.2). Dass es solche Bereiche aber auch bei der Demetron-Arbeits-elektrode der Gasreferenzzelle gibt, zeigt eine genaue Betrachtung der PEEM-Bilder (Abb. 4.23).

Teilt man das PEEM-Bild in die ausgewählten Flächen auf, so lassen sich Unterschiede zwischen den Flächen und ein Abweichen vom erwarteten Verhalten feststellen. Von Fläche 1 wird angenommen, dass dieser Bereich nicht im elektrischen Kontakt mit dem Rest der geerdeten Arbeitselektrode (Fläche 2) steht. Das insgesamt dunkle PEEM-Bild (Bild a) zu Beginn des Experiments kann man sich mit der Migration von Sauerstoff von der Dreiphasengrenze auf die Oberfläche der Elektrode erklären (siehe oben). Adsorbiert man nun Sauerstoff aus der Gasphase, verdunkeln sich beide Flächen (Bild b). Bei der Titration mit Wasserstoff hellen sich beide Flächen wieder auf (Bild c). Mit Beginn des elektrochemischen Pumpens verdunkelt sich Fläche 2 sofort. Fläche 1 hingegen hellt sich kurz auf (Bild d). Der Bereich in Fläche 1 ist offenbar ohne Erdung, d. h., mit Beginn des elektrochemischen Pumpens nimmt er das Potential des Festelektrolyten, und damit das Potential der Gegenelektrode an. Sauerstoff wird deshalb auf Grund des negativen Potentials dieses Teils der Elektrode von der Oberfläche entfernt.

¹⁵ D. h., hohe Werte bedeuten ein dunkles Bild, niedrige Werte ein helles Bild. Dies macht den Vergleich mit dem Kelvin-Sonden-Signal leichter.

Es diffundiert aber gleichzeitig Sauerstoff von den geerdeten Teilen der Elektrode auf den Bereich in Fläche 1, so dass auch dieser sich nach kurzer Zeit verdunkelt. Das Angebot von Sauerstoff aus der Gasphase beschleunigt die Verdunklung des gesamten Bildes (Bild e). Nach der Titration der Elektrodenoberfläche mit Wasserstoff verdunkelt sich der Bereich in Fläche 2 schnell wieder, während Fläche 1 anfänglich wieder heller bleibt (Bild f) (siehe oben). Nach Beendigung des Pumpens verbleibt der Sauerstoff auf der Elektrode in Fläche 2. Auf die Elektrode in Fläche 1 diffundiert so lange Sauerstoff, bis auch hier die Bedeckung von Fläche 2 erreicht ist (Bild g).

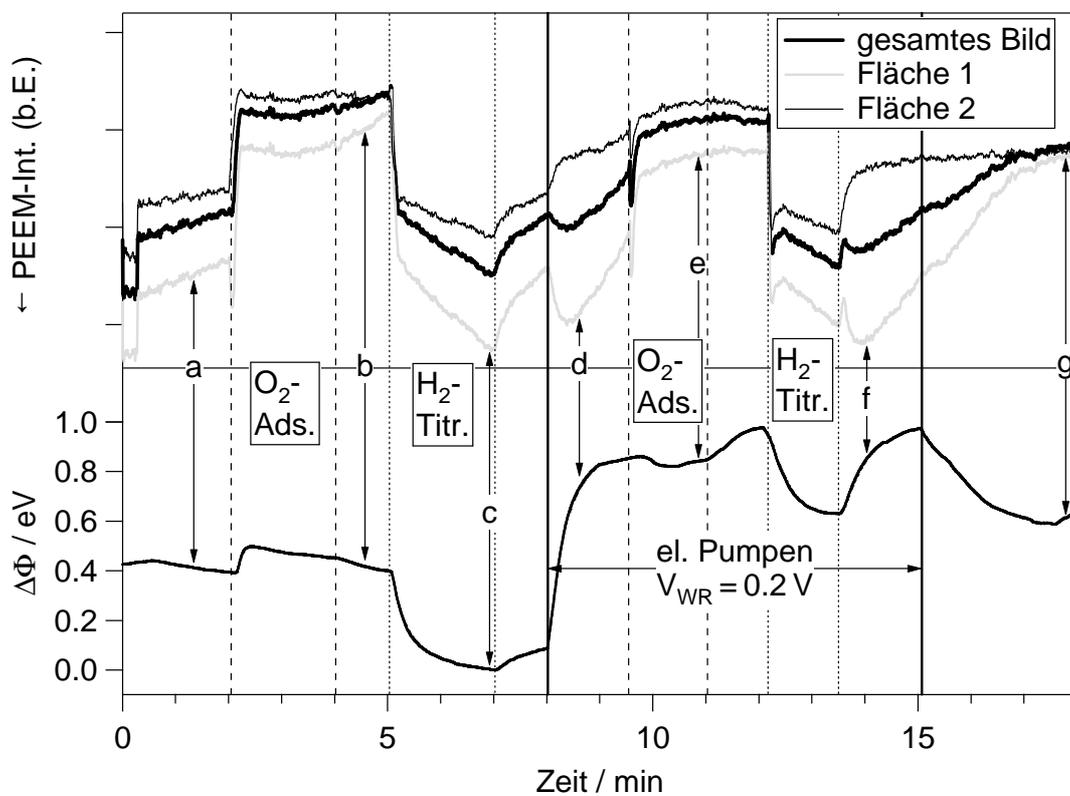


Abb. 4.22: Vergleich der Austrittsarbeitsmessungen an der Demetron-Arbeits Elektrode der Gasreferenzzelle mit einer Kelvin-Sonde (unten) und PEEM-Messungen. PEEM- und Kelvin-Sonden-Messungen wurden getrennt voneinander, aber mit exakt derselben reproduzierbaren Abfolge durchgeführt. Die dazugehörigen PEEM-Bilder sind in Abb. 4.23 abgebildet. Die nummerierten Pfeile markieren die Momente, an denen die PEEM-Bilder aufgenommen wurden. Dicke schwarze Kurve: PEEM-Intensität in der gesamten abgebildeten Fläche, dünne schwarze Kurve: Intensität in Fläche 1, hellgraue Kurve: Intensität in Fläche 2 (siehe Abb. 4.23). Zu beachten ist, dass die PEEM-Intensität sich in negative y-Richtung erhöht, so dass eine steigende Austrittsarbeit eine positive Steigung hat. Die Abfolge von Adsorption/Titration/elektrochemisches Pumpen und die Partialdrücke sind dieselben wie in Abb. 4.20.

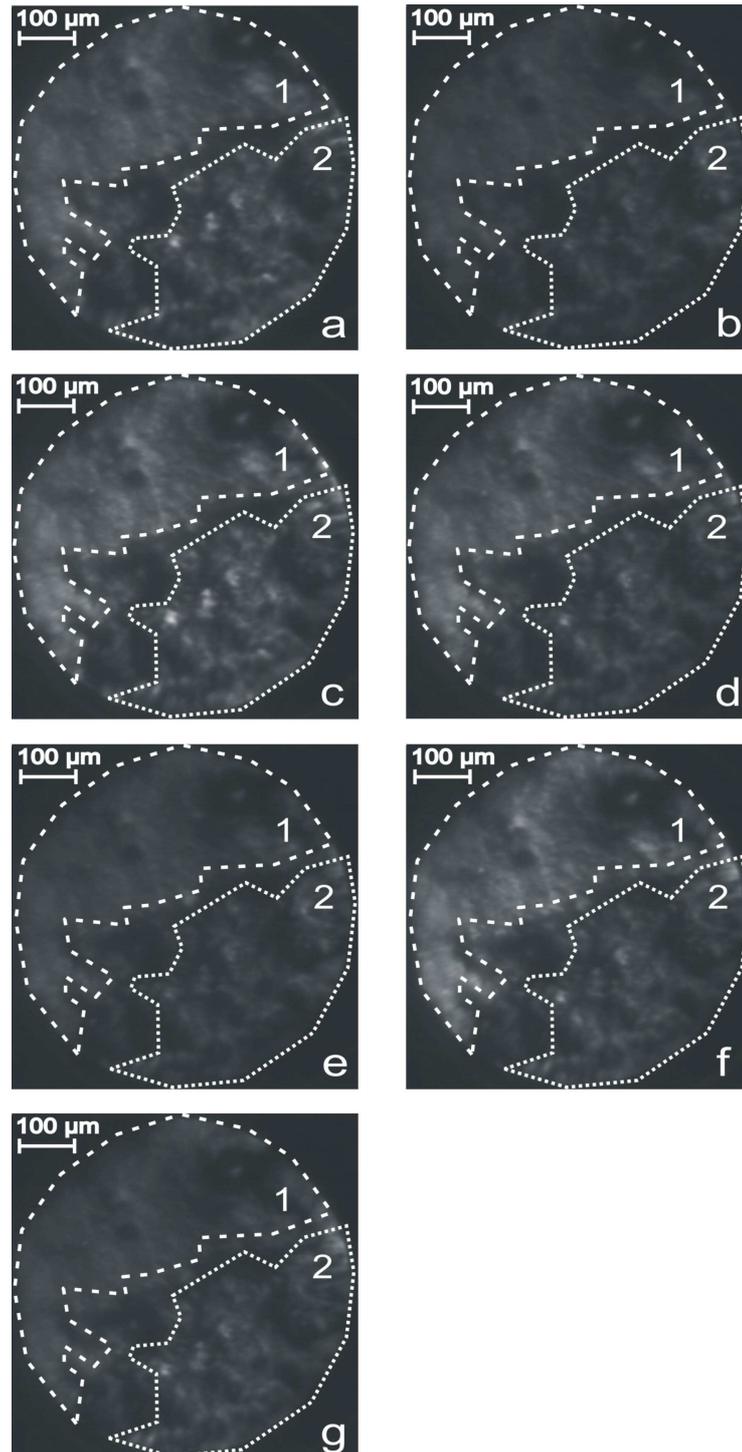


Abb. 4.23: Die Serie von PEEM-Bildern verdeutlicht das verschiedene Verhalten der geerdeten und nicht-geerdeten Teile der Demetron-Arbeits Elektrode der Gasreferenzzelle während des Adsorptions-/Titrations-/elektrochemischen Pumpen-Experiments, beschrieben im Text zu Abb. 4.20. Die Rahmen in den PEEM-Bildern markieren die verschiedenen Bereiche, über die die Intensität integriert wurde (siehe Abb. 4.21). Die Bilder wurden zu Zeit $t = 1 \text{ min}$ (a), 4 min (b), 7 min (c), 9 min (d), 11 min (e), 14 min (f) und 18 min (g) aufgenommen, wie auch durch die Pfeile in Abb. 4.22 zu sehen. Experimentelle Bedingungen: siehe Abb. 4.20.

