

JULIAN TIBOR SZÁSZ

Charakterisierung und Modellentwicklung
von Natur und Funktionalität der Kathoden/
Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-
Brennstoffzellen (SOFC)



Julian Tibor Szász

Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)

Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –
Werkstoffe der Elektrotechnik
Karlsruher Institut für Technologie

Band 35

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe
erschienenen Bände finden Sie am Ende des Buchs.

Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/ Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur- Brennstoffzellen (SOFC)

von
Julian Tibor Szász

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik

Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und
Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von
Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Dipl.-Phys. Julian Tibor Szász geboren in Mainz

Tag der mündlichen Prüfung: 28. August 2018
Hauptreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Korreferentin: Prof. Dr. Dagmar Gerthsen

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2019 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2365-8029

ISBN 978-3-7315-0861-8

DOI 10.5445/KSP/1000087336

Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Julian Tibor Szász
geb. in Mainz

Tag der mündlichen Prüfung:	28.08.2018
Hauptreferentin:	Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Korreferentin:	Prof. Dr. Dagmar Gerthsen

Danksagung

In meiner Promotionszeit wurde ich von vielen Menschen unterstützt, gefordert und inspiriert.

Frau Prof. Ellen Ivers-Tiffée danke ich besonders für ihr persönliches und fachliches Vertrauen. Sie gab mir den Freiraum, meine Kreativität zu entfalten und so die vielen Herausforderungen, die eine Promotion mit sich bringt, zu meistern. Auch für die Möglichkeit, zahlreiche interkulturelle und interdisziplinäre Erfahrungen zu sammeln bin ich sehr dankbar. Frau Prof. Dagmar Gerthsen möchte ich meinen Dank für die Übernahme des Korreferats aussprechen und ihr für die fordernde wissenschaftliche Zusammenarbeit danken, die auch den Physiker in mir weiterentwickeln ließ.

All meinen Kollegen und Freunden am Institut gebührt mein aufrichtiger Dank für eine unvergessliche Promotionszeit. Hervorheben möchte ich Dr. André Weber, Dr. Dino Klotz, Dr. Jan Hayd, Dr. Michael Kornely, Dr. Jochen Joos, Dr. Michael Schönleber, Helge Geisler und Sebastian Dierickx, die bereitwillig ihr fachliches Wissen mit mir teilten und die mir in gemeinsamen Diskussionen stets wichtige Impulse gaben. Für mein weiteres Arbeitsleben wünsche ich mir ein Team wie euch! Vielen Dank Sarah van den Hazel im Chemielabor, Christian Gabi und Torsten Johannsen in der Elektronikwerkstatt und an Stefan Ziegler mit seinem Team in der mechanischen Werkstatt. Durch eure Unterstützung konnte die Fülle an Aufgaben stets im Eiltempo bewältigt werden. Ein spezieller Dank gilt meinen Studenten und studentischen Hilfskräften, von denen ich besonders Herrn Florian Wankmüller, Frau Virginia Wilde und Herrn Tom Bausch erwähnen möchte. Sie haben es geschafft meine Ideen auf ihre Art und Weise umzusetzen und mich dabei auch viel über mich selbst lernen lassen.

Auch den Forschungspartnern Frau Dr. Heike Störmer, Herrn Dr. Norbert H. Menzler, Herrn Prof. Harumi Yokokawa und Frau Dr. Katherine Develos-Bagarinao möchte ich für die fruchtbare Zusammenarbeit danken.

Meinen Freunden, meiner Familie und ganz besonders meiner Frau und meiner Tochter danke ich von ganzem Herzen. Durch euch fiel es mir spürbar leichter meine Gedanken zu sortieren und mit klarem Kopf die richtigen Dinge zu priorisieren.

Julian Szász

Karlsruhe, im August 2018

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Funktionsprinzip	5
2.2. Leistungsfähigkeit	7
2.2.1. Leistungskennlinie	7
2.2.2. Verlustanteile	9
2.2.3. Dynamisches Verhalten (Impedanz)	11
2.2.4. Physikalisches Ersatzschaltbildmodell	13
2.3. Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche	16
2.3.1. Kathode	17
2.3.2. Elektrolyt	21
2.3.3. Materialwechselwirkungen	24
2.3.4. Diffusionsbarriere	28
2.4. Stand der Technik	34
2.4.1. Zweitphasen	34
2.4.2. Interdiffusion	38
2.4.3. Offene Fragestellungen	39
3. Experimentelle Methoden	41
3.1. Probenpräparation	41
3.2. Messung	49
3.2.1. Messobjekt	49
3.2.2. Messtechnik	50
3.2.3. Elektrochemische Charakterisierung	53
3.2.4. Messdatenauswertung	56
3.3. Analytik	62
3.3.1. Mikrostrukturanalyse	62
3.3.2. Materialanalyse	69
3.4. Modellierung	73
3.4.1. Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche	73
3.4.2. Zweitphasen und Interdiffusion	83
4. Ergebnisse und Diskussion	89
4.1. Elektrochemisches Verhalten von Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen	89
4.1.1. Ideales Verhalten	89
4.1.2. Verhalten von technischen Vollzellen	98

4.1.3.	Verhalten von Zweitphasen im Modellsystem	106
4.1.4.	Diskussion	117
4.2.	Hochauflösende Materialanalyse	126
4.2.1.	Nachweis und Verteilung von Zweitphasen	126
4.2.2.	Bildung und Eigenschaften von Zweitphasen	129
4.2.3.	Diskussion	143
4.3.	Mikrostrukturanalyse von Primär- und Zweitphasen	150
4.3.1.	Gefügeanalyse	152
4.3.2.	Die korrelative Tomographie-Methode	154
4.3.3.	Rekonstruktion von Zweitphasen	159
4.3.4.	Diskussion	168
4.4.	Modellierung von Zweitphasen	176
4.4.1.	Verhalten von Modellstrukturen (analytischer Ansatz)	177
4.4.2.	Verhalten von Realstrukturen (FEM-Modell)	182
4.4.3.	Diskussion	198
5.	Zusammenfassung und Ausblick	203
6.	Appendix	209
A.	Ergänzende Erklärungen und Versuche	209
A.1.	Grundlagen zur Anode	209
A.2.	Passivierung des Oberflächenaustauschs	211
A.3.	Inhomogenitäten in der Kathode	212
A.4.	LSCF/GDC-Interdiffusion	213
A.5.	3D-Rekonstruktion von MZ-1400 ohne LSCF	215
B.	Probenliste, Symbole und Akronyme	216
B.1.	Probenliste	216
B.2.	Symbole	217
B.3.	Akronyme	219
C.	Betreute Arbeiten, Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge	221
	Literaturverzeichnis	225

1. Einleitung

Die Energiepolitik in Deutschland entwickelt sich von der Nutzung fossiler Energieträger in Richtung ressourcenschonender und emissionsfreier erneuerbarer Energien. Bis 2050 sollen diese mit einer Leistung von 468 bis 489 TWh, umgerechnet 79 bis 85 % des Strombedarfs decken [1, 2, 3]. Weil der durch Photovoltaik und Windkraft erzeugte Bruttostromanteil davon voraussichtlich 60 % ausmachen wird, die Erzeugung aber stark volatil ist und die Erzeugerstandorte häufig weit von den Verbrauchern entfernt sind, sind ergänzende Energiespeicher sowie verlustarme Verteilungsmöglichkeiten erforderlich [2, 4]. Für eine kurzfristige Speicherung und Verteilung eignet sich das deutsche Erdgasnetz mit einer flexiblen Speicherfähigkeit von ca. 130 TWh, für eine langfristige Speicherung hingegen Kavernen- und Porenspeicher mit 110 TWh Speicherfähigkeit für Wasserstoff und 514 TWh für Methan [5, 3]. Wasserstoff und Methan können synthetisch durch Power-to-Gas Prozesse (PtG) aus dem Strom der erneuerbaren Energien erzeugt, über das Erdgasnetz transportiert und mit einem Gesamtwirkungsgrad von etwa 60 % zum geeigneten Zeitpunkt und an beliebiger Stelle rückverstromt werden [5].

Hier findet die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC (engl. *solid oxide fuel cell*) als schadstoffarmer Energiewandler ihren Einsatz [6]. Die SOFC kann einerseits in PtG-Prozessen als Elektrolyseur eingesetzt werden, um Wasserstoff zu erzeugen, der wahlweise mit CO₂ methanisiert werden kann (engl. *solid oxide electrolyser cell*, SOEC). Andererseits kann die SOFC im Betrieb mit Wasserstoff, Methan oder anderen kohlenstoffhaltigen Brenngasen durch Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) und einem kombinierten Wirkungsgrad von bis zu 95 % zur dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung verwendet werden [7]. Die Einsatzgebiete decken den Bedarf von Haushalten mit 1.5 kW_{el}, von kommerzieller Gebäudenutzung mit > 50 kW_{el} bis hin zu industriellen Großanwendungen mit > 1 MW_{el} [6].

Trotz bedeutsamer Vorteile, wie dem bei Methan teilweise und bei Wasserstoff vollständig CO₂-neutralen und geräuscharmen Betrieb, hemmen Faktoren wie die geringe Lebenserwartung von derzeit zehn Jahren mit zweimaligem Austausch der SOFC-Komponente und die hohen Anschaffungskosten von netto 39.000 € für ein 1 kW_{el} KWK, den Markteintritt dieser Technologie. Etwa die Hälfte der Systemkosten fallen durch den SOFC-Stapel und die darin befindlichen SOFC-Einzelzellen an, die aus leistungsfähigen Festoxidmaterialien bestehen und ein erhebliches Einsparpotenzial bergen [6].

Zielsetzung

In der Vergangenheit entwickelte LEONIDE einen Modellansatz, um die elektrochemischen Verlustprozesse einer anoden-gestützten SOFC zu charakterisieren, die maßgeblich die Leistungsfähigkeit bestimmen [8]. Dabei wurde eine Kathode eingesetzt, die bei der Herstellung mit dem Elektrolyten wechselwirkt und eine leistungsmindernde Zweitphase bildet. Eine eingebrachte Diffusionsbarriere sollte diese Reaktion verhindern und als Schutzschicht fungieren, allerdings wechselwirkt auch sie mit dem Elektrolyten, weil eine gegenseitige Interdiffusion grenzflächennaher Atome stattfindet. Innere Verluste im Interdiffusionsbereich zwischen Diffusionsbarriere und Elektrolyt wurden im bestehenden Modellansatz zwar berücksichtigt, jedoch wurde weder das Vorhandensein einer Zweitphase überprüft noch die möglichen Auswirkungen der Zweitphase evaluiert.

Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen mit verschiedenartiger Verteilung von Zweitphasen und Interdiffusionsbereichen herzustellen, deren räumliche Verteilung zu erfassen, ihre chemische Zusammensetzung zu identifizieren und ihr elektrochemisches Verhalten zu verstehen, um schließlich den vorgeschlagenen Modellansatz zu einer vollständigen Beschreibung der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche zu erweitern. Dies ist insbesondere deshalb von Interesse, weil die Zweitphase nahezu isolierend wirkt und zu vollständigem Zellversagen führen kann.

Dazu werden systematisch modifizierte Diffusionsbarrieren bei verschiedenen Co-Sintertemperaturen hergestellt und es wird deren elektrochemisches Verhalten in technischen und Modellsystemen charakterisiert. Mithilfe hochauflösender Materialanalytik sollen Materialwechselwirkungen nachgewiesen und Bildungsmechanismen abgeleitet werden. Weiter soll die räumliche Verteilung von Zweitphasen und Interdiffusion erfasst werden, wofür eine geeignete korrelative Tomographie-Methode entwickelt werden muss. Abschließend sollen alle Aspekte kombiniert und ein Modellansatz vorgeschlagen werden, der das elektrochemische Verhalten dieser komplexen Grenzflächen vollständig beschreibt.

Aufbau der Arbeit

Im Grundlagenkapitel (Kapitel 2) wird einleitend das Funktionsprinzip der Hochtemperatur-Brennstoffzelle vorgestellt (Abschnitt 2.1). Es wird weiter erläutert, welche elektrochemischen Merkmale die Leistungsfähigkeit bestimmen und wie diese charakterisiert werden können (Abschnitt 2.2).

Das Verständnis der elektrochemischen Verluste, die an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche auftreten können ist in dieser Arbeit von Interesse, weshalb die Funktionen der Zellkomponenten und die dafür eingesetzten Materialien in Abschnitt 2.3 beschrieben werden. Die Problemstellung dieser Arbeit ergibt sich aus der Bildung von Zweitphasen und einem Interdiffusionsbereich, die beide aufgrund von Materialwechselwirkungen bei der Herstellung an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche auftreten. In Abschnitt 2.4 wird der dazugehörige Stand der Technik vorgestellt und es werden vier thematische Schwerpunkte formuliert, die im Ergebnisteil der Arbeit behandelt werden.

In Kapitel 3 werden die verwendeten experimentellen Methoden zur Probenpräparation (Abschnitt 3.1), zur elektrochemischen Charakterisierung (Abschnitt 3.2) sowie die Analytik (Abschnitt 3.3) und Modellierungsansätze (Abschnitt 3.4) beschrieben.

Es folgt der Ergebnisteil (Kapitel 4), in dem; die elektrochemische Charakterisierung (Abschnitt 4.1), die hochauflösende Materialanalyse (Abschnitt 4.2), die Mikrostrukturanalyse (Abschnitt 4.3) und die Modellierung (Abschnitt 4.4) von verschiedenartigen Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen behandelt wird. Dabei wird die Absicht verfolgt, erstmals den Einfluss der räumlichen Verteilung von Zweitphasen und Interdiffusion zu bewerten und so das Verständnis der elektrochemischen Verluste zu vervollständigen.

In Kapitel 5 werden abschließend die wesentlichen Erkenntnisse über die Natur und Funktionalität von Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen zusammengefasst und daraus ein Ausblick abgeleitet.

Der Appendix in Kapitel 6 enthält ergänzende Versuche und Erklärungen für den besonders Interessierten Leser, sowie Listen von Proben, Symbolen und Akronymen. Ebenso sind dort die betreuten studentischen Arbeiten und die während der Arbeit entstandenen wissenschaftlichen Beiträge auf Konferenzen und in Journals aufgeführt.

2. Grundlagen

Zum Einstieg in die Thematik dieser Arbeit werden die Grundlagen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle vorgestellt und daraus die Herausforderungen abgeleitet, mit denen sich Industrie und Forschung beschäftigen. Nachdem ein inhaltlicher Rahmen abgesteckt ist, werden abschließend in diesem Kapitel die Fragestellungen formuliert, mit denen sich die vorliegende Arbeit beschäftigt.

2.1. Funktionsprinzip

Die in dieser Arbeit untersuchte Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist ein Brennstoffzellentyp, der aus Festoxidmaterialien (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) aufgebaut ist, die erst bei Temperaturen oberhalb von 500 °C funktionelle Eigenschaften zeigen. Abbildung 2.1 zeigt einen anodengestützten Zellaufbau der SOFC (engl. *anode-supported cell*, ASC). Die Zellkomponenten sind bei diesem Zellaufbau etwa 60 µm dünn und benötigen deshalb ein mechanisch stabilisierendes Substrat (etwa 500 µm dick). Das Substrat besteht aus einem Metall-Festoxid-Komposit (engl. *ceramic metal*, „Cermet“) und ist neben der elektrischen Kontaktierung der Anode dafür optimiert, Gas in den Poren zu transportieren. Bei der hier gezeigten und in dieser Arbeit verwendeten ASC kommen Standardmaterialien zum Einsatz, die in Abschnitt 2.3 vorgestellt werden. Die Wahl der Materialien erfordert den Einsatz einer Schutzschicht zwischen Kathode und Elektrolyt, um diffusionsgetriebene Materialwechselwirkungen zwischen Kathode und Elektrolyt zu verhindern. Diese Schutzschicht ist, wie auch der Elektrolyt, sauerstoffionenleitend und wird in der SOFC-Gemeinschaft gebräuchlich als Diffusionsbarriere oder Barrierschicht (engl. *barrier layer* oder *interlayer*) bezeichnet. Die Untersuchung der Funktion dieser Diffusionsbarriere ist ein Kernbestandteil dieser Arbeit und wird in Abschnitt 2.3.4 eingehender beschrieben.

Das zugrundeliegende Funktionsprinzip der Brennstoffzelle wurde erstmals 1838 von Christian Friedrich Schönbein entdeckt und von Sir William Robert Grove im Jahr 1839 als neuartige Technologie gemeldet und *galvanische Gasbatterie* getauft [9]. Wie die Batterie stellt auch die Brennstoffzelle eine Spannung zur Verfügung, die genutzt werden kann, um elektrische Arbeit zu verrichten. Die Energie ist chemisch in Gasen gespeichert und wird durch eine Redox-Reaktion von Brenngas und Oxidationsmittel freigesetzt. Die dabei freiwerdende Energie wird als elektrische Energie zugänglich gemacht, indem die Redox-Reaktion in örtlich getrennten, porösen Elektroden stattfindet, die durch einen gasdichten und ausschließlich sauerstoffionenleitenden Elektrolyten getrennt sind. In dieser Arbeit werden als Brenngas an der Anode

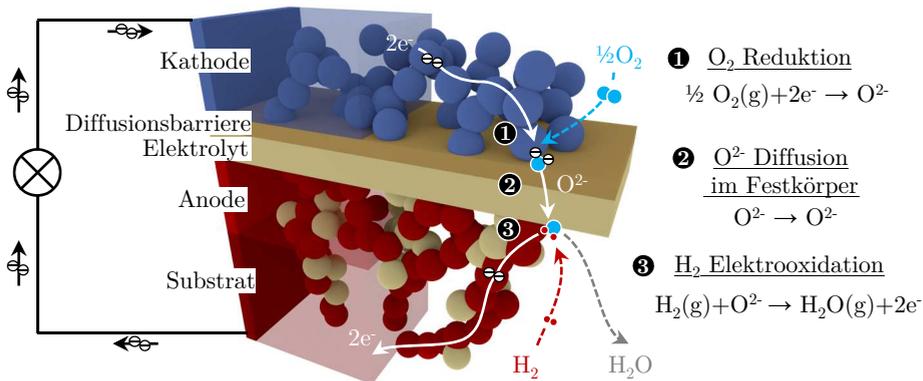
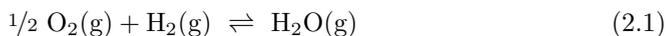


Abbildung 2.1.: Funktionsprinzip einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle am Aufbau einer anodengestützten Zelle aus Festoxid-Materialien.

Durch eine örtlich getrennte Redox-Reaktion entsteht eine elektrische Spannung zwischen zwei Elektroden, die von einem Verbraucher (links) genutzt werden kann. (1) Die Reduktion von Luft findet innerhalb einer porösen Kathode statt, die durch einen (2) gasdichten und sauerstoffionenleitenden Elektrolyten von der (3) Anode getrennt ist, in der die Elektrooxidation von Wasserstoff zu Wasser stattfindet. Die Diffusionsbarriere ist ebenfalls sauerstoffionenleitend und dient als Schutzschicht, um Materialwechselwirkungen zwischen Kathode und Elektrolyt zu verhindern.

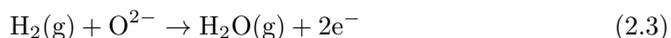
Wasserstoff und als Oxidationsmittel an der Kathode Sauerstoff verwendet, sodass als Produkt nach Gleichung (2.1) gasförmiges Wasser entsteht. Die Triebkraft der Brennstoffzelle ist der chemische Potentialunterschied des Sauerstoffpartialdrucks (p_{O_2}) zwischen Kathode (0.21 atm) und Anode ($\approx 10^{-24}$ atm). Entsprechend liegt das Gleichgewicht der Reaktion auf der Seite des Produkts Wasser. Während des Betriebs werden die Gase kontinuierlich zugeführt und ermöglichen einen tausende Stunden dauernden Langzeitbetrieb.



In der in Abbildung 2.1 schematisch gezeigten ASC findet die Sauerstoffreduktion gemäß Gleichung (2.2) innerhalb der Kathode auf der Oberfläche des elektronisch-leitenden Kathodenmaterials statt. Dazu wird gasförmiger Sauerstoff ($\frac{1}{2} O_2$) unter Aufnahme von zwei Elektronen ($2e^-$) zu einem Sauerstoffion (O^{2-}) reduziert und in den Kathodenfestkörper eingebaut.



Die Sauerstoffionen diffundieren zuerst im Kathodenfestkörper, übertreten dann die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche und diffundieren danach weiter in der sauerstoffionenleitenden Diffusionsbarriere und dem Elektrolyten, zur Anode. Gemäß Gleichung (2.3) findet hier die Elektrooxidation mit Wasserstoff (H_2) zu Wasser (H_2O) statt.



Die dabei freiwerdenden Elektronen werden über eine elektronisch-leitende Phase innerhalb der Anode zu einem elektronisch leitfähigen Substrat abgeleitet und mit geeigneter Kontaktierung abgegriffen. Ist die Reaktion im Gleichgewicht, stellt sich zwischen den Elektroden eine elektrische Potentialdifferenz ein, die als Zellspannung von einem Verbraucher (links in Abbildung 2.1) genutzt werden kann. Dann fließen die Elektronen über den äußeren Stromkreis wieder zur Kathode zurück.

2.2. Leistungsfähigkeit

Die theoretisch nutzbare Zellspannung der SOFC wird im Betrieb durch Verluste verringert, wobei die inneren Verluste von elektrochemischen Reaktionen und die Sauerstoffionenleitung im Elektrolytfestkörper den größten Verlustanteil ausmachen (Abschnitt 2.2.2). Diese Verluste zeigen ein dynamisches Verhalten, weshalb sie messtechnisch mittels Impedanzspektroskopie erfasst werden können (Abschnitt 2.2.3). Mithilfe geeigneter Modellierungsansätze ist es so möglich, diese Verluste ihrem physikalischen Ursprung zuzuordnen und zu quantifizieren. Dies ist mit dem in Abschnitt 2.2.4 vorgestellten physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodell von LEONIDE möglich, das für die in dieser Arbeit untersuchte SOFC vom Typ ASC entwickelt wurde [10].

2.2.1. Leistungskennlinie

Die elektrische Leistung (P_{el}) ergibt sich aus dem Produkt von Arbeitsspannung (U_A) und Strom (I). Da bei der SOFC die flächenspezifische Leistung von Interesse ist, wird im Folgenden stets von der Stromdichte (J) und flächenspezifischen Größen gesprochen.

$$P_{el} = U_A \cdot J \quad [\text{W cm}^{-2}] \quad (2.4)$$

Die tatsächlich nutzbare Arbeitsspannung (U_A) ist geringer als die theoretisch errechnete Zellspannung (U_{th}). Durch Betrachtung der in Abbildung 2.2 gezeigten schematischen Darstellung einer typischen SOFC-Leistungskennlinie wird deutlich, welche Verluste für die Verringerung der Zellspannung verantwortlich sind [11].

Die **theoretische Zellspannung** (U_{th}) berechnet sich gemäß Gleichung (2.5) als Funktion der Temperatur (T) aus der freien Reaktionsenthalpie ($\Delta_R G = -242 \text{ kJ mol}^{-1} + T \cdot 0.045 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) der zugrundeliegenden Redox-Reaktion (Gleichung (2.1)).

$$U_{th} = -\frac{\Delta_R G(T)}{n \cdot F} \quad (2.5)$$

wobei F die Faraday-Konstante und n (2 Elektronen) die beteiligten Ladungsträger sind.

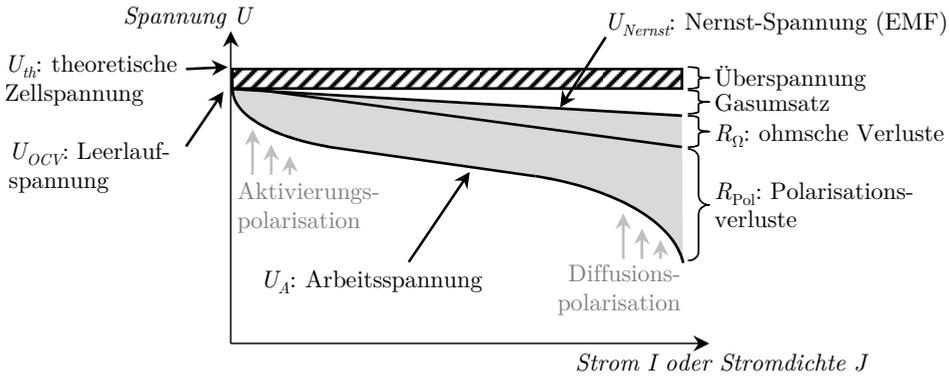


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Leistungskennlinie einer SOFC nach [11]. Die theoretische Zellspannung U_{th} wird durch Überspannungen, Gasumsätze und innere Verluste (R_{Ω} und R_{Pol}) in Abhängigkeit von der Stromdichte J vermindert und ergibt die Arbeitsspannung U_A .

Die **Leerlaufspannung** (U_{OCV}) wird ohne elektrische Belastung ($J = 0 \text{ A cm}^{-2}$) im Leerlaufbetrieb (engl. *open circuit voltage*, OCV) gemessen und ist bereits geringfügig kleiner als U_{th} . Grund dafür sind Überspannungen im realen Betrieb, die durch eine geringe elektronische Leitfähigkeit und Gasundichtigkeit im Elektrolyten entstehen. Weiter können ebenfalls eine nicht-ideale Stöchiometrie von Oxidationsmittel (O_2) und Brenngas (H_2) das Reaktionsgleichgewicht beeinflussen. Insbesondere, wenn großflächige SOFC zum Einsatz kommen, können inhomogene Bedingungen herrschen. Großflächige $20 \times 20 \text{ cm}^2$ SOFCs werden beispielsweise als 100-facher Stapel (engl. *stack*) verschaltet, um hohe Systemleistungen von etwa 20 kW zu erreichen [12]. Bei der Assemblierung eines SOFC-Stacks kann eine nicht-ideale Abdichtung zu einem Wasseranteil im Brenngas, oder zu einem Wasserstoffanteil in der Kathodenluft führen. Edukte und Produkte sind dann nicht mehr im Gleichgewicht und es treten lokal unterschiedliche Stoffmengenkonzentrationen auf, die die Zellspannung beeinflussen. Für Forschungszwecke und somit auch in dieser Arbeit werden daher bevorzugt SOFC mit geringer aktiver Zellfläche von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ verwendet, die einheitliche, homogene und damit definierte Betriebsbedingungen garantieren [10].

Die **Nernst-Spannung** (U_{Nernst}) bezeichnet noch allgemeiner den Fall, dass im Lastbetrieb ($J > 0 \text{ A cm}^{-2}$) H_2 zu H_2O umgesetzt werden kann (Gasumsatz). Entsprechend der elektrischen Belastung werden der Strommenge äquivalent Sauerstoffionen zur Anode transportiert, die dort den Sauerstoffpartialdruck ($p_{O_2, \text{Anode}}$) erhöhen. U_{Nernst} kann in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in beiden Elektroden mit der idealen Gaskonstante R durch Anwendung der Nernst-Gleichung (Gleichung (2.6) [13]) berechnet werden.

$$U_{Nernst} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \sqrt{\frac{p_{O_2, \text{Kathode}}}{p_{O_2, \text{Anode}}}} \quad (2.6)$$

Die Gasumsatzverluste können durch ausreichend hohe Gasflussraten im Labor reduziert werden, sodass definierte Betriebsbedingungen herrschen. Grundsätzlich ist aber auch im Leerlauf in der Anode ein gewisser Sauerstoffpartialdruck ($p_{\text{O}_2, \text{Anode}}$) vorhanden. Dieser Sauerstoffpartialdruck ist Funktion der Temperatur und stellt sich entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht von Gleichung (2.1) in Abhängigkeit von p_{H_2} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ an der Anode ein. Das hat zur Folge, dass die gemessene Zellspannung in der Realität nicht mit der Betriebstemperatur (T) ansteigt, sondern absinkt. Da die Sauerstoffpartialdruckdifferenz zwischen den Elektroden die elektromotorische Triebkraft (engl. *electromotive force*, EMF) der Reaktion ist, wird die Nernst-Spannung auch als U_{EMF} bezeichnet. Bei einer T von 750°C und einem geringfügigen Wasseranteil im Brenngas von 0.1% , stellt sich dann beispielsweise eine Zellspannung von 1.26 V ein.

Außerdem führen im Lastfall eine Reihe von inneren Verlusten (R_i) zu Überspannungen (η_i), die die Nernst-Zellspannung nach Gleichung (2.7) absenken und zur **Arbeitsspannung** (U_A) führen.

$$U_A = U_{Nernst} - \sum_i \eta_i = U_{Nernst} - \sum_i R_i \cdot J \quad (2.7)$$

Die inneren Verluste sind ein wichtiges Maß für die Leistungsfähigkeit einer SOFC. Ein tieferes Verständnis der zugrundeliegenden Verlustmechanismen ist deshalb von großem Interesse für diese Technologie.

2.2.2. Verlustanteile

Die inneren Verluste R_i werden nochmals in einen linearen ohmschen Verlustanteil R_Ω und in einen nichtlinearen Polarisationsverlustanteil R_{Pol} unterteilt.

Ohmsche Verluste (R_Ω) sind elektronischer und ionischer Natur und treten beim Transport der Ladungsträger in den Elektroden (elektronisch) und dem Elektrolyten (ionisch) auf. Die verwendeten Elektroden sind üblicherweise exzellente Elektrodenleiter, sodass der größte Anteil von R_Ω durch die Sauerstoffionenleitung im Elektrolyten hervorgerufen wird. In Abschnitt 2.3.2 wird der der Sauerstoffionenleitung zugrundeliegende Leitungsmechanismus beschrieben, der ein lineares Verhalten zeigt und mit dem Ohmschen Gesetz (Gleichung (2.8)) beschrieben werden kann. Der Wert von R_Ω ist abhängig von der Leitfähigkeit σ und der Schichtdicke d und wird flächenspezifisch angegeben.

$$R_\Omega = \frac{1}{\sigma} \cdot d \quad [\Omega \text{ cm}^2] \quad (2.8)$$

Im Lastfall führt R_Ω zu einer Überspannung (η_Ω), die die Arbeitsspannung verringert (Gleichung (2.9)).

$$\eta_{\Omega} = R_{\Omega} \cdot J \quad (2.9)$$

Ohmsche Verluste treten auch dann auf, wenn die elektrische Kontaktierung zu den Elektroden nicht ideal ist. Das ist zum Beispiel bei metallischen Interkonnektoren der Fall, bei denen sich im Betrieb aufgrund von Korrosion isolierende Oxidschichten an der Oberfläche ausbilden [14]. Im Labor werden deshalb Kontaktnetze aus exzellenten elektronenleitenden Materialien, wie Nickel (an der Anode) und Gold (an der Kathode), verwendet, die keine Oxidschichten bilden und deren Kontaktwiderstände mit jeweils $< 1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (Nickelnetz) und $3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (Goldnetz), vernachlässigbar gering sind [15, 16].

Polarisationsverluste (R_{Pol}) werden nochmals in Aktivierungspolarisationsverluste und Diffusionspolarisationsverluste unterteilt.

Aktivierungspolarisationsverluste treten aufgrund von gehemmten elektrochemischen Reaktionen in den Elektroden auf. In der Kathode betrifft das die elektrochemische Reaktion, bei der die Gasmoleküle auf der Kathodenoberfläche dissoziiert und ionisiert und dann als Sauerstoffionen in den Festkörper eingebaut werden. Bei jedem Teilreaktionsschritt muss die sogenannte Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Die Höhe dieser Energiebarriere ist abhängig vom Potential und wird im Lastfall verringert. Dies kann mit einer Ansammlung von Ladungsträgern an der Gas/Festkörper-Grenzfläche erklärt werden, die eine Doppelschichtkapazität ausbilden. Im Lastfall werden die Ladungsträger abgezogen und die Doppelschicht wird abgebaut, sodass die Reaktion ungehinderter ablaufen kann. Deren exponentielles, nicht-lineares Verhalten erklärt den rapiden Abfall der Arbeitsspannung in der Leistungskennlinie bei niedrigen Stromdichten (Abbildung 2.2). Ein solches elektrochemisches Verhalten wird mit dem Butler-Volmer-Ansatz (Gleichung (2.10)) modelliert und auch als Durchtrittspolarisationsverlust bezeichnet [17].

$$J = J_0 \cdot \left[\exp \left(\alpha_i \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{Akt,i} \right) - \exp \left(-(1 - \alpha_i) \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{Akt,i} \right) \right] \quad (2.10)$$

Die Austauschstromdichte J_0 bestimmt entscheidend den resultierenden Durchtrittswiderstand der Reaktion. Eine geringe Austauschstromdichte hat somit einen hohen Durchtrittswiderstand zur Folge. J ist die resultierende Stromdichte bei einem Potential (U), $\eta_{Akt,i}$ ist die dazugehörige Aktivierungsüberspannung ($\eta_{Akt,i} = U - U_0$) und U_0 stellt das Standardgleichgewichtspotential dar. Der Durchtrittsfaktor α_i beschreibt die Symmetrie der Hin- und Rück-Reaktion, je nachdem, ob eine positive oder negative Polarisation anliegt. Der Butler-Volmer-Ansatz ist allgemeingültig und gilt somit für die elektrochemischen Reaktionen in beiden Elektroden ($i = \text{Kathode}, \text{Anode}$).