4.1.4.2 Engelhard-Arbeitselektrode

Abb. 4.24 zeigt ein Experiment, das nach demselben Ablauf wie das Experiment in Abb. 4.20 aus Kap. 4.1.4.1 durchgeführt wird¹⁶. Nun befindet sich die Kelvin-Sonde über der aus Engelhard-Platinpaste präparierten Arbeitselektrode. Es wird wiederum eine Aufnahme für Sauerstoff mit und ohne elektrochemisches Pumpen mit der Kelvin-Sonde gemessen. Im Innern der Gasreferenzzelle wird ein Sauerstoffpartialdruck von 15 mbar eingestellt. Der Basisdruck der UHV-Kammer beträgt zu Beginn des Experimentes $p_{\text{Kammer}} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Während des Experimentes an der Engelhard-Arbeitselektrode kann man einen höheren Partialdruck des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze feststellen. Aus den in Kap. 4.1. genannten Gründen (Sauerstoff aus dem Restgas, bzw. aus dem Festelektrolyten), kann man bei der Sauerstoffadsorption aus der Gasphase $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar keine Erhöhung der Austrittsarbeit beobachten. Vor der Sauerstoffadsorption aus der Gasphase ist $p(\text{O}_2)_{\text{TPB}} = 5,2 \cdot 10^{-7}$ mbar¹⁷ bei einem Potential von $V_{\text{WR}} = -249$ mV. Während Sauerstoff auf der Arbeitselektrode adsorbiert, steigt das Potential auf $V_{\text{WR}} = -212$ mV, was einem Druck von $p(\text{O}_2)_{\text{TPB}} = 6,7 \cdot 10^{-6}$ mbar entspricht. Reinigt man die Oberfläche der Arbeitselektrode durch Abdrehen des Sauerstoffs und dem Aussetzen mit Wasserstoff bei $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar, beobachtet man ein Absinken der Austrittsarbeit um 522 meV. Das Potential V_{WR} sinkt auf -720 mV, bei einem berechneten Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2)_{\text{TPB}} = 4 \cdot 10^{-21}$ mbar ist die Oberfläche nahezu sauerstofffrei.

Elektrochemisches Pumpen mit $V_{\text{WR}} = 0,2$ V führt zu einem Austrittsarbeitanstieg von maximal 806 meV. Wiederum ist die Gleichheit $\Delta\Phi = e\Delta V_{\text{WR}}$ nicht gegeben. Bei Sauerstoffadsorption mit $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar aus der Gasphase kann nur noch eine geringe Austrittsarbeitserhöhung von maximal 42 meV beobachten. Titriert man die Oberfläche mit Wasserstoff bei $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar, erniedrigt man die Austrittsarbeit um lediglich 27 meV. Da sich die auf der Oberfläche verbleibende Sauerstoffmenge aus

¹⁶ Die genaue Prozedur für die Durchführung dieses Experimentes befindet sich in Anhang E.

der Differenz von gepumptem Sauerstoff und Titration mit Wasserstoff ergibt, bedeutet dies, dass auf der Engelhard-Arbeits Elektrode das Pumpen sehr effektiv stattfindet. D. h., der Sauerstoff wird schneller nachgeliefert, als er durch Titration abreagiert. Dass diese Argumentation schlüssig ist, zeigt sich, wenn die Pumpspannung auf Null geschaltet wird. Dann sinkt die Austrittsarbeit um 440 meV^{18} . Diese Effektivität geht in Übereinstimmung mit der Vorstellung einer sehr langen Dreiphasengrenze, was wiederum bei einer sehr feinen Körnung der Engelhard-Platin-Paste der Fall wäre. Leider ist dies nicht durch REM-Aufnahmen belegt. Dies würde eine längere Dreiphasengrenze bedeuten, und damit kann mehr Sauerstoff aus dem Festelektrolyten auf die Elektrodenoberfläche gelangen. Diese Menge ist größer als die Menge an Sauerstoff, die mit dem Wasserstoff abreagiert. Nach dem elektrochemischen Pumpen misst man wieder im offenen Stromkreis (Abb. 4.19 a)). Der Sauerstoffpartialdruck an der Dreiphasengrenze liegt jetzt bei $p(\text{O}_2)_{\text{TPB}} = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ bei $V_{\text{WR}} = -210 \text{ mV}$, was ungefähr dem Wert der Sauerstoff bedeckten Arbeits Elektrode ohne elektrochemisches Pumpen entspricht.

Legt man auch hier wieder Gl. (4-1) zu Grunde, käme man bei der Engelhard-Arbeits Elektrode auf einen Anteil der unkontaktierten Bereiche von ca. $1/6$ der Fläche der Arbeits Elektrode:

$$\Delta\Phi(\text{O}_2) + 1/6 \cdot V_{\text{WC}} = 0,4 \text{ V} + 0,4 \text{ V} = 0,8 \text{ V} \quad (4-3)$$

Der elektrostatische Anteil am Messsignal der Kelvin-Sonde ist also geringer als bei Demetron-Arbeits Elektrode und der herkömmlichen YSZ-Probe aus Patras, deren Arbeits Elektrode ebenfalls aus Engelhard-Platinpaste präpariert wurde.

¹⁷ also um etwa das 1000fache höher als beim Experiment an der Demetron-Arbeits Elektrode

¹⁸ Dies entspricht etwa der Austrittsarbeitsänderung bei polykristallinem Platin.

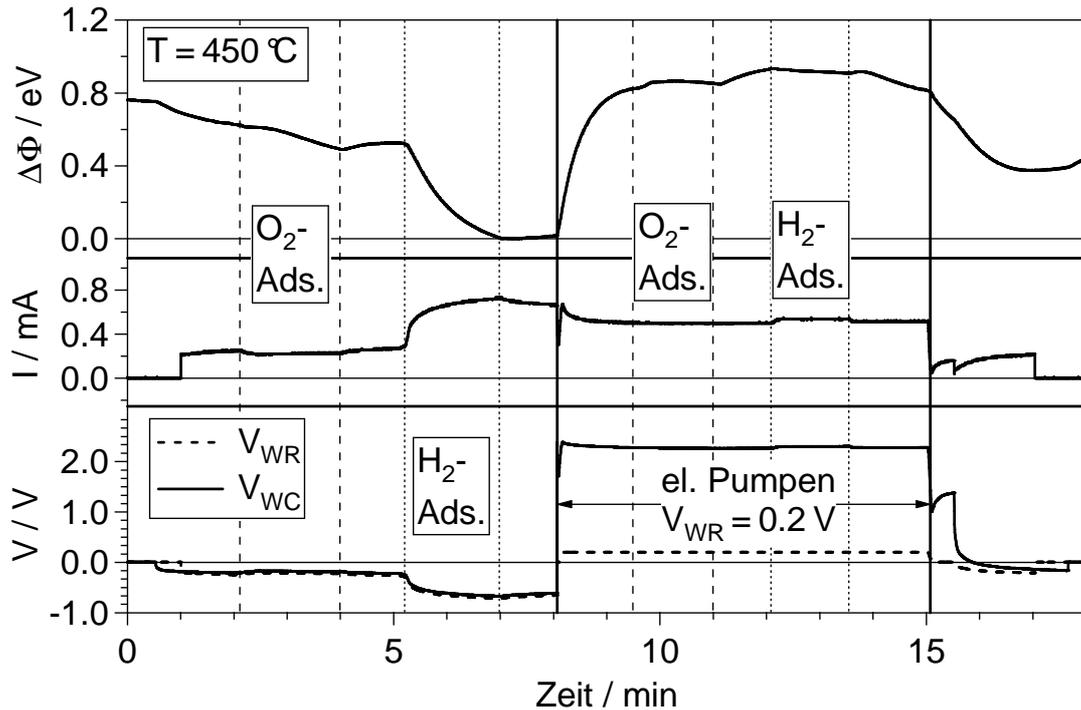


Abb. 4.24: Vergleichsexperiment zu elektrochemischem Pumpen und Sauerstoff-Adsorption mit der Gasreferenzzelle. Verglichen wird die mit der Kelvin-Sonde gemessene Austrittsarbeit der Engelhard-Arbeits Elektrode bei der Sauerstoff-Adsorption einmal mit und einmal ohne elektrochemisches Pumpen. Die Austrittsarbeit ist zusammen mit dem Strom I zwischen Arbeits- und Gegenelektrode und den Potentialen der Referenz- und Gegenelektrode abgebildet. Die Gasreferenzzelle wird erst Sauerstoff mit $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ausgesetzt, gefolgt von einer Titration mit Wasserstoff bei $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. Nachdem das Pumppotential auf $V_{\text{WR}} = 0,2 \text{ V}$ eingestellt worden ist, wird die Austrittsarbeit während der Aufnahme von Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) gefolgt von einer Titration mit Wasserstoff ($p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) aufgenommen.

Die Austrittsarbeitsmessungen an der Engelhard-Arbeits Elektrode wurden – wie die Messungen zuvor – sowohl mit der Kelvin-Sonde als auch mit dem PEEM durchgeführt (Abb. 4.25). In Abb. 4.27 sind diese Ergebnisse gegenübergestellt. Im PEEM-Bild lassen sich wieder zwei verschieden reagierende Bereiche der Elektrodenoberfläche unterscheiden. Deshalb ist die PEEM-Intensität, die negativ dargestellt ist¹⁹, in drei Kurven aufgeteilt. Eine Kurve repräsentiert einen Bereich, der insgesamt etwas heller ist (Fläche 1), die zweite einen Bereich, der etwas dunkler ist (Fläche 2), und die dritte das gesamte Bild. In Abb. 4.28 ist eine Auswahl von zwei PEEM-Bildern dargestellt, die das Verhalten der Oberfläche während des Experiments zeigt.

¹⁹ siehe Kap. 4.1.4.1

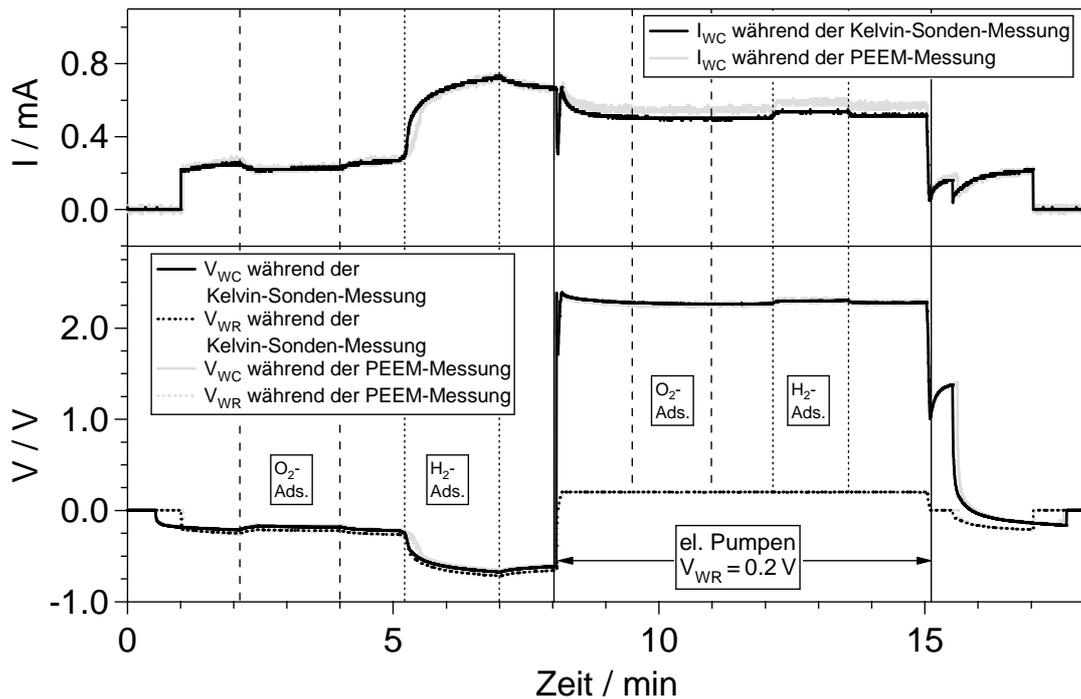


Abb. 4.25: Strom und Spannung während des Adsorptions-/Titrations-/elektrochemischen Pumpen-Experiments mit der Gasreferenzzelle²⁰. Dunkel: Strom und Spannung während der Messung der Austrittsarbeit mit der Kelvin-Sonde, hell: Strom und Spannung während der Messung der Austrittsarbeit mit dem PEEM. Experimentelle Bedingungen siehe Text zu Abb. 4.24.

Die Intensitätskurve der PEEM-Bilder der Engelhard-Arbeits Elektrode (Abb. 4.26) gleicht der Intensitätskurve der PEEM-Bilder der Demetron-Arbeits Elektrode. Die Elektrodenoberfläche ist hier aber insgesamt homogener (Abb. 4.28), und das gesamte Bild ist dunkler²¹. Die Oberfläche der Engelhard-Arbeits Elektrode reagiert wie die der Demetron-Elektrode: Bei Sauerstoffadsorption verdunkelt sich das Bild, da sich die Austrittsarbeit der Elektrode erhöht. Bei der Titration mit Wasserstoff erniedrigt sich die Austrittsarbeit, das Bild wird wieder heller. Ebenso verdunkelt sich das Bild durch elektrochemisches Pumpen von Sauerstoff auf die Elektrodenoberfläche. Eine zusätzliche Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase beschleunigt den Effekt. Die Intensität nimmt jedoch nur bis zum dem Grad ab, den man auch ohne elektrochemisches Pumpen durch die Sauerstoffadsorption aus der Gasphase erreicht. Während des elekt-

²⁰ Strom und Spannung der Gasreferenzzelle wurden zwischen beiden Arbeitselektroden gleichzeitig gemessen.

²¹ Das PEEM-Bild dieser Messung ist auf Grund technischer Schwierigkeiten insgesamt dunkler als das Bild aus Kap. 4.1.4.1, was eine Unterscheidung der verschiedenen Bereiche mit bloßem Auge schwierig macht.

rochemischen Pumpens lässt sich der Sauerstoff auf der Elektrode durch Titration mit Wasserstoff entfernen. Nach dieser Titration gibt es allerdings einen kleinen Unterschied zwischen Engelhard- und Demetron-Arbeits Elektrode. Die Demetron-Arbeits Elektrode erreicht erst nach 3 Minuten einen festen Grauwert, während die Engelhard-Arbeits Elektrode bereits nach 1 Minute einen festen Grauwert erreicht. Man kann dies wieder auf die größere Effektivität beim elektrochemischen Pumpen (siehe oben) zurückführen. Auf Grund einer längeren Dreiphasengrenze könnte bei der Engelhard-Arbeits Elektrode mehr Sauerstoff in kürzerer Zeit auf die Oberfläche wandern.

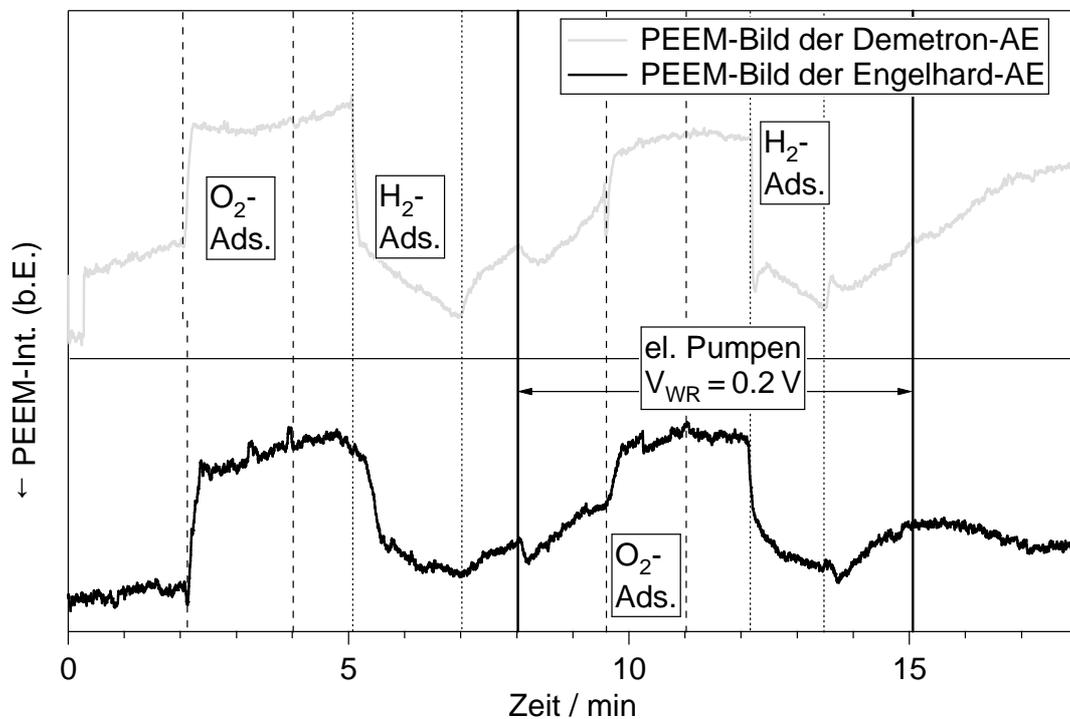


Abb. 2.26: Vergleich der PEEM-Intensitäten der beiden Arbeits Elektroden auf der Gasreferenzzelle. Hell: Intensität des gesamten Bildes der Demetron-Arbeits Elektrode; dunkel: Intensität des gesamten Bildes der Engelhard-Arbeits Elektrode. Experimentelle Bedingungen siehe Text zu Abb. 4.20 und Abb. 4.24.

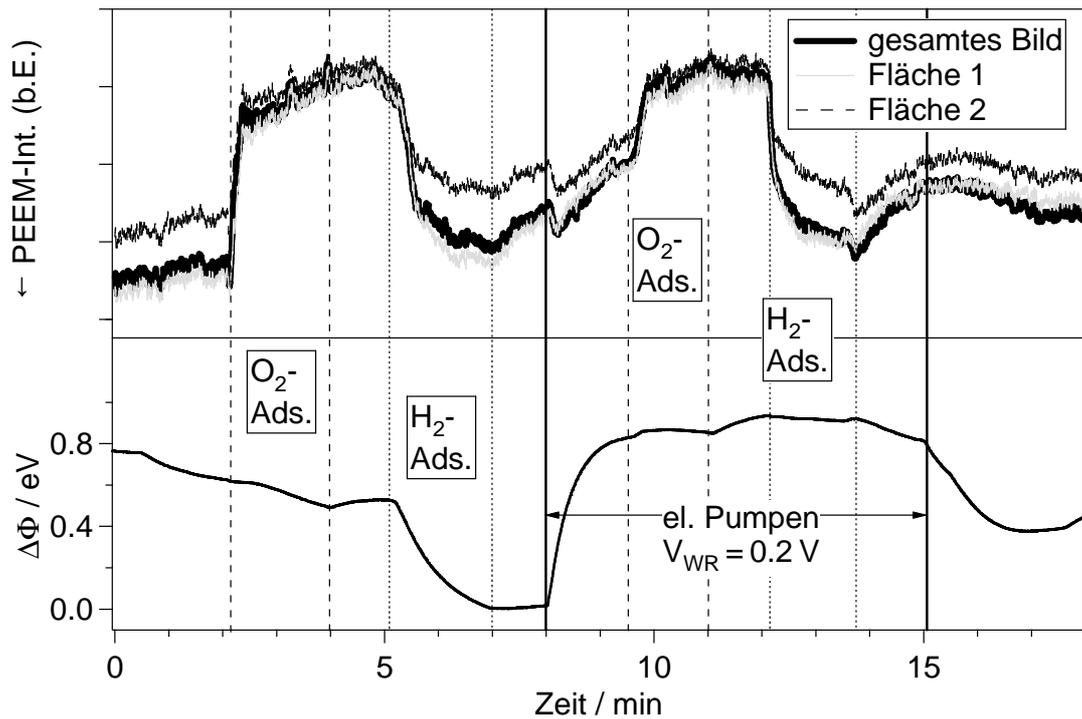


Abb. 4.27: Vergleich der Austrittsarbemessungen mit einer Kelvin-Sonde (unten) und PEEM-Messungen an der Engelhard-Arbeitslektrode der Gasreferenzzelle. PEEM- und Kelvin-Sonden-Messungen wurden getrennt voneinander aber mit exakt derselben reproduzierbaren Abfolge durchgeführt. Die dazugehörigen PEEM-Bilder sind in Abb. 4.28 abgebildet. Die nummerierten Pfeile markieren die Momente, an denen die PEEM-Bilder aufgenommen wurden. Dicke schwarze Kurve: PEEM-Intensität in der gesamten abgebildeten Fläche, dünne schwarze gestrichelte Kurve: Intensität in Fläche 1, hellgraue Kurve: Intensität in Fläche 2 (siehe Abb. 4.28). Zu beachten ist, dass die PEEM-Intensität sich in negative y -Richtung erhöht, so dass eine steigende Austrittsarbeit eine positive Steigung hat. Die Abfolge von Adsorption/Titration/elektrochemisches Pumpen und die Partialdrücke sind dieselben wie in Abb. 4.24.

Betrachtet man die im PEEM-Bild ausgewählten Flächen (Abb. 4.28), so lassen sich kaum Unterschiede zwischen den Flächen feststellen. Während des ganzen Experiments ist Fläche 2 dunkler als Fläche 1, ausgenommen zu den Zeiten, wenn Sauerstoff aus der Gasphase adsorbiert wird. Bei der Titration mit Wasserstoff vergrößert sich der Unterschied in der Helligkeit, sowohl mit als auch ohne elektrochemisches Pumpen. Dies deutet darauf hin, dass in Fläche 2 mehr Sauerstoff von der Dreiphasengrenze auf die Elektrodenoberfläche gelangt. Adsorbiert man zu Beginn des Experiments Sauerstoff aus der Gasphase, verdunkeln sich beide Flächen auf den gleichen Grauwert. Bei der Titration mit Wasserstoff hellt sich Fläche 1 ein wenig mehr auf als Fläche 2. Mit Beginn des elektrochemischen Pumpens verdunkeln sich beide Flächen wieder. Das Angebot

von Sauerstoff aus der Gasphase beschleunigt die Verdunklung beider Flächen auf den gleichen Grauwert wie bei der Adsorption von Sauerstoff ohne elektrochemisches Pumpen. Während der Titration der Elektrodenoberfläche mit Wasserstoff hellt sich der Bereich in Fläche 1 wieder mehr auf als der Bereich in Fläche 2. Nach dem Ende des Pumpens verbleibt der Sauerstoff auf der Elektrode.