Diffusionspolarisationsverluste sind Verluste aufgrund eines gehemmten Gastransports von Reaktanten zum elektrochemisch aktiven Bereich der Elektrode. Diese treten bei hohen Stromdichten in den engen Porenräumen und den langen Gaszuleitungen auf und führen zu einem Konzentrationsgradienten. In der porösen

Kathode beispielsweise ist der pO_2 im Reaktionsbereich nahe dem Elektrolyten im Vergleich zu den 0.21 atm im angrenzenden Gasraum, in dem kontinuierlich der Sauerstoff zugeführt wird, reduziert. Die Folge ist ein pO_2 -Konzentrationsgradient, der zu einer Überspannung η_{Diff} führt, die mit Gleichung (2.11), analog zur Nernst-Gleichung (2.6), berechnet werden kann (mit $n = 2$ beteiligten Ladungsträgern).

$$\eta_{Diff} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \sqrt{\frac{pO_{2, \text{Gasraum}}}{pO_{2, \text{Reaktionsbereich}}}} \quad (2.11)$$

Für die Anode müssen der Wasser- (pH_2) und Wasserstoffpartialdruck (pH_2O) berücksichtigt werden, die einen entgegengesetzten Konzentrationsgradienten aufweisen. Aufgrund ihres Ursprungs werden diese Verluste auch als Konzentrationspolarisationsverluste bezeichnet. Diese Verluste können durch dünne Elektroden mit ausreichend hoher Porosität minimiert werden.

2.2.3. Dynamisches Verhalten (Impedanz)

Mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) kann das dynamische Verhalten der SOFC genutzt werden, um die zuvor beschriebenen Verlustanteile R_{Pol} und R_{Ω} messtechnisch zu ermitteln [18]. Als Impedanz ($Z(\omega)$) wird der komplexe und frequenzabhängige Widerstand eines Systems bezeichnet. Zur messtechnischen Ermittlung von $Z(\omega)$ wird die SOFC durch Aufprägung eines sinusförmigen Stromsignals $\Delta I(\omega)$ mit der Kreisfrequenz ω elektrochemisch anregt (Abbildung 2.3 (a)). Die um die Phase ϕ verschobene Spannungsantwort ($\Delta U(\omega)$) wird gemessen und ergibt nach Anwendung von Gleichung (2.12) die komplexe Impedanz. Die Summe aller gemessenen Frequenzpunkte in einem bestimmten Frequenzbereich ist das Impedanzspektrum. Es kann in jedem Arbeitspunkt ermittelt werden, ist aber, wenn nicht anders angegeben, im Leerlaufbetrieb (U_{OCV}) gemessen worden.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta U(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z(\omega)| \exp(j \phi(\omega)) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (2.12)$$

Abbildung 2.3 (b) zeigt die typische Darstellung einer simulierten Impedanz im NYQUIST-Diagramm. Dabei wurde ausgenutzt, dass die Impedanz als eine Aneinanderreihung von elektrischen Ersatzschaltbildelementen (ESB) beschrieben werden kann. In der komplexen Ebene wird der Imaginärteil ($Z''(\omega)$) über dem Realteil ($Z'(\omega)$) aufgetragen, wobei die $Z''(\omega)$ -Achse gewöhnlich invers aufgetragen wird. Die Abbildung zeigt ein stark vereinfachtes elektrochemisches System, das die elektrochemischen Reaktionen in Anode und Kathode und die Sauerstoffionenleitung im Elektrolyten darstellen soll. Im gezeigten Beispiel sind dafür RC -Elemente mit dem Widerstand (R) und der Kapazität (C) seriell verschaltet worden, die zu Halbkreisen im Impedanzspektrum führen. Jeder Halbkreis hat also eine physikalische Ursache und wird deshalb auch als Prozess bezeichnet. Mit Gleichung 2.13 lässt sich die

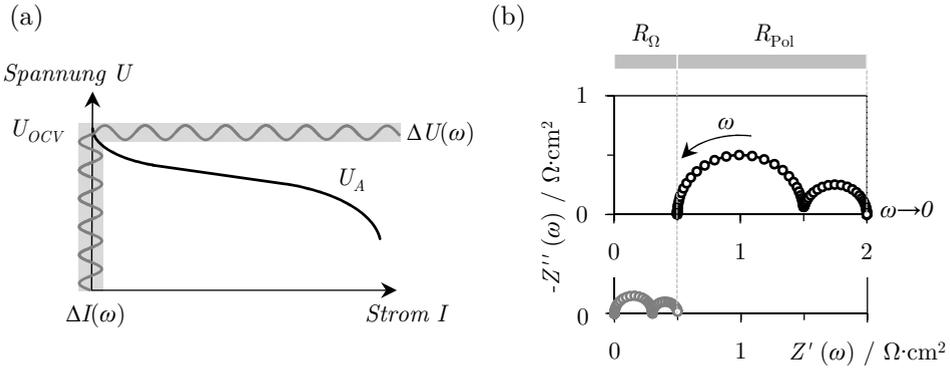


Abbildung 2.3.: Impedanz der SOFC zur Trennung der Verlustanteile in R_{Ω} und R_{Pol} . (a) Schematische Darstellung der Impedanzmessung bei U_{OCV} durch sinusförmige Stromanregung (ΔI) und Messung der Spannungsantwort, in Anlehnung an [11]. (b) NYQUIST-Diagramm einer Impedanz mit zugewiesenen Verlustanteilen für den ohmschen Verlust R_{Ω} und den Polarisationsverlust R_{Pol} sowie im unteren Teil von (b) die in R_{Ω} enthaltenen, aber nicht messtechnisch auflösbaren Bestandteile von Korn- und Korngrenzbeiträgen.

charakteristische Zeitkonstante (auch als Relaxationszeit bezeichnet) eines Prozesses bestimmen.

$$\tau_i = R_i \cdot C_i \tag{2.13}$$

wobei $\tau_i = 2\pi \cdot \omega_i$, oder in Frequenzschreibweise $f_i = (2\pi \cdot \tau_i)^{-1}$ (charakteristische Relaxationsfrequenz) ist. Der Impedanzmesspunkt mit der charakteristischen Relaxationsfrequenz eines Prozesses befindet sich am Scheitel des Halbkreises. Eine Separation von zwei Prozessen im Impedanzspektrum ist möglich, wenn sich die charakteristische Relaxationsfrequenz der Prozesse um Größenordnungen unterscheidet. Das bedeutet, dass die Prozesse unterschiedlich schnell ablaufen. Dieser Umstand ist nützlich, um den physikalischen Ursprung eines Prozesses zu identifizieren. In der Praxis werden Parameterstudien unter verschiedenen Betriebsbedingungen durchgeführt, die idealerweise nur einen bestimmten Prozess beeinflussen. In diesem Beispiel kann durch die Beimengung von Stickstoff zur Kathodenluft die Sauerstoffeinbaureaktion beeinflusst werden und damit der Kathodenprozess identifiziert werden.

Der Frequenzbereich von etwa 1 mHz bis 1 MHz ist typischerweise messtechnisch noch zu erfassen. Hier treten die Verluste in Anode und Kathode, die Polarisationsverluste (R_{Pol}), auf (siehe Abbildung 2.3 (b), oben). Die ohmschen Verluste (R_{Ω}) im Elektrolyten treten nicht direkt als Prozesse im Impedanzspektrum im oberen Bildausschnitt von Abbildung 2.3 (b) auf, weil die verantwortlichen Prozesse bei den verwendeten Betriebstemperaturen zu schnell sind (> 1 MHz) und somit messtechnisch nicht mehr aufgelöst werden können. Erst bei nicht betriebsrelevanten Temperaturen von wenigen hundert Grad Celsius und durch Einsatz spezieller GHz-Messtechnik verlangsamten sich die Prozesse, sodass sie messtechnisch erfasst

werden können. Sie werden durch Korn- und Korngrenzphänomene hervorgerufen und zeigen ebenfalls ein halbkreis-förmiges Verhalten in der Impedanz, wie es etwa im Bildausschnitt von Abbildung 2.3 (b) schematisch dargestellt ist [19]. R_Q wird in der Praxis aus diesem Grund bei betriebsrelevanten Temperaturen am Schnittpunkt des Impedanzspektrums mit der reellen Achse bestimmt.

2.2.4. Physikalisches Ersatzschaltbildmodell

Die gemessene Impedanz einer SOFC ist wesentlich komplexer als das zuvor behandelte Beispiel. Das gilt ebenso für die Separation der auftretenden Prozesse und deren Identifikation und Zuordnung zu ihrem physikalischen Ursprung. In einer umfangreichen Parameterstudie mit mindestens 25 verschiedenen Betriebsbedingungen hat LEONIDE die in dieser Arbeit verwendete ASC charakterisiert und ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbildmodell (ESB) der auftretenden Prozesse entwickelt, das das elektrochemische Verhalten korrekt abbildet [10]. Abbildung 2.4 zeigt dieses ESB, wobei die Elemente an ein repräsentatives Impedanzspektrum der ASC angepasst wurden. Von hochfrequenten Prozessen zu den niederfrequenten Prozessen ergibt sich folgender Verlauf.

Die Verluste in **Elektrolyt** und **Diffusionsbarriere** sind erwartungsgemäß hochfrequent (> 1 MHz) und werden in einem ohmschen Widerstandselement (R_0) zusammengefasst.

Die elektrochemischen Verluste in der **Anode** (R_{3A} und R_{2A}) werden im hochfrequenten Bereich der Impedanz durch zwei RQ -Elemente mit folgendem Impedanzausdruck beschrieben.

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau_r)^{n_r}} \quad (2.14)$$

Z_{RQ} enthält einen Parameter n_r und die charakteristische Zeitkonstante τ_r und bildet damit die Summe aller Teilschritte der Elektrooxidation in der Anode ab. Das Verhalten des RQ -Elements und die Bedeutung von n_r sind in Abschnitt 3.2.4 ausführlich erläutert. Physikalisch noch exakter wäre ein Kettenleitermodell (engl. *transmission line*, TLM), wie es SONN und DIERICKX verwenden [20, 21]. Für eine korrekte Anwendung des TLM sind jedoch Vorkenntnisse über mikrostrukturelle Größen und Reaktionswiderstände notwendig, die nur über aufwendige zusätzliche Experimente und Analysen ermittelt werden können. LEONIDE konnte in diesem Zusammenhang zeigen, dass zwei RQ -Elemente eine zulässige Vereinfachung des TLM-Ansatzes sind [8].

Die aufgrund von Sauerstoffeinbau und Festkörperdiffusion in der **Kathode** entstehenden Verluste (R_{2C}) innerhalb der mischleitenden Kathode können mit einem *Gerischer*-Element (Ge) abgebildet werden.

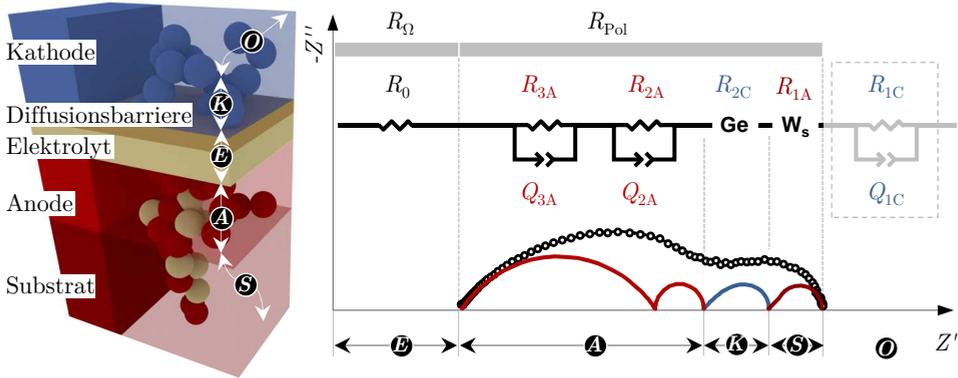


Abbildung 2.4.: Impedanzspektrum der ASC bei 717 °C und 9.4% p_{H_2O} -Anteil im Brenngas und Luft als Oxidationsmittel, mit angepasstem Ersatzschaltbildmodell von LEONIDE zur physikalisch motivierten Beschreibung der auftretenden Verluste, in Anlehnung an [10].

$$Z_{Gerischer}(\omega) = R_{chem} \cdot \sqrt{\frac{1}{1 + j \cdot \omega \cdot t_{chem}}} \quad (2.15)$$

Der Impedanzausdruck $Z_{Gerischer}(\omega)$ beinhaltet einen chemischen Widerstand der Reaktion R_{chem} und seine charakteristische Zeitkonstante t_{chem} . Das *Gerischer*-Element ist ein hier zulässiger Spezialfall der mischleitenden Kathode und wird in Abschnitt 3.4.1 ausführlich behandelt.

Im **Substrat** treten Verluste aufgrund von gehemmter Gasdiffusion (R_{1A}) auf. Wie von MACDONALD vorgeschlagen, werden diese Diffusionsprozesse endlicher Länge mit einem generalisierten Warburg-Element (W_s) beschrieben [18], wobei der Parameter α_W für eine nicht ideale eindimensionale Diffusion unterhalb des Maximalwerts von 0.5 steht.

$$Z_{Warburg}(\omega) = R_W \cdot \frac{\tanh[(j \cdot \omega \cdot T_W)^{\alpha_W}]}{(j \cdot \omega \cdot T_W)^{\alpha_W}} \quad (2.16)$$

$Z_{Warburg}$ enthält einen Diffusionswiderstand R_W und eine charakteristische Zeitkonstante T_W .

Verluste aufgrund von gehemmter **Gasdiffusion in der Kathode** (R_{1C}) werden mit einem RQ -Element beschrieben. Bei Standardbedingungen (0.21 atm) sind sie vernachlässigbar klein, sodass sie häufig nicht explizit erwähnt werden. Sie kommen erst bei deutlich reduziertem Sauerstoffpartialdruck (< 0.10 atm) zum Tragen.

Die quantifizierten Verlustanteile der ASC werden in Abbildung 2.5 (a) als Funktion der Betriebstemperatur bei konstanter Gaszusammensetzung gezeigt. Unterschiedliche Aktivierungsenergien der Prozesse sind dafür verantwortlich, dass die Verluste unterschiedliche Abhängigkeiten von der Betriebstemperatur zeigen. Deutlich ist das

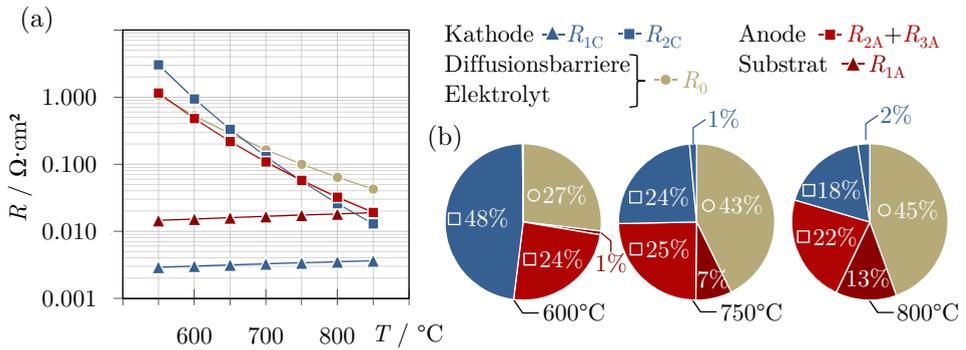


Abbildung 2.5.: Quantifizierte Verlustanteile der hier verwendeten SOFC vom Typ ASC, zugeordnet mit dem Ersatzschaltbildmodell von LEONIDE [10] mit Daten aus [23]. Die Verlustanteile (a) als Funktion der Betriebstemperatur bei konstanten Gaszusammensetzungen (Kathode: Luft $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$, Anode: 60 % $p_{\text{H}_2\text{O}}$ in p_{H_2}) und (b) den dazugehörigen relativen Verlustanteilen bei 600, 750 und 800 $^\circ\text{C}$ zeigen, dass der Verlustanteil der Kathodenelektrochemie bei niedrigeren Betriebstemperaturen dominiert.

bei dem Verlustanteil der Elektrochemie der Kathode in Abbildung 2.5 (b) zu sehen. Mit sinkender Betriebstemperatur steigt der Anteil von 18 % bei 800 $^\circ\text{C}$ auf 48 % bei 600 $^\circ\text{C}$ und wird damit zu einem Problem. Von Interesse ist dies im Zusammenhang mit dem Bestreben vieler SOFC-Systemhersteller, niedrigere Betriebstemperaturen zu verwenden, um die Materialdegradation zu reduzieren [22]. Ausgehend von den hohen Verlusten an der Kathode bei niedrigeren Betriebstemperaturen scheint ein tieferes Verständnis über die Ursachen der Verluste an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche zielführend zu sein, um die Leistungsfähigkeit der ASC zu verbessern.

2.3. Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche

Der Ladungsübertritt von Sauerstoffionen über die Grenzfläche von Kathode zu Elektrolyt sollte idealerweise nicht verlustbehaftet sein. Der Fakt, dass eine Schutzschicht, die Diffusionsbarriere, zwischen Kathode und Elektrolyt eingebracht wird, suggeriert jedoch eine Materialwechselwirkung zwischen Kathode und Elektrolyt, die zu zusätzlichen Verlusten führen kann. Bei dem vorgestellten Ersatzschaltbildmodell wird davon ausgegangen, dass die Diffusionsbarriere die Materialwechselwirkungen zwischen Kathode und Elektrolyt verhindert. Zumindest wird angenommen, dass mögliche Veränderungen der Grenzfläche aufgrund von Materialwechselwirkungen vernachlässigbar klein sind und keine neuartigen Verlustprozesse hervorrufen. Die für das Ersatzschaltbildmodell charakterisierten ASC sind *state-of-the-art*-SOFC in denen langjährige Forschungs- und Entwicklungsarbeit steckt, sodass diese Annahme gerechtfertigt erscheint. Trotzdem sollten Materialwechselwirkungen zwischen Kathode und Elektrolyt nicht allgemeingültig ausgeschlossen werden und es sollte folgender übergeordneter Fragestellung nachgegangen werden:

Welche Konsequenzen sind zu erwarten, wenn die Diffusionsbarriere nicht einwandfrei funktioniert und Materialwechselwirkungen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche auftreten?

In diesem Zusammenhang werden die eingesetzten Materialien und die Herstellung des Zellverbundes relevant, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt und beschrieben werden. Die hier verwendete ASC besteht aus einer (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ}-Kathode (LSCF, $d_{LSCF} \approx 30 \mu\text{m}$) und einer Gd-dotierten Ceriumoxid-Diffusionsbarriere (GDC, $d_{GDC} \approx 5 \mu\text{m}$), hat einen mit Y-dotierten Zirconiumdioxid-Elektrolyten (YSZ, $d_{YSZ} \approx 10 \mu\text{m}$), sowie eine Ni/YSZ-Anode, die auch Anodenfunktionsschicht (AFL) genannt wird ($d_{AFL} \approx 10 \mu\text{m}$) sowie ein Ni/YSZ-Substrat ($d_{Substrat} \approx 500 \mu\text{m}$). All diese Materialien sind bekannte Standardmaterialien, deren Reaktions- und Leitungsmechanismen weitestgehend verstanden sind. In Abschnitt 2.3.1 werden diese für die Kathode, in Abschnitt 2.3.2 für den Elektrolyten und in Abschnitt 2.3.4 für die Diffusionsbarriere ausführlich vorgestellt. Die Reaktions- und Leitungsmechanismen der Anode sind von untergeordnetem Interesse für diese Arbeit, werden aber zur Vollständigkeit in Appendix A.1 vorgestellt.

Abbildung 2.6 (a) zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM) der Bruchfläche der verwendeten ASC in dem Bereich, in dem die Elektrochemie der Anode, der Kathode und die Sauerstoffionenleitung in Elektrolyt und Diffusionsbarriere stattfinden. Unterschiede im Materialkontrast, der Porosität und der Korngröße ermöglichen eine Zuweisung der verschiedenen Zellkomponenten. An der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche sind eine poröse Kathode und Diffusionsbarriere zu erkennen, der Elektrolyt hingegen ist dicht. In der porösen Anode ist eine feinere Verteilung von Ni (hell), YSZ-Körnern (dunkelgrau) und Poren (schwarz) im Vergleich zum Substrat zu erkennen. Selbst die vergrößerte REM-Aufnahme in Abbildung 2.6 (b) gibt keinen Hinweis auf eine mögliche Materialwechselwirkung. Dass aber grundsätzlich Voraus-

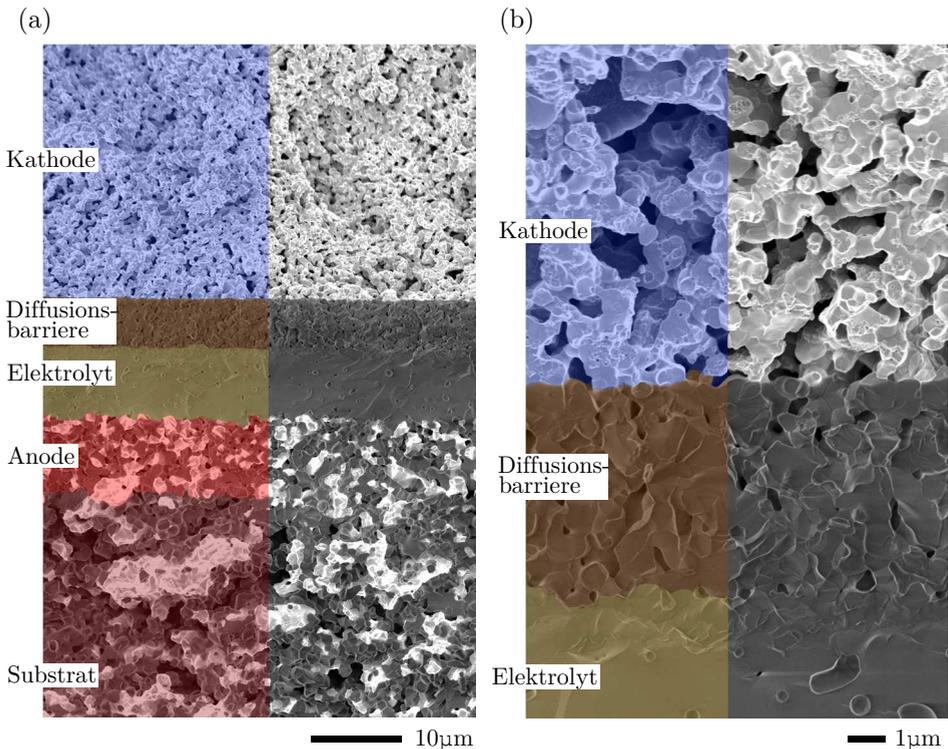


Abbildung 2.6.: Zellaufbau der in dieser Arbeit untersuchten SOFC vom Typ ASC.

(a) REM-Aufnahme der Bruchfläche von den elektrochemisch aktiven Bereichen der Elektroden und dem Elektrolyten mit Diffusionsbarriere, in der die Sauerstoffionenleitung stattfindet. (b) Vergrößerte REM-Aufnahme der Bruchfläche der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche mit poröser Kathode und der Diffusionsbarriere auf dichtem Elektrolyt, in der zunächst keine Materialwechselwirkungen von Kathode und Elektrolyt erkennbar sind.

setzungen für Materialwechselwirkungen vorhanden sind, wird in Abschnitt 2.3.3 gezeigt.

2.3.1. Kathode

Das Kathodenmaterial ist gemischt ionisch-elektronisch leitendes LSCF (kurz mischleitend oder engl. *mixed ionic electronic conducting*, MIEC) mit der Stöchiometrie $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. LSCF ist ein Perowskit (ABO_3) und weist hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit bei den relevanten Betriebstemperaturen der SOFC (600 bis 1000 °C) auf. Der Perowskit hat idealerweise kubische Kristallstruktur, wobei die A-Kationen die äußeren Plätze der Einheitszelle und die kleineren B-Kationen das Zentrum besetzen. Die Sauerstoffanionen ordnen sich entsprechend Abbildung 2.7 (a) oktaedrisch an.

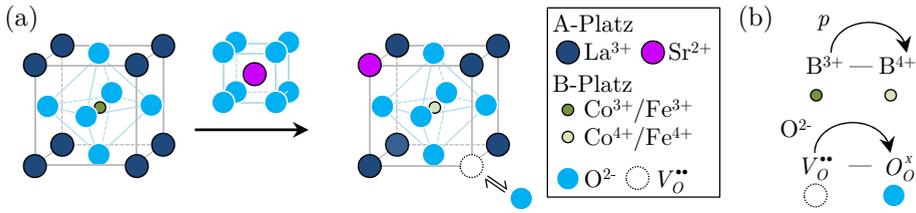


Abbildung 2.7.: Leitungsmechanismen der mischleitenden LSCF-Kathode.

(a) Die Einheitszelle der Perowskitstruktur (ABO₃), bei der Sr auf dem A-Platz La substituiert. Die zweiwertigen Sr²⁺-Ionen führen zu einer Ladungskompensation durch den B-Platz, besetzt mit Co³⁺ und Fe³⁺. Dabei entstehen Defektelektronen (p) und Sauerstoffleerstellen (V_O^{••}), die zu (b) elektronischer (p) und ionischer (O²⁻) Leitung führen.

Elektronische Leitfähigkeit

Werden zweiwertige Kationen auf dem dreiwertigen A-Platz dotiert, erfolgt eine Ladungskompensation auf dem B-Platz durch einen Wertigkeitswechsel von B³⁺ zu B⁴⁺. Bei LSCF wird La³⁺ auf dem A-Platz mit Sr²⁺ substituiert (A^{*}) und auf dem B-Platz wechselt Co³⁺ oder Fe³⁺ seine Wertigkeit zu Co⁴⁺ bzw. Fe⁴⁺. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2.7 vereinfacht anhand der Einheitszellen dargestellt. Formell kann dies in der Kröger-Vink-Schreibweise in Anlehnung an [24] mit Gleichung (2.17) ausgedrückt werden.

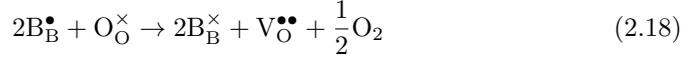


Die elektronische Leitung entsteht dann durch Polaronen-Hopping der Defektelektronen (p) von B⁴⁺ zu B³⁺, wie es in Abbildung 2.7 (b) dargestellt ist [25, 26]. Eine Erhöhung der Dotierung auf dem A-Platz ist demzufolge sinnvoll, um die B⁴⁺-Konzentration und damit die elektronische Leitfähigkeit zu erhöhen. Abbildung 2.7 (a) zeigt dies anhand experimenteller Daten beispielhaft für eine Sr-Dotierung ($x = 0$ bis 4) von La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} bei 900 °C in Luft. Eine alternative Beschreibung für die Ausbildung der elektronischen Leitfähigkeit, bei der delokalisierte Elektronen ein Leitungsband zwischen B-Platz und dem O-Anion ausbilden, wurde von SØGAARD und LANKHORST vorgeschlagen [27, 28, 29]. Beim Polaronen-Hopping-Mechanismus müssen die Defektelektronen beim Platzwechsel eine Energiebarriere überwinden, weshalb die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit prinzipiell einem Arrhenius-Verhalten folgt [30]. Mit zunehmendem Sr-Anteil ($x > 0.4$) und zunehmender Temperatur ($T > 500$ °C) ist in Abbildung 2.7 (a) und (b) jedoch ein Absinken der elektronischen Leitfähigkeit zu beobachten. Dafür ist der Verlust von Sauerstoff aus dem LSCF-Gitter verantwortlich, der die Defektelektronenkonzentration reduziert, wie sich im Folgenden zeigen wird.

Ionische Leitfähigkeit

In Abbildung 2.8 (a) ist zu erkennen, dass mit steigender A-Platz Dotierung auch die ionische Leitfähigkeit ansteigt [31, 33]. Grund dafür ist, dass die Ladungskom-

pensation auf dem B-Platz zu einem Teil durch den Ausbau von Sauerstoff und die damit verbundene Bildung von Sauerstoffleerstellen ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) erfolgt. In Kröger-Vink-Schreibweise kann dies wie folgt ausgedrückt werden [31, 33, 34].



Dies führt zu der Ausbildung einer ionischen Leitfähigkeit, deren Leitungsmechanismus auf Sauerstoffleerstellen-Hopping basiert (Abbildung 2.7 (b)) und ebenfalls Arrhenius-Verhalten zeigt [35, 36]. Die Abweichung von der idealen Sauerstoff-Stöchiometrie (O_3) wird als Nicht-Stöchiometrie des Sauerstoffs (δ in $O_{3-\delta}$) bezeichnet, wobei vereinfacht angenommen werden kann, dass $\delta = [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ gilt. Neben einer Erhöhung der A-Platz-Dotierung führen die hohen Temperaturen zu einem Sauerstoffausbau aus dem Festkörper und damit zu einer besseren ionischen Leitfähigkeit [34].

Die Kröger-Vink-Schreibweise des Sauerstoffausbaus lautet



und zeigt, dass der dem Gitter entnommene Sauerstoff Elektronen zurücklässt. Diese Elektronen führen zu einem Wertigkeitswechsel auf dem B-Platz von B^{4+} zu B^{3+} und somit zu einer Abnahme der elektronischen Leitfähigkeit, wie aus Abbildung 2.7 ab einen Sr-Anteil von $x > 0.4$ und in (b) oberhalb von 500°C erkannt werden kann [30, 37].

Die Reduktion von Sauerstoff (engl. *oxygen reduction reaction*, ORR) verteilt sich über eine große Fläche innerhalb der porösen Mikrostruktur der Kathode. Diese

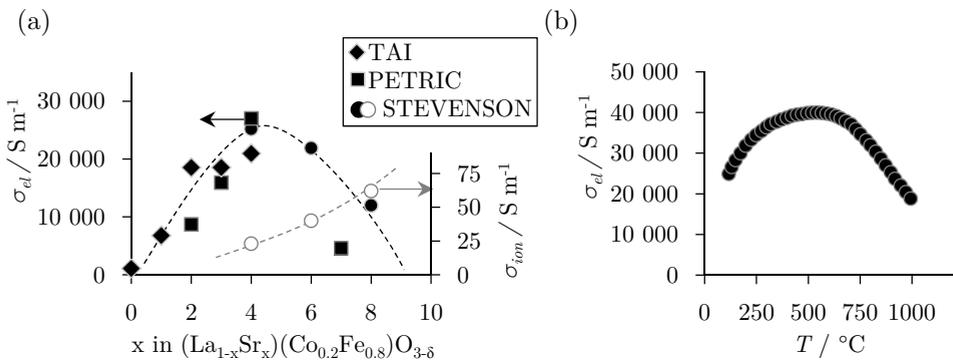


Abbildung 2.8.: Leitfähigkeiten der mischleitenden LSCF-Kathode.

(a) Elektronische und ionische Leitfähigkeit als Funktion der A-Platz-Dotierung, beispielhaft bei 900°C in Luft mit Daten aus TAI [31], PETRIC [32] und STEVENSON [33]. (b) Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ in Luft mit Daten aus [33].

elektrochemisch aktiven Bereiche müssen mit ausreichend O_2 versorgt werden, weshalb eine hohe Porosität von etwa 40 bis 50 % vorliegen sollte [38]. Versuchsreihen mit verschiedenartigen LSCF-Stöchiometrien am Forschungszentrum JÜLICH haben gezeigt, dass mit einem leicht unterstöchiometrischen La auf dem A-Platz in $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ die besten Leistungen erzielt werden [39]. LSC-Kathoden ($La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$) und die Entwicklung von nanoskaligen LSC-Kathoden haben ein noch größeres Potential gezeigt. Die von HAYD und DIETERLE untersuchten nanoskaligen LSC-Kathoden bieten aufgrund der 17 bis 90 nm Partikelgrößen eine extrem große Oberfläche, die für den Sauerstoffeinbau zur Verfügung steht [40]. Elektrochemische Verluste konnten damit um Größenordnungen verringert werden. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass sich in dieser Kathode unter bestimmten Herstellungsbedingungen $(La,Sr)Co_{3-\delta}/(La,Sr)_2Co_{4+\delta}$ Heterogrenzflächen bilden, die den Sauerstoffeinbau nochmals verbessern [41, 42]. Prinzipiell führt also der Fe-Anteil in LSCF zu schlechteren elektrochemischen Eigenschaften. Fe wird aber auf dem B-Platz vor allem substituiert, um die thermische Ausdehnung der Kathodenschicht an die übrigen Zellkomponenten anzupassen und um Kosten zu minimieren¹. LSCF weist einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{TEC,LSCF}$ von $17.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ auf [39], der deutlich geringer als LSC mit $\alpha_{TEC,LSC} = 20.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ ist [32], sich aber noch von dem YSZ-Elektrolyten ($\alpha_{TEC,YSZ} = 10.5 \times 10^{-6} K^{-1}$, [43]) unterscheidet. In der Anode wird die starke abweichende thermische Ausdehnung von Nickel ($\alpha_{TEC,Ni} = 18 \times 10^{-6} K^{-1}$, [16]) durch Vermischung mit YSZ-Elektrolytpartikeln kompensiert und ein $\alpha_{TEC,Ni/YSZ}$ von $12.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ erreicht [43]. Der TEC in mischleitenden Kathodenmaterialien ergibt sich nach BISHOP aus zwei konkurrierenden Prozessen: (i) der Ausdehnung, weil die Kationen reduziert werden und dadurch ihren Ionenradius vergrößern und (ii) der Schrumpfung, weil die Ionen um die Sauerstoffleerstellen relaxieren [44]. Dies spielt bei LSCF aufgrund von Änderungen der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie (δ) eine bedeutende Rolle und gilt allgemein für Perowskite. Es kommen daher auch LSCF/GDC-Komposit-Kathoden zum Einsatz [45, 46] mit $\alpha_{TEC,GDC} = 12.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ [43]. Für diese Komposit-Kathoden hat die SOFC-Gemeinschaft im Laufe der letzten Jahre die Meinung gebildet, dass ein zusätzlicher Reaktionspfad auftritt und die Verluste der Sauerstoffeinbau-Reaktion in der Kathode weiter reduziert werden [47]. Es wird angenommen, dass das auf der LSCF-Oberfläche dissoziierte Sauerstoffion auf der Oberfläche zum GDC diffundiert und dort direkt in den GDC-Festkörper eingebaut wird [45, 46]. Da in dieser Arbeit aber keine Komposit-Kathode verwendet wird, ist dieser Reaktionspfad von untergeordneter Bedeutung. Die Leistungsfähigkeit von LSCF und anderen Kathodenmaterialien wird üblicherweise mittels der Materialkoeffizienten für den Oberflächenaustausch k^i und für die Festkörperdiffusion D^i bewertet. Deren Bedeutung und die experimentelle Ermittlung werden in Abschnitt 3.4.1 ausführlich beschrieben, denn mit diesen Materialkoeffizienten wird es möglich, die Impedanz einer LSCF-Kathode zu modellieren [48, 49].