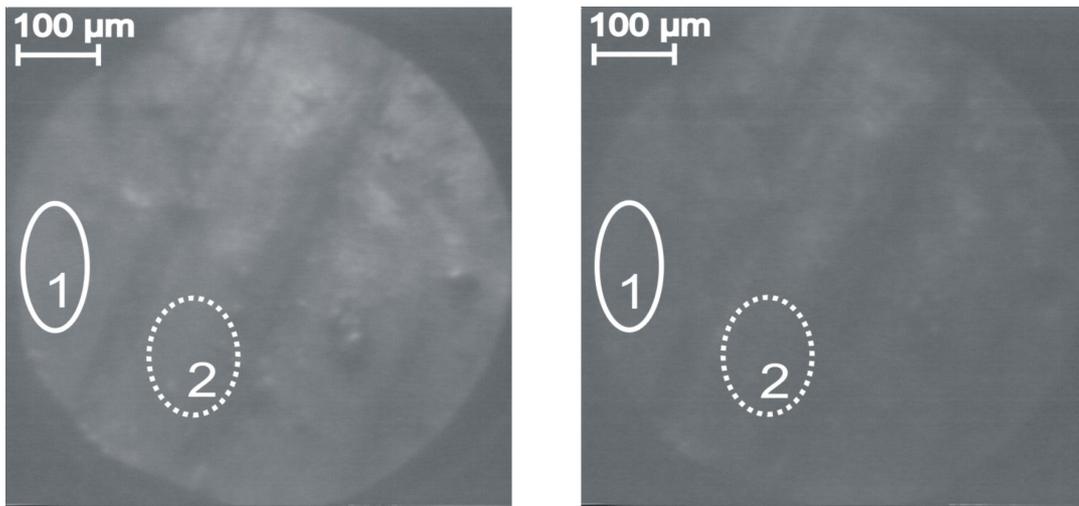


Abb. 4.28: PEEM-Bilder der Engelhard-Arbeits Elektrode der Gasreferenzzelle. Das linke Bild zeigt die Elektrodenoberfläche nach der Titration mit Wasserstoff ($t = 7 \text{ min}$), das rechte Bild die Elektrodenoberfläche während elektrochemischen Pumpens und Sauerstoffadsorption ($t = 11 \text{ min}$). Die Rahmen in den PEEM-Bildern markieren die verschiedenen Bereiche, über die die Intensität integriert wurde (siehe Abb. 4.27). Experimentelle Bedingungen: siehe Abb. 4.24.

4.1.4.3 Vorteile der Gasreferenzzelle

Vergleicht man die Kurven der Potentiale der Gegen- und Referenzelektrode aus Abb. 4.20, die mit der Gasreferenzzelle aufgenommen wurden, mit denen aus Abb. 4.11, die mit einer herkömmlichen YSZ-Probe aufgenommen wurden, erkennt man deutlich die Vorteile einer stabilen Referenz (Abb. 4.29 und Abb. 4.30)²². Während sich bei der Sauerstoffadsorption an der herkömmlichen YSZ-Probe ein Potential von 466 mV aufbaut, misst man mit der Gasreferenzzelle eine Potentialdifferenz von -264 mV, die durch die unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke an den Elektroden

²² experimentelle Bedingungen siehe Text zu Abb. 4.11 und Abb. 4.20

entsteht. Diese Partialdruckdifferenz verursacht auch einen Strom von Sauerstoffionen von der Gegen- zur Arbeitselektrode von 0,35 mA, der bei Titration mit Wasserstoff noch auf 0,78 mA ansteigt. Bei der herkömmlichen YSZ-Probe beobachtet man einen Strom von der Arbeits- zur Gegenelektrode in Höhe von $-0,45$ mA, der auf eine Reduktion des YSZ unter der Gegenelektrode deutet. Während des elektrochemischen Pumpens misst man nur einen sehr kleinen Strom (maximal ca. 0,04 mA) zur Arbeitselektrode, da an der Gegenelektrode nicht genug Sauerstoff zum Einbau in den Festelektrolyten zur Verfügung steht. Da bei der herkömmlichen YSZ-Probe Gegen- und Referenzelektrode denselben Gasen wie die Arbeitselektrode ausgesetzt sind, ändert sich das Potential der Elektroden mit einer Änderung der Gaszusammensetzung. Bei der Gasreferenzzelle befinden sich Gegen- und Referenzelektrode in einer fixierten Sauerstoffatmosphäre; ihr Potential ändert sich während des elektrochemischen Pumpens trotz Änderung des Gases in der UHV-Kammer nur minimal. Es reicht ein wesentlich geringeres Potential zum Pumpen von deutlich mehr Sauerstoff durch den Elektrolyten aus.

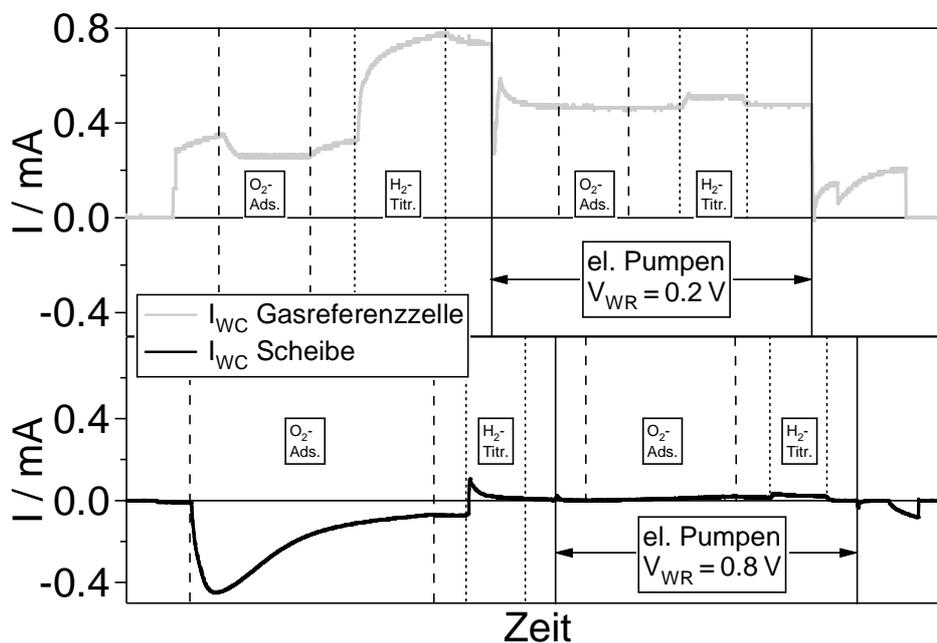


Abb. 4.29: Vergleich des Stromes zwischen Gegen- und Arbeitselektrode²³ zwischen herkömmlicher YSZ-Probe und Gasreferenzzelle. Experimentelle Bedingungen siehe Text zu Abb. 4.11 und Abb. 4.20.

²³ Strom und Spannung der Gasreferenzzelle wurden an beiden Arbeitselektroden gleichzeitig gemessen.

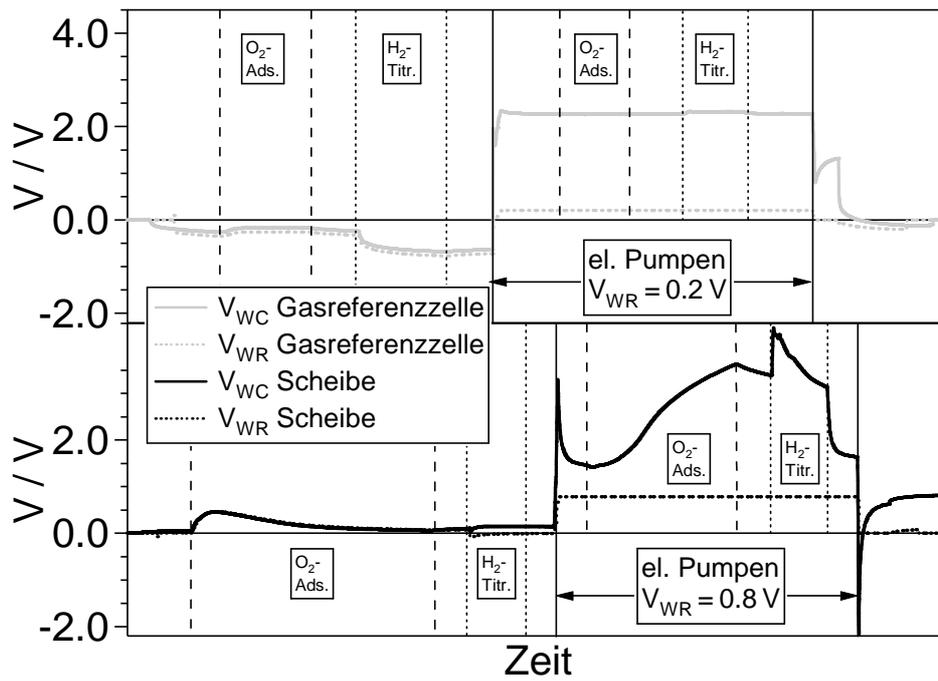


Abb. 4.30: Vergleich der Potentiale der Referenz- und Gegenelektrode zwischen Gegen- und Arbeitselektrode²⁴ zwischen herkömmlicher YSZ-Probe und Gasreferenzzelle. Experimentelle Bedingungen siehe Text zu Abb. 4.11 und Abb. 4.20.

²⁴ Strom und Spannung der Gasreferenzzelle wurden an beiden Arbeitselektroden gleichzeitig gemessen.

4.2 Diskussion

Die mechanistische Basis der elektrochemischen Promotion katalytischer Reaktionen (EPOC) ist der elektrochemisch induzierte *spillover* einer Spezies vom Festelektrolyten auf die Oberfläche der Metallelektrode. PEEM und SPEM zeigen den *spillover* von Sauerstoff bei mikrostrukturierten, ebenen Pt/YSZ-Proben. [18,24,61] Experimente, bei denen ein dichter Platinfilm durch thermisches Ausheilen des Metallfilmes geschaffen wurde, zeigten die erwarteten Diffusionsprofile, bei denen Sauerstoff-*spillover* sich von der Dreiphasengrenze auf den Rest der Metalloberfläche ausbreitet. [61] Lambert et al. zeigten, dass Natrium-*spillover* bei EPOC-Experimenten, bei denen Na β'' -Al₂O₃ als Festelektrolyt benutzt wird, die Oberfläche modifiziert. [20] STM-Experimente ergaben, dass eine durch Natrium verursachte Überstruktur durch elektrochemisches Pumpen auf einer Pt(111)-Oberfläche, die als Elektrode auf Na β'' -Al₂O₃ aufgebracht ist, induziert wird. [23]

In der mechanistischen Diskussion von EPOC oder des NEMCA-Effekts wurde der Austrittsarbeitänderung durch elektrochemisch induzierten *spillover* eine Schlüsselrolle zugewiesen. [4] Es wurde postuliert, dass es die Austrittsarbeit des Metallkatalysators ist, die die katalytische Aktivität kontrolliert. Die Rolle der Austrittsarbeit wird hier aber überbewertet. Erstens existiert keine allgemein akzeptierte Theorie, die eine solche rigorose Beziehung herstellt. Zweitens ist die katalytische Aktivität einer Metalloberfläche typischerweise durch die elektronischen Zustände in der Nähe der Fermi-Kante bestimmt, bei denen die Austrittsarbeit nur eine untergeordnete Rolle spielt. [67]

Als eine Konsequenz aus der postulierten zentralen Rolle der Austrittsarbeit wurde die vorgeschlagene Gleichheit $\Delta\Phi = e\Delta V_{\text{WR}}$, die vermutlich für Metallelektroden auf einem Festkörperionenleiter gültig ist, in vielen Publikationen betont. Diese Beziehung

hat einige Diskussion provoziert, da eine überzeugende theoretische Basis fehlt, bzw. wie in Abschnitt 2.3.6 gezeigt die theoretische Ableitung fehlerhaft ist, und es unterschiedliche experimentelle Ergebnisse gibt. Die generelle Gültigkeit der vorgeschlagenen Gleichheit ist schon aus sehr offensichtlichen Gründen zweifelhaft. Wenn es erstens in einigen Systemen keine Adsorbatspezies mit negativem Dipolmoment gibt, dann kann die nötige Austrittsarbeiterniedrigung durch ein negatives Potential V_{WR} nicht erreicht werden. Zweitens muss der Bereich, in dem die Gleichheit gültig ist, beschränkt sein, da die Austrittsarbeitsänderungen durch Adsorbate auf Metalloberflächen auf einige wenige eV begrenzt sind. In den meisten Fällen sind die adsorbatinduzierten Änderungen kleiner als 1,5 eV. [27]