¹Co Preis 86.5 USD kg⁻¹, Quelle: www.lme.com/metals/minor-metals/cobalt, Stand 06/2018

2.3.2. Elektrolyt

Die Funktion des Elektrolyten besteht darin, Sauerstoffionen zu leiten und gleichermaßen elektronische Leitung zu unterbinden. Außerdem soll er gasdicht sein, um eine direkte Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu verhindern. Bei SOFC vom Typ ESC (engl. *electrolyte-supported cell*, ESC) ist der Elektrolyt dicker als $180\ \mu\text{m}$ und fungiert zusätzlich als mechanische Stabilisierung. Da jedoch die ohmschen Verluste mit der Elektrolytdicke skalieren, besitzen ASC einen möglichst dünnen Elektrolyten von etwa $10\ \mu\text{m}$. Mit aufwendigen Fertigungsverfahren können sogar Elektrolytdicken von nur etwa $1\ \mu\text{m}$ realisiert werden, was bedeutet, dass lediglich ein Korn die Anode von der Kathode trennt [50]. Die Herausforderung ist dabei, die Gasdichtigkeit einzuhalten, also einen lückenlos dichten Elektrolyten herzustellen.

Als Elektrolytmaterial wird bei der ASC die bekannte Funktionskeramik Zirkoniumdioxid (ZrO_2) eingesetzt. ZrO_2 ist aufgrund seiner starken Ionenbindung in den angrenzenden oxidierenden und reduzierenden Atmosphären ein stabiles Festoxid. Die Elektronen sind im ZrO_2 -Gitter an Störstellen lokalisiert, was zu einer sehr geringen elektronischen Leitfähigkeit führt [51, 52]. ZrO_2 kristallisiert in der Fluoritstruktur und kann durch Dotierung sauerstoffionenleitend gemacht werden.

Ionische Leitfähigkeit

Wird ZrO_2 mit dreiwertigen Ionen dotiert, werden die höherwertigen Zr^{4+} -Plätze ersetzt und Sauerstoffleerstellen ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) gebildet, um die Ladung zu kompensieren und Elektroneutralität zu erhalten. Abbildung 2.9 (a) zeigt dies schematisch an der Einheitszelle von ZrO_2 für eine Dotierung mit Y_2O_3 , also Y^{3+} -Ionen. Formell sind zwei Y^{3+} -Ionen notwendig, um eine Leerstelle erzeugen, was in der Kröger-Vink-Schreibweise folgendermaßen ausgedrückt werden kann.

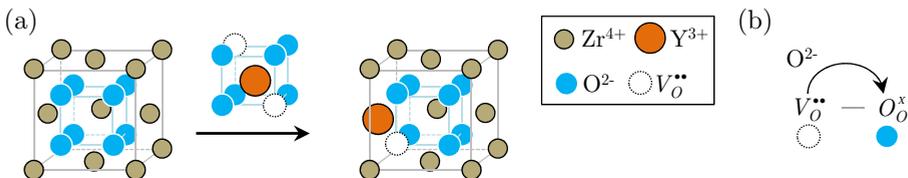


Abbildung 2.9.: Leitungsmechanismus im YSZ-Elektrolyten.

(a) Die Einheitszelle der ZrO_2 Fluoritstruktur, die mit Y_2O_3 dotiert wird. Die dreiwertigen Y^{3+} -Ionen substituieren die vierwertigen Zr^{4+} -Plätze und erzeugen damit Sauerstoffleerstellen ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), um die Ladungsneutralität zu erhalten. (b) Die Leitung der Sauerstoffionen im YSZ erfolgt dann mittels dem Sauerstoffleerstellen-Hopping-Mechanismus.

Die Sauerstoffionenleitung erfolgt über den Sauerstoffleerstellen-Hopping-Mechanismus und kann mit dem temperaturabhängigen (Selbst-)Diffusionskoeffizienten $D(T)$ durch die Random-Walk-Theorie in einem 3D-Gitter beschrieben werden [36].

$$D(T) = \frac{z}{6} f_K \alpha_0^2 c_v \exp\left(-\frac{\Delta G_M}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.21)$$

$D(T)$ enthält die Größe z für die Anzahl gleicher nächster Nachbarn, den Anteil mobiler freier Sauerstoffleerstellenplätze ($c_v = [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$), den Abstand zum nächsten Platz (α_0), die Sprungfrequenz (ν_0) und die Boltzmann-Konstante k_B bei der absoluten Temperatur T in Kelvin. f_K ist ein Korrelationsfaktor, der den Unterschied zu einem zufälligen (engl. *random*) atomaren Sprung beschreibt (= 0.65 für ein einfaches kubisches Gitter) und ist insbesondere wichtig, um den Diffusionskoeffizienten von verschiedenen experimentellen Methoden zu korrelieren [53]. Wesentlich ist auch die freie Gibbs-Migrationsenergie ΔG_M , die beim Platzwechsel aufgebracht werden muss und sich aus der Migrationsenthalpie (ΔH_M) und der Entropie der Migration (ΔS_M) zusammensetzt.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (2.22)$$

Der Entropie-Term wird dann in γ_M zusammengefasst

$$\gamma_M = \frac{z}{6} f_K \exp\left(\frac{\Delta S_M}{k_B}\right) \quad (2.23)$$

und es ergibt sich eine vereinfachte Form

$$D(T) = \gamma_M \alpha_0^2 c_v \exp\left(-\frac{\Delta H_M}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.24)$$

Die Beweglichkeit der Sauerstoffionen (μ) ist über die Nernst-Einstein-Beziehung mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft, wobei q die Ladung ist [54].

$$\mu = \frac{q \cdot D(T)}{k_B \cdot T} \quad (2.25)$$

Die ionische Leitfähigkeit ergibt sich durch Einsetzen von μ in nachfolgende Gleichung (2.26)

$$\sigma_{ion} = q \cdot n_{ion} \cdot \mu \quad (2.26)$$

wobei n_{ion} die Ladungsträgerkonzentration von mobilen Sauerstoffionen ist und mit $n_{ion} = N \cdot (1 - c_v)$ ergibt, wobei N die Anzahl der äquivalenten Plätze im Einheitsvolumen ist [36].

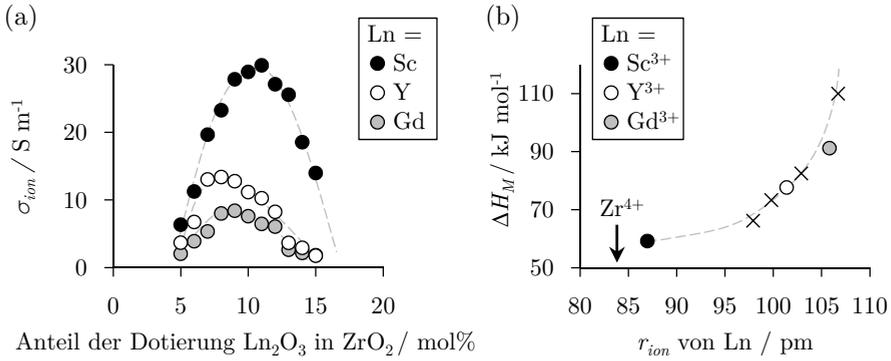


Abbildung 2.10.: Dotierung von Zirconiumdioxid (ZrO_2)-basierten Elektrolyten.

(a) Ionische Leitfähigkeit als Funktion des Anteils der Dotierung mit Sc_2O_3 , Y_2O_3 und Gd_2O_3 . Die zum idealen Dotieranteil gehörenden (b) Migrationsenthalpien (ΔH_M) für Sauerstoffionen als Funktion des Kationenradius (r_{ion}) der Dotierung Ln ($=Sc^{3+}$, Y^{3+} und Gd^{3+} , sowie $Yb^{3+}=98$ pm, $Er^{3+}=100$ pm, $Dy^{3+}=103$ pm, $Eu^{3+}=107$ pm), repräsentativ, jeweils bei $1000^\circ C$ in Luft mit Daten aus [55].

Bei Experimenten, wie sie auch in dieser Arbeit durchgeführt wurden, wird häufig folgender empirischer Ausdruck für die ionische Leitfähigkeit verwendet

$$\sigma_{ion} = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{Akt,ion}}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.27)$$

Dieser fasst die in Gleichung (2.21) bis (2.26) beschriebenen konstanten Größen in einem Präexponentialfaktor A zusammen und verwendet den Ausdruck $E_{Akt,ion}$ für die Aktivierungsenergie, die beim Platzwechsel (dem Hopping) überwunden werden muss. Gleichung (2.27) zeigt deshalb ebenfalls ein Arrhenius-Verhalten [35].

YAMAMOTO ermittelte die ionische Leitfähigkeit verschiedener ZrO_2 -Dotierungen, die auszugswise in Abbildung 2.10 (a) dargestellt sind. Die höchsten ionischen Leitfähigkeitswerte erzielte eine Dotierung mit 10 mol% Sc_2O_3 (10ScSZ) [55]. Er erkannte eine Abhängigkeit von Ionenleitfähigkeit und Kationenradius r_{ion} , die genau dann zu hoher ionischer Leitfähigkeit führt, wenn das Dotierkation im Gitter einen ähnlichen Radius hat wie $r_{Zr^{4+}}=84$ pm. Entsprechend wurde eine höhere ionische Leitfähigkeit von Sc ($r_{Sc^{3+}}=87$ pm) im Gegensatz zum größeren Y-Kation ($r_{Y^{3+}}=101$ pm) beobachtet. Erklären lässt sich das durch eine geringere Migrationsenthalpie (ΔH_M) der Sauerstoffionen im Gitter, wie sie in Abbildung 2.10 (b) gezeigt wird [55, 56]. Die Ionenleitfähigkeit sinkt bei zu hohen Dotierkonzentrationen aufgrund von Defekt-Clustern wieder ab [57, 58, 59].

Insgesamt ist die Kristallstruktur von ScSZ sehr komplex und kann je nach Dotierung im Bereich von 0 bis 15 mol% zwischen 600 und $800^\circ C$ Betriebstemperatur monoklinisch, tetragonal, kubisch oder rhomboedrisch sein [60]. Nachteilig ist das deshalb, weil bereits nach kurzen Haltezeiten bei betriebsrelevanten Temperaturen

eine drastische Verringerung der Leitfähigkeit aufgrund von Phasenumwandlungen beobachtet wird. INOZEMTSEV zeigte in dem Zusammenhang nach 200 h Betrieb bei 800 °C einen 50 %igen Rückgang der Leitfähigkeit für 9ScSZ aufgrund eines zunehmend rhomboedrischen Phasenanteils [61]. Für die geforderte Langlebigkeit von SOFC wird deshalb bevorzugt Y-dotiertes ZrO_2 eingesetzt. Bei einer Y-Dotierung mit 8 mol% Y_2O_3 wird die beste ionische Leitfähigkeit erzielt und das Kristallgitter befindet sich teilstabilisiert in der kubischen Phase [62, 55]. Auch bei 8YSZ sind lokale Phasenumwandlungen von kubisch zu tetragonal möglich, die zwar ebenfalls mit der Zeit zunehmen und zu einer Verschlechterung der Ionenleitfähigkeit führen, aber im Vergleich zu ScSZ geringer ausfallen [63]. Als Ursache für diese metastabilen tetragonalen Ausscheidungen (t'' -Phase) konnte BUTZ eine lokale schwankende Y-Dotierkonzentrationen innerhalb eines 8.5YSZ-Korns identifizieren [64]. In der SOFC-Gemeinschaft gebräuchlich und deshalb im Folgenden verwendet, ist die Abkürzung 8YSZ (Y-stabilisiertes Zirconiumdioxid), wobei aufgrund der Teilstabilisierung die Bezeichnung 8YDZ (Y-dotiertes Zirconiumdioxid) korrekter wäre. Würde die Dotierung auf 10 mol% Y_2O_3 (10YSZ) erhöht werden, wäre die kubische Phase vollstabilisiert [65], allerdings auf Kosten der ionischen Leitfähigkeit, wie in Abbildung 2.10 (a) ersichtlich.

2.3.3. Materialwechselwirkungen

Der Schichtverbund von Elektroden und Elektrolyt der ASC muss mechanisch miteinander verbunden werden, um volle Funktionalität zu gewährleisten. Dies geschieht während der Herstellung durch Sintern der siebgedruckten Schichten bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C. Die Sinterung ist auch notwendig, um die Partikel der Siebdruckpasten untereinander zu verbinden und um die Mikrostruktur entsprechend der gewünschten Funktion einzustellen. In Abschnitt 3.1 werden die einzelnen Herstellungsschritte der ASC detailliert beschrieben. An dieser Stelle ist die eingesetzte Sintertemperatur die wichtigste Größe, denn hohe Temperaturen können zu unerwünschten Materialwechselwirkungen führen. Grund dafür ist, dass die Atome im Perowskit- und Fluoritgitter bei den hohen Temperaturen nicht starr auf ihren Gitterplätzen verankert sind. Sie erhalten durch die hohe Temperatur genug Energie, um ihren Platz zu verlassen und können sich dann im Festkörper, auf der Oberfläche und über Grenzflächen bewegen. Dieser Prozess basiert auf Diffusionsvorgängen und findet im Festkörper über Platzwechsel, freie Gitterplätze und/oder Zwischengitterplätze statt [66]. An der Grenzfläche zur Gasatmosphäre können die Atome auch in die Gasphase übergehen und abtransportiert werden, um an einer entfernten Stelle mit einem Reaktionspartner zu reagieren.

Interdiffusion

Haben zwei verschiedene Materialien direkten Kontakt, so diffundieren die Atome aufgrund eines Konzentrationsunterschieds ($\partial c_i / \partial x$) von einem Material in das andere. Die Diffusion findet in beide Richtungen statt und eine scharfe Abgrenzung der Mate-

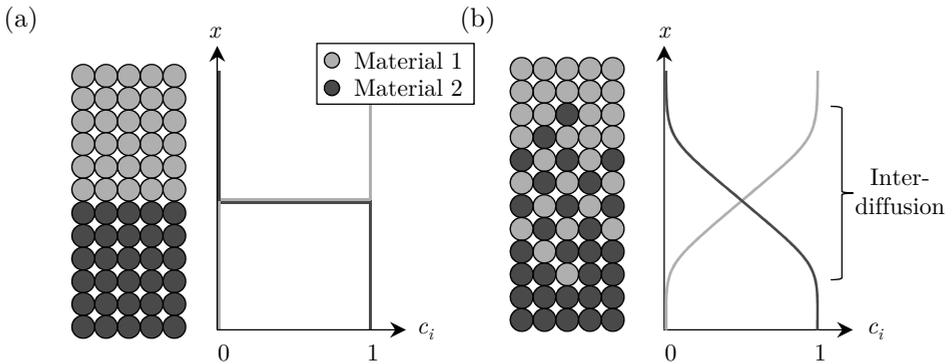


Abbildung 2.11.: Schema der Konzentrationsprofile (c_i) zweier aneinandergrenzender Materialien, in Anlehnung an [67].

(a) Vor der Sinterung (*as prepared*) sind die Materialien an der Grenzfläche scharf voneinander getrennt. (b) Nach der Sinterung sind die Grenzflächen der Materialien verschwommen und ein Interdiffusionsbereich ist aufgrund der gegenseitigen Diffusion von Atomen über die Grenzfläche entstanden.

rialien, wie in Abbildung 2.11 (a) skizziert, verschwimmt in einem grenzflächennahen Bereich. Dieser Bereich wird nachfolgend als Interdiffusionsbereich bezeichnet.

Nach endlicher Zeit stellt sich ein Konzentrationsprofil ein, wie es in Abbildung 2.11 (b) schematisch skizziert ist. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Vorgang voranschreitet, wird über den Diffusionskoeffizienten D (in $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$) ausgedrückt und kann aus dem Verlauf des Konzentrationsprofils ermittelt werden.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{Akt,Diff}}{R \cdot T}\right) \quad (2.28)$$

Die Aktivierungsenergie ($E_{Akt,Diff}$) ist die Energiebarriere, die für den Platzwechsel überwunden werden muss, R ist die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Die Diffusionskonstante D_0 ist gegeben durch

$$D_0 \approx \alpha_0^2 \cdot \nu_0 \cdot c_{v,Mat} \quad (2.29)$$

und erhöht sich mit steigender Sprungfrequenz (ν_0) und steigendem Anteil von vakanten Gitterplätzen ($c_{v,Mat}$). Der Abstand zwischen den nächstliegenden Atomen (α_0) und damit der Radius der Atome (bzw. des im Gitter ionisierten Atoms) beeinflusst die Diffusion ebenfalls. Kleinere Atome können beispielsweise auch auf Zwischengitterplätze wandern und bewegen sich dadurch schneller. Der Diffusionsfluss J_i eines Atoms i in einem isotropen Medium kann mit dem 1. Fick'schen Gesetz (2.30) beschrieben werden. J_i gibt die Anzahl von Atomen in mol an, die während einer Zeiteinheit über eine Flächeneinheit transportiert wird.

$$J_i = -D \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.30)$$

Wird der Erhalt aller Atome im System mit der Kontinuitätsgleichung berücksichtigt (Gleichung (2.31))

$$-\frac{\partial}{\partial x} \cdot J_i = \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (2.31)$$

ergibt sich das 2. Fick'sche Gesetz (Gleichung (2.32)),

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (2.32)$$

das auch Diffusionsgleichung genannt wird und zeitlich und örtlich die Konzentration der diffundierenden Atome i darstellt. Gleichung (2.32) ist nichtlinear, weil D sich entlang des Konzentrationsgradienten verändert ($D \rightarrow D(x)$). $D(x)$ wird deshalb auch als Interdiffusionskoeffizient bezeichnet.

Löslichkeit

Wie viele Atome von Material 1 im Gitter oder auf Fehlstellen von Material 2 Platz finden, wird über die Löslichkeit ausgedrückt und ist begrenzt. Entscheidend sind in guter Näherung vor allem der Ionenradius und dessen Valenz [68]. Steigt die Konzentration der Atome c_i über die Löslichkeitsgrenze, kann sich eine neue Phase ausbilden. Dies lässt sich aus einem Phasendiagramm entnehmen, wobei einer Phase ein bestimmtes Gebiet im Phasendiagramm entspricht. Der Begriff Phase kann einerseits bedeuten, dass die Kristallstruktur beispielsweise von monoklin zu kubisch umklappt, andererseits kann mit Phase aber auch eine neue Materialphase gemeint sein, die sich bildet. Letztere wird im Folgenden als Zweitphase bezeichnet.

Zweitphasen

Die Bildung von Zweitphasen wird begünstigt, wenn die Löslichkeitsgrenze sehr gering ist. In diesem Fall ist schnell die maximale Konzentration $c_{Material\ 1}$ in Material 2 erreicht und es scheidet sich eine Zweitphase aus. Die beteiligten Materialien gelten dann als chemisch nicht kompatibel. Zweitphasen bilden sich häufig an Grenzflächen von zwei Materialien oder an der Oberfläche eines Materials, insbesondere, wenn diese Kontakt zur Gasphase hat. Dabei beschreibt das chemische Potential (μ_i) die Fähigkeit der im Material enthaltenen Spezies i , in dieser chemischen Reaktion zu reagieren. Es gilt das Prinzip der Energieminimierung und das System strebt den Zustand an, bei dem das chemische Potential (μ_i) keinen Gradienten mehr aufweist und sich im Gleichgewicht befindet. μ_i liegt damit dem Phasendiagramm zugrunde und ist gültig für eine bestimmte Temperatur (T) und, für Festoxide wichtig, für einen bestimmten Sauerstoffpartialdruck (pO_2). In einem realen System berechnet sich das chemische Potential nach Gleichung (2.33) in Abhängigkeit von der Aktivität a_i der Spezies i .

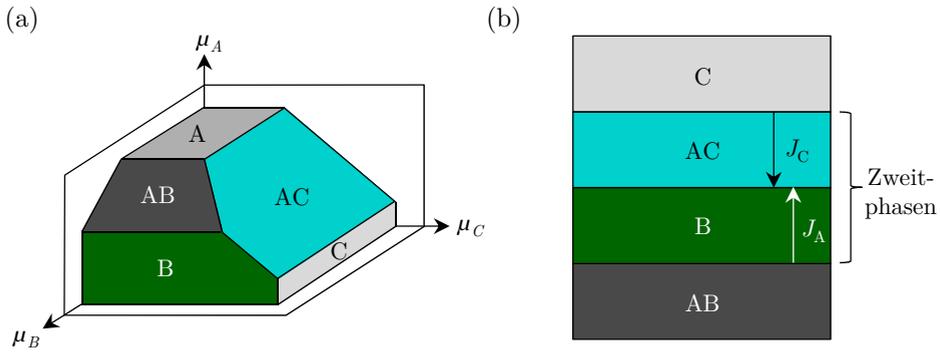


Abbildung 2.12.: Materialwechselwirkungen von Materialien, die chemisch nicht kompatibel sind und zur Bildung von Zweitphasen führen, in Anlehnung an [70].

(a) Prinzipskizze eines chemischen Potentialdiagramms im System der Elemente A-B-C bei konstanter T und konstantem pO_2 . (b) Diffusionspfade bei der Bildung der Zweitphasen an AC und C an der Grenzfläche von Material 1 (AB) und Material 2 (C).

$$\mu_i(T, pO_2) = \mu_{i,0} + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \quad (2.33)$$

$\mu_{i,0}$ ist das chemische Potential bei Standardbedingungen in einem Einkomponentensystem bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 1.01325 \text{ bar}$. In der Thermodynamik wird bevorzugt von der Aktivität a_i einer Spezies i anstelle der Konzentration c_i gesprochen, um die Wechselwirkungen (Coulomb und Van-der-Waals) untereinander zu berücksichtigen [69]. Die Aktivität und die Konzentration der Spezies sind über den Aktivitätskoeffizienten γ_i verknüpft und nur im idealen System, das heißt bei sehr geringen Stoffmengenanteilen, gleich.

In Abbildung 2.12 (a) ist beispielhaft ein Phasendiagramm, oder auch chemisches Potentialdiagramm, der Spezies A, B und C dargestellt. In der μ_A - μ_B -Ebene liegt eine stabile Phase AB vor, aus der sich Material 1 zusammensetzt. Wird nun ein Material 2, bestehend aus der Spezies C, ins System gebracht, ist die Bildung der Zweitphase AC möglich. Um das chemische Gleichgewicht zu erreichen, findet eine Festkörperreaktion statt, bei der sich die Zweitphase AC an den Grenzflächen von Material 1 (AB) und Material 2 (C) bildet. Die Diffusionspfade der Spezies an den Grenzflächen sind in Abbildung 2.12 (b) skizziert und beschreiben den Massentransport (J_i) der Spezies im Reaktionsbereich. Es ist zu erkennen, dass zur Bildung der Zweitphase AC die Spezies A aus dem Material 1 (AB) notwendig ist. Als Folge reduziert sich der Anteil A im grenzflächennahen Bereich und es entsteht ein Bereich, der ausschließlich aus der Zweitphase B besteht. Die Reaktion läuft so lange ab, bis sich ein chemisches Gleichgewicht eingestellt hat. Entscheidend ist auch, wie gut die Spezies A in B und C in AC diffundieren können. Erniedrigt sich die Temperatur im System abrupt, kann auch ein Stillstand der Reaktion einsetzen, weil sich die Kinetik der Reaktion stark verlangsamt. Der interessierte Leser sei auf eine umfassende und detailreiche Lektüre

von YOKOKAWA zur Thermodynamik von SOFC-relevanten Materialklassen der Perovskite und Fluorite hingewiesen [71].

Kinetik

Mit Kinetik einer Reaktion ist der zeitliche Verlauf einer Reaktion gemeint. Durch Gleichung (2.28) ist die Kinetik stark mit der Temperatur T des Systems verknüpft. Deshalb ist die Bildung von Zweitphasen während Sintertemperaturen oberhalb von $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ deutlich ausgeprägter als während des Betriebs bei Temperaturen von 600 bis $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es können aber auch Fälle auftreten, bei denen sich laut Phasendiagramm Zweitphasen bilden müssten, die mit der Reaktion verknüpften Diffusionsprozesse aber so langsam ablaufen, dass die Reaktion zu vernachlässigen ist.

Für die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche sei nochmals erwähnt, dass Phasendiagramme nicht nur die Materialwechselwirkung an Grenzflächen von Festkörpern beschreiben, sondern auch zwischen Festkörpern und Gasen. Die Diffusionsbarriere muss folglich die Kathode und den Elektrolyten nicht nur örtlich voneinander trennen, um eine direkte Festkörperreaktion zu verhindern, sondern sie muss auch die Diffusion von gelösten Kathodenbestandteilen in der Gasphase unterbinden.

2.3.4. Diffusionsbarriere

Die Funktion der Diffusionsbarriere ist, die Materialwechselwirkung zwischen LSCF-Kathode und YSZ-Elektrolyt zu verhindern. Gleichzeitig soll die Diffusionsbarriere aber, wie auch der Elektrolyt, sauerstoffionenleitende Eigenschaften besitzen. Dafür muss ein Material gewählt werden, das gleichermaßen eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit besitzt, Kathode und Elektrolyt voneinander trennt und nicht selbst mit LSCF oder YSZ wechselwirkt. In dieser Arbeit wurde $\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ verwendet (GDC), da es all diese Kriterien erfüllt.

Ionische Leitfähigkeit

GDC kristallisiert in der Fluoritstruktur und erhält seine sauerstoffionenleitende Fähigkeit analog zu YSZ, das ausführlich in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde. Das dreiwertige Gd^{3+} -Dotierion ersetzt das vierwertige Ce^{4+} -Kation im Gitter, wodurch sich Sauerstoffleerstellen bilden, um die Ladungsneutralität beizubehalten [36]. In Kröger-Vink-Schreibweise ausgedrückt, bildet sich für jedes eingebrachte mol Gd_2O_3 eine Sauerstoffleerstelle.

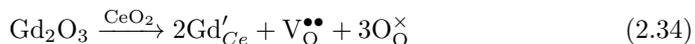


Abbildung 2.13 (a) zeigt die ionische Leitfähigkeit verschiedener Dotierelemente ($Ln = \text{Yb}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) bei gleicher Dotierkonzentration ($10\text{ mol}\%$ $Ln_2\text{O}_3$ oder $20\text{ at}\%$ Ln). Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ist nach Gleichung (2.34) gegeben durch die Dotierkonzentration von Ln ($[Ln'_{\text{Ce}}] = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$) und demzufolge identisch für alle Dotierelemente Ln . Es ist eindeutig zu erkennen, dass der Kationenradius des Dotierelements (r_{ion}) einen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit

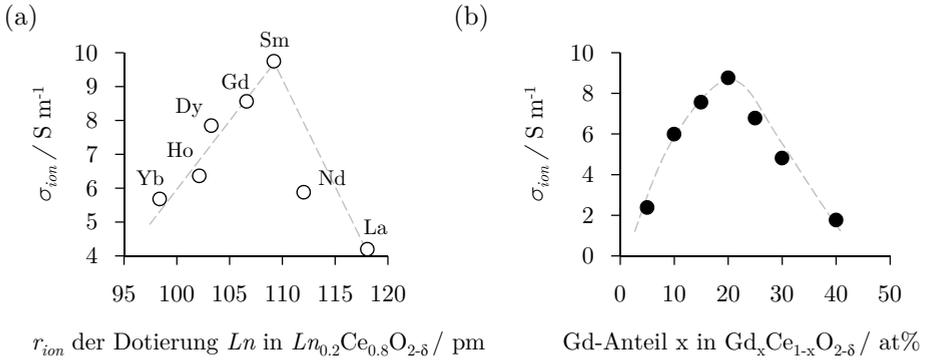


Abbildung 2.13.: Ionische Leitfähigkeit der Ceriumoxid basierten Diffusionsbarriere in Luft. Ionische Leitfähigkeit (a) als Funktion des Kationenradius (r_{ion}) der Dotierung Ln bei 800 °C mit Daten aus [75] und (b) als Funktion des Gd-Anteils bei 800 °C mit Daten aus [76].

hat. Eine Erklärung für die beobachteten Unterschiede in der ionischen Leitfähigkeit fasst KILNER in [36] zusammen. Dabei greift er auf die Arbeiten von BUTLER [72], GERHARDT-ANDERSON [73] und FABER [74] zurück. Der Leitungsmechanismus in Ln -dotiertem CeO_2 basiert auf Sauerstoffleerstellen-Hopping. Sauerstoffleerstellen wechselwirken mit den Dotierkationen im Gitter und bilden Defektassoziate. Die einfachste und wichtigste Form eines solchen Defektassoziate ist in Gleichung (2.35) für Gd-dotiertes Ceriumoxid in der Kröger-Vink-Schreibweise aufgeführt.



Ist ein solches Assoziat gebildet, kann die Sauerstoffleerstelle nicht mehr an der Leitung teilnehmen und der freie, für den Sauerstoffionentransport nutzbare, Anteil an Sauerstoffleerstellen (c_v) nimmt ab. Als Folge werden der Diffusionskoeffizient in Gleichung (2.29) und die ionische Leitfähigkeit reduziert. Bei niedrigen Temperaturen bis 600 °C dominieren diese Assoziat die ionische Leitfähigkeit, bei höheren Temperaturen brechen sie auf und spielen generell eine untergeordnete Rolle. Dabei verläuft der Übergang von niedrigen zu hohen Temperaturen kontinuierlich. Die Stärke der Assoziatbindung wird über die Bindungsenthalpie oder Assoziationsenthalpie (ΔH_A) ausgedrückt. Sie trägt auch zur Aktivierungsenergie ($E_{Akt,ion}$) in Gleichung (2.27) bei. $E_{Akt,ion}$ setzt sich dann aus der Summe von Assoziationsenthalpie (ΔH_A) und Migrationsenthalpie (ΔH_M) zusammen. BUTLER errechnete, dass Spannungen im Kristallgitter Einfluss auf die Assoziationsenthalpie haben und es ein Minimum gibt, wenn der Radius des Dotierkations Ln dem des Ceriumions ähnelt ($r_{Ce^{4+}} = 97$ pm) [72]. In der Arbeit von GERHARDT-ANDERSON ist die Assoziationsenthalpie am geringsten für Gd^{3+} ($r_{Gd^{3+}} = 105$ pm, [77]) mit $\Delta H_{A,Gd} = 0.12$ eV und deutlich erhöht für Sc^{3+} ($r_{Sc^{3+}} = 87$ pm, [77]) mit $\Delta H_{A,Sc} = 0.65$ eV [73]. Gegenwärtig besteht die Strategie, eine optimale Dotierung für Ce_2 zu finden, darin, die Assoziationsenthalpie computergestützt mit aufwendigen Rechenmodellen zu ermitteln. So ermittelte

ANDERSSON mit Hilfe von *ab initio* dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen (engl. *density functional theory*, DFT) ein Minimum der Assoziationsenthalpie im Bereich der Dotierkationen Sm^{3+} -, Pm^{3+} - und $(\text{Pr}/\text{Gd})^{3+}$ -Mischungen [78]. GRIESHAMMER bestätigte dies zusätzlich mit *Monte-Carlo*-Simulationen [79]. Damit lässt sich das Leitfähigkeitsmaximum in Abbildung (2.34) (a) nachvollziehen. Warum die Defektassoziate bei den hohen Temperaturen einen so großen Einfluss zeigen, ist jedoch nicht vollständig geklärt [36, 80]. Dennoch lässt sich über die Dotierkonzentration die ionische Leitfähigkeit von Ceriumoxid beeinflussen, wie Abbildung 2.13 (b) zeigt. Die ionische Leitfähigkeit steigt theoretisch linear mit der Dotierkonzentration von Gd an, durchschreitet dann bei etwa 20 at% Gd ein Maximum und nimmt wieder ab. Der Grund dafür ist nach KILNER eine Konzentrationsabhängigkeit der erwähnten Assoziationsenthalpie der Defektassoziate [81]. Aber auch die vermehrte Bildung von andersartiger Defektclustern, von denen die Defektassoziate nur einfachste Form darstellen, ist seiner Ansicht nach möglich [36].