Eine 1:1 Beziehung zwischen Austrittsarbeitsänderung und Potential V_{WR} wurde für Pt/YSZ ungefähr zwischen $-0,6\text{ V}$ und $0,6\text{ V}$ mit den Reaktionssystemen $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$ und NH_3/O_2 gefunden. [42] Für Na^+ -leitende Systeme Pt/ β'' - Al_2O_3 besteht diese Beziehung zwischen $-0,3\text{ V}$ und $0,4\text{ V}$, [68] und für IrO_2/β'' - Al_2O_3 zwischen -1 V und $0,4\text{ V}$. [69] Torkelsen und Raen maßen Austrittsarbeitsänderungen mit Photoelektronen-Spektroskopie auf Pt/YSZ. [19] Sie fanden heraus, dass die gemessene Austrittsarbeit nur ungefähr 10–20% des angelegten elektrischen Potentials betrug. Zipprich et al. untersuchten mit Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) Austrittsarbeitsänderungen von Silberelektroden auf YSZ bei anodischer und kathodischer Polarisierung bis zu einem elektrischen Potential von 1,5 V. [50] Eine 1:1 Beziehung wurde nur in einem kleinen Bereich von anodischer Polarisierung von 0,1 V bis 0,5 V beobachtet. In unseren Labors wurden mit Platinfilmen auf YSZ, präpariert mit Pt-Paste von Deme-tron, überhaupt keine Austrittsarbeitsänderungen während elektrochemischen Pumpens gemessen. [24] In anderen Experimenten, die mit von Vayenas gelieferten Proben durchgeführt wurden, wurde die 1:1 Beziehung bestätigt, doch die Austrittsarbeitsänderungen umfassten einen Bereich von 4 eV. [71] Diese Höhe allein zeigt schon, dass neben echtem *spillover* noch andere Effekte beteiligt sein müssen.

Die unterschiedlichen Austrittsarbeitsmessungen zeigen zum einen, dass die vorgeschlagene Gleichheit nur für einen Teil der Experimente zutrifft, und, falls sie zutrifft, dass sie nur über einen begrenzten Spannungsbereich gültig ist. Zum anderen zeigen die

unterschiedlichen Austrittsarbeitsergebnisse auf unterschiedlich präparierten Pt/YSZ-Proben, die eigentlich identisch sein sollten, dass es ein Präparationsproblem gibt.

Für die in einigen Experimenten gefundene Gleichheit $\Delta\Phi = e\Delta V_{\text{WR}}$ versuchten Vayenas et al. eine allgemein gültige Herleitung basierend auf einfachen elektrochemischen Übereinstimmungen zu finden. Diese Herleitung ist aber fehlerhaft, denn das Volta-Potential der Arbeitselektrode wurde willkürlich auf Null gesetzt, um die Möglichkeit auszuschließen, dass die Oberfläche geladen ist. [4,5] Wenn ein Gradient im chemischen Potential die treibende Kraft ist, damit ein Adsorbat-*spillover* vorkommt, muss es eine gültige Herleitung hierfür auf Grund des chemischen Potentials der *spillover*-Spezies geben. Ein Versuch, eine solche Herleitung zu beweisen, wurde von Metcalfe gemacht. Seine Herleitung enthielt allerdings mehrere Annahmen, deren Rechtfertigung nicht offensichtlich war. [59] Als Rechtfertigung für die vorgeschlagene 1:1-Beziehung wurde angeführt, dass eine solche Beziehung für Metallelektroden, die aus einer Elektrolytlösung gezogen wurden, besteht. [4] Diese Beziehung, die behauptet, die Doppelschichtstruktur bleibt im Vakuum intakt, kann nicht einfach auf ein Metall/Festkörperelektrolyt-System, wie hier behandelt, übertragen werden. Die Austrittsarbeitänderungen in der flüssigen Phase wurden an der Elektrolyt/Metall-Grenze gemessen, wohingegen im Falle des Festkörperelektrolyten die Austrittsarbeitänderungen nicht an der Metall/Festkörperelektrolyt-Grenze gemessen wurden, sondern an der anderen Seite, der Metall/Gasphasen-Grenze. Bis jetzt konnte nur für den speziellen Fall der Oberfläche des Festkörperionenleiters, das YSZ selbst, eine 1:1-Beziehung aus glaubhaften Näherungen hergeleitet werden. [25] Einen weiteren Versuch der thermodynamischen Herleitung einer allgemeinen Beziehung zwischen Austrittsarbeit der Elektrode und Überspannung bei Festkörperionenleitern machten Fleig et al. [53] Sie fanden eine 1:1 Beziehung nur unter bestimmten Bedingungen in einem kleinen Parameterbereich.

Wenn man die aktuellen Ergebnisse betrachtet, wird es plausibel, warum einige experimentelle Ergebnisse verwirrend erscheinen. Die Austrittsarbeitsmessungen, die in der Literatur diskutiert werden, wurden häufig mit einer Kelvin-Sonde gemessen. Nun tragen aber nicht nur die echte Austrittsarbeitänderung, sondern auch wenigstens drei Faktoren zur gemessenen Austrittsarbeitänderung bei:

-
- (i) *Spillover* von beweglichen Adsorbaten. Ionische Spezies entladen sich an der Dreiphasengrenze und können auf die Metalloberfläche wandern und eine Austrittsarbeitsänderung bewirken.
 - (ii) Elektrostatische Effekte. Wenn Teile der Arbeitselektrode elektrisch nicht mit der geerdeten Elektrode kontaktiert sind, laden sie sich auf und verschieben zu einem anderen als dem Erdpotential.
 - (iii) In UHV-Experimenten ohne Gasreferenzzelle bewirkt eine partielle Reduktion von Zirkondioxid in Platin/YSZ-Proben elektromotorische Kräfte (EMK) an der Metall/YSZ-Grenze. Die Referenz für V_{WR} und das Potential der Gegenelektrode verschieben sich, was wiederum Einfluss auf die unkontaktierten Bereiche der Arbeitselektrode hat.

Alle drei Beiträge sind potentiell anwesend, wenn man mit der Kelvin-Sonde misst, aber nur der erste Punkt kann echten Austrittsarbeitsänderungen und *spillover* zugeschrieben werden, während die anderen beiden Punkte Artefakte sind. In welchem Ausmaß die letzteren beiden Effekte eine Rolle spielen, hängt stark von der Geschichte der Probe und von den Bedingungen (UHV, mit oder ohne Gasreferenzzelle, Atmosphärendruck) ab. Die hier durchgeführten Experimente zeigen, dass der Teil der Metalloberfläche, der elektrisch isoliert ist, sich mit der Zeit verändert, abhängig von Gasbehandlung, angelegtem Potential und Ausheilen der Probe. Allgemein verschlechtert sich der elektrische Kontakt zwischen den Metallkörnern mit der Zeit. Ähnlich verändert sich mit der Zeit der Grad der partiellen Zirkondioxidreduktion und dadurch auch die Anwesenheit von elektromotorischen Kräften.

Man sollte auch erwarten, dass sich die mikrokristalline Struktur der Metallelektroden mit der Zeit verändert. Sowohl der Präparationseinfluss als auch die zeitabhängige Veränderung des Katalysators sind bis jetzt noch nicht genauer untersucht worden. Wenn man nur den *spillover* der Adsorbate von der Dreiphasengrenze an der Metall/YSZ-Grenze auf die äußere Oberfläche des porösen Metallkatalysators betrachtet, wird klar, dass dieser Prozess Diffusion über eine makroskopische Distanz mit einschließt.

Wenn die Porenstruktur genauso wie chemische Verunreinigungen stark die Diffusionsrate beeinflussen, ist es weniger eine Überraschung, dass die Präparation des Katalysators einen entscheidenden Einfluss auf seine Effizienz hat. Bis jetzt wurde die Präparation der meisten Katalysatoren über „Versuch und Irrtum“ optimiert; um ein besseres Verständnis von EPOC zu bekommen, und um EPOC zur Anwendungsreife zu bringen, muss diesen Fragen aber mehr Beachtung geschenkt werden.

Die Gasreferenzzelle wurde zur Klärung der oben genannten Fragen konstruiert. Punkt (iii) der Beiträge zur Austrittsarbeitsmessung mit der Kelvin-Sonde kann mit der Gasreferenzzelle ausgeschlossen werden. Die Experimente mit der Gasreferenzzelle zeigen, dass bei elektrochemischen Pumpen die Spannung der Gegenelektrode reproduzierbar auf einen festen Wert fixiert ist. Dies bedeutet, dass auch an der Referenzelektrode keine Änderung der chemischen Umgebung stattfindet. Der Strom zwischen Gegen- und Arbeitselektrode zeigt, dass an der Gegenelektrode ausreichend Sauerstoff in den Festelektrolyten eingebaut werden kann. Eine Reduktion des Zirkondioxids findet nicht statt. Beide Elektroden im Innern der Gasreferenzzelle haben bei Messungen mit offenem Stromkreis vor und nach dem elektrochemischen Pumpen das gleiche Potential – ebenfalls gut reproduzierbar.

Durch die unterschiedliche Präparation der Arbeitselektroden der Gasreferenzzelle und die verschiedenen Platinpasten, die zur Präparation benutzt wurden, sollte Punkt (ii) näher untersucht werden. Die Unterschiede in früheren Messungen wurden auf die Präparation der Arbeitselektroden aus unterschiedlichen Platinpasten zurückgeführt. Mit der Gasreferenzzelle ist es nun möglich, verschieden präparierte Elektroden mit der gleichen Vorbehandlung unter identischen Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Platinpaste (Demetron oder Engelhard) kaum einen Einfluss auf das Verhalten der Elektrode bei den Austrittsarbeitsmessungen mit der Kelvin-Sonde und dem PEEM hat. Es lassen sich in den Experimenten nur wenige Unterschiede zwischen den Arbeitselektroden feststellen. Beide Platinpasten haben eine ähnliche Zusammensetzung und weisen kaum Verunreinigungen auf, wie eine Analyse von Frau Prof. Dr. Carla Vogt²⁵ zeigt. Beide Platinpasten haben Verunreinigungen durch Palladi-