Bisher wurden die Eigenschaften von dotiertem Ceriumoxid an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche beschrieben, an der eine oxidierende Luft-Atmosphäre vorherrscht. In reduzierender H_2 -Atmosphäre, an der Anode, bildet dotiertes Ceriumoxid zusätzlich eine elektronische Leitung aus, weil Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert wird [82]. Dies und die Fähigkeit, H_2 zu leiten, sind die Gründe, warum dotiertes Ceriumoxid nicht bevorzugt anstelle von YSZ als Elektrolytmaterial eingesetzt wird [83]. Die direkte Verbrennung von H_2 mit O_2 und ein interner Kurzschluss würden die Leerlaufspannung und damit die Zelleistung reduzieren. Darüber hinaus ist mit dem Wertigkeitswechsel zu Ce^{+3} eine drastische Volumenänderung verbunden, die zu Spannungen und Rissen im Material führen kann [84]. Lediglich für deutlich abgesenkte Betriebstemperaturen unterhalb von 500°C scheint dotiertes Ceriumoxid ein potentielles Elektrolytmaterial zu sein, denn in diesem Bereich ist der elektrische Kurzschlussstrom deutlich reduziert [85].

Funktionalität

Falls die LSCF-Kathode direkt auf den YSZ-Elektrolyten aufgebracht ist, findet während der Sinterung oder bei hohen Betriebstemperaturen eine heftige Festkörperreaktion unmittelbar an deren Grenzfläche statt. Bei der hier verwendeten LSCF-Stöchiometrie wird das A-Platz-Kation Strontium (Sr) mit ZrO_2 an der YSZ-Grenzfläche eine SrZrO_3 -Zweitphase bilden (kurz SZO). Thermodynamisch wurde diese Zweitphase von YOKOKAWA bereits 1992 vorhergesagt [71, 68]. POULSEN bestätigte parallel dazu experimentell die außerordentlich schlechte ionische Leitfähigkeit von SrZrO_3 zwischen $\sigma_{ion}=4.3$ und $8.5 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ bei 750°C [86]. Die Auswirkungen der Bildung von SrZrO_3 sind bis zum heutigen Tage wichtiger Forschungsschwerpunkt [87]. Der *Stand der Technik* wird in Abschnitt 2.4.1 umfassend besprochen.

Die Funktionalität der Diffusionsbarriere ergibt sich folglich daraus, wie effektiv die Bildung von SrZrO_3 unterbunden wird, also wie gut die GDC-Diffusionsbarriere LSCF-Kathode und YSZ-Elektrolyt voneinander trennt. Von einer **idealen Funktionalität** ist also nur dann zu sprechen, wenn keinerlei, oder vernachlässigbar wenig,

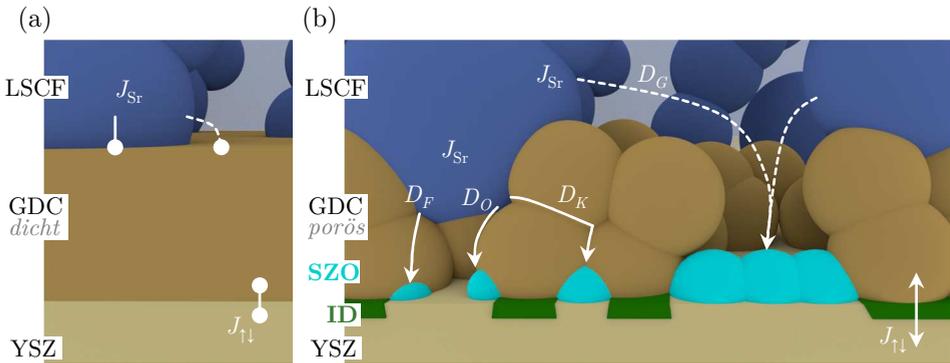


Abbildung 2.14.: Modellvorstellung der Funktionalität der GDC-Diffusionsbarriere und der Materialwechselwirkungen an der LSCF-Kathoden/YSZ-Elektrolyt-Grenzfläche.

(a) Ideal: dichte GDC-Diffusionsbarriere, die die LSCF-Kathode und den YSZ-Elektrolyt örtlich perfekt voneinander trennt, sodass keine Zweitphasen gebildet werden. (b) Nicht-ideal: poröse GDC-Diffusionsbarriere, bei der die Zweitphase SrZrO_3 (SZO) via Festkörperdiffusion (D_F), Oberflächen- (D_O), Korngrenz- (D_K) und Gasphasendiffusion (D_G) gebildet wird und bei der eine Interdiffusion (ID) von GDC und YSZ ($J_{\uparrow\downarrow}$) auftritt.

SrZrO_3 auftritt, so wie es in Abbildung 2.14 (a) skizziert ist. In Abschnitt 2.3.3 wurde deutlich, dass neben der direkten Festkörperreaktion an der Grenzfläche von LSCF und YSZ, auch eine Reaktion von gasförmigen LSCF-Bestandteilen mit dem YSZ-Elektrolyten stattfinden kann. Wie bereits in der REM-Aufnahme in Abbildung 2.6 (b) zu erkennen ist, ist die GDC-Diffusionsbarriere in dieser Arbeit porös, weshalb gasförmige LSCF-Bestandteile direkten Kontakt zum YSZ-Elektrolyten haben können. Definitionsgemäß ist dies mit einer **nicht-idealen Funktionalität** gleichzusetzen. Neben der Gasphasendiffusion (D_G) im Porenraum der GDC-Diffusionsbarriere ist eine Vielzahl von Diffusionspfaden für Strontium vorhanden, wie es in Abbildung 2.14 (b) skizziert ist. Beachtet werden müssen zusätzlich die Festkörperdiffusion (D_F) innerhalb eines GDC-Korns sowie die Oberflächen- (D_O) und Korngrenzdifusion (D_K) in der GDC-Diffusionsbarriere.

Die hier verwendete GDC-Diffusionsbarriere ist deshalb porös, weil sie mittels Siebdruckverfahren aufgebracht und bei Sintertemperaturen von 1300°C nicht vollständig dicht gesintert wurde (vgl. Abschnitt 3). Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*, PVD) hat sich im Gegensatz dazu als Technik bewährt, um vollständig verdichtete GDC-Schichten herzustellen [88, 89, 90, 91]. In diesem Kontext wird auch häufig von Laserabscheidung gesprochen (engl. *pulsed laser deposition*, PLD) [92, 93] oder auch von Magnetron-Sputtern [88]. Diese Technik ist allerdings sehr kostenintensiv und lässt sich nur schwer in kontinuierliche Fertigungsprozesse integrieren. Experimente von WANG [93] und SONDERBY [94] konnten darüber hinaus zeigen, dass bei ungünstigen Bedingungen selbst PVD-GDC-Diffusionsbarrieren die Bildung von SrZrO_3 nicht vollständig verhindern. Mit ungünstig sind insbesondere sehr hohe Sintertemperaturen (1200°C) und lange Haltezeiten (168 h) während der Kathodenherstellung gemeint, wie sie bei WANG verwendet wurden, oder eine

extrem hohe Korngrenzdicke in der PVD-GDC-Schicht, wenn keine Vor-Sinterung durchgeführt wurde, wie es bei SONDERBY der Fall ist [93, 94]. Vergleichbar zum PVD-Verfahren soll einer Studie von PLONCZAK zufolge auch ein Schleuderbeschichtungsverfahren (engl. *spin-coating*) sein [95]. Alternativ wurde von STOERMER und GAUCKLER GDC mit Sprühpyrolyse abgeschieden, was zu dichten Schichten und einem deutlichen Leistungsanstieg führte [96].

MAI untersuchte mit Siebdruck hergestellte GDC-Diffusionsbarrieren und stellte einen erheblichen Einfluss der Herstellungsparameter auf die Leistungsfähigkeit der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche fest [97]. Wie zu erwarten, führten besonders poröse GDC-Schichten zu einer schlechten Zelleistung. Problematisch sind die schlechten Sinterereigenschaften von GDC, die eine vollständige Verdichtung erschweren [98]. Vermutet wird, dass bei den dafür benötigten Sintertemperaturen ($> 1200\text{ °C}$) CeO_2 partiell reduziert und vermehrt Sauerstoff ausgebaut wird, was das Kornwachstum behindert und die Porenbildung verstärkt [99]. Durch eine Oxalat-Ko-Ausscheidungsroutine erreichte VAN HERLE bei 1300 °C Auslagerung für 4 h einen Verdichtungsgrad von 97 % für 20GDC [100].

CHOI infiltrierte die Poren einer porösen GDC-Schicht nachträglich mit einem GDC-Sol, das er bei reduzierten Temperaturen sinterte und konnte damit eine Steigerung der Zelleistung um etwa 50 % erzielen [101]. Auch NICOLLET fand für infiltrierte GDC-Schichten bessere Zelleistungen, im Vergleich zu mit den Sinterhilfsmitteln Li, Cu und Zn verdichteten GDC-Schichten [102].

MAI untersuchte ebenfalls den Einsatz von Sinterhilfsmitteln, um die Verdichtung der GDC-Schicht zu maximieren [97]. Durch Zugabe des Sinterhilfsmittels Cobaltoxid (2 wt%) erreichte er nahezu vollständig verdichtete GDC-Schichten. Allerdings beobachtete er Delamination der GDC-Schicht aufgrund der extremen Schrumpfung im Vergleich zu dem YSZ-Elektrolyten. Die Beimengung Cobalt (0.1 bis 2 mol% Co_3O_4) zu nanokörnigem GDC wurde von KLEINOGEL und GAUCKLER systematisch an Presslingen untersucht [103]. Sie konnten damit Verdichtungen von $> 99\%$ erzielen und die Endtemperatur des Sintervorgangs von 1300 °C (ohne Co) auf unter 1000 °C (mit 2 mol% Co_3O_4) reduzieren. JUNG-HOON verwendete in Experimenten mit siebgedrucktem GDC Cobalt als Sinterhilfsmittel (6 bis 12 at% Co), stellte jedoch erhöhte ohmsche Verluste im Vergleich zu Co-freien GDC-Schichten fest [104]. Er erklärte dies durch eine an der GDC/YSZ-Grenzfläche auftretende Interdiffusion beider Materialien, die durch das Sinterhilfsmittel deutlich verstärkt wird. Diese Interdiffusion (ID) an der Grenzfläche von GDC und YSZ ist in Abbildung 2.14 (b) mit $J_{\uparrow\downarrow}$ angedeutet.

Das Phänomen der GDC/YSZ-Interdiffusion ist ebenfalls seit vielen Jahren bekannt. Bereits 1999 wurde von TSOGA experimentell bestätigt, dass die ionische Leitfähigkeit einer 50:50-Mischung von GDC und YSZ um mindestens eine Größenordnung schlechter ist als 20GDC und 8YSZ [105, 106]. Sie stellt damit die zweite wichtige Materialwechselwirkung an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche dar und wird deshalb im Abschnitt 2.4.2 (*Stand der Technik*) ausführlicher beschrieben. Wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, sind die Breite und die Ausprägung Funktion der Temperatur und

entsprechend stark bei hohen Sintertemperaturen und langen Sinterhaltezeiten. Die moderaten Temperaturen bei dem PVD-Prozess von maximal 900 °C führen dazu, dass keine Interdiffusion zwischen GDC und YSZ auftritt, was nochmals die ideale Funktionalität von PVD-GDC-Diffusionsbarrieren unterstreicht.

Kompatibilität

Ob zwei Materialien chemisch kompatibel sind, lässt sich aus dem Phasendiagramm entnehmen, das in Abschnitt 2.3.3 erläutert wurde. Chemisch inkompatible Materialien bilden demzufolge neue Materialphasen aus.

Bei der Interdiffusion zwischen GDC und YSZ, wie sie TSOGA [105] untersucht hatte, bilden sich keine neuartigen Materialien im Phasendiagramm, denn die Löslichkeit der Atome im jeweils anderen Fluoritgitter ist ausreichend hoch [107, 108]. Gleiches gilt für die von KIEBACH und LI in einem schmalen Bereich gefundene Interdiffusion zwischen den Bestandteilen von GDC und LSCF [109, 110]. Oft, wie auch im vorliegenden Fall, können nicht alle im System vorhandenen Atome in die Berechnung des Phasendiagramms einbezogen werden. Ein experimenteller Nachweis der Kompatibilität solcher komplexer Systeme ist folglich notwendig.

Hinweise auf chemische Inkompatibilität an der Grenzfläche von GDC zu LSCF fand auf diese Weise IZUKI in [111] mit Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*, XRD). Er untersuchte LSCF/GDC-Diffusionspaare mit einer höheren La-Stöchiometrie auf dem A-Platz ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$) und fand nach einer Haltezeit von 168 h bei 1100 °C eine Fluoritstruktur, wahrscheinlich La-dotiertes Ceriumoxid. Die Bildung dieser Zweitphase war die Folge einer erhöhten La-Diffusion entlang von GDC-Korngrenzen und einer entgegengerichteten Diffusion von Gd ins LSCF. Wegen der niedrigeren La-Stöchiometrie auf dem A-Platz bei dem hier verwendeten LSCF ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}$) und der geringeren Haltezeit (3 h) ist diese Zweitphase bei der hier verwendeten ASC aber sehr unwahrscheinlich.

UHLENBRUCK fand in diesem Zusammenhang mit Röntgenbeugung heraus, dass durch Beimengung von 1 at% Gd in LSCF das Gd im LSCF-Gitter von der rhomboedrischen in die orthorhombische Phase umklappt [112]. Zusätzlich traten eine Spinell-Struktur (B_3O_4) sowie eine Natrium-Fluoritstruktur (A_2BO_4) auf, die beide aber nicht weiter spezifiziert wurden. Definitionsgemäß entsprechen diese Phasen einer neuen Materialphase und würden auf chemische Inkompatibilität von LSCF und Gd hinweisen.

Festzuhalten ist deshalb, dass die chemische Kompatibilität zwischen der GDC und LSCF bzw. YSZ unter den hier gewählten Randbedingungen gewährleistet zu sein scheint, eine Überprüfung mittels hochauflösender materialanalytischer Verfahren aber sinnvoll ist.

2.4. Stand der Technik

Nachdem in den vorherigen Abschnitten ein umfassender Einblick in die Eigenschaften und Funktionalität der Materialien der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche einer ASC mit Diffusionsbarriere vermittelt wurde, wird deutlich, dass SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion auftreten können, insbesondere, wenn eine siebgedruckte, poröse GDC-Diffusionsbarriere eingesetzt wird. Zunächst soll ein Überblick über den Stand der Technik zur SrZrO_3 -Zweitphase und zur GDC/YSZ-Interdiffusion gegeben werden. Dieser umfasst den Stand zu Beginn der Arbeit und die Entwicklungen während der Anfertigung dieser Arbeit. Mit diesem Wissen werden anschließend diejenigen offenen Fragestellungen abgeleitet, die in dieser Arbeit gezielt bearbeitet und diskutiert werden. Der Leser wird eine ausführliche Beschreibung der materialspezifischen Eigenschaften von SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion an dieser Stelle vermissen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass diese an den Stellen in der Arbeit erfolgt, wo sie unmittelbar helfen kann, die offenen Fragestellungen zu beantworten.

2.4.1. Zweitphasen

Zweitphasen an Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen von SOFCs wurden bereits im Jahre 1987 von YAMAMOTO in einer Fachzeitschrift beschrieben [113]. Er erläuterte in dem Artikel elektrochemische Messungen von LaCoO_3 -basierten Kathoden auf YSZ-Elektrolyten und vermutete eine $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Zweitphase an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche. Damit erklärte er die gemessenen starken Leistungseinbußen. Zur damaligen Zeit lag der Forschungsschwerpunkt auf $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ -Kathoden (LSM), bei welchen häufig die von YAMAMOTO beschriebene Zweitphase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gefunden wurde. Wie MITTERDORFER und GAUCKLER in [114] aus den Arbeiten von ROOSMALEN [115], YAMAMOTO [113] und SETOBUCHI [116] schlussfolgerten, bildet sich jedoch bei Erhöhung der Sr-Aktivität im System bevorzugt SrZrO_3 anstelle von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Bei $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3-\delta}$ muss der Sr-Anteil $x \geq 0.3$ sein und bei $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ muss $x > 0.2$ gelten, damit sich SrZrO_3 anstelle von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bildet [114, 117].

YOKOKAWA veröffentlichte im Jahre 1990 einen Artikel mit dem Titel *Thermodynamische Analyse der Grenzfläche zwischen Perowskit-Elektroden und YSZ-Elektrolyten* (engl. *Thermodynamic analysis on interface between perovskite electrode and YSZ electrolyte*), der sich dieser Problematik theoretisch näherte [118]. Das Zr-Sr-O-System untersuchte YOKOKAWA im Jahre 1992 gezielter vor dem Hintergrund, Wechselwirkungen zwischen Kathode und ZrO_2 -basiertem Elektrolyt zu untersuchen [71]. Er bestätigte mit seinen Arbeiten den Einfluss der Sr-Aktivität auf die Bildung von SrZrO_3 an der YSZ-Elektrolyt-Grenzfläche.

Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von SrZrO_3 wurde von POULSEN im Jahre 1992 in einem Modellsystem durchgeführt [86]. In Abhängigkeit von der Herstellungsmethode seiner SrZrO_3 -Proben beobachtete er eine außerordentlich schlechte ionische Leitfähigkeit von $8.5 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ (Nitratmethode) und

$4.3 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ (Pechinimethode) bei 750°C in Luft. LABRINCHA und FRADE untersuchten 1993 den Leitungsmechanismus von SrZrO_3 und fanden dabei im Bereich von 800 bis 1100°C in trockener Luft die für den Perowskit typische Mischung aus p - und Sauerstoffionenleitung vor [119]. War jedoch Feuchte in der Atmosphäre, wurde auch Protonenleitung auf den Zwischengitterplätzen im SrZrO_3 beobachtet. n -leitend wurde SrZrO_3 erst ab Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von etwa $1.6 \times 10^{-5} \text{ atm}$.

LABRINCHA und FRADE schlugen bereits 1993 Methoden vor, Sr-basierte Kathoden bei moderaten Herstellungstemperaturen auf YSZ zu applizieren, damit sich kein SrZrO_3 bilden kann [120]. GÖDICKEMEIER und GAUCKLER zeigten schließlich 1998, dass eine (La,Sr) CoO_3 -basierte Kathode auf dotiertem Ceriumoxid-Elektrolyten keine Zweitphasen ausbildet und schlugen diesen als zukünftiges Elektrolytmaterial vor [121]. UCHIDA übertrug diese Eigenschaft von dotiertem Ceriumoxid im Jahre 1999 auf das YSZ-Elektrolytkonzept und setzte Sm-dotiertes CeO_2 (SDC) als Diffusionsbarriere ein, um die Bildung von SrZrO_3 an der (La,Sr) CoO_3 /YSZ-Grenzfläche zu unterbinden [122]. Seitdem wurde eine Vielzahl von verschiedenen Diffusionsbarrieren eingesetzt, die auf dotiertem Ceriumoxid basieren und die bereits in Abschnitt 2.3.4 angesprochen wurden. Die Funktionalität der GDC-Diffusionsbarriere wurde in unterschiedlichen experimentellen Aufbauten untersucht. Ein stark vereinfachtes Modellsystem von dichten LSCF-Mikroelektroden mit PVD-GDC-Diffusionsbarriere auf einem YSZ-Elektrolyten untersuchten BAUMANN und FLEIG [123]. Die Autoren konnten darüber das kapazitive Verhalten von SrZrO_3 evaluieren. PEÑA-MARTÍNEZ verwendete einen symmetrischen LSCF/GDC/YSZ-Aufbau mit poröser Elektrode und siebgedruckter GDC-Schicht [124]. Der Vorteil dieses Aufbaus lag darin, überlagernde Einflüsse von der Anodenelektrochemie auszuschließen. MAI untersuchte mit ASC-Vollzellen den Einfluss der Herstellung der GDC-Diffusionsbarriere auf die Zelleistung [97]. Er machte die Bildung von SrZrO_3 an der GDC/YSZ-Grenzfläche für die beobachtete, schlechte Zelleistung verantwortlich. Insgesamt erwies sich die Bewertung von Vollzellen als sehr komplex und, obwohl der Fokus der Experimente stets auf der Evaluation der Zelleistung und der Elektrochemie lag, konnte bisher lediglich ein vager Zusammenhang zur SrZrO_3 -Zweitphase hergestellt werden.

Eine physikalisch motivierte Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens von SrZrO_3 gelang bisher noch keinem Forscher vollständig. PAPURELLO modellierte in diesem Zusammenhang zwar Jahr 2017 einen zusätzlichen hochfrequenten Prozess im Impedanzspektrum einer ASC mit einem „hypothetischen“ RQ -Element und ordnete es einem YSZ/GDC-Grenzflächenwiderstand zu, ihm fehlte aber jeglicher materialanalytische Nachweis einer dazugehörigen Materialphase [125]. Sein primäres Ziel war eine vollständige Erfassung aller auftretenden Prozesse im Impedanzspektrum und nicht eine physikalisch motivierte Beschreibung dieses neuen Prozesses.

Mitverantwortlich für dieses Manko waren und sind sicherlich die aufwendigen Analyseverfahren, SrZrO_3 in den geringen Mengen nachzuweisen, in denen es an der GDC/YSZ-Grenzfläche auftritt. Um hochaufgelöste Informationen über die SrZrO_3 -Verteilung zu erlangen, präparierte UHLENBRUCK im Jahre 2009 elektronentranspa-

rente Probenstücke aus einer ASC, die er mit Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) punktweise untersuchte [112]. Der Nachweis von SrZrO_3 gelang, jedoch konnte über die räumliche Verteilung lediglich die Aussage formuliert werden, dass "*wahrscheinlich einzelne Körner SrZrO_3 statt einer dichten Schicht an der Grenzfläche von YSZ und GDC-Schicht vorhanden sind*" [112]. Damit war SrZrO_3 zwar generell im Zusammenhang mit einer schlechten Leistungsfähigkeit nachgewiesen, aber nicht orts aufgelöst und großflächig erfasst.

Erst in den vergangenen Jahren haben sich neuartige materialanalytische Technologien weiterentwickelt, um SrZrO_3 in einem großen Bereich zu erfassen. Durch den Einsatz von korrelativer Tomographie wurde es möglich, aus einem dreidimensionalen Bereich sowohl Element- als auch Mikrostrukturinformationen zu ermitteln. Zu Beginn dieser Arbeit im Jahr 2013, wendete HAMMOND die 3D-FIB-ToF-SIMS Tomographie auf die LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche einer SOFC an [126]. Dieses Verfahren kombiniert einen fokussierten Ionenstrahl (engl. *focussed ion beam*, FIB) zum Materialabtrag mit einer ToF-SIMS-Elementanalyse (engl. *time of flight*, ToF und *secondary ion mass spectrometry*, SIMS). Er erfasste zwar ein Sr-Signal an der GDC/YSZ-Grenzfläche auf einer Fläche von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, allerdings mit einer Auflösung von bestenfalls 100 nm pro Pixel, was lediglich ausreicht, um qualitative Aussagen zu treffen. 2016 kombinierte PRIEBE die 3D-FIB-ToF-SIMS-Tomographie mit Röntgenstrahl-Nano-Tomographie Daten (engl. *X-ray computed nano-tomography*, CNT) und fand auch eine Anreicherung von Sr an der GDC/YSZ-Grenzfläche, ebenfalls aber mit einer ungenügenden Auflösung von bestenfalls 200 nm pro Pixel [127]. SANCHEZ kombinierte im Jahr 2017 die Röntgentomographie mit simultan aufgenommenen XRD- und Röntgenfluoreszenzspektren (engl. *X-ray fluorescence*, XRF), jedoch ohne eine zufriedenstellende Auflösung zu erreichen, da der verwendete Primärstrahl Elementinformationen aus einer Fläche von bestenfalls $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ erhielt [128]. Zudem wurden lediglich zwei Schnitte innerhalb der LSCF-Kathode analysiert.

Seit 2013 beschäftigte sich auch diese Arbeit mit der Rekonstruktion von Primär- (LSCF, GDC, YSZ) und Zweitphasen (GDC/YSZ-Interdiffusion) an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche. Es musste eigens dafür eine neue korrelative Tomographie-Methode entwickelt werden, die in Abschnitt 4.3.2 vorgestellt wird. Diese Methode wurde in der Masterarbeit von Florian Wankmüller [129] ausgearbeitet und 2015 in Konferenzbeiträgen [130, 131], später dann in einem Zeitschriftenbeitrag [132], veröffentlicht. Simultan zur Erstellung dieser Arbeit haben auch die Autoren MATSUI [133] und LAURENCIN [46] eine Methode angewandt, die der in dieser Arbeit entwickelten Methode zwar ähnlich ist, mit der jedoch nicht alle Mikrostrukturmerkmale erfasst wurden: Die Autoren konnten damit SrZrO_3 rekonstruieren, sie waren jedoch nicht in der Lage den Interdiffusionsbereich von GDC und YSZ zu erfassen. Entsprechend blieb es beiden folgenden Veröffentlichungen verwehrt, im Gegensatz zu dieser Arbeit, eine systematische Untersuchung und eine eindeutige Korrelation der Mikrostruktur von Primär- und Zweitphasen zum elektrochemischen Verhalten und der Zelleistung durchzuführen. 2016 hatte MATSUI konventionelle Rasterelektronenmikroskopie mit Elementinformationen eines konventionellen EDXS-Detektors (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDXS) kombiniert und die

Verteilung von SrZrO_3 an der GDC/YSZ-Grenzfläche zweidimensional visualisiert [133]. Weil die exakte Analyse der Materialzusammensetzung von SrZrO_3 mit konventioneller REM/EDXS-Analyse aber unzureichend war (Auflösung $1 \mu\text{m}^3$), verwendete er zusätzlich STEM/EDXS-Elementemappings (*engl. scanning electron microscopy*, STEM) für die Materialidentifikation. Möglich wurde die Korrelation der Elementinformation zur Mikrostruktur durch unterschiedliche Grauwertinformationen von GDC, YSZ und SrZrO_3 im REM-Bild. In Modellexperimenten bei 1000°C konnte er die Zunahme der räumlichen Verteilung von SrZrO_3 einer Verschlechterung der Zelleistung zuordnen. LAURENCIN nutzte 2017 ebenfalls zusätzliche Grauwertinformationen, um die SrZrO_3 -Bildung an der GDC/YSZ-Grenzfläche zweidimensional zu visualisieren, erklärte aber, dass dies nur für eine „grobe Abschätzung“ der SrZrO_3 -Menge ausgereicht hätte [46].

Die Bildungsmechanismen von SrZrO_3 und dessen räumliche Verteilung wurden in einer Reihe von Grundlagenexperimenten von der Gruppe um YOKOKAWA, HORITA und YAMAJI im Rahmen des NEDO-Projekts² in Japan untersucht. Dieses Konsortium beschäftigt sich in Zusammenarbeit mit den Industriepartnern MHPS, Kyocera, NGK SPARK PLUG und INSULATORS, Murata, NTK, DENSO und TOTO mit der Langlebigkeit und der Zuverlässigkeit von SOFC [87]. Untersucht wurden seit 2014 unter anderem die Wechselwirkungen zwischen LSCF und YSZ, die durch eine dichte GDC-Diffusionsbarriere getrennt sind. Den Ergebnissen dieser Studien zufolge bildet sich SrZrO_3 erwartungsgemäß (vgl. Abschnitt 2.3.3) aufgrund eines chemischen Potentialunterschieds zwischen den beteiligten Elementen Sr und Zr [93]. Örtlich kann sich SrZrO_3 sowohl an der Grenzfläche LSCF/GDC als auch an der Grenzfläche GDC/YSZ bilden. Bei Strombelastung wird die Bildung verstärkt an der LSCF/GDC-Grenzfläche gefunden [134]. Die Diffusion findet bei diesen dichten PLD-GDC-Schichten entlang von Defekten und Korngrenzen statt [93, 135]. DE VERO konnte in Modellversuchen weiter feststellen, dass insbesondere eine poröse LSCF-Kathode mit hoher spezifischer Oberfläche zur Bildung von SrZrO_3 beiträgt [136]. Es ist anzumerken, dass diese Grundlagenexperimente stets bei nicht betriebsrelevanten, sehr hohen Betriebstemperaturen durchgeführt wurden. Diese sind von Vorteil, um die Bildungsmechanismen zu beschleunigen, können aber auch dazu führen, dass Phänomene beobachtet werden, die im normalen Betrieb nicht auftreten würden oder die bei siebgedruckten GDC-Diffusionsbarrieren vernachlässigbar sind. Letztere untersuchte MORALES im Jahr 2017 und fand, dass SrZrO_3 vornehmlich in der Gegenwart von Poren innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere nahe der GDC/YSZ-Grenzfläche entstehen und nicht an der LSCF/GDC-Grenzfläche [137]. In diesem Zusammenhang stellte LU im gleichen Jahr fest, dass die Gasphasendiffusion von Sr in Form von $\text{Sr}(\text{OH})_2$ der dominierende Transportmechanismus für die Bildung von SrZrO_3 bei porösen GDC-Diffusionsbarrieren zu sein scheint [138].

²New Energy and Industrial Technology Development Organization

2.4.2. Interdiffusion

Mit dem Einsatz von GDC-Diffusionsbarrieren auf YSZ-Elektrolyten wurde zum ersten Mal im Kontext der SOFC die Problematik festgestellt, dass sich bei hohen Temperaturen ein unerwünschter GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich (kurz Interdiffusionsbereich) ausbildet. TSOGA und STÖVER fanden im Jahr 1999 nach Co-Sinterung von GDC und YSZ bei 1200 °C einen graduellen Verlauf der Elemente von GDC zu $(\text{GDC})_{0.5}(\text{YSZ})_{0.5}$ zu YSZ [105]. HORITA beobachtete im Zusammenhang einer starken Interdiffusion 1997 das Auftreten von Poren in diesem Bereich, die zu einer schlechten Haftung bis hin zur Delamination der Schichten führte [139]. Neben Gd beobachtete EGUCHI auch bei Y- und Sm- dotiertem CeO_2 die Interdiffusion mit zunehmender Sintertemperatur [140]. ZHOU untersuchte das Interdiffusionsverhalten von einer feinkörnigen 10GDC-Schicht auf einem grobkörnig und vorgesinterten YSZ-Substrat und fand Gitterveränderungen im GDC ab etwa 1000 °C, die er als Indiz für die Interdiffusion von Y und Zr in das 10GDC-Gitter sah [141].

Der Leitungsmechanismus im Interdiffusionsbereich wurde von LEE und CHOI im System $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x$ mit 8 mol% Y_2O_3 -Dotierung untersucht [142]. Die Autoren schlussfolgerten, dass die ionische Leitung dominiert und sich erst unterhalb von einem $p\text{O}_2$ von 10^{-5} atm elektronische Leitfähigkeit ausbildet, weil Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert (vgl. Leitungsmechanismus von GDC in Abschnitt 2.3.4). Das ein zunehmender CeO_2 -Anteil im Interdiffusionsbereich besonders bei niedrigen $p\text{O}_2$ zu einer höheren elektronischen Leitfähigkeit führt, beobachtete ebenfalls XIONG in [143]. RÜHRUP untersuchte 2006 den Einfluss einer Dotierung von 20 at% Gd und 16 at% Y in CeO_2 - ZrO_2 -Mischungen im Bereich 300 bis 600 °C [144]. Sie ermittelte die niedrigste Ionenleitung bei einem 50:50-Mischungsverhältnis von CeO_2 und ZrO_2 . Den Leitungsmechanismus der Zusammensetzung $(\text{GDC})_{0.5}(\text{YSZ})_{0.5}$ und weitere Mischungsverhältnisse, charakterisierte TSOGA sehr ausführlich und fand dabei eine Verschlechterung der ionischen Leitfähigkeit mindestens eine Größenordnung im Vergleich zu GDC und YSZ [106]. Er schlussfolgerte, dass die Defektassoziation und die Sauerstoffleerstellenanordnung einen entscheidenden Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit haben, vergleichbar mit der Defektassoziation in GDC, die in Abschnitt 2.3.4 beschrieben wurde. Im Umkehrschluss bedeutet eine Verringerung der Dotierkonzentration (Y und Gd) im Interdiffusionsbereich eine Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit, was er experimentell bestätigte.

Die bisher erwähnten Studien haben gemeinsam, dass Modellproben untersucht wurden und nicht die komplexe Grenzfläche in einer funktionsfähigen SOFC. Die Forscher sind sich aber einig, dass zusätzliche Verlustanteile durch den Interdiffusionsbereich ohmscher Natur sind und die Zelleistung verschlechtern [145, 97, 104]. Bis zur Anfertigung dieser Arbeit war es keinem gelungen, den Interdiffusionsbereich mikrostrukturell hochauflösend zu erfassen und großflächig zu visualisieren, um dann Abschätzungen zum tatsächlichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit anzustellen. 2016 hatte MATSUI vergeblich die Visualisierung versucht, jedoch geschildert, dass es „sehr schwer sei, den kontinuierlichen Verlauf der Elemente im Interdiffusionsbereich zu identifizieren“ [133].

2.4.3. Offene Fragestellungen

Es ist festzuhalten, dass dichte GDC-Diffusionsbarrieren die Bildung der SrZrO_3 -Zweitphase verhindern. Bei siebgedruckten GDC-Diffusionsbarrieren sind dafür hohe Co-Sintertemperaturen erforderlich, die stets zu einer unerwünschten Interdiffusion von GDC mit dem YSZ-Elektrolyten führen. Niedrige Co-Sintertemperaturen hingegen, resultieren in hoher GDC-Porosität und respektive in nicht-idealer Funktionalität hinsichtlich der SrZrO_3 -Bildung. Der notwendige Kompromiss führt unweigerlich dazu, dass sowohl SrZrO_3 als auch GDC/YSZ-Interdiffusion an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche auftreten. Beide Effekte haben einen negativen Einfluss auf die Zelleistung und werden bevorzugt zur Interpretation von Messergebnissen herangezogen, wenn die gängigen Modellvorstellungen versagen, ohne dabei jedoch die räumliche Verteilung und die exakte chemische Zusammensetzung zu berücksichtigen. Es fehlt ein grundlegendes Wissen darüber, welchen Einfluss SrZrO_3 und die GDC/YSZ-Interdiffusion auf die Zelleistung und das elektrochemische Verhalten haben. Hier knüpft diese Arbeit an und verfolgt seit 2013 das Ziel vier offene Fragestellungen zu beantworten:

- **Elektrochemisches Verhalten** – Können im Zusammenhang mit dem Auftreten der Zweitphase SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion neue Verlustprozesse im elektrochemischen Verhalten beobachtet und messtechnisch erfasst werden?
- **Material** – Sind die Zweitphase SrZrO_3 und die GDC/YSZ-Interdiffusion ausreichend analytisch identifiziert und sind deren Bildungsmechanismen vollständig verstanden?
- **Mikrostruktur** – Wie lassen sich sowohl die Zweitphase SrZrO_3 als auch die GDC/YSZ-Interdiffusion mikrostrukturell hochaufgelöst und großflächig erfassen?
- **Modellierung** – Kann ein Zusammenhang der räumlichen Verteilung von SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion zur gemessenen Zelleistung hergestellt werden und können so mögliche neue Verlustprozesse modelliert werden und das elektrochemische Verhalten einer SOFC allgemeingültiger beschrieben werden?

3. Experimentelle Methoden

Die experimentellen Methoden, die eingesetzt werden, um die Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen mit verschiedenartig ausgeprägten Zweitphasen- und Interdiffusionsanteilen zu charakterisieren, werden nachfolgend beschrieben. Dies beinhaltet die Probenpräparation (Abschnitt 3.1), die elektrochemische Charakterisierung der Messobjekte und die Messtechnik und die Messdatenauswertung (Abschnitt 3.2). Anschließend werden die analytischen Methoden eingeführt, die für die Analyse der Materialzusammensetzung und der Mikrostruktur eingesetzt werden (Abschnitt 3.3). Zuletzt werden modelltheoretische Beschreibungen der elektrochemischen Reaktionen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche und die Sauerstoffionendiffusion über diese Grenzfläche vorgestellt (Abschnitt 3.4).

3.1. Probenpräparation

Ausgangspunkt für die Untersuchungen war die Präparation verschiedenartiger Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen in unterschiedlichen Probendesigns¹, die im Folgenden erläutert wird. Das Unterscheidungsmerkmal der verschiedenartigen Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen sollte die räumliche Verteilung von SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion sein. Um das zu erreichen, wurde die GDC-Sinter Temperatur systematisch variiert. Dafür wurden verschiedenartige anodengestützte Vollzellen (ASC) hergestellt. Diese werden auch in technischen SOFC-System eingesetzt und von nun an als TZ (technische Vollzelle) bezeichnet. Ein Modellsystem mit der Probenbezeichnung MZ (Modellzelle) wurde zusätzlich präpariert und ermöglicht Untersuchungen von verschiedenartigen Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen in einem symmetrischen Probendesign. Ein ideales Modellsystem mit der Probenbezeichnung iMZ (ideale Modellzelle) wurde als Referenzzelle für die Untersuchung des idealen elektrochemischen Verhaltens präpariert. Bei diesem Probendesign ist das Auftreten von SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion durch die Abwesenheit von ZrO_2 ausgeschlossen.

Siebdruckverfahren

Im Fokus dieser Arbeit steht das Siebdruckverfahren, mit dem die Kathode und die Diffusionsbarriere aufgebracht werden. Die verwendete Siebdruckpaste selbst besteht aus dem Pulver des gewünschten Materials, das mit einem organischen Ethylcellulose-Bindemittel und einem Terpeneol-basierten Lösungsmittel vermischt

¹Hinweis: Die Probendimensionen und Schichtdicken werden in Abschnitt 3.2.1 vorgestellt.

wurde [39]. Die Partikelgrößen der Pulver wurden beim Mahlprozess durch die Parameter Dauer, Härte, Größe der Mahlkugeln und die Drehgeschwindigkeit der Rollenbank kontrolliert. Dies ist notwendig, weil bei der ursprünglichen Synthese der Materialien häufig große Agglomerate entstehen, die aufgebrochen werden müssen.

Das verwendete GDC-Pulver mit der Stöchiometrie $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ wurde von *Treibacher Auermet* (Österreich) worden und dann im Forschungszentrum Jülich (JÜLICH) mit Kugelmöhlen nochmals nachgemahlen, bevor es zur Paste weiterverarbeitet wurde. Das GDC-Pulver hatte dann eine Korngrößenverteilung von etwa $d_{50}=0.3\ \mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche (BET) von $8.69\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$. In JÜLICH wurde es dann nochmals gemahlen, sodass sich folgende Pulverparameter ergaben: $d_{50}=0.34\ \mu\text{m}$ und $11.52\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$. Das für die LSCF-Paste verwendete LSCF-Pulver mit der Stöchiometrie $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ist eine JÜLICHER Eigenproduktion und wurde mittels Sprühtrocknung und anschließender Kalzinierung bei 700 bis 900 °C hergestellt [39].

Allgemein wird beim Siebdruck die Siebdruckpaste mit einem Gummirakel durch ein feinmaschiges Sieb gepresst und gleichmäßig dick auf einem darunter befindlichen Träger verteilt [146]. Bei den TZ-Proben war die Halbzelle, bestehend aus Substrat, Anode und Elektrolyt, der Träger. Im Fall der Modellzellen war der Träger ein mechanisch stabiles Elektrolytsubstrat mit mindestens 200 μm Dicke. Mittels Siebabstand (Absprung), Rakeldruck und Druckgeschwindigkeit konnte die Schichtdicke beeinflusst werden. Aber auch die Viskosität der Paste ist entscheidend für das Siebdruckergebnis. In der Theorie kann je nach Feststoffanteil die Viskosität der Paste eingestellt werden. Dabei spielt die Partikelgröße der Pulver eine entscheidende Rolle. So führen sehr feine Partikelgrößen zu sehr hoher Pastenviskosität. Eine zu niedrige Pastenviskosität kann beispielsweise zum Verschmieren der Ränder der Elektrode führen, wobei gleichzeitig nur geringe Schichtdicken erzielt werden. Die Siebdruckpaste der hier untersuchten GDC-Diffusionsbarriere trägt die interne Kennzeichnung PS-BL-2014-01-EA44/08. Für den Siebdruck der GDC-Diffusionsbarriere haben sich ein Absprung von 0.9 mm, ein Rakeldruck von 40 N und eine Druckgeschwindigkeit von $40\ \text{mm}\ \text{s}^{-1}$ als zielführend erwiesen. Der Siebdruck der LSCF-Kathode erfolgte mit einem Absprung von 0.9 mm, einem Rakeldruck von 40 N und einer Druckgeschwindigkeit von $40\ \text{mm}\ \text{s}^{-1}$. Die interne Kennzeichnung der LSCF-Paste lautet CL-14-12-SP313. Um eine reproduzierbare Herstellung zu garantieren, wurde im Reinraum (VDI 2083 Klassifizierung 4) gearbeitet und ein automatisierter EKRA-Siebdrucker der Firma *ASYS Automatisierungssysteme GmbH* (Deutschland) verwendet. Der Trocknungsprozess der Siebdruckpasten erfolgte in einem Industrieofen der Firma *Memmert GmbH + Co. KG* (Deutschland) in Luft für 24 h mit 60 °C für GDC und für 20 h mit 70 °C für LSCF.

Sintern

Die Zellkomponenten Anode, Elektrolyt und Kathode müssen mechanisch miteinander verbunden werden, um ihre Funktionen zu erfüllen. Dies geschieht während der Herstellung durch Sintern der Schichten bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C. Die Sinterung ist auch notwendig, um die Partikel der Siebdruckpasten untereinander zu

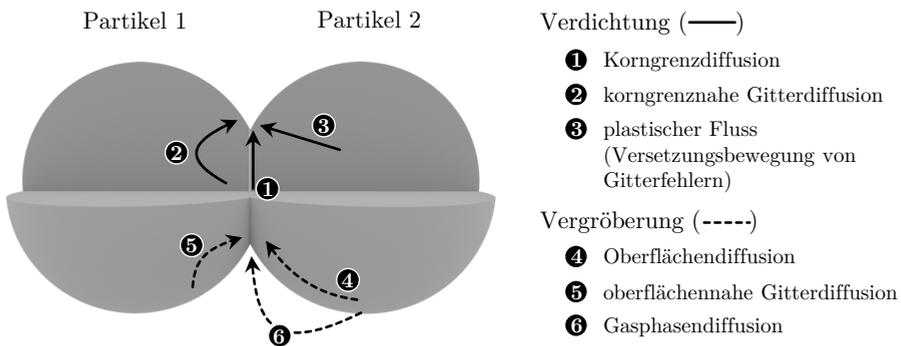


Abbildung 3.1.: Mechanismen der Verdichtung (Schrumpfung) und Vergrößerung von zwei Partikeln beim Sintern, in Anlehnung an [147].

verbinden und die Mikrostruktur entsprechend der gewünschten Funktion einzustellen. Aber dieser Herstellungsschritt führt auch zu unerwünschten Materialwechselwirkungen zwischen den Zellkomponenten LSCF-Kathode und dem YSZ-Elektrolyten, die in Abschnitt 2.3.3 und 2.4 erläutert wurden.

Das dem Sintern zugrundeliegende Prinzip ist die Minimierung der Oberflächenenergie und betrifft die sphärischen Partikel innerhalb der Siebdruckpaste oder deren Kontakt zum Trägersubstrat [147]. Sind zwei kugelförmige Partikel in Kontakt, erfolgt über atomare Diffusion ein Materialtransport zu deren Kontaktstelle und es bilden sich sogenannte Sinterhalse aus (Abbildung 3.1). Die zwei Partikel sind dann mechanisch miteinander verbunden. Im weiteren Verlauf des Sintervorgangs kann dies entweder zur Verdichtung führen, wenn Korngrenzdifffusion, korngrenznahe Gitterdiffusion und plastischer Fluss durch Versetzungsbewegungen von Gitterfehlern dominieren. Oder es führt zur Vergrößerung, wenn Oberflächen-, oberflächennahe Gitterdiffusion und Gasphasendifffusion dominieren [147]. Der entscheidende Unterschied ist, dass bei einer Verdichtung Poren geschlossen werden und die Schicht schrumpft, wohingegen beim Vergrößern lediglich größere Partikel entstehen. Meist werden aber Mischformen von Verdichtung und Vergrößerung beobachtet. Welcher Mechanismus dominiert, wird insbesondere für die GDC-Diffusionsbarriere von Interesse sein, denn, wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, erhöht sich deren Funktionalität gegenüber der Bildung von SrZrO_3 mit dem Grad der Verdichtung.

Wie in Abschnitt 2.3.4 am Beispiel der GDC-Diffusionsbarriere erwähnt, kann durch Sinterhilfsmittel (auch als Sinteradditive bzw. -zusätze bezeichnet) der atomare Massentransport und damit die Sinterung beschleunigt werden. Sinterhilfsmittel bewirken, dass ein oder mehrere Diffusionspfade höhere Diffusionsgeschwindigkeiten aufweisen. Im Umkehrschluss kann die Sintertemperatur, die zur maximalen Verdichtung notwendig wäre, reduziert werden. Diese Temperatur wird auch als „Endsintertemperatur“ bezeichnet. Die verantwortlichen Prozesse sind komplex und nicht vollständig geklärt. Eine Erklärung ist, dass die Sinterhilfsmittel aliovalent sind, sie haben also

eine andere Wertigkeit als das zu sinternde Material. Das führt zur Bildung von Fehlstellen, die besonders die Diffusionsmechanismen verstärken, die zur Verdichtung führen (Abbildung 3.1 (1) bis (3)). So können auch geringfügig andere Stöchiometrien des Materials einen Einfluss auf das Sinterverhalten haben. Beispielsweise ist die Sinteraktivität von LSCF mit geringer A-Platz-Unterstöchiometrie von La ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}$) deutlich stärker als die stöchiometrische Zusammensetzung ($\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.4}$) [39], wobei mit Sinteraktivität konkreter die Fähigkeit der Siebdruckpaste zu verstehen ist, zu verdichten oder zu vergrößern. Dies ist zum Beispiel auch bei Siebdruckpasten mit sehr kleinen Partikeln und großer Oberfläche stark ausgeprägt. Es ist, wie sich zeigen wird, des Weiteren nicht auszuschließen, dass auch aneinandergrenzende Zellkomponenten gegenseitig das Sinterverhalten beeinflussen.

Sollen zwei Zellkomponenten verbunden werden, werden sie auch gemeinsam gesintert, was häufig auch als Co-sintern bezeichnet wird. Die siebgedruckten Zellkomponenten in dieser Arbeit wurden alle sukzessive appliziert und gesintert, wie in den nachfolgenden Abschnitten gezeigt wird. Die verwendeten Sintertemperaturen waren dabei stets höher als $1000\text{ }^\circ\text{C}$, sodass immer eine ausreichende mechanische Verbindung der Zellkomponenten zustande kam. Die Sinterung der Schichten führte innerhalb dieser zu Mikrostrukturveränderungen, die gezielt kontrolliert werden sollten. So sollte die Kathode porös bleiben, während der Elektrolyt eine hohe Verdichtung erreichen sollte. Auch musste das unterschiedliche Sinterverhalten von Materialien berücksichtigt werden; die Reihenfolge, in der die Zellkomponenten gesintert wurden, war also entscheidend. Für die Zellkomponente, für die die höchste Verdichtung erzielt werden sollte – den Elektrolyten – war also die höchste Sintertemperatur notwendig, erst dann folgten die Diffusionsbarriere und schließlich die Kathode.

Um reproduzierbare Sinterbedingungen der GDC-Diffusionsbarriere und der LSCF-Kathode zu garantieren, wurden für die Sinterung skriptgesteuerte Sinteröfen der Firma *Nabertherm* (Deutschland) genutzt. Die verwendeten Sintertemperaturen werden im folgenden Abschnitt im Ablauf der Präparationsroutine in den Abbildungen 3.2, 3.3 und 3.4 übersichtlich dargestellt. Die homogene und konstante Temperaturverteilung im Sinterofen wurde über ein zusätzlich eingebrachtes Thermoelement überprüft. Damit die zu sinternden Schichten der symmetrischen MZ-Proben keinen Kontakt mit der inerten Sinterunterlage haben, wurden am Rand der Probe $200\text{ }\mu\text{m}$ dünne Abstandshalter aus ZrO_2 eingesetzt. Für die GDC-Schicht wurde eine MgO -Unterlage auf einer massiven Al_2O_3 -Platte verwendet, für die LSCF-Schicht eine ZrO_2 -Unterlage auf einer massiven Al_2O_3 -Platte. Untersuchungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, haben gezeigt, dass die „Über-Kopf-Position“ der Schichten beim Sintern keinen negativen Einfluss auf die Haftbarkeit und Symmetrie der Schichten hat.

Verunreinigungen

Herstellungsbedingt befinden sich immer unerwünschte Bestandteile in den Ausgangspulvern, die zu Zweitphasen führen können und deshalb als Verunreinigungen bezeichnet werden. Deren Anteil liegt meist im ppm-Bereich und wurde in JÜLICH intern überprüft. Bei nicht-kommerziellen Pulvern befindet sich eine solche Auflistung

auch häufig im Datenblatt der Hersteller. Diese Bestandteile sind teilweise hoch reaktiv und können die elektrochemischen Eigenschaften der Zellkomponenten stark beeinflussen, weshalb stets auf eine hohe Materialreinheit geachtet werden sollte. Die Gruppe um MOGENSEN konnte identifizieren, dass an vorderster Stelle Si ein großes Problem darstellen kann, da es bei hohen Temperaturen zur Bildung isolierender Glasphasen (SiO_2) neigt [148, 149]. Aber auch andere elektrochemische inerte Elemente wie Al oder Hf finden sich häufig in den Ausgangspulvern [150, 151]. OISHI fand in diesem Zusammenhang einen schädlichen Einfluss von Al- und Si-Verunreinigungen auf die Sauerstoff-Reduktions-Reaktion in der Kathode [152]. Ebenso kann Zr im GDC-Pulver selbst vorhanden sein und zur Bildung von SrZrO_3 an der Grenzfläche zum LSCF führen. Der Zr-Anteil ist meist deshalb erhöht, weil beim Mahlprozess der Pulver häufig ZrO_2 -Mahlkugeln eingesetzt werden. Für das hier verwendete GDC-Pulver gehen aus dem Analysebericht des IEK-1 in JÜLICH vom Sept. 2013 die in der Tabelle 3.1 aufgeführten wichtigsten Verunreinigungen Zr, Si und Al hervor. Das Wissen um diese Verunreinigungen ist hilfreich bei der Suche und Identifikation von Zweitphasen bei der hochauflösenden Materialanalyse im Ergebnisteil, Kapitel 4.2.

Tabelle 3.1.: Verunreinigungen im GDC-Pulver aus dem Analysebericht des IEK-1 in JÜLICH vom Sept. 2013.

Material (Kennzeichnung)	Zr	Si	Al
GDC (PS-BL-2014-01-EA44/08)	1200 ppm	25 ppm	< 10 ppm

Technische Vollzelle (TZ)

Die Bezeichnung technische Vollzelle (TZ) wurde für die anodengestützte Vollzelle (ASC) auch verwendet, um zu unterstreichen, dass die Ergebnisse allgemeingültiger Natur sind und auf andere Vollzellenkonzepte übertragen werden können. Die Halbzelle der technischen Vollzelle, bestehend aus Substrat, Anode und Elektrolyt, wurde in JÜLICH (IEK-1) hergestellt, wie in Abbildung 3.2 (i) bis (iii) dargestellt. Einzelheiten dazu werden ausführlich von STÖVER und TIETZ in [153, 154] beschrieben. Der Träger, das NiO/8YSZ-Substrat, wurde foliengegossen, die NiO/8YSZ-Anode und der 8YSZ-Elektrolyt siebgedruckt. 8YSZ mit der Stöchiometrie $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{2-\delta}$ soll zur Vereinfachung fortan mit YSZ bezeichnet werden. Die aufeinanderfolgenden Sinterschritte wurden bei 1200°C (2h) für das Substrat und 1000°C (2h) für die Co-Sinterung von Anode und Substrat durchgeführt. Der Elektrolyt benötigte die höchsten Sintertemperaturen, um dicht und damit gasundurchlässig zu sein, und wurde zuletzt mit Anode und Substrat bei 1400°C für 5h co-gesintert. Dies hatte aber zur Folge, dass die Anodenfunktionsschicht ebenfalls verdichtet war, im Substrat hingegen blieb durch Zusätze in der Siebdruckpaste eine Restporosität erhalten. Damit die Anode im späteren Betrieb trotzdem eine hohe Porosität aufweist, wurde der 42 %-Volumenverlust von NiO zu Ni ausgenutzt, der auftritt, wenn die Anode sich im Betrieb in reduzierender H_2 -Atmosphäre befindet. Diese drastische mikrostrukturelle Veränderung beim initialen Aufheizen der Zelle erfolgte durch einen kontrollierten, graduellen Wechsel von oxidierender (Luft) zu reduzierender (Brenngas) Atmosphäre

und führte so zu der porösen Anodenmikrostruktur, die in Abbildung 2.6 (a) gezeigt wurde. Die Halbzellen wurden nach dem Sintern mittels Laserschneid-Verfahren auf die gewünschte Größe beschnitten und zur Weiterverarbeitung dem IAM-WET übergeben. Die für die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche optimierten Pasten der GDC-Diffusionsbarriere und der LSCF-Kathode wurden von JÜLICH bereitgestellt. Die GDC-Paste wurde am IAM-WET auf den YSZ-Elektrolyten siebgedruckt, danach, wie beschrieben, getrocknet und bei 1100, 1150, 1200, 1250 und 1300 °C für jeweils 3 h co-gesintert (Abbildung 3.2 (iv)). Für die Proben wurden die Bezeichnungen TZ-1100 bis TZ-1300 verwendet, um zu betonen, dass die GDC-Sintertemperatur das einzige Unterscheidungsmerkmal zwischen den TZ-Proben ist. Zusätzlich wurde eine Probe mit idealer PVD-GDC-Diffusionsbarriere hergestellt, die die Bezeichnung TZ-PVD

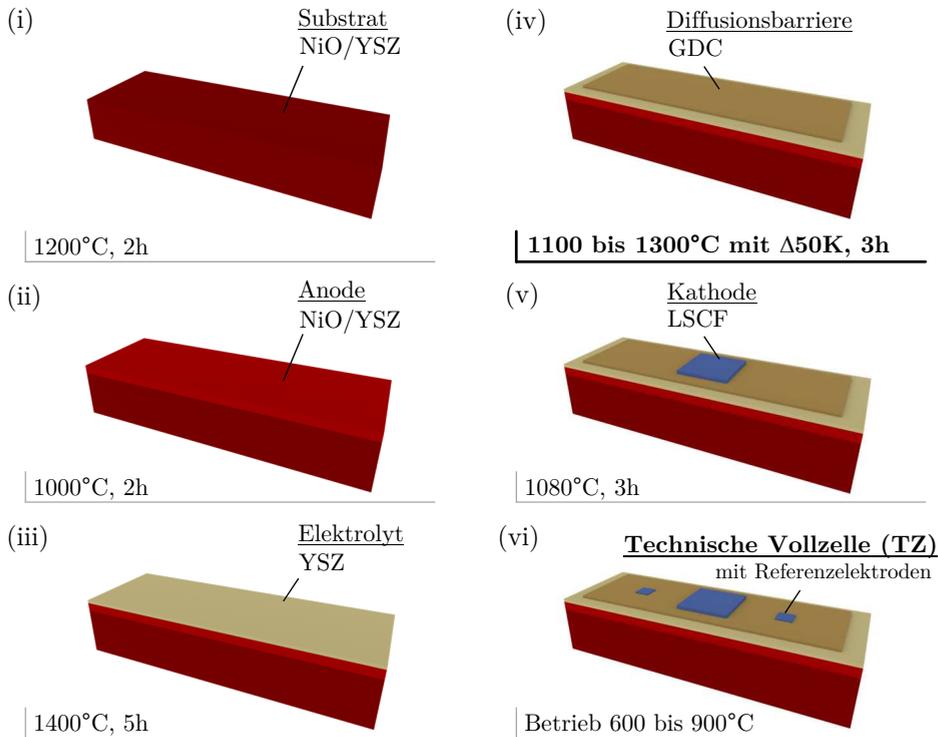


Abbildung 3.2.: Präparationsroutine der technischen Vollzellen (TZ) mit verschiedenartigen Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen, mit Angabe der Sintertemperatur und Haltezeit.

Die Herstellung der (i) - (iii) Halbzelle, bestehend aus NiO/YSZ-Substrat (Folienguß), NiO/YSZ-Anode (Siebdruck), und YSZ-Elektrolyt (Siebdruck) erfolgte in JÜLICH (IEK-1). Die Herstellung der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche erfolgte am IAM-WET, beginnend mit der (iv) GDC-Diffusionsbarriere (Siebdruck) und einer systematischen Variation der Sintertemperatur, bevor abschließend (v) die LSCF-Kathode aufgebracht wurde (Siebdruck), deren Sintertemperatur wiederum für alle Zellen identisch war. Das Messobjekt, (vi) die technische Vollzelle, hat zusätzlich zwei Elektroden für die Messung von U_{Nernst} entlang der Gasflussrichtung.

trägt. Dies geschah wiederum in JÜLICH bei einer Abscheidetemperatur von $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach den Vorgaben von HAN und UHLENBRUCK [50, 88]. Die LSCF-Kathode wurde am IAM-WET auf die PVD-GDC-Diffusionsbarriere siebgedruckt, wie beschrieben getrocknet und identisch für alle Proben, bei $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3 h lang gesintert (Abbildung 3.2 (v)). Für das Sinterprogramm wurde eine Heizrate von 3 K min^{-1} und eine Abkühlrate von 5 K min^{-1} verwendet.

Modellzelle (MZ)

Die symmetrischen Modellzellen mit verschiedenartiger Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, bestehend aus LSCF-Kathode, GDC-Diffusionsbarriere und YSZ-Elektrolytsubstrat, wurden auf gleiche Weise hergestellt wie die TZ-Proben. Als Träger und zur mechanischen Stabilisierung diente ein YSZ-Elektrolytsubstrat ($\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{2-\delta}$) mit $200\text{ }\mu\text{m}$ Dicke, das von *ITOCHU Ceratech Corporation* (Japan) bezogen wurde (Abbildung 3.3 (i)). Da dies ein kommerzielles Produkt ist, liegen keine Informationen zur Herstellung und Sintertemperatur vor. Es wird aufgrund der hohen Verdichtung der Substrate aber von einer sehr hohen Sintertemperatur oberhalb von $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgegangen. Für die weitere Präparation wurden die zuvor erwähnten Pasten für die GDC-Diffusionsbarriere ($\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) und die LSCF-Kathode ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) verwendet. Zunächst wurde die GDC-Diffusionsbarriere einseitig auf

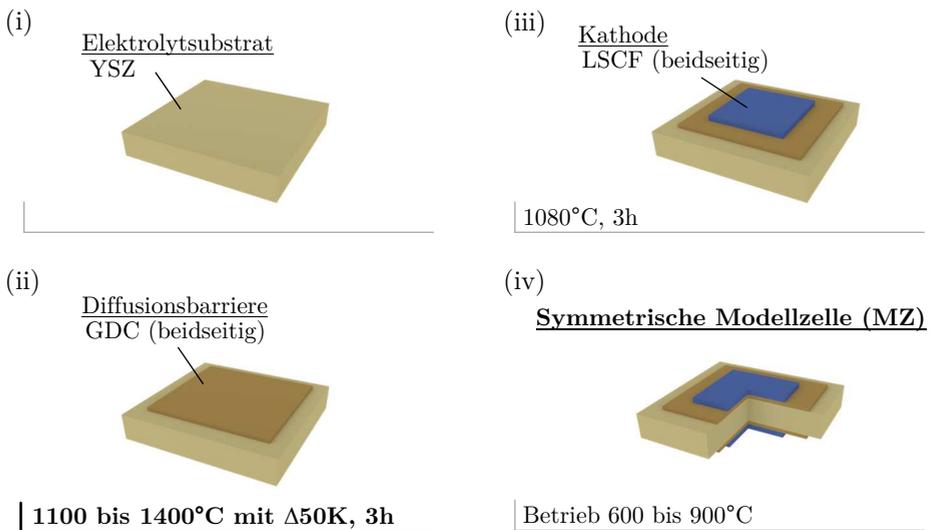


Abbildung 3.3.: Präparationsroutine der symmetrischen Modellzellen (MZ) mit verschiedenartigen Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen, mit Angabe der Sintertemperatur und Haltezeit.

Der Träger war ein (i) kommerzielles YSZ-Elektrolytsubstrat. Die Herstellung der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche erfolgte am IAM-WET, beginnend mit der (iv) GDC-Diffusionsbarriere (Siebdruck, beidseitig) und einer systematischen Variation der Sintertemperatur, abschließend (v) die LSCF-Kathode (Siebdruck, beidseitig), deren Sintertemperatur wiederum für alle Zellen identisch war. Das Messobjekt als Schnittbild zur besseren Darstellung, (iv) die symmetrische Modellzelle.

das Elektrolytsubstrat siebgedruckt und dann, wie beschrieben, getrocknet. Anschließend wurde der Vorgang auf der Rückseite des Elektrolytsubstrats wiederholt und bei 1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350 und 1400 °C für 3 h co-gesintert (Abbildung 3.3 (ii)). Die Proben wurden, entsprechend ihrer Co-Sintertemperatur, mit MZ-1100 bis MZ-1400 bezeichnet. LSCF wurde im Anschluss ebenfalls nacheinander beidseitig siebgedruckt, getrocknet und bei wiederum bei 1080 °C für 3 h gesintert (Abbildung 3.3 (iii)). Alle MZ-Proben wurden am gleichen Tag hergestellt, um möglichst identische Herstellungsbedingungen zu garantieren und damit eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Ausnahme war jedoch MZ-1100, deren Herstellung zu einem späteren Zeitpunkt stattfand, sodass Abweichungen der GDC-Pasteneigenschaften bei der Herstellung nicht ausgeschlossen werden können.

Ideale Modellzelle (iMZ)

Bei der idealen Modellzelle (iMZ) wurde gänzlich auf YSZ im System verzichtet, sodass keine Zweitphasen und Interdiffusion auftreten können. Dazu wurde anstelle des YSZ-Elektrolytsubstrats ein 10GDC-Elektrolytsubstrat mit der Stöchiometrie $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (10GDC) verwendet. Die 10GDC-Elektrolytsubstrate wurden von *Daichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd* (Japan) bezogen und zunächst durch maschinelles Schleifen auf etwa 300 µm gedünnt. Um die Oberflächeneigenschaften wieder herzustellen, wurde vor dem Aufbringen der LSCF-Kathode eine Sinterung des 10GDC-Elektrolytsubstrats bei 1300 °C für 3 h durchgeführt [24] (Abbildung 3.4 (i)). Der Siebdruck und das Sintern der LSCF-Kathode ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) erfolgten im Anschluss identisch zu den TZ- und MZ-Proben beidseitig bei 1080 °C für 3 h (Abbildung 3.4 (ii)).

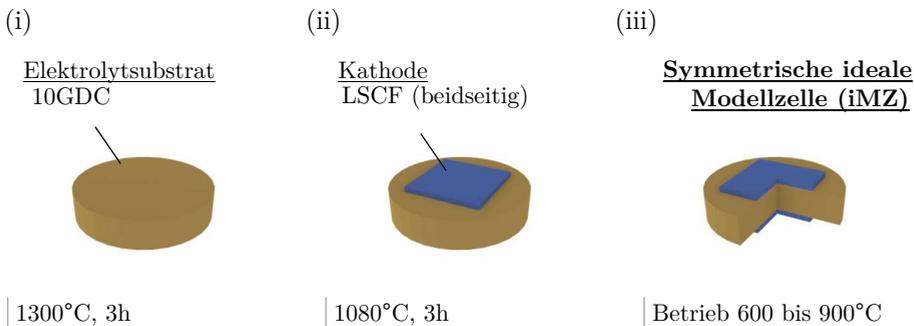


Abbildung 3.4.: Präparationsroutine der symmetrischen idealen Modellzelle (iMZ) mit idealer Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche ohne SrZrO_3 Zweitphase und GDC/YSZ-Interdiffusion, mit Angabe der Sintertemperatur und Haltezeit.

Der Träger war ein (i) kommerzielles 10GDC-Elektrolytsubstrat. Die Herstellung der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche erfolgte am IAM-WET, bestehend ausschließlich aus (ii) der LSCF-Kathode (Siebdruck, beidseitig), deren Sintertemperatur identisch zu TZ und MZ gehalten wurde. Das Messobjekt als Schnittbild zur besseren Darstellung, (iii) die symmetrische ideale Modellzelle.

3.2. Messung

Im folgenden Abschnitt werden die Probendimensionen, die Messtechnik und die elektrochemische Charakterisierung vorgestellt. Abschließend wird auf das Vorgehen eingegangen, mit dem die Messdaten ausgewertet wurden.