²⁵ Analytische Chemie, Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover; siehe Anhang B

um und Silber in Höhe von 20 ppm. Das Engelhard-Leitplatin weist als einzige weitere größere Verunreinigung Kalzium mit 0,3 %W auf. In Demetron-Leitplatin befinden sich ca. 0,2 %W Kupfer. Eine wichtige Erkenntnis der Experimente mit der Gasreferenzzelle ist, dass die bei EPOC beobachteten Austrittsarbeitsänderungen nicht vom Ausgangsmaterial, das zur Präparation der Arbeitselektrode benutzt wird, abhängen. Die Dicke des Platinfilms hingegen beeinflusst die Messungen. Über einem Platinnetz, das zusätzlich auf die Elektroden aufgebracht wurde, kann man keine elektrostatischen Effekte mehr feststellen. Hier besteht über eine größere Fläche guter elektrischer Kontakt. Um genauere Aussagen über den Einfluss der Präparation der Elektroden auf die Austrittsarbeitsänderung und deren Rolle bei EPOC zu erhalten, sind weitere Experimente mit dichten Platinfilmen als Elektroden oder mit mikrostrukturierten Elektroden auf der Gasreferenzzelle notwendig.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden elektrochemisch induzierte Austrittsarbeitsänderungen an Pt/YSZ-Katalysatoren untersucht. Dabei wurden zwei sich ergänzende Methoden, um die Austrittsarbeit zu messen, eingesetzt: eine Kelvin-Sonde, die über eine große Fläche mittelt und empfindlich gegen echte Austrittsarbeitsänderungen und elektrostatische Effekte ist, und ein PEEM, das orts aufgelöst die Austrittsarbeit misst und nur für echte Austrittsarbeitsänderungen empfindlich ist. Es wurde gezeigt, dass bei den porösen Metallelektroden, die für gewöhnlich bei EPOC-Studien benutzt werden, Teile der Elektrode nicht in elektrischem Kontakt mit der restlichen Elektrode stehen. Deshalb treten elektrostatische Effekte bei Messungen mit der Kelvin-Sonde auf. In UHV-Experimenten, die ohne eine Gasreferenzzelle durchgeführt wurden, führt die unvermeidbare Reduktion des Zirkondioxids zu einer Verschiebung des Referenzwertes und zum Auftreten einer elektromotorischen Kraft, die ebenfalls zum elektrostatischen Effekt beiträgt. Die sehr großen Austrittsarbeitsänderungen, die manchmal beim elektrochemischen Pumpen beobachtet wurden, haben so eine einfache Erklärung. Offensichtlich beeinflussen echter *spillover* und elektrostatische Effekte Messungen mit der Kelvin-Sonde. Es wurde gezeigt, dass bei porösen Metallelektroden drei Effekte zur Austrittsarbeitsänderung, die mit der Kelvin-Sonde gemessen wird, beitragen:

- (i) Echter *spillover* durch eine mobile Adsorbatspezies, die sich bei elektrochemischem Pumpen von der Dreiphasengrenze her kommend auf die Oberfläche der Metallelektrode ausbreitet.
- (ii) Elektrostatische Anteile, die dadurch vorliegen, dass sich Teile der Arbeitselektrode nicht im elektrischen Kontakt untereinander und dadurch nicht wie für

eine gültige Messung gefordert auf Erdpotential befinden. Diese unkontaktierten Bereiche liegen auf dem Potential der Gegenelektrode, wodurch sich – als Artefakt – ein spiegelbildliches Verhalten zwischen gemessener (scheinbarer) Austrittsarbeit und angelegtem Potential ergibt.

- (iii) Ein Driften der Referenz durch Anreduktion des Festelektrolyten YSZ. Hierdurch verändert sich die angelegte Spannung, da der Potentiostat nicht zwischen echter Referenz und einer durch die o. g. Effekte verursachten driftenden Referenz unterscheiden kann.

In welchem Ausmaß und unter welchen Bedingungen die Beziehung $\Delta\Phi = e\Delta V_{\text{WR}}$ noch gilt, bleibt zu zeigen, experimentell wie theoretisch.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Gasreferenzzelle für elektrochemische Messungen an Festkörperionenleitern in einer UHV-Kammer entwickelt. Der Referenzgasraum der Gasreferenzzelle lässt sich mit Sauerstoff bei einem Druck zwischen 0,1 mbar und 30 mbar spülen. Bei einer Betriebstemperatur von ca. 500 °C ist eine Gasdichtheit bis 10^{-8} mbar gewährleistet. Die Gasreferenzzelle verfügt über eine zweigeteilte Arbeitselektrode, die zugleich auch die katalytisch aktive Fläche ist. So lassen sich unterschiedliche Platinpasten und unterschiedliche Präparation einfach unter identischen Reaktionsbedingungen vergleichen. Verschiedene Experimente zeigten die Funktionsfähigkeit dieser Gasreferenzzelle. Es wurde jedoch kein Unterschied im Verhalten bei den Austrittsarbemessungen zwischen der aus Engelhard-Leitplatin präparierten Arbeitselektrode und der aus Demetron-Leitplatin präparierten Arbeitselektrode gefunden.

6 Abkürzungen und Symbole

α	Durchtrittsfaktor
ΔG^\ddagger	Freie Aktivierungsenthalpie
η	Überspannung
θ	Bedeckungsgrad
Λ_{\max}	Verstärkungsfaktor, „NEMCA-Faktor“
μ	chemisches Potential
$\bar{\mu}$	elektrochemisches Potential
ρ_{\max}	Ratenerhöhung
σ	Leitfähigkeit
ϕ	allgemein elektrisches Potential, Galvanispannung
Φ	Austrittsarbeit
χ	Oberflächenpotential
Ψ	äußeres Potential, Volta-Potential
AE	Arbeitselektrode
c	Konzentration
e	Elementarladung
E	Energie
E_F	Fermi-Niveau
E_{vac}	Vakuum-Niveau
EMK	Elektromotorische Kraft
EPOC	Electrochemical Promotion Of Catalytic reactions
F	Faradaykonstante
GE	Gegenelektrode

I	Strom
NEMCA	Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity
PEEM	Photoelektronen-Emissions-Mikroskop(ie)
p	Druck
Pt	Platin
r	katalytische Reaktionsrate
r_0	Reaktionsrate bei offenem Stromkreis
r_F	Faradäische Rate
R	allgemeine Gaskonstante
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
STM	Scanning Tunnelling Microscope (Raster-Tunnelmikroskop)
T	Temperatur
tpb	Dreiphasengrenze (three-phase-boundary)
u	Ionenbeweglichkeit
U	elektrische Spannung
UHV	Ultrahochvakuum
V	elektrisches Potential
YSZ	Yttrium-stabilisiertes-Zirkondioxid
z	Ladungszahl

Anhang

Anhang A:

Report for the Pt/YSZ/Pt,Pt sample prepared at the University of Patras

The sample consists of an YSZ (8% Y₂O₃ stabilized ZrO₂) disk solid electrolyte with three Pt electrodes, serving as working, counter and reference electrodes (Fig.1a). The polycrystalline Pt films were deposited on the YSZ specimens by application of a thin coating of Engelhard A-1121 paste, followed by drying and calcination first to 450°C with a heating rate 15°C/min for 2h and then to 700°C with the same heating rate for 30min, under high air flow (2l/min). The amount of Pt-working electrode film was measured to be 0.7mg (corresponding to a thickness of 0.165µm, considering a 30% porosity of the film), while the amount of Pt for the counter and reference electrodes was 2mg.

The sample was placed in a typical single-pellet reactor (Fig.1b) and was tested for the reaction of ethylene oxidation in an apparatus described in details in previous NEMCA publications [2].

Initially the sample was pretreated in an ethylene flow (11% C₂H₄ in He) at 350°C for 1h. Following it was exposed to a reaction mixture of 10.8% O₂ and 0.68% C₂H₄ in He at 350°C, at a flowrate of 470cc/min. The open circuit steady state reaction rate is $r_0=2.3 \times 10^{-8}$ molO/s as a result of the catalytic action of all three electrodes.

At $t=0$ a constant positive potential, +1V, was applied between working and reference electrode. As shown in Figure 2, both current, I_{WC} , and catalytic rate respond to the applied potential. After about 5min a new steady state is obtained where the enhanced rate is $r=4.98 \times 10^{-6}$ molO/s, that is 216 times higher than the initial open circuit rate ($\rho=r/r_0=216$). The Faradaic Efficiency $\Lambda(=(r-r_0)/(I/2F))$ is 20. Thus the effect is non-Faradaic, exhibiting electrophobic behavior, in agreement with previous NEMCA studies [1,3]. However it should be taken into account that the counter electrode (Pt) is also catalytically active and so it is subjected to electrochemical promotion with an equal negative potential. Since the phenomena is purely electrophobic [1,3] a decrease in the catalytic activity of the counter electrode is expected but this effect is rather weak comparing to the remarkable enhancement of the catalytic rate in the opposite direction. Thus the overall change of the rate upon positive potential application is positive. After applied potential interruption the rate tends to return to its initial open circuit value.

Directly after this, a negative potential, -1V, is applied. The behavior is similar and the values of ρ and Λ are 124 and -20 respectively. The effect this time seems to be electrophilic according to the definition [3]. However following the same consideration as in the case of the positive potential application, the apparent increase in the catalytic rate is due to the positive polarization of the counter electrode. Thus the effect should be considered again as electrophobic.

It should be mentioned that in both cases, positive and negative polarization of the working electrode, the current, I_{WC} , had a rather high value, 45mA and -27mA respectively, as it is shown in Fig.2. Furthermore, the potential between the working and the counter electrode had a value of 22V for the case of positive potential application and -20.7V for negative potential application, resulting a visible reduction of the YSZ solid electrolyte. In order to reoxidize it we treated the sample in oxygen flow (21% O₂ in He) at 500°C for 6h, and in air flow at the same temperature for another 6h.

References

1. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J.Catal.* **118**, 125-146 (1989).
2. C.G. Vayenas, M.M. Jaksic, S. Bebelis, S. Neophytides, in: J.O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry* Vol. 29, Plenum, New York, 1996, pp. 57-202.
3. S. Bebelis, M. Makri, A. Buekenhoudt, J. Luyten, S. Brosda, P. Petrolekas, C. Pliangos and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics* **129**, 33-46 (2000).

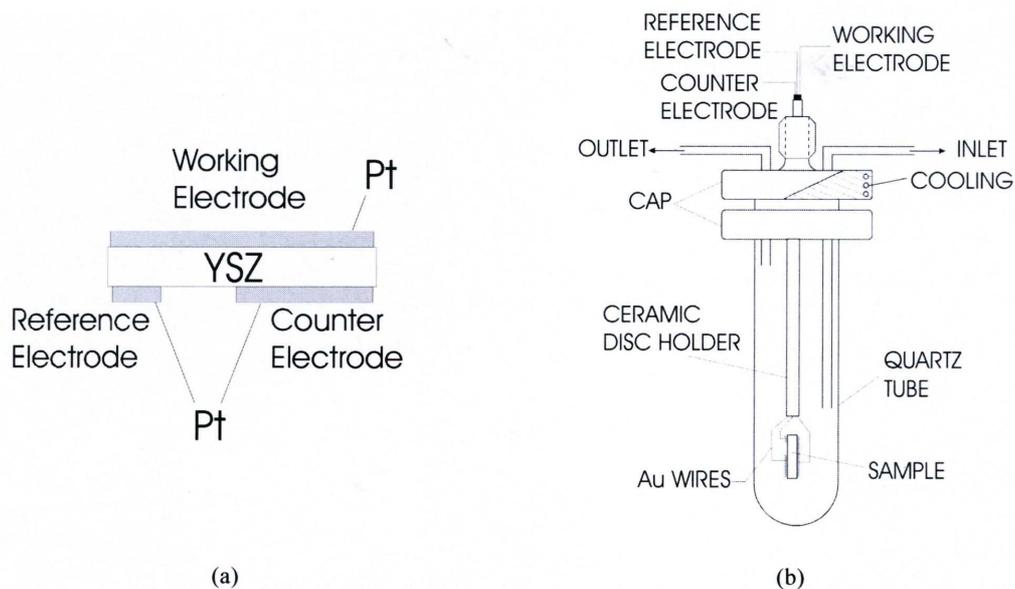


Fig. 1: Schematic presentation of the pellet and electrode configuration (a) and the single-pellet catalytic reactor (b).