3.2.1. Messobjekt

Die Probendimensionen der Messobjekte, die technischen Vollzellen (TZ) und die Modellzellen (MZ und iMZ) sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Probendimensionen wurden passend zur Messplatzgeometrie gewählt, die im Abschnitt 3.2.2 beschrieben wird. Identisch für alle Proben ist die $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Arbeitskathode und damit der elektrisch kontaktierte Bereich der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche. Wie bereits erwähnt, besitzen die TZ-Proben zusätzlich zwei lastfreie Elektroden in Gasflussrichtung zur Messung von U_{Nernst} . Die Schichtdicken im gesinterten Zustand sind

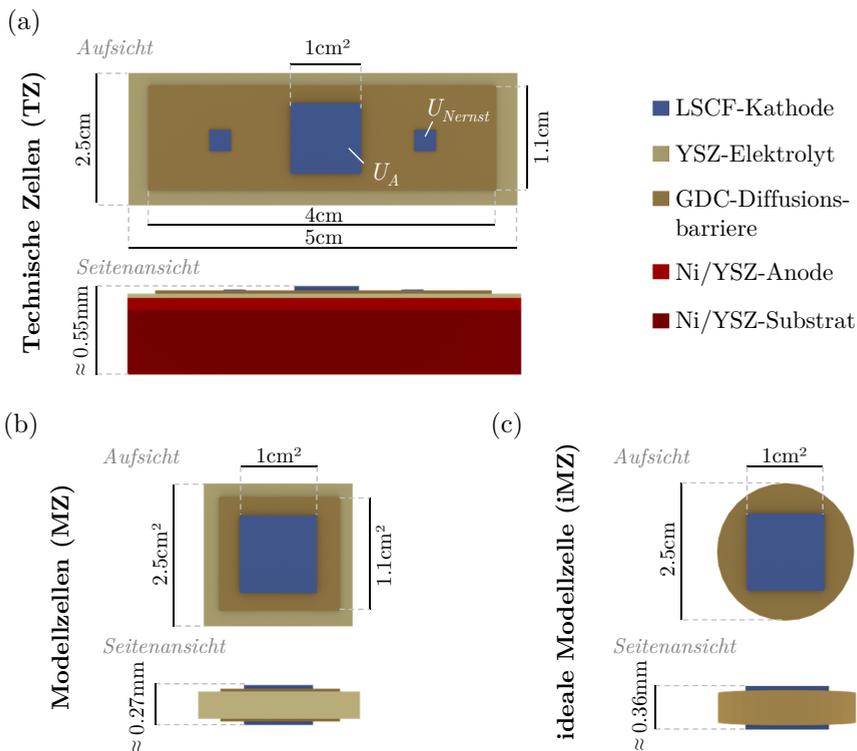


Abbildung 3.5.: Probendimensionen der Messobjekte (nicht maßstabsgetreu):

(a) Die technischen Vollzellen (TZ), (b) die symmetrischen Modellzellen (MZ) und (c) die symmetrische ideale Modellzelle (iMZ).

Tabelle 3.2 zu entnehmen. Dazu sei angemerkt, dass das Elektrolytsubstrat bei den Modellzellen MZ und iMZ der mechanische Träger ist. Außerdem sei zu iMZ wiederholt, dass das Elektrolytsubstrat vollständig aus dem Material der Diffusionsbarriere (10GDC) besteht und kein ZrO_2 im System enthalten ist.

Tabelle 3.2.: Schichtdicken der Zellkomponenten der Proben TZ, MZ und iMZ im gesinterten Zustand. Die Angaben sind Richtwerte, denn durch Abweichung bei der Herstellung sind in der Regel etwa 10 % Abweichung festgestellt worden.

Probe	Kathode	Diffusionsbarriere	Elektrolyt	Anode	Substrat
TZ	LSCF	GDC	YSZ	Ni/YSZ	Ni/YSZ
	30 μm	5 μm	10 μm	10 μm	500 μm
TZ-PVD	LSCF	GDC-PVD	YSZ	Ni/YSZ	Ni/YSZ
	30 μm	0.25 μm	10 μm	10 μm	500 μm
MZ	LSCF	GDC	YSZ	-	-
	30 μm	5 μm	200 μm	-	-
iMZ	LSCF	10GDC	-	-	-
	30 μm	>300 μm	-	-	-

3.2.2. Messtechnik

Die hier beschriebene Messtechnik besteht aus langjährig entwickelten Messplätzen und wurde von BECKER und LEONIDE ausführlich in [155, 8] beschrieben.

Kontaktklotz und Kontaktierung

In Abbildung 3.6 (a) sind der Al_2O_3 -Kontaktklotz (99.7 % Reinheit) und die Kontaktnetze für die elektrische Kontaktierung skizziert. Die Gasversorgung zu den Elektroden wurde durch Gaskanäle mit jeweils 1 mm Kanal- und Stegbreite sowie Kanaltiefe erreicht. Die zu messende Probe wurde zwischen den vertikal beweglichen Kontaktklötzen platziert und die Kontaktklötze wurden mit einem Gewicht von etwa 150 g beschwert, um einen guten Kontakt zwischen Kontaktnetz und Elektroden zu gewährleisten. Die Kathoden waren nach der Sinterung etwa 30 μm dick und garantierten damit eine homogene Stromverteilung im elektrochemisch aktiven Bereich nahe dem Elektrolyten [15]. An dem Messplatz, an dem die TZ-Proben vermessen wurden, war zusätzlich eine Wippe vorhanden, um auch von der Anodenseite mit dem Kontaktklotz das Kontaktnetz an die Elektrode zu pressen. Die elektrische Kontaktierung der LSCF-Kathode wurde mit einem doppelagigen Au-Netz (1024 *Maschen* · cm^{-2} bei 0.06 mm Drahtdurchmesser) gewährleistet. Für die anodenseitige Kontaktierung in der Wasserstoffatmosphäre wurde ein doppelagiges Ni-Netz (Dicke 0.19 mm, 3487 *Maschen* · cm^{-2} bei 0.08 mm Drahtdurchmesser) verwendet. Die Elektroden waren damit bestmöglich beidseitig auf $1 \times 1 \text{ cm}^2$ kontaktiert. Eine präzise Messung von Strom und Spannung wurde mittels Vierpunkt-Kontaktierung realisiert. Strom und Spannung wurden dabei in jeweils unterschiedlichen Leitern aufgeprägt bzw. gemessen, wodurch parasitäre Einflüsse der Zuleitungen (Leitungswiderstand

und Induktivitäten) reduziert werden konnten. Die Temperaturmessung erfolgte mit Pt/Pt-10 %Rh-Thermoelementen (Typ S), etwa 1 mm oberhalb und unterhalb der Probe in einer ausgesparten Stelle im Kontaktklotz platziert. Die Verlustleistung der Zelle war vernachlässigbar klein und nicht ausreichend, um eigenständig die Betriebstemperatur zu halten oder sie stark zu verändern [155]. Die Verwendung einer externen elektrischen Heizung sorgte deshalb in Kombination mit thermischer Isolierung für eine stabile Betriebstemperatur während der Messung. Dazu wurde ein Temperaturregler vom Typ 2416 der Firma *Eurotherm* (UK) mit einer Einstellgenauigkeit von 0.1 K verwendet. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Digitalmultimeter 34970A der Firma *Keysight Technologies* (ehem. *Agilent*) weist eine Genauigkeit von ± 1.2 K auf. Die Unsicherheiten der Temperaturmessung durch

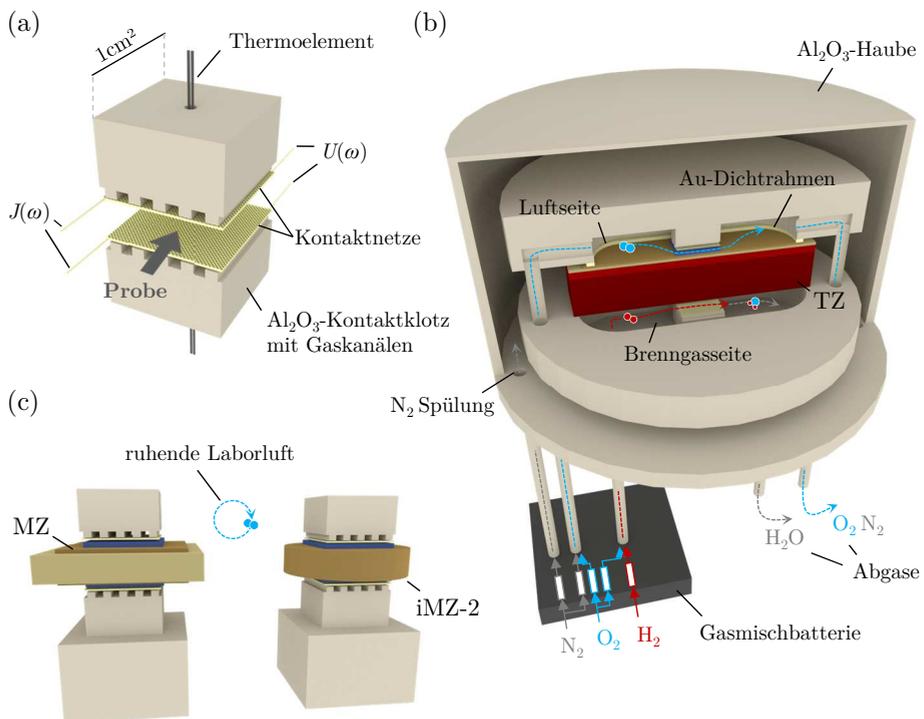


Abbildung 3.6.: Skizzen der Kontaktierung der Messobjekte und Prinzipaufbau der Messköpfe der beiden Messplätze, die für die elektrochemische Charakterisierung eingesetzt wurden (nicht maßstabsgetreu):

(a) Die elektrische Kontaktierung und die Kontaktklötze mit den Gaskanälen für die Gasversorgung der Elektroden, (b) der „Vollzellenmessplatz“ für die Messung der technischen Vollzellen (TZ) und, nach Umbau, der symmetrischen idealen Modellzelle (iMZ). Die gezeigte TZ-Probe und der Messkopf sind zur besseren Darstellung als Schnittbild gezeigt (c) Der „symmetrische Messplatz“ für die Messung der Modellzellen (MZ und iMZ-2).

andersartige Einflüsse, wie zum Beispiel die Kontaktstelle der Ausgleichsleitung, summieren sich laut BECKER auf insgesamt weniger als 5 K [155].

Messplatzkonzepte

Es wurden zwei verschiedene Messplatzkonzepte verwendet, die sich fundamental darin unterscheiden, dass beim Konzept „Vollzellenmessplatz“ (Messplatz SOFC1 und SOFC2) Gase über die Elektroden geströmt werden können, wohingegen beim Konzept „symmetrischer Messplatz“ (Messplatz SOFC3) nur in ruhender Laborluft gemessen werden kann. Der Messkopf des „Vollzellenmessplatzes“ ist in Abbildung 3.6 (b), der des „symmetrischen Messplatzes“ in Abbildung 3.6 (c) zur besseren Anschauung skizziert.

Beim „Vollzellenmessplatz“ waren die Gasräume der Elektroden getrennt und verhinderten somit eine direkte Reaktion von H_2 und O_2 . Kathodenseitig wurde dazu mit einem Au-Rahmen abgedichtet, der zu Beginn jeder Messung bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ gefügt wurde. In einer umgebenden Al_2O_3 -Haube wurde mit N_2 gespült, was die Gasleckage weiter reduzierte. Durch Umbau und Ersetzen des Ni-Kontaktnetzes mit einem Au-Netz wurde dieser Messplatz auch zur Messung von symmetrischen Modellzellen verwendet. Dieser wurde für eine ideale Modellzelle (iMZ) durchgeführt, um den Einfluss der Änderung des Sauerstoffgehalts in der Kathodenatmosphäre auf die Elektrochemie zu untersuchen, was im „symmetrischen Messplatz“ nicht möglich war. Die Gasflüsse und Gaszusammensetzungen konnten mit einer steuerbaren Gasmischbatterie, in der sich mehrere *Bronkhorst EL[®]-Flow Select*-Massenflussregler (engl. *digital mass flow controller*, MFC) von *WagnerMess- und Regeltechnik* (Niederlande und Deutschland) befanden, mit einer Flussgenauigkeit unterhalb von 1 ml min^{-1} eingestellt werden. Eine befeuchtete Brenngasatmosphäre wurde durch Vermischung von H_2 und O_2 in einer Al_2O_3 -Brennkammer oberhalb von $500\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. In der Kammer wurde ein Pt-Katalysator installiert, damit die Verbrennung vollständig ablaufen kann. Die Befeuchtung wurde durch Kontrolle der Leerlaufspannung (U_{OCV}) auf unter 0.5 mV eingeregelt. Um homogene Betriebsbedingungen über die $1 \times 1\text{ cm}^2$ -Zellfläche zu gewährleisten, wurden Flussraten von 250 ml min^{-1} verwendet [8]. Als Oxidationsmittel wurde auf der Luftseite ein synthetisches Gemisch aus O_2 und N_2 verwendet ($p_{O_2} = 0.21\text{ atm}$). Durch die Wahl von synthetischer Luft konnten mögliche negative Einflüsse durch Luftbestandteile (SO_2 , CO_2 , H_2O) ausgeschlossen werden [87, 156, 157, 149]. Die zum Zeitpunkt des Einbaus noch oxidierte Anode (NiO) wurde nach dem initialen Aufheizvorgang bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ durch einen graduellen Wechsel von N_2 - zur H_2 -Atmosphäre zu Ni reduziert, wie bereits in Abschnitt 3.1 erläutert wurde.

Im „symmetrischen Messplatz“ war der Einbau von zwei Proben simultan möglich. Es herrschte der in der Laborluft befindliche Sauerstoffpartialdruck an beiden Kathoden ($p_{O_2} = 0.21\text{ atm}$). Die Laborluft ruhte bewegungslos in dem die Proben umgebenden Raum, weshalb nach HAYD hohe Gasdiffusionsverluste in den Gaskanälen zu erwarten waren [24]. Um den Einfluss der schädlichen Luftbestandteile zu minimieren, wurde auf kurze Messzeiten geachtet, die in Tabelle 3.3 aufgeführt sind.

Eine hohe Reproduzierbarkeit der Messungen wurde durch die Verwendung der Messplatz-Software *AKSOFC* von Prof. Albert Krügel gewährleistet. Diese Software ermöglicht eine skriptgesteuerte Kontrolle und Protokollierung von Temperatur, Gasflüssen, Zellspannung und Stromstärke mit einer Zeitschrittweite von 10 sec und den Start von Impedanzmessungen sowie Leistungskennlinien in einem zeitlich vordefinierten Ablaufplan.

Messprogramm

Die verwendeten Messprogramme für die technischen Vollzellen und die Modellzellen sind in nachfolgender Tabelle 3.3 vereinfacht aufgeführt.

Tabelle 3.3.: Messprogramme für die technischen Vollzellen und die Modellzellen (vereinfacht) mit Angabe der Temperatur (RT – Raumtemperatur), der Gase (K – Kathode und A – Anode) sowie der Dauer des Programmschritts.

„Vollzellenmessplatz“ (SOFC1 & 2)				
Probe	Programm	Temperatur	Gas (angeströmt)	Dauer
TZ	Heizen und Fügen	auf 900 °C	K: N ₂ ,O ₂ A: N ₂	8h
	Anode reduzieren	800 °C	K: N ₂ ,O ₂ A: N ₂ → H ₂	4h
	Charakterisierung	800 - 600 °C	K: N ₂ ,O ₂ A: H ₂ ,O ₂	60h
	Abkühlen	auf RT	K: N ₂ ,O ₂ A: H ₂ → N ₂	15h
iMZ	Heizen	auf 900 °C		8h
	Charakterisierung	900 - 650 °C	K: N ₂ ,O ₂	60h
	Abkühlen	auf RT		15h
„symmetrischer Messplatz“ (SOFC3)				
Probe	Programm	Temperatur	Gas (ruhend)	Dauer
MZ, iMZ-2	Heizen	auf 900 °C		8h
	Charakterisierung	800 - 600 °C	K: Laborluft	10h
	Abkühlen	auf RT		7h

3.2.3. Elektrochemische Charakterisierung

Die Leistungsfähigkeit der technischen Vollzelle (TZ) wurde direkt durch die Messung der Leistungskennlinie ermittelt. Um darüber hinaus die individuellen Verlustanteile zu identifizieren, wurden alle Probedesigns zusätzlich mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) charakterisiert.

Leistungskennlinie (UI-Kennlinie)

Die Merkmale und das Verhalten der Leistungskennlinie wurden in Abschnitt 2.2.1 bereits theoretisch beschrieben, ein repräsentatives Beispiel wird in Abbildung 3.7 (a) gezeigt. Experimentell wurde die Leistungskennlinie mit einer Konstantstromquelle (E3646A *dual output DC-power supply*) der Firma *Keysight Technologies* (ehem. *Agilent*) aufgenommen, die den elektrischen Verbraucher simuliert (Einstellgenauigkeit

$< 1 \text{ mA}$). Die Zellspannung der Arbeitselektrode (U_A) und U_{Nernst} wurden mit einem Digitalmultimeter 34970A der Firma *Keysight Technologies* (ehem. *Agilent*) gemessen, das im verwendeten Messbereich bis 10 V eine Auflösung von 0.05 mV aufweist. Die Stromdichte wurde in einem Bereich von 0 bis 2 A cm^{-2} schrittweise erhöht. Die Schrittweite betrug 20 mA cm^{-2} bei einer Schritthaltezeit von 20 sec. Es wurde ein unteres Abbruchkriterium der Messung bei einer Zellspannung von 600 mV gesetzt, um die unterhalb dieses Potentials stattfindende elektrochemisch induzierte Oxidation von Ni zu NiO an der Elektrolyt/Anoden-Grenzfläche zu verhindern [158]. Die der Zelle entnommene elektrische Leistung lässt sich dann mithilfe von Gleichung (3.1) als Funktion der Stromdichte J ausdrücken.

$$P_{el}(J) = U_A(J) \cdot J \quad (3.1)$$

Oft wird die Leistung von SOFC bei deren „Spitzenleistungsdichte“ (engl. *peak power density*) verglichen, d.h. bei der Stromdichte, bei der $P_{el}(J)$ ein Maximum aufweist. In dieser Arbeit wurde dies deshalb nicht getan, weil die PPD stets bei nicht anwendungsrelevanten hohen Strömen und niedrigen Zellspannungen liegt. Häufig befindet sich die ermittelte PPD in der Literatur unterhalb von 600 mV, also bei dem zuvor erwähnten Potential, bei dem die schädliche Ni-Oxidation in der Anode auftreten kann. Um die Leistung der TZ-Proben untereinander vergleichen zu können, war es daher sinnvoller einen Referenzwert bei hohen Zellspannungen zu wählen. 800 mV erschien als ein geeigneter Wert, weil er ebenso für die Anwendung im SOFC-System relevant ist. In diesem Arbeitspunkt fließen moderate Stromdichten, sodass sich der SOFC-Stapel aufgrund jouscher Wärmeverluste nicht zu sehr aufheizt [159]. Ein Vergleich der Leistung bei einer einheitlichen Stromdichte von beispielsweise 500 mA cm^{-2} war deshalb nicht möglich, weil bei niedrigen Temperaturen oder schlechter Zelleistung aufgrund der hohen inneren Verluste Stromdichten von 500 mA cm^{-2} nicht mehr erreicht werden – die gewählte Arbeitsspannung 800 mV durchschreitet hingegen jede Leistungskennlinie.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die in der Impedanz enthaltenen Verlustanteile wurden in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. An dieser Stelle wird erläutert, wie sie messtechnisch erfasst wurden. Die Impedanzmessung wurde mit einem Frequenzgenerator (engl. *frequency response analyser*, FRA) *Solartron 1260* der Firma *Solartron Analytical* (USA) durchgeführt; ein repräsentatives Impedanzspektrum ist in Abbildung 3.7 (b) dargestellt. Als Frequenzbereich für die EIS-Messungen wurde ein Bereich von 30 mHz bis 0.3 MHz gewählt. Die Amplitude der Stromanregung wurde skriptgesteuert so errechnet, dass die Spannungsantwort 12 mV für die TZ- und iMZ- und 20 mV für die MZ-Proben ist [158]. Damit lag sie in einem Messbereich des *Solartron 1260* der eine Messgenauigkeit von 1 % hat und es war sichergestellt, dass das Impedanzspektrum in einem linearen Bereich der Kennlinie aufgenommen wird und damit gültig ist. Um die Auflösung und den Informationsgehalt eines Impedanzspektrums zu erhöhen, wurden 12 Frequenzpunkte pro Dekade aufgenommen, die in logarithmisch-äquidistanten Abständen verteilt wurden. Die Gültigkeit der gemessenen Impedanzspektren wurde

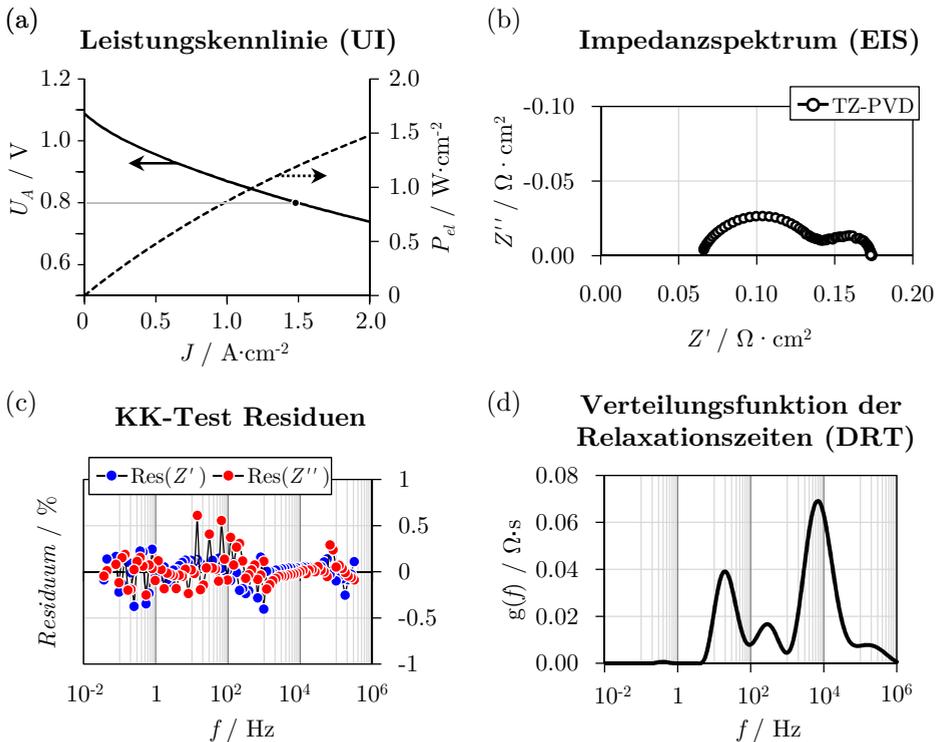


Abbildung 3.7.: Methoden zur elektrochemischen Charakterisierung der Messobjekte, repräsentativ an Probe TZ-PVD bei einer Betriebstemperatur von 750 °C.

(a) Leistungskennlinie (UI) bei einer Brenngasfeuchtung von 5.5 % $p_{\text{H}_2\text{O}}$. (b) Impedanzspektrum (EIS) bei einer Brenngasfeuchtung von 60 % $p_{\text{H}_2\text{O}}$ und (c) die dazugehörigen Kramers-Kronig-Test Residuen für den Realteil $\text{Res}(Z')$ und den Imaginärteil $\text{Res}(Z'')$ sowie (d) die zur EIS gehörende Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT).

mittels Kramers-Kronig-Test (KK-Test) bestätigt. Diese ist allgemein dann gegeben, wenn das Impedanzspektrum die Anforderungen von Linearität, Kausalität und Zeitinvarianz erfüllt [160, 161]. Sind diese Anforderungen erfüllt, kann für jeden Frequenzpunkt aus dem Realteil der Impedanz (Z') der Imaginärteil (Z'') errechnet werden und umgekehrt. Bei dem Kramers-Kronig-Test wird diese Berechnung für jeden Frequenzpunkt durchgeführt und dann mit dem gemessenen Wert verglichen. Die Diskrepanz zwischen Berechnung und Messwert wird als KK-Residuum ($\text{Res}(Z')$ und $\text{Res}(Z'')$) bezeichnet. Bei einem Impedanzspektrum hoher Güte sollten die Residuen kleiner als 2 % und nicht systematisch verteilt sein [158]. Abbildung 3.7 (c) zeigt die zum Impedanzspektrum (b) gehörenden KK-Residuen und bestätigt die hohe Güte (Residuen $< 0.5\%$) der Impedanzmessungen. Besonders in den Randbereichen des Impedanzspektrums sind hohe Residuen möglich. Bei zu hohen Frequenzen (> 0.3 MHz) nehmen parasitäre Effekte von Zuleitung und Leistungselektronik zu und die Messdatenqualität sinkt. Bei sehr niedrigen Frequenzen (< 100 mHz) und damit

einhergehenden langen Messzeiten können Temperaturänderungen oder Alterungseffekte die Zeitinvarianz der Impedanz verletzen. Wurde eine solche Verletzung in einem schmalen Randbereich des Spektrums festgestellt, wurde die Impedanz in diesen Bereichen nicht für die Auswertung verwendet und die betroffenen Frequenzbereiche wurden entfernt.

3.2.4. Messdatenauswertung

Zur Messdatenauswertung gehörten die Anwendung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) zur Identifizierung der im Impedanzspektrum enthaltenen Verlustprozesse und deren korrekte Zuweisung und Quantifizierung.

Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT)

Die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. *distribution function of relaxation times*, DRT) wurde am IAM-WET entwickelt und ist eine nützliche Methode, den Informationsgehalt des gemessenen Impedanzspektrums zu erhöhen [162]. Durch Anwendung der DRT können die im Impedanzspektrum enthaltenen frequenzabhängigen Polarisationswiderstandsanteile $Z_{Pol}(\omega)$ einfacher separiert und damit die individuellen Verlustprozesse identifiziert werden. Die DRT-Methode macht sich zunutze, dass jede beliebige Impedanz theoretisch durch eine serielle Verschaltung endlich vieler RC -Glieder dargestellt werden kann, wobei jedes Element nach Gleichung (2.13) eine charakteristische Relaxationszeit von $\tau = R \cdot C$ aufweist [18, 162, 163]. Die DRT stellt dann die Verteilung der Widerstandsbeläge, der in der Impedanz enthaltenen RC -Glieder, als Funktion der Relaxationszeiten τ dar. Gegenüber dem Bode-Diagramm, bei dem die Impedanz über die Frequenz dargestellt wird ($Z'(f)$ und $Z''(f)$), ermöglicht die DRT eine deutlich höhere Auflösung der enthaltenen Prozesse. Die Berechnung der DRT geschieht auf folgende Weise: Die Verteilungsfunktion $\gamma(\tau)$ beschreibt die kontinuierliche Verteilung von RC -Gliedern als Funktion der Relaxationszeit τ , sodass der Polarisationsanteil $Z_{Pol}(\omega)$ wie folgt beschrieben werden kann:

$$Z_{Pol}(\omega) = R_{Pol} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau} d\tau \quad (3.2)$$

ω ist die Kreisfrequenz ($= 2\pi f$), j die imaginäre Einheit und weiter muss gelten:

$$\int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = 1 \quad (3.3)$$

Demzufolge gibt das Integral zwischen τ und $\tau + d\tau$ den Anteil des Polarisationswiderstands wieder, der von dem Prozess mit dieser Relaxationszeit verursacht wird. Für die Interpretation eines DRT-Diagramms bedeutet das, dass die Fläche unter einem Peak dem Widerstand des dazugehörigen Prozesses entspricht.

Durch Addition des frequenzunabhängigen ohmschen Anteils R_{Ω} kann dann die vollständige Impedanz angegeben werden:

$$Z(\omega) = R_{\Omega} + R_{\text{Pol}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau} d\tau \quad (3.4)$$

In dieser Arbeit wurde allerdings nicht die analytisch berechnete Verteilungsfunktion $\gamma(\tau)$ verwendet, sondern eine numerisch approximiert $g(\tau)$ [162]. Praktisch ist dies eine diskrete Funktion γ_n , für eine diskrete Anzahl von seriellen RC -Gliedern (N_{RC}) mit vordefinierten und logarithmisch äquidistant verteilten Werten für τ_n .

$$Z(\omega) = R_{\Omega} + R_{\text{Pol}} \cdot \sum_{n=1}^N \frac{\gamma_n}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau_n} \quad (3.5)$$

τ_n ist dann die Gewichtung des n -ten RC -Glieds zum Polarisationswiderstand. Gelöst werden die Werte für τ_n durch Inversion und numerische Näherung unter Verwendung einer TIKHONOV-Regularisierung [164, 8, 162]. Diese ist in das Softwarepaket *FTIKREG* [165] integriert und wurde am IAM-WET² in einen benutzerfreundlichen *VBA*-Makro in *MS EXCEL* namens *Tikcel* eingebunden. Für eine geeignete Berechnung der Impedanzen in dieser Arbeit wurden $N_{RC} = 80$ RC -Elemente verwendet. Im DRT-Diagramm wurde die üblichere Frequenzdarstellung $g(\tau) \rightarrow g(f)$ verwendet, wie beispielhaft die DRT in Abbildung 3.7 (d) zeigt.

Für die Messdatenauswertung von Relevanz ist die Wahl eines geeigneten Regularisierungsparameters (λ_{Reg}). Dieser entscheidet über die Glattheit der Lösung und damit über die Krümmung der DRT-Kurve. Er determiniert deshalb maßgeblich, wie viele Prozesse in einem Impedanzspektrum aufgelöst werden können. Je niedriger λ_{Reg} ist, um so höher darf die Krümmung sein und um so mehr Prozesse können im Spektrum aufgelöst werden. Bei der Wahl von λ_{Reg} besteht jedoch die Gefahr, dass bei einem zu geringen λ_{Reg} zu viele physikalisch nicht sinnvolle Prozesse generiert werden. Ob ein erzeugter Prozess wirklich physikalisch sinnvoll ist und real existiert, muss deshalb mit einer systematischen Variation der Betriebsparameter überprüft werden, wie es in Abschnitt 2.2.4 beschrieben wurde. Beispielsweise sollte sich ein temperaturunabhängiger Prozess, wie der Gasdiffusionsverlust im Substrat, bei einer Temperaturänderung nicht verändern, hingegen aber bei einer Variation der Gaszusammensetzung.

Reale Prozesse (RQ-Element)

Weist ein ideales elektrochemisches System lediglich einen einzelnen Verlustprozess auf, ergibt dieser einen idealen Halbkreis im NYQUIST-Diagramm. Abbildung 3.8 (a) zeigt einen solchen idealen Prozess, der mit einem einzelnen RC -Element beschrieben werden kann. In der DRT ist dann theoretisch ein einzelner Peak bei der charakteristischen Relaxationszeit $\tau_{ideal} = R \cdot C$ zu erkennen, wie in Abbildung 3.8 (b) gezeigt wird.

²Programmiert von Dipl.-Phys. Volker Sonn

In einem realen System aber führen Inhomogenitäten im Material und der Mikrostruktur zu einer Verteilung von Widerstand und Kapazität eines Prozesses. Das hat zur Folge, dass kein idealer Halbkreis im NYQUIST-Diagramm auftritt, sondern ein abgeflachter Halbkreis. Dieses Verhalten lässt sich mit einem RQ -Element, einem Widerstand parallel zu einem Konstant-Phasen-Element (CPE) verschaltet, beschreiben und wird in Abbildung 3.8 (a) gezeigt [18]. In der dazugehörigen DRT findet sich dann eine Verteilung der Relaxationszeiten um die charakteristische Relaxationsfrequenz des RQ -Elements. Im Beispiel wurde ein realer Prozess mit einem Parameter von $n_r = 0.8$ simuliert und durch $n_r = 1$ ein idealer Prozess erreicht.

Der Impedanzausdruck des RQ -Elements hat nach ORAZEM in [166] folgende Form,

$$Z_r(\omega) = \frac{R}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau_r)^{n_r}} \quad (3.6)$$

und auch für ein RQ -Element lässt sich eine charakteristische Zeitkonstante ermitteln, wenn folgende Gleichung (3.7) anwendet wird:

$$\tau_r = (R \cdot Q)^{1/n_r} \quad (3.7)$$

Außerdem lässt sich aus dem RQ -Element die zugrundeliegende Kapazität, die Hinweise auf den physikalischen Ursprung zulässt, mit Gleichung (3.8) errechnen.

$$C_r = (R^{1-n_r} \cdot Q)^{1/n_r} \quad (3.8)$$

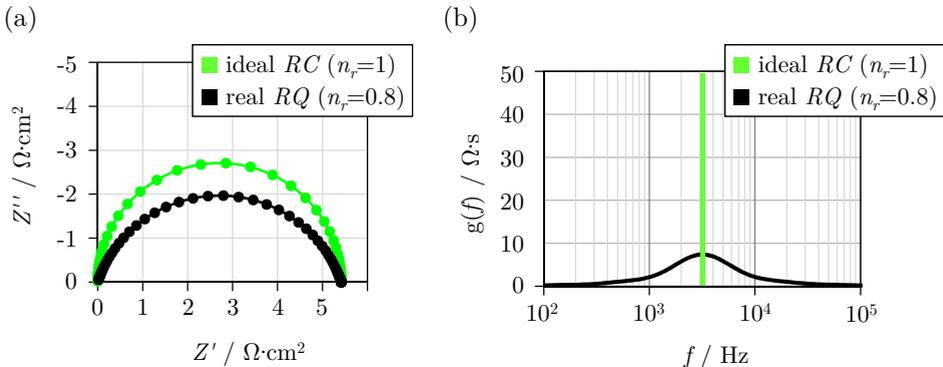


Abbildung 3.8.: Reale Prozesse in der Impedanz und DRT.

(a) Im NYQUIST-Diagramm ist die Impedanz eines idealen Prozesses ein idealer Halbkreis (RC -Element), wohingegen ein realer Prozess ein abgeflachter Halbkreis (RQ -Element mit $n_r < 1$). (b) Die dazugehörige Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) zeigt für den idealen Prozess eine charakteristische Relaxationszeit und für den realen Prozess eine Verteilung von Relaxationszeiten um die charakteristische Relaxationszeit.

Das RQ -Element ist deshalb wichtig, weil es häufig eingesetzt wird, um Prozesse im Impedanzspektrum zu quantifizieren. Die Prozesse, die das RQ -Element beschreiben kann, sind vielfältig und reichen von elementar-kinetischen Teilreaktionsschritten bis hin zu Ladungsübertritten an Grenzflächen. Die Beschreibung eines Prozesses mit einem RQ -Element ist aber nur dann aussagekräftig, wenn ein einzelner ratenlimitierender Reaktionsschritt beschrieben werden soll, sie versagt hingegen bei komplexeren Reaktionsschritten. Dies wird bei dem in den Grundlagen (Abschnitt 2.2.4) eingeführten Ersatzschaltbildmodell für die technische Vollzelle deutlich. Dort werden die komplexen Teilreaktionsschritte der Kathodenelektrochemie mit einem *Gerischer*-Element und die Gasdiffusion im Substrat mit einem *Warburg*-Element beschrieben. Die komplexe Anodenelektrochemie wird ebenfalls idealerweise mit einem Kettenleitermodell beschrieben; es ist aber dennoch zulässig, zwei RQ -Elemente zu verwenden, um die Summe der Verluste der ratenlimitierenden Reaktionsschritte zu quantifizieren. Für die einfache Beschreibung der Gasdiffusion in der Kathode reicht im Ersatzschaltbild von LEONIDE ein einzelnes RQ -Element aus [8].

Quantifizierung der Verlustanteile

Ohne tieferes Wissen über das elektrochemische System lässt sich der ohmsche Verlust (R_{Ω}) am Schnittpunkt der Impedanz mit der reellen Z -Achse bei $\omega \rightarrow 1$ MHz bestimmen. Die Polarisationsverluste können am Schnittpunkt der Impedanz mit der reellen Z -Achse bei $\omega \rightarrow 0.1$ mHz abgelesen werden. Dies erfolgte automatisiert mit Programmen, die am IAM-WET entwickelt wurden. Verwendet wurden das im vorherigen Abschnitt erwähnte *VBA*-Makro *Tikcel* und *MATLAB*-basierte Programme³. Mit den Programmen wird (i) die DRT berechnet, dann (ii) aus der DRT eine Impedanz zurückgerechnet und schließlich werden (iii) R_{Pol} und R_{Ω} aus dieser simulierten Impedanz bestimmt.

Die individuellen Verlustprozesse (R_i) können quantifiziert werden, indem ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbild (ESB) an die Impedanz angepasst (oder gefittet) wird. Beim Fitting wurde die Impedanz des Ersatzschaltbildes mit dem CNLS-Fit-Verfahren (engl. *complex nonlinear least squares*, CNLS) an das gemessene Spektrum angepasst [8]. Dies erfolgte so, dass zunächst sinnvolle Anfangswerte für die einzelnen ESB-Elemente vorgegeben wurden. Dann wurden die Parameter der ESB-Elemente iterativ so lange verändert, bis die Differenz von simulierten zum gemessenen Impedanzspektrum minimal war. Die Genauigkeit des Fitergebnisses wurde zusätzlich dadurch erhöht, dass auf gleiche Weise die jeweils zur Impedanz und zum Ersatzschaltbild gehörende DRT berechnet und mitgefittet wurde.

Ersatzschaltbild der technischen Vollzelle (TZ)

Wie in den Grundlagen in Abschnitt 2.2.4 ausführlich vorgestellt, ist in einer umfangreichen Parameterstudie ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbild von LEONIDE für die ASC entwickelt worden [10]. Elektrochemische Prozesse in der Anode können demnach mit zwei RQ -Elementen und die Gasdiffusion im Substrat mit einem gene-

³Programmiert von Dr.-Ing. Moses Ender, Dr.-Ing. Michael Schönleber, Dr.-Ing. Dino Klotz und M. Sc. Sebastian Dierickx

ralisierten FL-*Warburg*-Element beschrieben werden. Prozesse der Elektrochemie in der Kathode werden mit einem *Gerischer*-Element, die Gasdiffusionsverluste in der Kathode mit einem *RQ*-Element beschrieben, die Sauerstoffionendiffusion im Elektrolyten und der Diffusionsbarriere dagegen mit einem einfachen ohmschen Widerstand (siehe Tabelle 3.4). Die Gasdiffusionsverluste sollen bei Umgebungsluft jedoch vernachlässigbar klein sein. Mit diesem Ersatzschaltbild ist eine Quantifizierung der individuellen Verlustprozesse jedoch nur unter der Voraussetzung möglich, dass der Einfluss der Zweitphase SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion vernachlässigbar gering sind. Bei den hergestellten Zellen mit verschiedenartigen Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen ist davon aber nicht mehr auszugehen. Es können neue Verlustprozesse hervorgerufen werden, die im Frequenzbereich mit den obengenannten Prozessen überlappen. Im schlimmsten Fall könnten deren Widerstandsanteile größer sein als die der bekannten Prozesse. Die Anwendung des ESB von LEONIDE würde dann unweigerlich zu einer fehlerhaften Quantifizierung der Prozesse führen. Ziel dieser Arbeit ist es zu verstehen, wann dieser Fall eintritt, um dann eine physikalisch sinnvolle alternative Beschreibung zu entwickeln. Wie im Stand der Technik in Abschnitt 2.4 beschrieben, gibt es eine solche Beschreibung bisher nicht.

Tabelle 3.4.: Ersatzschaltbildmodell für die Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche vom Typ TZ nach LEONIDE [8].

Proben- design	Kathode	Diffusions- barriere	Elektrolyt	Zweitphase	Interdiffusion
Typ TZ [8]	<i>Gerischer</i>	R_Ω	R_Ω	-	-

Ersatzschaltbild der Modellzellen (iMZ und MZ)

Die Impedanz der Modellzellen enthält aufgrund des symmetrischen Aufbaus den Beitrag von zwei Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen, was bei der Messdatenauswertung entsprechend berücksichtigt werden muss. Weil die Impedanz der Modellzellen keine Anodenprozesse enthält, können diese nicht mit Kathodenprozessen überlappen und es ist eine höhere Auflösung der individuellen Prozesse in der Kathode möglich. Grundsätzlich kann dann das beobachtete elektrochemische Verhalten der symmetrischen Modellzellen auf die technische Vollzelle übertragen werden. Es zeigt sich im nachfolgenden Abschnitt 3.4.1, dass die Impedanz, und dementsprechend das Ersatzschaltbild, vom verwendeten Kathodenmaterial und seiner Mikrostruktur abhängig sind. Erst das Ergebnis der elektrochemischen Charakterisierung in Kombination mit der Auswertung der Kathodenmikrostruktur gibt eine Antwort darauf, welches Ersatzschaltbild verwendet werden darf.

Für die ideale Modellzelle (iMZ) ohne Zweitphasen und Interdiffusion wurde ein physikalisch sinnvolles Ersatzschaltbild entwickelt, das im Ergebnisteil (Abschnitt 4.1.1) vorgestellt wird (siehe Tabelle 4.1). Die Grundlage dafür ist eine analytische Beschreibung der Elektrochemie, die ebenfalls in Abschnitt 3.4.1 vorgestellt wird. In dieser Arbeit wurden ausschließlich *RQ*-Elemente eingesetzt, um die Verluste an der idealen Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche zu quantifizieren. HAYD untersuchte eine

ideale Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche mit einer Nano-LSC-Kathode, die ansonsten dem Typ iMZ gleicht, und verwendete sogar fünf RQ -Elemente, auf die in Abschnitt 3.4.1 eingegangen wird, um die verschiedenen Teilreaktionsschritte der Elektrochemie vollständig zu beschreiben [167].

Für das Ersatzschaltbild der Modellzellen (MZ) mussten die Zweitphase SrZrO_3 und die GDC/YSZ-Interdiffusion berücksichtigt werden. Im Stand der Technik in Abschnitt 2.4 wurde bereits beschrieben, dass bisher kein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbild in der Literatur diskutiert wurde. Wie auch bei den technischen Zellen, ist es deshalb Ziel dieser Arbeit, das elektrochemische Verhalten der Zweitphase SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion der Modellzellen sinnvoll zu beschreiben. Aufgrund der heterogenen Mikrostrukturmerkmale an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche wurde auf eine herkömmliche Beschreibung mit zusätzlichen Ersatzschaltbildelementen verzichtet und ein Modell entwickelt, das auf der „Finiten Elemente Methode“ (FEM) basiert.

Tabelle 3.5.: Ersatzschaltbildmodelle für die Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, einer Nano-LSC-Kathode auf GDC-Elektrolyten nach HAYD [167], vergleichbar mit dem Typ iMZ und die in dieser Arbeit entwickelten Modelle ohne (iMZ) und mit SrZrO_3 Zweitphase und GDC/YSZ-Interdiffusion (MZ).

Proben- design	Kathode	Diffusions- barriere	Elektrolyt	Zweitphase	Interdiffusion
Typ iMZ [167]	$5 \times RQ$	R_Ω	-	-	-
iMZ	$4 \times RQ$	R_Ω	-	-	-
MZ	$4 \times RQ$	R_Ω	R_Ω	FEM-Modell	

Hinweis: Eine ausführlichere Übersicht der bekannten und neu entwickelten Ersatzschaltbilder befindet sich im Ergebnisteil (Abschnitt 4.1.4).

3.3. Analytik

Es folgt die Vorstellung der analytischen Methoden, mit denen die Mikrostruktur und die Materialzusammensetzung der verschiedenartigen Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen untersucht wurden. Entscheidend bei der Wahl der analytischen Methoden war die Tatsache, dass die Untersuchung der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche aufgrund der sub- μm -skaligen Strukturgrößen nur mit Hilfe der Elektronenmikroskopie möglich war. Die mikrostrukturellen Veränderungen wurden deshalb am IAM-WET mithilfe einer auf fokussierten Ionenstrahl (engl. *focussed ion beam*, FIB) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) basierten Tomographie-Methode erfasst. Die Auswirkungen von Materialwechselwirkungen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche wurden mittels hochauflösender Rastertransmissionsmikroskopie (engl. *scanning electron microscopy*, STEM) untersucht. Dies erfolgte am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM, KIT Karlsruhe) unter der Leitung von Prof. Gerthsen durch die Mitarbeiter Frau Dr. Störmer und Frau V. Wilde. Die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche wurde von der Gruppe um H. Yokokawa mit einem Sauerstoffionen-austauschexperiment und mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) analysiert. Die Messinstrumente dafür befinden sich im National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST, Japan) und wurden von Frau Dr. K. Develos-Bagarinao bedient, die auch die Messdatenauswertung durchführte.

3.3.1. Mikrostrukturanalyse

Die Mikrostruktur an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche wurde mit der Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein hochenergetischer Primärelektronenstrahl (PE) auf die zu untersuchende Probe, die sich in einer Vakuumkammer befindet, fokussiert. In dieser Arbeit kam ein *ZEISS 1540XB*-REM der Firma *Carl Zeiss NTS GmbH* (Oberkochen, Deutschland) mit einer *GEMINI*-Säule zum Einsatz. Die darin befindliche thermische Feldemissionskathode aus Wolfram erzeugt die PE, die anschließend mit einer im Strahlengang befindlichen Beschleunigungsspannung (engl. *extra-high tension*, EHT) auf keV-Energien beschleunigt wird. Die PE wechselwirken nahe dem Eintrittspunkt mit der Probe und es werden Sekundärelektronen (SE) und Strahlung (γ) emittiert, die von Detektoren registriert werden [168]. Der PE-Strahl fährt schließlich in einem Raster über den zu untersuchenden Probenbereich und computergestützte Signalverarbeitung errechnet aus den Informationen, die die Detektoren aufnehmen, ein Graustufenbild, das weiter analysiert werden kann. Die Probe selbst befindet sich in der vakuumisolierten Kammer auf einer beweglichen Bühne (engl. *stage*), sodass der interessierende Bereich der Probe entsprechend ausgerichtet und untersucht werden kann.

Grundlagen und Detektoren

Die Elektronen und die Strahlung, die von der Probe emittiert werden, können aufgrund ihrer spezifischen Energie und ihrem Austrittswinkel mit unterschiedlichen Detektoren detektiert und zu ihrem Ursprung zurückgerechnet werden.

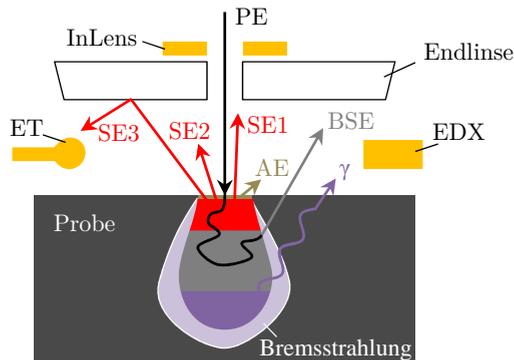


Abbildung 3.9.: Grundlagen der Mikrostrukturanalyse mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM).

Wechselwirkungsbirne des Primärelektronenstrahls (PE) mit der Probe während einer REM-Aufnahme: Sekundärelektronen (SE1 bis 3), Rückstreuerelektronen (BSE), Röntgenstrahlung (γ), Augerelektronen (AE) und Bremsstrahlung. Positionen der Detektoren: InLens, Everhart-Thorley (ET) und der energiedispersive Röntgenspektroskopie-Detektor (EDX), in Anlehnung an [38, 169].

Rückstreuerelektronen (BSE) ($> 50 \text{ eV}$) sind rückgestreute PE (engl. *backscattered electrons*) und können mit dem BSE-Detektor nachgewiesen werden. Das *ZEISS 1540XB* besitzt zwar einen solchen Detektor, jedoch eignet sich dessen Auflösung nur für die Analyse von gröberen Strukturen. Deshalb kam dieser Detektor nicht zum Einsatz.

Sekundärelektronen (SE) ($< 50 \text{ eV}$) sind durch unelastische Streuung ausgelöste Elektronen aus einem oberflächennahen Bereich von 1 bis 10 nm für Metalle und bis 50 nm für Isolatoren [170]. Ein geringer PE-Strahldurchmesser ($< 10 \text{ nm}$) und die geringe Eindringtiefe ermöglichen hohe Auflösungen. Die SE tragen jedoch keine element-spezifischen Informationen. Es werden verschiedene SE-Typen unterschieden:

SE1 treten in der Nähe des PE-Strahls aus. Sie werden beim *ZEISS 1540XB* durch eine Nachbeschleunigung auf 8 kV in Richtung InLens-Detektor beschleunigt, wodurch sie mit ähnlichen Elektronenenergien auf den Detektor auftreffen. Unterschiedliche Elektronenenergien hätten hingegen unterschiedliche Brennweiten zur Folge (chromatische Aberration), was zu einem schlechteren Bild führen würde. Die Nachbeschleunigung fokussiert folglich nach. Die Nachbeschleunigung ist gerade bei der eingesetzten EHT von 1 bis 4 kV von Vorteil, da sich bei den verwendeten Proben die deutlichsten Materialkontraste gezeigt haben. Bei niederenergetischen EHT-Spannungen treten Effekte auf, um Materialien besser zu unterscheiden [171]. Wichtig für die Anwendung ist aber, dass der Arbeitsabstand (engl. *working distance*, WD) unterhalb von 5 mm bleibt, da sonst die Nachbeschleunigung nicht optimal funktioniert [172].

SE2 treten durch Mehrfach-Streuung im Probenvolumen aus und werden vom Everhart-Thorley-Detektor (ET-Detektor) und vom InLens-Detektor registriert. Der

verwendete ET-Detektor nutzt eine Saugspannung, um den Raumwinkel zu erhöhen und das Signal zu verstärken [172]. Als geeignet haben sich 300 V herausgestellt. Dadurch lässt sich auch das Verhältnis zu BSE einstellen, die der ET-Detektor ebenfalls detektiert.

SE3 bezeichnen unerwünschte, an anderen Stellen in der Apparatur unelastisch gestreute Sekundärelektronen, die zu Bildrauschen führen [172].

Röntgenstrahlung (γ) wird charakteristisch und für ein Material spezifisch emittiert und tritt auf, weil Elektronen aus den K-, L- und M-Schalen nahe dem Atomkern ausgelöst werden. Diese Schalen werden durch Elektronen aus den äußeren Atomkernschalen unter Abstrahlung von Röntgenstrahlung wieder befüllt. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist Funktion des Streuquerschnitts und ist optimal, wenn die PE-Energie dreifach so groß ist wie die Bindungsenergie der Schalenelektronen. Im vorliegenden *ZEISS 1540XB* wird die Röntgenstrahlung mit einem Detektor der Firma *Bruker* (USA) detektiert. Dieser energie-dispersive Röntgenstrahl-Detektor (engl. *energy dispersive X-ray*, EDX) registriert bei den eingesetzten Primärstrahlenergien bis 20 keV Röntgenstrahlung aus einem Wechselwirkungsvolumen von mindestens $1 \mu\text{m}^3$ ([169]) und eignet sich deshalb nicht für die hochauflösende Untersuchung von Strukturgrößen kleiner als $0.5 \mu\text{m}$, wie sie an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche auftreten. Zusätzlich wird ein kontinuierliches Untergrundspektrum aufgrund der **Bremsstrahlung** detektiert, die durch die Ablenkung der PE an den positiven Atomkernen auftritt.

Der Vollständigkeit halber werden die Augerelektronen (AE) und die Kathodolumineszenz (KL) erwähnt, die beide jedoch nicht detektiert wurden.

Augerelektronen (AE) entstehen dadurch, dass charakteristische Röntgenstrahlung Elektronen aus der Hülle ausgelöst. Sie entstehen prinzipiell im ganzen Wechselwirkungsvolumen, werden aber aufgrund von Absorptionsprozessen im Probeninneren nur aus dem oberflächennahen Volumen detektiert. Sie sind entsprechend der charakteristischen Röntgenstrahlen auch elementspezifisch und eignen sich zur chemischen Analyse.

Kathodolumineszenz (KL) sind Photonen, die durch die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren bei Halbleitermaterialien ($E_{\text{Bandlücke}}$ 0 bis 3 eV) erzeugt werden.

Kontrast

Der Kontrast ist das wichtigste Kriterium, um Materialien gut unterscheiden zu können. Es gilt, je mehr Elektronen von einer bestimmten Stelle auf der Probe emittiert werden, desto heller erscheint diese Stelle im Bild. Allgemein wird zwischen Material-, Topographie-, Potential- und Orientierungskontrast unterschieden. Diese müssen stets berücksichtigt werden, um zu verstehen, warum in einem Bild ein bestimmter Kontrast entsteht. REIMER und SEILER stellen dies in [173] und [170] übersichtlich dar.

Wie beschrieben, detektieren die zwei hier eingesetzten Detektoren ET und InLens hauptsächlich Sekundärelektronen. Deshalb ist die Sekundärelektronenausbeute δ_R eine wichtige Größe für den Kontrast der in dieser Arbeit aufgenommenen Bilder. Je mehr sich die δ_R voneinander unterscheiden, desto besser ist auch der Kontrast und damit die Unterscheidbarkeit der Materialien. δ_R ist in Gleichung (3.9) definiert als Verhältnis von eingestrahlenen PE zu emittierten SE, mit deren jeweiliger Anzahl N_i .

$$\delta_R = N_{SE} \cdot (N_{PE})^{-1} \quad (3.9)$$

δ_R steigt mit der EHT der PE auf ein Maximum δ_R^m , um dann bei weiterer Erhöhung der EHT wieder zu sinken. Eine EHT im Bereich von δ_R^m sorgt entsprechend für ein ideales Signal-zu-Rausch-Verhältnis. In dieser Arbeit hat sich eine relativ geringe EHT von 1.3 bis 4kV als zielführend erwiesen. Mit dieser ist auch das Wechselwirkungsbirne klein (siehe Abbildung 3.9), und bei geeignetem Arbeitsabstand (WD ≈ 3 mm) wird auch die Auflösung deutlich erhöht. Nach SEILER besteht keine einfache Beziehung zwischen der Ordnungszahl Z und der Sekundärelektronenausbeute δ_R , weshalb die Unterscheidbarkeit von Materialien mit SE eingeschränkt sein müsste [170]. Jedoch geben ONO und KANAYA in [174] einen Ausdruck für das Maximum der Sekundärelektronenausbeute δ_R^m als Funktion der Ordnungszahl Z , des Rückstreuoeffizienten η_R und der Ionisierungsenergie I_Z an. Der darin enthaltene Rückstreuoeffizient η_R der BSE steigt wiederum monoton mit der Ordnungszahl Z an und macht eine einfachere Unterscheidung von Materialien möglich. Er ist definiert als

$$\eta_R = N_{BSE} \cdot (N_{PE})^{-1} \quad (3.10)$$

Idealerweise würde sich eine Untersuchung mit einem BSE-Detektor anbieten, da aber durch die Wahl geeigneter Parameter bereits exzellente Kontraste mit dem InLens- und dem ET-Detektor erzielt wurden, wurde darauf verzichtet.

Bruchbilder mit starker Topographie zeigen zusätzliche Kontraste durch Kanteneffekte, Abschattungen, Rauigkeit und Flächenneigung [170]. Bei den Untersuchungen von Bruchaufnahmen zeigte der ET-Detektor aufgrund seiner seitlichen Position einen guten Topographiekontrast. Materialien waren jedoch kaum unterscheidbar. Hierfür war der InLens-Detektor besser geeignet, der aber durch seine „in-der-Säule“-Position einen schlechten Topographiekontrast erzielte. Die dem ZEISS 1540XB mitgelieferte Software *smartSEM* bietet jedoch zusätzlich die Option, die Aufnahmen beider Detektoren in einem Bild darzustellen (*mix* Modus). Damit waren Bruchaufnahmen mit maximalem Informationsgehalt von Material und Topographie möglich. Elektrisch gut leitende Materialien wie Ni und die LSCF-Kathode emittieren bei diesen Aufnahmen viele Sekundärelektronen und erscheinen deutlich heller als die schlechten Elektronenleiter YSZ und GDC. Bei geschliffenen Proben mit planer Oberfläche wurde der ET-Detektor genutzt, um zwischen Material und Pore zu unterscheiden, aber auch hier erwies sich der InLens-Detektor als geeigneter, um die Materialien LSCF, GDC und YSZ voneinander zu unterscheiden.

Einen weiteren Einfluss auf den Kontrast haben lokal unterschiedliche Potentiale der Materialien. Ist die EHT so gewählt, dass die Summe von η_R und δ_R größer 1 ist, verlassen mehr Elektronen das Material als eingestrahlt werden und die Probenoberfläche wird positiv aufgeladen [170]. THYDEN zeigte dies anhand von Ni/YSZ-Anoden in [171]. Bei nicht-kontaktiertem Ni und isolierendem YSZ können herausgelöste Elektronen demnach nicht wieder ersetzt werden, sodass sich diese Partikel positiv aufladen. Sie erscheinen dunkel, wohingegen perkolierendes Ni mit Verbindung zur Erdung hell erscheint. Durch den PE-Strahl können im schlimmsten Fall lokal so starke Aufladungen entstehen, dass dynamische Bildverzerrungen auftreten, die das ganze Bild verschmieren. Um dies zu vermeiden, werden schlecht leitende Proben mit leitfähigen Schichten (Au oder C) bedampft.

Zuletzt sollte der Orientierungskontrast (engl. *electron channeling contrast*, ECC), der aufgrund der kristallinen Ordnung der Materialien entsteht, nicht unerwähnt bleiben. Dieser spielte bei der Analyse der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche allerdings eine untergeordnete Rolle.

Rekonstruktion der Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Elektroden kann drei dimensional auf Basis einer destruktiven Tomographie-Methode rekonstruiert werden, die sich FIB/REM-Tomographie nennt [175, 38]. Der dazugehörige Arbeitsablauf wird in Abbildung 3.10 skizziert und im Folgenden beschrieben.

FIB/REM-Tomographie

Für die FIB/REM-Tomographie wird ebenfalls das *ZEISS 1540XB* verwendet. Es ist mit einer Ga^+ -Ionenquelle ausgestattet, mit der es möglich ist, ein bestimmtes Volumenelement der Probe schichtweise abzutragen. Häufig wird das auch FIB-Polieren oder FIB-Schliff bezeichnet. Die Ga^+ -Ionen werden dazu auf 30 kV beschleunigt und verdampfen dort, wo sie auf die Probe treffen, das Material. Dies geschah mit einer vorgegebenen Schnitttiefe von 25 bis 35 nm, womit eine minimale Voxel-Auflösung (= volumetrischer Pixel) von $25 \times 25 \times 25 \text{ nm}^3$ realisiert wurde. Der PE-Strahl ist im 54° Winkel zum Ga^+ -Strahl angeordnet. Das REM nimmt nach jedem abgetragenen Schnitt ein Bild der FIB-polierten Fläche auf (Abbildung 3.10 (i)). Damit bei jedem Einzelbild lediglich eine zweidimensionale Bildinformation aufgenommen wird, mussten zuvor die Porenräume in der Elektrode mit einem Material befüllt werden, das einen anderen Kontrast aufweist. Dazu wurde ein nicht leitendes Epoxidharz verwendet [175]. Da das Epoxidharz aber die gesamte Probe umschloss, bestand kein elektrischer Kontakt zwischen Probe und Probenhalter, sodass die beschriebenen Aufladungen leicht auftreten konnten. Aus diesem Grund wurde die Probe vor dem Einschleusen in das *ZEISS 1540XB* mit einer etwa 25 nm dünnen Au-Schicht besputtert. Somit wurden die zuvor beschriebenen Aufladungen und Bildverzerrungen während des Bildeinzugs effektiv verhindert. Bei Beschleunigungsspannungen von 4 kV und mehr ist darauf zu achten, dass die PE-Strahlenergie ausreicht, um das Epoxidharz zu verdampfen. In diesem Fall wurden deshalb kurze Bildeinzugszeiten,

(i) FIB/REM-Tomographie

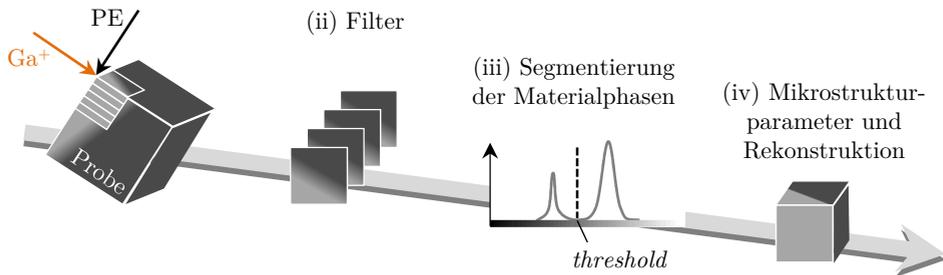


Abbildung 3.10.: Arbeitsablauf der FIB/REM-Tomographie zur Bestimmung von Mikrostrukturparametern an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche.

also kurze Verweilzeiten des PE-Strahls an einer Position, und kleine Bildausschnitte gewählt.

Filter

Der während der FIB/REM-Tomographie erzeugte Bilderstapel musste erst graphisch weiterverarbeitet werden, bevor mit automatisierten Algorithmen die Mikrostrukturparameter extrahieren werden konnten (Abbildung 3.10 (ii)). Dazu wurden die Programme *ImageJ* mit dem Median-Filter, um das Bildrauschen zu verbessern und weitere Eigenentwicklungen von ENDER und JOOS verwendet, die auf *MATLAB* basieren [175, 176]. Diese Algorithmen sorgen für eine Helligkeitskorrektur (*removeGradient1D.m* und *removeGradientFFT3D.m*), falls Abschattungseffekte von Bildbereichen aufgetreten sind und verbessern das Bildrauschen (*AnisotropicDiffusion3D.m*).

Segmentierung der Materialphasen

Die automatische Segmentierung der Grauwerte zu den einzelnen Materialphasen erfolgte mit automatisierten Algorithmen. Segmentierung bedeutet, dass (inhaltlich) zusammenhängende Gebiete eines bestimmten Grauwerts identifiziert werden und dann einer Materialphase zugeordnet werden. Es wurden am IAM-WET entwickelte Algorithmen angewandt, die im Folgenden vorgestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in den Arbeiten der Entwickler JOOS und ENDER [38, 175]. Grundsätzlich unterliegen die Grauwerte der Pixel (2D) oder Voxel (3D) einer Aufnahme einer Häufigkeitsverteilung und können in einem Histogramm aufgetragen werden. Im Histogramm ist die Anzahl der Voxel eines bestimmten Grauwerts als Funktion der Grauwerte von schwarz (=0) bis weiß (=255) aufgetragen. Enthält eine Aufnahme zwei Materialien mit deutlichem Kontrast, so sind diese im Histogramm als zwei Peaks unterscheidbar, wie beispielhaft in Abbildung 3.10 (iii) gezeigt wird. Bei der Segmentierung einer Aufnahme muss jedem Pixel eine Materialphase zugeordnet werden. Dies kann mit einer *globalen* Schwellenwertmethode erfolgen, bei der im

Histogramm ein Schwellenwert (engl. *threshold*) zwischen die zwei Peaks platziert wird, der die verschiedenen Materialphasen voneinander trennt. Im Beispiel von Abbildung 3.10 (iii) würden alle Pixel links des *thresholds* dem Material 1 zugewiesen und alle rechts davon dem Material 2. Problematisch ist diese Methode allerdings, bei Proben mit mehreren Materialphasen, wenn mehrere Peaks im Histogramm vorhanden sind. Diese können überlappen und schwer voneinander trennbar sein. Zusätzlich können sich zum Rand des Aufnahmeausschnitts Helligkeit oder Kontrast der Aufnahme, trotz Anwendung der Filter, graduell ändern, sodass sich der *threshold* der ersten Aufnahme und der letzten an sehr verschiedenen Positionen befinden müssten. Deshalb wurde eine *lokale* Schwellenwertmethode verwendet, bei der eine Aufnahme in einzelne kleinere Ausschnitte aufgeteilt wird, bevor ein Schwellenwert platziert wird [175]. Die Genauigkeit der Segmentierung kann durch das *region growing*-Verfahren erhöht werden [175, 38]. Dazu wird bei der Zuweisung eines Voxels die Nachbarschaftsinformation berücksichtigt. In einem ersten Schritt werden nur die Voxel einer Materialphase zugeordnet, die eindeutig bestimmt sind, wofür zwei *thresholds* notwendig sind. Der nicht eindeutig zugewiesene Grauwertbereich wird durch iterative Ausweitung der eindeutig bestimmten Voxel mit einer Dilatationsoperation gefüllt. Ist bei dieser Ausweitung ein nicht eindeutig zugewiesener Voxel betroffen, so wird er der helleren Materialphase zugeordnet, wenn er oberhalb des Mittelwerts der beiden anderen Schwellenwerte liegt, und umgekehrt. Die Aufnahmen von InLens- und ET-Detektor enthalten unterschiedliche Grauwertinformationen und ergeben daher unterschiedliche Histogramme. Es hat sich gezeigt, dass sich für die Trennung von Material und Pore die Aufnahmen des ET-Detektors eignen. Die Materialien LSCF, GDC und YSZ lassen sich hingegen mit den InLens-Detektor-Aufnahmen am besten unterscheiden.

Mikrostrukturparameter und Rekonstruktion

Bereits mit den zweidimensionalen Bilddaten der Segmentierung können anhand der segmentierten Bilddaten wichtige Mikrostrukturparameter quantifiziert werden. Die Porosität (ϵ_{Pore}) ergibt sich durch

$$\epsilon_{\text{Pore}} = \frac{N_{\text{Pore}}}{N_{\text{Pore}} + N_{\text{Material}}} \quad (3.11)$$

mit der jeweiligen Pixel- oder Voxelanzahl N_i . Alternativ kann der Materialanteil oder die Verdichtung einer Schicht über die relative Dichte ($\epsilon_{\text{Material}}$) angegeben werden:

$$\epsilon_{\text{Material}} = 1 - \epsilon_{\text{Pore}} \quad (3.12)$$

Die dreidimensionale Rekonstruktion der Mikrostruktur erfolgte im letzten Schritt durch Zusammenfügen der Einzelaufnahmen des segmentierten Bildstapels (Abbildung 3.10 (iv)). Mit zunehmender Größe des Bildausschnitts und Tiefe der Rekonstruktion erhöht sich die Genauigkeit der Mikrostrukturparameter, denn es werden

zunehmend mehr Poren und Partikel in die Statistik einbezogen. Liegt eine homogene Mikrostruktur von kleinen Partikeln vor, kann bereits ein entsprechend kleines repräsentatives Volumenelement ausreichend sein, um die Mikrostrukturparameter der gesamten Elektrode zu beschreiben [38]. Mit der 3D-Rekonstruktion ist es auch möglich, weitere Mikrostrukturparameter wie den Umwegfaktor Tortuosität (τ) und die Oberfläche (a) zu extrahieren, die wichtige Größen bei der Sauerstoffreduktionsreaktion sind (siehe Abschnitt 3.4.1). Darüber hinaus wurde die 3D-Rekonstruktion der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche mit dem *open source*-Programm *Blender* (Niederlande) visualisiert. Mit *MATLAB LiveLink™* (*The MathWorks, Inc., USA*) und *Simpleware ScanIP* (*Synopsys, USA*) wurden 2D- und 3D-Rechenetze generiert, die eingesetzt wurden, um elektrochemische Reaktionen oder Transportvorgänge in der Elektrode und an Grenzflächen zu modellieren (siehe Abschnitt 3.4.2). Gerade bei nicht homogenen, also stark heterogenen und mehrphasigen Bereichen, wie an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, hat sich diese Technik als äußerst funktionell erwiesen.