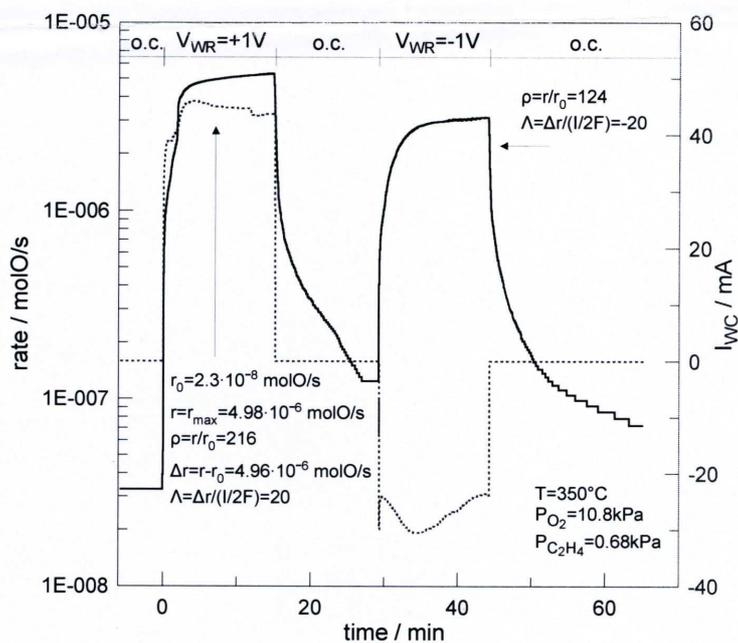


Fig. 2: Transient effect of the application of a positive potential ($V_{WC} = +1V$) and a negative potential ($V_{WC} = -1V$) on the reaction rate of ethylene oxidation and current (I_{WC}).

Anhang B:

Prof. Dr. Carla Vogt

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE
UNIVERSITÄT HANNOVER

- Lehrgebiet Analytische Chemie -

CALLINSTRASSE 9
D-30167 HANNOVER

Dienstsitz Analytische Chemie:
Neubau Chemie, 2. OG, Callinstrasse 1
Tel: (0511) 762-19312 Fax: (0511) 762-2923
e-mail: c.vogt@acc.uni-hannover.de
Hannover, den 26.2.2002

Prof. R. Imbihl
Institut für Physikalische Chemie
FB Chemie

Sehr geehrter Herr Prof. Imbihl,

die Untersuchung Ihrer Pt-haltigen Proben hat bisher folgende Ergebnisse erbracht:

- 1) In beiden Proben wurden keine nennenswerten Bi-Gehalte gefunden.
- 2) Bei einer massenspektrometrischen Untersuchung (ICP-MS nach Aufschluß) konnten nur Pd und Ag in nennenswerten Konzentrationen von etwa 20 ppm nachgewiesen werden, und zwar in beiden Proben mit nahezu gleicher Konzentration.

Das legt die Schlussfolgerung nahe, dass das von Ihnen geschilderte Problem nicht auf eine Co-Abscheidung von Bi in den Elektroden zurückzuführen ist. Als einen nächsten Schritt würde ich deshalb die Untersuchung der organischen Substanzen in der Probe empfehlen, da diese beispielsweise zur Komplexierung des Pt eingesetzt sein könnten und evtl. die Abscheidung und Calcinierung der Elektroden beeinflussen können.

Zu den Ergebnissen der Elementanalyse lasse ich Ihnen im April ein ausführlicheres Protokoll zukommen. Wegen eines längeren Auslandsaufenthaltes bin ich erst ab dem 2.4.2002 wieder im Haus erreichbar.

Mit freundlichem Gruß,



C. Vogt

Untersuchung von Pt-Proben auf Spurengehalte anderer Elemente

Es wurden eingewogen:

Probe	1. Resinate:	0,1316 g
	2. Lait-Platin:	0,1315 g

Beide Proben wurden mit jeweils 2mL Königswasser aufgeschlossen und danach auf 20 mL im Messkolben aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde eine 1:10-Verdünnung mittels ICP-OES (Induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektrometrie) an einem sequentiellen Spektrometer gemessen.

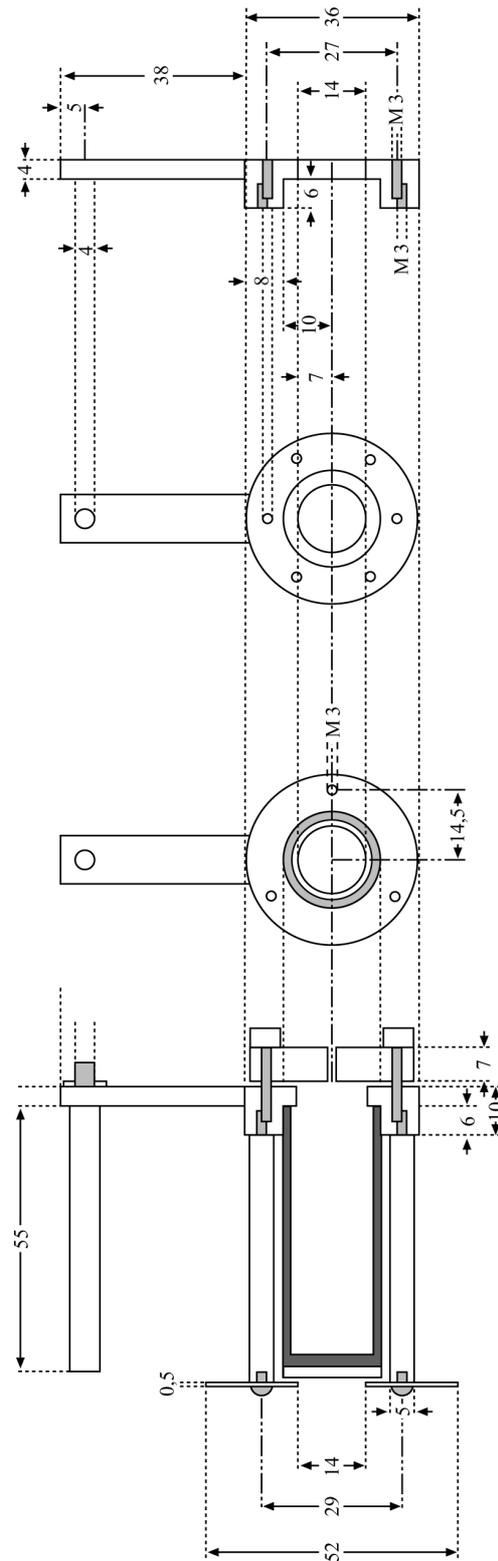
Ergebnisse

	Bi	Cu	Cu	Pb	Pb	Ca	Ca	Sr	Sr
λ , nm	179,19 0	324,754	221,452	168,220	179,670	317,933	181,450	346,446	247,160
Probe1 ppm	0,3033	0,0366	0,062	0,0113	0,1202	0,1263	2,0781	0,0028	0,2107
%W	0,048	0,006	0,010	0,002	0,02	0,02	0,332	0,4*10⁻³	0,032
Probe 2 ppm	0,0789	0,038	0,035	0,0146	0,0692	0,1198	0,3708	0,0028	0,2107
%W	0,013	0,189	5,6*10⁻³	2,3*10⁻³	0,011	0,019	0,06	4*10⁻⁴	0,034

Mit freundlichen Grüßen,

Stella Kittel & Carla Vogt

Anhang C:



Konstruktionszeichnung der Probenhalterung und des Halteflansches für die Gasreferenzzelle (alle Angaben in [mm]). [70]

Anhang D:

Vor dem Versuch die Zelle kurzgeschlossen heiß (ca. 400 °C) ca. 10 min. in Wasserstoff $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar stehen lassen.

Zeit / min	Aktion
0	Potentiostat an und auf Stellung 0: Referenz- und Arbeitselektrode liegen auf Masse, Gegenelektrode ist stromlos.
1	Potentiostat auf Stellung $-E_R$: Messen der Ruhespannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode und Gegen- und Arbeitselektrode sowie des Stromes zwischen Gegen- und Arbeitselektrode (offener Stromkreis).
2	Sauerstoff auf $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar
10	Sauerstoff aus
11	Wasserstoff auf $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar
13	Wasserstoff aus
14	Potentiostat auf Stellung I: Es wird eine Spannung von 800 mV zwischen Referenz- und Arbeitselektrode eingestellt. Das Potential der Gegenelektrode wird so verändert, dass an der stromlosen Referenzelektrode das eingestellte Potential anliegt.
15	Sauerstoff auf $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar
20	Sauerstoff aus
21	Wasserstoff auf $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar
23	Wasserstoff aus
24	Spannung von 0 mV einstellen
25	Potentiostat auf $-E_R$
26	Potentiostat auf 0
27	Ende

Zelle heiß ca. 20 min. in Sauerstoff $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar stehen lassen.

Anhang E:

Vor dem Versuch die Zelle kurzgeschlossen während des Heizens (auf ca. 500 °C) in Wasserstoff $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar stehen lassen.

Zeit / min	Aktion
0	Potentiostat an und auf Stellung 0: Referenz- und Arbeitselektrode liegen auf Masse, Gegenelektrode ist stromlos.
0,5	Kurzschlüsse entfernen
1	Potentiostat auf Stellung $-E_R$: Messen der Ruhespannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode und Gegen- und Arbeitselektrode sowie des Stromes zwischen Gegen- und Arbeitselektrode (offener Stromkreis).
2	Sauerstoff auf $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar
4	Sauerstoff aus
5	Wasserstoff auf $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar
7	Wasserstoff aus
8	Potentiostat auf Stellung I: Es wird eine Spannung von 200 mV zwischen Referenz- und Arbeitselektrode eingestellt. Das Potential der Gegenelektrode wird so verändert, dass an der stromlosen Referenzelektrode das eingestellte Potential anliegt.
9,5	Sauerstoff auf $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar
11	Sauerstoff aus
12	Wasserstoff auf $p(\text{H}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar
13,5	Wasserstoff aus
15	Spannung von 0 mV einstellen
15,5	Potentiostat auf $-E_R$
17	Potentiostat auf 0
17,5	Alle Elektroden kurzschließen
18	Ende

Zelle in Sauerstoff $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar abkühlen.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Roy und H. Schmalzried, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, **71**, 1967, 200
- [2] C. Wagner, *Advanced Catalysis*, **21**, 1970, 323
- [3] M. Stoukides und C. G. Vayenas, *Journal of Catalysis*, **70**, 1981, 137
- [4] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda und D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2001
- [5] C. G. Vayenas, M. M. Jaksic, S. I. Bebelis und S. G. Neophytides, *Modern Aspects of Electrochemistry*, ed. J. O. M. Bockris, Plenum Press, New York, **29**, 1996, 57
- [6] C. G. Vayenas, S. Bebelis und S. Ladas, *Nature*, **343**, 1990, 625
- [7] B. Luerßen, Dissertation, Universität Gießen, 2003
- [8] C. G. Vayenas, S. Brosda und C. Pliangos, *Journal of Catalysis*, **216**, 2003, 487
- [9] C. G. Vayenas, S. I. Bebelis und S. G. Neophytides, *The Journal of Physical Chemistry*, **92**, 1988, 5083
- [10] C. G. Vayenas, S. Bebelis und S. Despotopoulou, *Journal of Catalysis*, **128**, 1991, 415
- [11] I. V. Yentekakis and C. G. Vayenas, *Journal of Catalysis*, **149**, 1994, 238
- [12] M. Makri, A. Buekenhoudt, J. Luyten und C. G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **129** (1-4), 2000, 33
- [13] T. I. Politova, V. A. Sobyanin und V. D. Belyaev, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **41**, 1990, 321
- [14] D. Tsiplakides, S. G. Neophytides, O. Enea, M. Jaksic und C. G. Vayenas, *Journal of The Electrochemical Society*, **144** (6), 1997, 2072

-
- [15] C. Pliangos, I. V. Yentekakis, S. Ladas und C. G. Vayenas, *Journal of Catalysis*, **159** (1), 1996, 189
- [16] P. D. Petrolekas, S. Balamenou und C. G. Vayenas, *Journal of The Electrochemical Society*, **145**, 1998, 1202
- [17] S. Ladas, S. Kennou, S. Bebelis und C. G. Vayenas, *Journal of Physical Chemistry*, **97**, 1993, 8845
- [18] B. Luerßen, S. Günther, H. Marbach, M. Kiskinova, J. Janek und R. Imbihl, *Chemical Physics Letters*, **316**, 2000, 331
- [19] N. G. Torkelsen und S. Raaen, *Applied. Surface Science*, **93**, 1996, 199
- [20] M. R. Lampert, F. Williams, A. Palermo und M. Tikhov, *Topics in Catalysis*, **13**, 2000, 91
- [21] S. G. Neophytides und C. G. Vayenas, *The Journal of Physical Chemistry*, **99**, 1995, 17063
- [22] M. Makri, C. G. Vayenas, S. Bebelis, K. H. Besocke und C. Cavalca, *Surface Science*, **2**, 1996, 248
- [23] M. Makri, C. G. Vayenas, S. Bebelis, K. H. Besocke und C. Cavalca, *Surface Science*, **369**, 1996, 351
- [24] J. Poppe, A. Schaak, J. Janek und R. Imbihl, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, **102**, 1998, 1019
- [25] J. Janek, M. Rohnke, B. Luerßen und R. Imbihl, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **2**, 2000, 1935
- [26] S. Völkening, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1996
- [27] J. Hölzl und F. K. Schulte, *Work Function of Metals*, Springer, Berlin, 1979
- [28] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Wiley-VCH, Weinheim, 1988
- [29] A.-F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1984
- [30] T. Sperrfechter, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1998
- [31] F. Moztarzadeh, Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1976
- [32] J. H. Park und R. N. Blumenthal, *Journal of the Electrochemical Society*, **136** (10), 1989, 2867
- [33] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998
-

- [34] Y. Jiang, I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, *Journal Of Catalysis*, **148**, 1994, 240
- [35] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1996
- [36] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [37] T. Rebitzki, B. Delmon und J. H. Block, *AIChE Journal*, **41**, 1995, 1543
- [38] F. M. Faus, B. Zhou, H. Matralis und B. Delmon, *Journal of Catalysis*, **13**, 1991, 200
- [39] C. G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **168**, 2004, 321
- [40] R. M. Lambert, F. Williams, A. Palermo und M. S. Tikhov, *Topics in Catalysis*, **13**, 2000, 91
- [41] G. Fóti, S. Wodiunig und C. Comninellis, *Current Topics in Electrochemistry*, **7**, 2000, 1
- [42] S. Ladas, S. Bebelis und C. G. Vayenas, *Surface Science*, **251**, 1991, 1062
- [43] S. G. Neophytides, D. Tsiplakides und C. G. Vayenas, *Journal of Catalysis*, **178** (2), 1998, 414
- [44] S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, **36**, 1991, 1659
- [45] D. Tsiplakides und C. G. Vayenas, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (5), 2001, E189
- [46] C. G. Vayenas und D. Tsiplakides, *Surface Science*, **467**, 2000, 23
- [47] C. G. Vayenas, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **486**, 2000, 85
- [48] I. Riess und C. G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **159**, 2003, 313
- [49] J. Nicole, D. Tsiplakides, S. Wodiunig und C. Comninellis, *Journal of The Electrochemical Society*, **144** (12), 1997, L312
- [50] W. Zipprich, H.-D. Wiemhöfer, U. Vohrer und W. Göpel, *der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, **99**, 1995, 1406
- [51] D. Tsiplakides und C. G. Vayenas, *Journal of Catalysis*, **185**, 1999, 237
- [52] W. Göpel und H.-D. Wiemhöfer, *Statistische Thermodynamik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000
- [53] J. Fleig und J. Jamnik, *Journal of Electrochemical Society*, **152** (4), 2005, E138
- [54] H. Simon und R. Suhrmann, *Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, 1958
- [55] R. H. Fowler, *Physical Review*, **38**, 1931, 45

- [56] A. von Oertzen, H. H. Rotermund, S. Jakubith und G. Ertl, *Ultramicroscopy*, **36**, 1991, 107
- [57] W. Engel, M. E. Kordesch, H. H. Rotermund, S. Kubala und A. von Oertzen, *Ultramicroscopy*, **36**, 1991, 148
- [58] <http://www.besocke-delta-phi.de/kelvin.htm>
- [59] I. S. Metcalfe, *Journal of Catalysis*, **199**, 2001, 247
- [60] M. Rösch, Dissertation, Universität Tübingen, 2001
- [61] B. Luerßen, E. Mutoro, H. Fischer, S. Günther, R. Imbihl und J. Janek, *Angewandte Chemie*, **118** (9), 2006, 1501
- [62] <http://de.wikipedia.org>
- [63] K. Griffiths, T. E. Jackmann, J. A. Davies und P. R. Norton, *Surface Science*, **138**, 1984, 113
- [64] S. Ladas, R. Imbihl und G. Ertl, *Surface Science*, **197**, 1988, 153
- [65] D. M. Collins und W. E. Spicer, *Surface Science*, **69**, 1977, 114
- [66] B. Luerßen, J. Janek, S. Günther, M. Kiskinova und R. Imbihl, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **4**, 2002, 2673
- [67] B. Hammer und J. K. Norskov, *Advanced Catalysis*, **45**, 2000, 71
- [68] C. A. Cavalca, PhD Thesis, Yale University, 1995
- [69] J. Nicole, PhD Thesis, EPF Lausanne, 1999
- [70] C. Korte, Technische Zeichnung
- [71] J. Poppe, S. Völkening, A. Schaak, E. Schütz, J. Janek und R. Imbihl, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **1**, 1999, 5241

Veröffentlichungen

T. Neubrand, S. Günther, A. Fenske und R. Imbihl, "Work Function Changes and Electrochemical Pumping of Platinum Electrodes on Yttrium Stabilized Zirconia", *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **6**, 2004, 3569-3575

H. Marbach, S. Günther, T. Neubrand und R. Imbihl, "Mass transport of alkali metal with pulses: catalytic NO reduction on Rh(110)/K", *Chemical Physics Letters*, **349**, 2004, 64-69

H. Marbach, S. Günther, T. Neubrand, R. Hoyer, L. Gregoratti, M. Kiskinova und R. Imbihl, "Photoelectron spectromicroscopy of potassium redistribution in the O₂+H₂ reaction on Rh(110)", *The Journal of Physical Chemistry*, **108**, 2004, 15182-15191

Lebenslauf

Tobias Neubrand	verheiratet mit Claudia Neubrand, geb. Tomberger, Tochter Marlene Elisabeth Neubrand
03.12.1974	geboren in Würzburg
1981–1985	„Katholische Grundschule Johann-Wallraf“, Bornheim
1985–1992	Gymnasium „Collegium Josephinum Bonn“, Bonn
1992–1994	Gymnasium „Altes Gymnasium Flensburg“, Flensburg
25.06.1994	Abitur
1994–2001	Studium Chemie/Biologie für Gymnasiallehramt an der Universität Hannover
Sommer 2000	Anfertigung der Examensarbeit mit dem Titel „Aufbau und Erprobung einer Gasreferenzzelle für elektrochemische Mes- sungen an Festkörperionenleitern im Ultrahochvakuum“ un- ter Anleitung von Prof. Dr. Ronald Imbihl am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover
14.06.2001	1. Staatsexamen für das Gymnasiallehramt
August 2001–Mai 2006	Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. Ronald Imbihl am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover

Danksagung

Prof. Dr. Ronald Imbihl danke ich für die Einführung in dieses interessante Thema, die Betreuung und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Prof. Dr. Constantinos G. Vayenas stellte die Pt/YSZ-Probe zur Verfügung, die ich für einen Teil der Messungen verwendete. Dafür möchte ich ihm herzlich danken.

Prof. Dr. Carla Vogt und Stella Kittel danke ich für die Analyse der beiden Platinpasten.

Dr. Carsten Korte bin ich für die Hilfe bei der Konstruktion der Gasreferenzzelle zu Dank verpflichtet.

Ein großer Dank gilt PD Dr. Sebastian Günther. Er hat sich mit mir durch die Elektrochemie („Kathodisch? Anodisch?“) gekämpft und in vielen Diskussionen zum Verständnis der Experimente beigetragen. Auch ließ er mich an seinem umfassenden Wissen über das UHV teilhaben.

Dr. Monika Hinz danke ich recht herzlich für das schnelle und gründliche Korrekturlesen, für die Hilfe beim Programmieren und für die angenehme Begleitung bei zahlreichen Mittagessen in der Mensa.

Dr. Bjoern Luerßen stellte mir einige Abbildungen zur Verfügung und hatte bei Problemen mit der Kammer immer einen Tipp parat. Vielen Dank.

Bei Alexandra Fenske möchte ich mich bedanken, da sie mir im Rahmen ihrer Examensarbeit bei vielen Verbesserungen und Modifikation der Gasreferenzzelle geholfen hat.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Carmen Gatzert, Yingfeng Zeng, Hong Liu, Florian Lovis, Miguel Pineda, Matias Rafti und Dr. Axel Scheibe danke ich für das gute Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft bei allen kleineren und größeren Problemen. Dies gilt auch für die ehemaligen Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Dr. Ling Zhou, Annika Wedemeier, Daniel Albrecht, Uwe Lins, Dr. Hubertus Marbach, Dr. Natalie Pavlenko, Dr. Dariusz Moszynski, Dr. habil. Yuri Suchorski, Panteleimon Panagiotou, Dr. Christa Kuck-Meens und Dr. Rüdiger Hoyer.

Dr.-Ing. Dipl.-Chem. Stephan Barcikowski danke ich für die Keramikbearbeitung.

Der Feinmechanische Werkstatt und der Elektronikwerkstatt bin ich für die vielen prompt und gut ausgeführten Reparaturen dankbar. Ebenso möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts für die gute Zusammenarbeit danken.

Katja Koschate danke ich für das Korrekturlesen.

Meiner Frau Claudia Neubrand danke ich von ganzem Herzen, dass sie mir zum Ende der Arbeit alle Dinge des täglichen Lebens abgenommen hat und mich in vielen Fragen unterstützt und beraten hat. Meiner Tochter Marlene Elisabeth Neubrand danke ich für die vielen durchgeschlafenen Nächte.

Bei meinen Eltern möchte ich mich für die Unterstützung und Hilfe in allen Lebenslagen bedanken.