3.3.2. Materialanalyse

Die Analyse der Materialzusammensetzung wurde mit höherer Auflösung und Genauigkeit mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. *scanning electron microscopy*, STEM) durchgeführt. Der entscheidende Unterschied zur REM-Methode ist, dass die Probe elektronentransparent ist, sodass hochenergetische Elektronen die Probe durchdringen können. Das Wechselwirkungsvolumen in der Probe, aus dem die Materialinformationen stammen, ist dann nur noch auf den Strahldurchmesser des PE-Strahls und die Dicke der Probe beschränkt und demzufolge signifikant kleiner als das $1\ \mu\text{m}^3$ -Wechselwirkungsvolumen beim gewöhnlichen REM (siehe Abschnitt 3.3.1). Es wurde das Gerät *Tecnai Osiris ChemiSTEM* der Firma *FEI* (USA) verwendet, das bei einer Genauigkeit der Quantifizierung der Kationen von 2 at% eine Auflösung von $0.8\ \text{nmPixel}^{-1}$ ermöglicht. Der PE-Strahl wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV beschleunigt und auf eine 30 bis 50 nm dünne Probe mit einem Strahldurchmesser von weniger als 1 nm fokussiert.

Präparation

Für die Präparation der Proben kamen zwei Dünnungsmethoden zum Einsatz. Die „konventionelle„ Methode basiert auf mechanischer Dünnung mittels Schleifen, Dimpeln und Ar^+ -Ionen-Ätzen [177]. Die Probe wird dazu zunächst symmetrisch und dann in eine Röhre verklebt, in Scheiben gesägt und schließlich eine Mulde geschliffen und gedimpelt. Zuletzt wird sie mit Kohlenstoff bedampft. Der interessante Bereich befindet sich in der Mitte dieses Aufbaus. Der Vorteil dieser Methode ist, dass große Bereiche von etwa $10 \times 10\ \mu\text{m}$ analysiert werden können. Als nachteilig hat sich jedoch die poröse, mechanisch instabile Mikrostruktur der Proben erwiesen, die deshalb leicht auseinanderbricht. Bei der alternativen Methode, der „*lift-off* FIB“ Methode, wird eine dünne Lamelle mittels FIB aus der Probe heraus präpariert. Die dabei verwendete Technik und die Präparation sind mit der FIB/REM-Tomographie

vergleichbar. Es wurde dazu mit dem Ga^+ -Ionen-Strahl eine elektronentransparente Lamelle mit etwa 30 bis 50 nm Dicke präpariert. Zwar können nur kleine Bereiche von weniger als etwa $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ analysiert werden, diese weisen aber eine dünnere, gleichmäßige Probendicke auf, was für die Datenanalyse vorteilhaft ist und einen gleichmäßigeren Bildkontrast liefert.

Grundlagen und Detektoren

Die Detektoren befinden sich ringförmig unterhalb der Probe und detektieren die durch die Atome im Gitter gestreuten Elektronen und die dabei emittierte Strahlung (Abbildung 3.11).

Ringförmiger Dunkel-Feld (HAADF)-Detektor (engl. *high angle annular dark field*): Dieser detektiert einen großen Raumwinkel von Rutherford gestreuten Elektronen. Nach Rutherford gelten die Atome als unabhängige Streuzentren, was bedeutet, dass die Streuung stark von der Ordnungszahl abhängt. Dieser Detektor ist in dieser Arbeit von Interesse, weil Materialien mit deutlich unterschiedlichen Ordnungszahlen entsprechend unterschiedliche Grauwerte ergeben und damit unterscheidbar werden.

Dunkel-Feld (DF)-Detektor (engl. *dark field*): Dieser detektiert die Bragg-beugten Elektronen an den Gitterebenen. Die Auflösung ist durch den geringen Beugungscontrast für STEM-Aufnahmen begrenzt. Grund dafür ist die hohe Anzahl an Bragg-Reflexen beim Rastern. Der DF-Detektor wird häufiger im TEM-Modus eingesetzt, bei dem lediglich ein einzelner Bragg-Reflex für die Streuung ausgewählt werden kann.

Hell-Feld (BF)-Detektor (engl. *bright field*): Dieser detektiert nicht gestreute oder nur in sehr kleinen Winkeln gestreute Elektronen, wurde aber hier nicht eingesetzt.

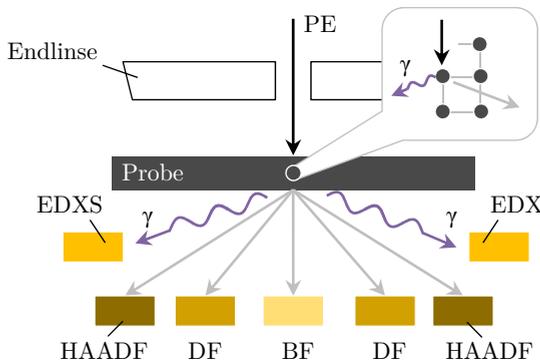


Abbildung 3.11.: Grundlagen der Materialanalyse mit der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM).

Beugung des Primärelektronenstrahls (PE) an den Gitterebenen einer elektronentransparenten dünnen Probe während einer STEM-Aufnahme und Anordnung der Detektoren ringförmiger Dunkel-Feld (HAADF), Dunkel-Feld (DF), Hell-Feld (BF) sowie der EDX-Detektor für die chemische Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS).

Röntgenstrahlung (γ) konnte mittels **Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS)** dank vier Bruker SD (engl. *silicon drift*, SD) EDX-Detektoren mit sehr hohen Zählraten und entsprechend gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis detektiert werden. Insbesondere haben sich EDXS-Mappings im STEM-Modus als wertvolles Werkzeug erwiesen, um die Elementezusammensetzung der Materialien einer größeren Fläche zu identifizieren. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass auch beim STEM charakteristische Röntgenstrahlen emittiert werden. Die chemische Analyse der Materialzusammensetzung mittels EDXS ist beim STEM-Verfahren deshalb so wertvoll, weil; wie bereits beschrieben, der Wechselwirkungsquerschnitt auf die dünne Probe beschränkt ist und keine Informationen aus dem $1\ \mu\text{m}^3$ -Wechselwirkungsvolumen enthalten sind, wie es beim REM-EDX der Fall ist. Die chemische Charakterisierung der Materialien erfolgte durch Bestimmung des Verhältnisses der Peaks im Röntgenspektrum mit einem standardlosen Verfahren nach Cliff-Lorimer [178]. In der *ESPRIT*-Software von *Bruker* (USA) wurden dafür Gaußkurven an die Peaks angepasst (engl. *fit*). Zu berücksichtigen waren zusätzlich die Elemente Cu (aus der Probenhalterung), Pt (Schutzschicht) und Ga (FIB-Strahl). Das Sauerstoffsignal wurde nur für die Untergrundkorrektur genutzt und nicht für die Quantifizierung, weil ein großer Fehler durch die Abhängigkeit von der Probendicke auftreten kann. Es wurden also nur Kationen für die Quantifizierung berücksichtigt, weshalb eine hohe Genauigkeit des Verhältnisses zueinander zu erwarten ist. Fehler bei der Auswertung treten durch Überlappung der Peaks im Spektrum, durch den Untergrundabzug und durch statistische Fehler auf und sind in der Summe kleiner als 2 at%. Letztere konnten insbesondere durch die hohe Zählrate minimiert werden. Eine ausführlichere Abhandlung über die STEM (und TEM)-Grundlagen ist in den Büchern von WILAMS und CARTER [179] und THOMAS und GEMMING [180] zu finden.

Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Die Sekundärionenmassenspektrometrie ist ein Ionenstrahlverfahren, das in Kombination mit einem Sauerstoffisotopaustauschschritt (engl. *oxygen isotope exchange*) die Fähigkeit eines Materials charakterisiert, den Sauerstoff der umgebenden Atmosphäre auszutauschen und zu leiten.

Dafür wurden die Proben im ersten Schritt, dem Sauerstoffisotopaustauschschritt, in einer $^{16}\text{O}_2$ -Atmosphäre bei 20 kPa für 60 min und bei $600\ ^\circ\text{C}$ ausgelagert, bevor für 5 min die Atmosphäre zu markiertem $^{18}\text{O}_2$ gewechselt wurde (Abbildung 3.12 (a)). $^{18}\text{O}_2$ wird dann in das Material eingebaut, $^{16}\text{O}_2$ respektive ausgebaut (siehe Gleichung (3.14)). Im Material diffundiert $^{18}\text{O}_2$ entsprechend dem (Selbst-)Diffusionskoeffizienten in das Probeninnere – tief hinein für gut leitfähige und nur kurz für schlecht ionenleitfähige Materialien. Im zweiten Schritt, der SIMS-Analyse, wird die Probenoberfläche bei Raumtemperatur in einer Vakuumkammer mit schweren Cs^+ -Ionen beschossen (Abbildung 3.12 (b)). Dabei werden die Schichten sukzessive in z-Richtung in der Reihenfolge Kathode-Diffusionsbarriere-Elektrolyt verdampft und die Isotope in die Umgebung katapultiert. Etwa 10 % des Materials werden von einem Massenspektrometer detektiert und können mit geeigneter Software zum Entstehungspunkt zurückgerechnet werden. Für die Messungen der Proben kam

das Gerät *ims-5f* der Firma *CAMECA* (Japan) zum Einsatz, mit Primärionenstrahlereinstellungen von 10 kV und 10 nA. Wird die Konzentration von $^{18}\text{O}_2$ ($c(^{18}\text{O})$) als Funktion der Zeit aufgetragen, wird ein Tiefenprofil in z-Richtung erhalten. Bei der Auswertung der Isotopenprofile kann dann anhand der $c(^{18}\text{O})$ -Steigung die Fähigkeit der jeweiligen Schicht, Sauerstoffionen zu leiten über den Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Zusätzlich kann das Verhalten an Grenzflächen charakterisiert werden. Werden beispielsweise Sauerstoffionen an einer Grenzfläche stark blockiert, äußert sich dies in einem starken Abfall von $c(^{18}\text{O})$. Durch SIMS ist es möglich, große Volumina von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ abzutragen und auf einer Fläche in der x-y-Ebene von $8 \mu\text{m}^2$ mit $30 \mu\text{m}$ z-Tiefe zu analysieren. SIMS ist insbesondere bei der Untersuchung von Grenzflächeneffekten ein mächtiges Werkzeug, wenn definierte dichte Schichten untersucht werden. Die Auflösung ist dabei begrenzt durch Unebenheiten an der Grenzfläche und es entsteht ein geringer Fehler, wenn die Probe zur Ionenstrahlrichtung verkippt ist. Bei den hier untersuchten heterogenen Strukturen ist die Auflösung zwar auf die zu untersuchenden Strukturgrößen (Partikelgrößen, Schichtdicken von Zweitphasen und Interdiffusion) beschränkt, es ist aber dennoch möglich, mit etwa $0.1 \mu\text{m}$ Genauigkeit die Grenzflächeneigenschaften hinsichtlich Sauerstoffionenleitung zu ermitteln.

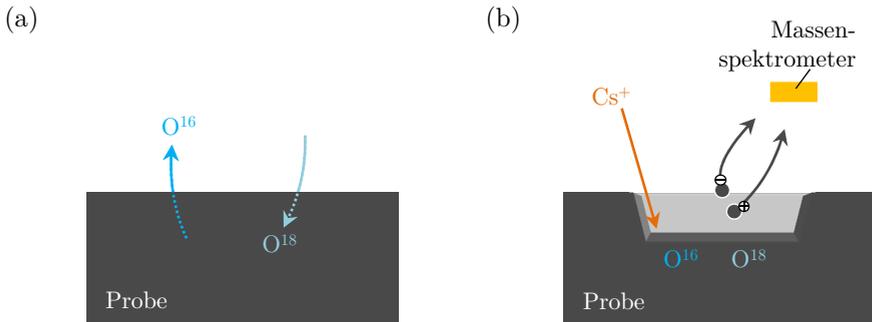


Abbildung 3.12.: Grundlagen zur Analyse der Fähigkeit eines Materials Sauerstoff einzubauen und Sauerstoffionen zu leiten mit einem Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) Verfahren. (a) Sauerstoffisotopaustauschschritt, bei dem markiertes ^{18}O mit im Gitter befindlichen ^{16}O ausgetauscht wird, um dann mit (b) Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) das Verhältnis von ^{18}O zu ^{16}O zu ermitteln.

3.4. Modellierung

Es folgt eine Einführung in die Methoden, mit denen das elektrochemische Verhalten von mischleitenden Kathoden und die Effekte an der Grenzfläche zum Elektrolyten modelliert wurden. Dazu wird ein bekannter analytischer Ansatz vorgestellt, der das ideale Verhalten ohne Vorhandensein von Zweitphasen (Abschnitt 3.4.1) beschreibt. Danach wird die numerisch-iterative Methode erläutert, mit der die heterogene Grenzfläche mit Zweitphasen und Interdiffusionsbereichen modelliert wurde (Abschnitt 3.4.2).

3.4.1. Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche

In den Grundlagen wurde bereits der Leitungsmechanismus einer mischleitenden Kathode beschrieben (Abschnitt 2.3.1). An dieser Stelle wird nun konkreter auf das elektrochemische Verhalten eingegangen und erklärt, wie sich die Impedanz einer mischleitenden Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche zusammensetzt.

Elektrochemie einer mischleitenden Kathode

Es gibt eine Vielzahl elementar-kinetischer Reaktionsschritte, die in einer mischleitenden Kathode ablaufen [182], die verallgemeinert als Elektrochemie der Kathode bezeichnet werden (vgl. Abschnitt 2.1). Vereinfacht sind die wichtigsten Reaktionsschritte in Abbildung 3.13 dargestellt. An der Oberfläche wird zunächst (i) molekularer Sauerstoff ($1/2 \text{O}_2$) dissoziativ adsorbiert und anschließend zu einem (ii) Sauerstoffion (O^{2-}) ionisiert. Die zwei dafür benötigten Elektronen ($2e^-$) werden von der mischleitenden Kathode bereitgestellt. Danach findet der (iii) Einbau in den Festkörper statt, in dem das (iv) Sauerstoffion in Richtung Elektrolyt-Grenzfläche

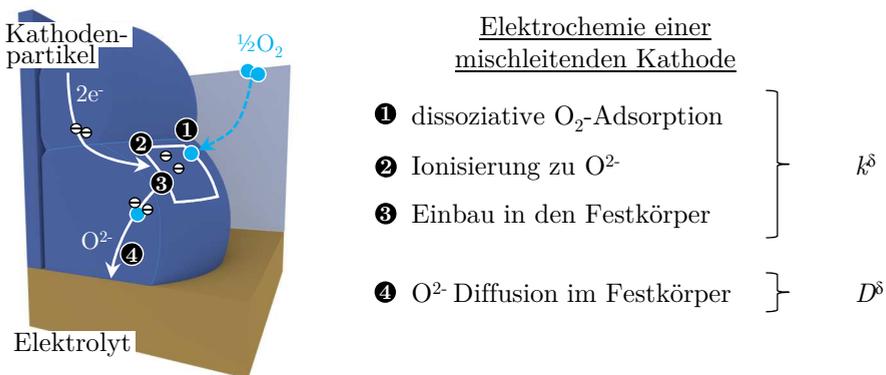


Abbildung 3.13.: Elektrochemie einer mischleitenden Kathode, als Schema in Anlehnung an [181]. Der Sauerstoffeinbau und die Festkörperdiffusion in mischleitenden Kathoden können mit dem Oberflächenaustausch- (k^δ) und dem Festkörperdiffusionskoeffizienten (D^δ) des Materials beschrieben werden.

weiter diffundiert. Der Sauerstoffeinbau (i-iii) und die Festkörperdiffusion (iv) können durch die spezifischen Materialkoeffizienten für den Oberflächenaustausch (i-iii) $\leftrightarrow k^i$ (in $[\text{m s}^{-1}]$) und die Festkörperdiffusion (iv) $\leftrightarrow D^i$ (in $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$) verallgemeinert beschrieben werden.

Diese Materialkoeffizienten können durch verschiedenartige Experimente ermittelt werden. Die unterschiedlichen Messverfahren bei diesen Experimenten hat MAIER detailliert in [183, 184] beschrieben und HAYD nochmals übersichtlich in [24] zusammengestellt:

- Das stationäre **Leitfähigkeitsexperiment** nutzt die Fähigkeit des Kathodenmaterials, bei angelegtem elektrischen Potential die Ladung (Q) zu transportieren um k^Q und D^Q zu bestimmen.
- Das **Tracer-Experiment** nutzt die Fähigkeit des Kathodenmaterials, mit einer markierten (*) äußeren Sauerstoffatmosphäre (Sauerstoffisotop ^{18}O) zu wechselwirken um k^* und D^* zu bestimmen.
- Das **chemische Experiment**, oft auch als Leitfähigkeits-Relaxations-Experiment (*electrical-conductivity-relaxation*, ECR) bezeichnet, nutzt die zeitliche Leitfähigkeitsänderung des Kathodenmaterials bei Änderung der umgebenden Sauerstoffatmosphäre ($p\text{O}_2$), um k^δ und D^δ zu bestimmen.

k^* , D^* und k^Q , D^Q beschreiben die Selbstdiffusion der Sauerstoffionen im Gitter und k^δ und D^δ ein mischleitendes Verhalten aufgrund eines $p\text{O}_2$ -Gradienten im Kristallgitter. k^δ und D^δ sind deshalb geeignet, das reale Verhalten der LSCF-Kathode einer SOFC zu beschreiben und aus diesem Grund im Weiteren verwendet.

Die unterschiedlich indizierten k^i - und D^i -Werte ($i = Q, *$ und δ) lassen sich mit dem thermodynamischen Faktor ($\gamma = 1/2 \cdot \partial \ln(p\text{O}_2) / \partial \ln(c_o)$) ineinander überführen ([184, 185]), wobei c_o die Konzentration von Sauerstoffionen im Perowskit-Gitter ist.

$$k^\delta = \gamma \cdot k^* \text{ und } k^Q \approx k^* \quad (3.13)$$

Defektchemie des Oberflächenaustauschs

Um die $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit des Sauerstoffein- und -ausbaus (den Oberflächenaustausch) theoretisch vorherzusagen, wird an dieser Stelle die zugrundeliegende Defektchemie beschrieben. Unter der Annahme, dass die Störstellen vollständig ionisiert sind, kann der Ein- und Ausbau von Sauerstoff ($\text{O}_2(\text{g})$) aus dem Kristallgitter (O'_{O}) in Kröger-Vink-Notation mit Gleichung (3.14) beschrieben werden.



Wird das Massenwirkungsgesetz (Gleichung (3.15)) angewendet, zeigen sich die Temperatur- und $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit

$$\frac{[\text{O}_\text{O}^\times]}{[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \cdot p\text{O}_2^{1/2}} = K e^{+\frac{\Delta G_0}{k_B \cdot T}} \quad (3.15)$$

mit der Sauerstoffleerstellenkonzentration $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$, die der Nicht-Stöchiometrie δ entspricht, dem Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$ anstelle von $[\text{O}_2(\text{g})]$ und der Ladungsträgerkonzentration n statt e' . Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist K und es ergibt sich durch den bei höheren Temperaturen verstärkten Ausbau von Sauerstoff aus dem Gitter ein positives Vorzeichen im exponentiellen Term [186]. ΔG_0 ist schließlich die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie. Nach der Ladungsträgerkonzentration n umgestellt, ergibt sich Gleichung (3.16)

$$n = \sqrt{\frac{[\text{O}_\text{O}^\times]}{[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]}} \cdot K^* e^{+\frac{\Delta G_0}{2 \cdot k_B \cdot T}} \cdot p\text{O}_2^{1/4} \quad (3.16)$$

Die Ladungsträgerkonzentration in Gleichung (3.16) beschreibt die Fähigkeit des Sauerstoffein- und -ausbaus und beinhaltet die Abhängigkeiten von externen Parametern $p\text{O}_2$ und T und intrinsischen Festkörpereigenschaften (ΔG_0). Dieses Verhalten ist sehr nützlich, um Prozesse im Impedanzspektrum eindeutig einem physikalischen Ursprung zuzuordnen. Dazu werden die externen Parameter wie Temperatur und Sauerstoffpartialdruck systematisch im Experiment geändert und es wird bei einer hohen Ladungsträgerkonzentration ein geringerer Widerstand des Prozesses erwartet.

ALS-Modell

Das nach den Autoren ADLER, LANE und STEELE benannte ALS-Modell aus [48] ist ein analytisches 1D-Modell, das das elektrochemische Verhalten einer mischleitenden Kathode auf der Basis von k^δ und D^δ wiedergeben kann. Ergebnis ist ein Impedanzausdruck für die Elektrochemie. Dies gelingt, wenn eine asymptotische Grenze des ALS-Modells betrachtet wird, bei der lediglich der Sauerstoffaustausch an der Oberfläche und die Sauerstoffionendiffusion im Festkörper der mischleitenden Kathode berücksichtigt werden. Es gelten weiter folgende Voraussetzungen:

- Die Kathode ist semi-infinit, das heißt, sie hat eine Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, ist aber auch unendlich dick.
- Die Kathode ist porös und weist hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit auf.
- Der Oberflächenaustausch und die Festkörperdiffusion dominieren gleichermaßen die Elektrochemie. Es wird von einem gekoppelten oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrollierten Verhalten gesprochen.
- Die Verluste durch Gastransport in Poren und Gaskanal und durch die Ladungsübertritte an Grenzflächen sollen zunächst nicht berücksichtigt werden.

Wichtigstes Ergebnis des ALS-Modells ist, dass „die Elektrochemie“ einer mischleitenden Kathode in einem ausgedehnten Bereich der Kathode, nämlich nahe an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, stattfindet. Dieser Bereich wird als „Eindringtiefe

der Elektrochemie“ bezeichnet und kann mit dem ALS-Modell vorhergesagt werden, wenn k^δ und D^δ bekannt sind.

Eindringtiefe der Elektrochemie

Das ALS-Modell hat eine beschreibende Variable, die Konzentration der Sauerstoffeierstellen im Perowskit-Gitter c_v (in $[\text{mol m}^{-3}]$). c_v ist in dem Bereich, in dem die Elektrochemie stattfindet, verringert. Das Kathodenmaterial befindet sich in diesem Bereich also in einem reduzierten Zustand. Die „Eindringtiefe der Elektrochemie“ l_δ wird an der Stelle definiert, wo vom Elektrolyt in die Kathode hinein der Anteil von c_v zu c_o einen Wert von $1/e$ ($\approx 37\%$) erreicht. Nur in diesem Bereich ist die Kathode tatsächlich elektrochemisch aktiv und es werden Sauerstoffionen im Festkörper transportiert, die an der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) teilgenommen haben. Im übrigen Teil der Kathode findet ausschließlich die Elektronenleitung statt. Die poröse Mikrostruktur wird im ALS-Modell berücksichtigt, indem die Porosität (ϵ), der Umwegfaktor der Sauerstoffionen im Festkörper, die Tortuosität (τ) und die volumenspezifische Oberfläche (a) in das Modell einfließen. Analytisch lässt sich l_δ in bester Näherung mit Gleichung (3.17) bestimmen, wobei die Abhängigkeit von den Materialeigenschaften k^δ und D^δ unterstrichen werden soll:

$$l_\delta \approx \sqrt{\frac{(1-\epsilon)}{\tau \cdot a} \cdot \frac{D^\delta}{k^\delta}} \quad (3.17)$$

Die Eindringtiefe l_δ ist im Zusammenhang mit der Dicke der mischleitenden Kathode d_{Kat} deshalb eine wichtige Größe, weil sich der Impedanzausdruck, also das elektrochemische Verhalten, in Abhängigkeit von l_δ ändern kann, wie sich im Folgenden zeigen wird.

Impedanz einer mischleitenden Kathode

Allgemein ergibt sich die Impedanz einer mischleitenden Kathode Z_{chem} im ALS-Modell nach Gleichung (3.18). Z_{chem} beschreibt also gesamtlich die (elektro)chemischen Verluste, die bei den einzelnen Reaktionsschritten in Abbildung 3.13 auftreten.

$$Z_{chem} = R_{chem} \cdot \sqrt{\frac{1}{1 + j \cdot \omega \cdot t_{chem}}} \cdot \tanh\left(\frac{d_{kat}}{l_\delta} \cdot \sqrt{1 + j \cdot \omega \cdot t_{chem}}\right) \quad (3.18)$$

mit der charakteristischen Zeitkonstanten t_{chem}

$$t_{chem} = \frac{(1-\epsilon)}{a} \cdot \frac{c_o}{c_{mc}} \cdot \frac{1}{k^\delta} \quad (3.19)$$

und dem chemischen Widerstand R_{chem}

$$R_{chem} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F^2} \cdot \sqrt{\frac{\tau}{(1-\epsilon)^2} \cdot \frac{\gamma^2}{c_{mc} \cdot c_o} \cdot \frac{t_{chem}}{D^\delta}} \quad (3.20)$$

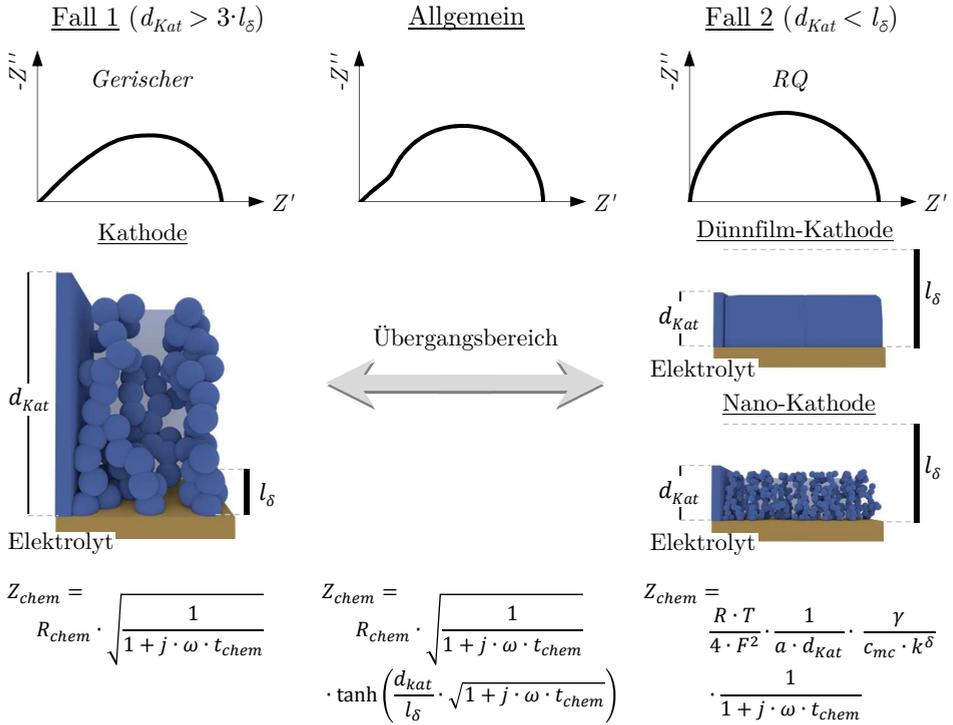


Abbildung 3.14.: Elektrochemisches Verhalten und Impedanz von mischleitenden Kathoden in Abhängigkeit von deren Dicke (d_{Kat}) und der jeweiligen Eindringtiefe der Elektrochemie (l_δ), in Anlehnung an [24].

Fall 1 beschreibt eine siebgedruckte mischleitende LSCF-Kathode, für die $d_{Kat} > 3 \cdot l_\delta$ gilt. Die Impedanz hat dann die Form eines *Gerischer*-Elements und beschreibt gekoppeltes oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrolliertes Verhalten. **Allgemein** gültig können mischleitende Kathoden mit einem zusätzlichen \tanh (-)-Term in der Impedanz beschrieben werden. **Fall 2** beschreibt dichte Dünnsfilm- und dünne, feinkörnige Nano-Kathoden, für die $d_{Kat} < l_\delta$ gilt. Die Impedanz hat dann die Form eines *RQ*-Elements und beschreibt oberflächenaustausch-kontrolliertes Verhalten.

sowie der universellen Gaskonstante R und der Faraday-Konstante F , der elektrischen Ladung einer einfach geladenen Spezies eines Mols. Für die Konzentration der maximal verfügbaren Sauerstoffplätze im Perowskit-Gitter c_{mc} gilt dann folgender Zusammenhang:

$$c_v = c_{mc} - c_o \quad (3.21)$$

Wie bereits erwähnt, kann sich das elektrochemische Verhalten in Abhängigkeit von l_δ ändern. Im Folgenden wird gezeigt, dass im Zusammenhang mit l_δ die Kathodendicke d_{Kat} entscheidenden Einfluss auf die Impedanzform hat. Es lassen sich zwei Fälle ableiten, die den Ausdruck aus Gleichung (3.18) zu bekannten Ersatzschaltbildern vereinfachen.

Fall 1 beschreibt das Verhalten der Kathode wenn d_{Kat} mindestens drei mal größer ist als die Eindringtiefe l_δ der Elektrochemie. Dann gilt $\tanh() \rightarrow 1$ und Gleichung (3.18) vereinfacht sich zum *Gerischer-Element*:

$$Z_{chem}(d_{Kat} > 3 \cdot l_\delta) = R_{chem} \cdot \sqrt{\frac{1}{1 + j \cdot \omega \cdot t_{chem}}} \quad (3.22)$$

Ist es möglich, die gemessene Impedanz einer mischleitenden Kathode mit dem *Gerischer-Element* zu modellieren, können durch Anwendung der folgenden Relationen in Gleichung (3.19) und (3.20) beide Materialkoeffizienten k^δ und D^δ ermittelt werden.

Der Oberflächenaustauschkoeffizient (k^δ) ergibt sich dann zu

$$k^\delta = \frac{(1 - \epsilon)}{a} \cdot \frac{c_0}{c_{mc}} \cdot \frac{1}{t_{chem}} \quad (3.23)$$

und der Festkörperdiffusionskoeffizient (D^δ) zu

$$D^\delta = \left(\frac{R \cdot T}{4 \cdot F^2} \right)^2 \cdot \frac{\tau}{(1 - \epsilon)^2} \cdot \frac{\gamma^2}{c_{mc} \cdot c_0} \cdot \frac{t_{chem}}{R_{chem}^2} \quad (3.24)$$

Das Verhalten kann dann als oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrolliert bezeichnet werden und genügt den zuvor beschriebenen Voraussetzungen des ALS-Modells. Dieses Verhalten ist typisch für eine LSCF-Kathode. Es wurde darüber hinaus aber mit einer Vielzahl von mischleitenden Kathodenmaterialien der Perowskitstruktur validiert [48]. Dabei verwendete ADLER ein Modellsystem einer Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, bestehend aus einer symmetrischen Kathodenzelle (Kathode/Elektrolyt/Kathode).

Umgekehrt ist es möglich, mit den Materialkoeffizienten k^δ und D^δ eine *Gerischer-Impedanz* zu simulieren, was im Ergebnisteil in Abschnitt 4.1.1 gezeigt wird. Dazu wurden die von ENLDER ermittelten Mikrostruktur- und Materialparametern aus Tabelle 3.6 verwendet [49].

Fall 2 beschreibt das Verhalten einer Kathode, die vollständig elektrochemisch aktiv ist. Die Dicke der Kathode d_{Kat} ist dann viel geringer als die Eindringtiefe l_δ der Elektrochemie. Gleichung (3.18) vereinfacht sich dann zu Gleichung (3.25), einem halbkreisförmigen *RC-Element*, oder im realen System einem *RQ-Element* (siehe Abschnitt 3.2.4).

$$Z_{chem}(d_{Kat} < l_\delta) = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F^2} \cdot \frac{1}{a \cdot d_{Kat}} \cdot \frac{\gamma}{c_{mc} \cdot k^\delta} \cdot \frac{1}{1 + j \cdot \omega \cdot t_{chem}} \quad (3.25)$$

In diesem Fall wird nicht mehr von einem oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrollierten Verhalten, sondern von oberflächenaustausch-kontrolliertem Verhalten gesprochen. Dieses Verhalten ist bekannt von dichten Dünnschicht-Kathoden

($d_{Kat} \leq 5 \mu\text{m}$) [123] und dünnen, feinkörnigen Nano-Kathoden ($d_{Kat} \approx 200 \text{ nm}$ und Partikelgrößen $P < 100 \text{ nm}$) mit sehr großer Oberfläche ($a \approx 10^7 \text{ m}^{-1}$) [41]. Es tritt aber auch theoretisch bei Materialien mit extrem hohen k^δ -Werten auf, wie HÄFFELIN simulieren konnte [187].

Grenzen des ALS-Modells

Eine Voraussetzung dafür, dass das ALS-Modell gültig ist, ist, dass die Eindringtiefe l_δ viel größer ist als die Partikelgröße P ($l_\delta \gg P$). Abbildung 3.15 (a) zeigt qualitativ, welches Sauerstoffeinstellenkonzentrationsprofil (c_v) sich dann im Kathodenpartikel einstellt. In diesem Fall findet die Elektrochemie über den gesamten Kathodenpartikel verteilt statt. Ist hingegen die Eindringtiefe viel kleiner als die Partikelgröße (für den Fall $l_\delta \ll P$), findet die Elektrochemie nur in einem sehr schmalen Bereich nahe der Dreiphasengrenze (Gasraum/Kathode/Elektrolyt) statt. Das c_v -Konzentrationsprofil ist verzerrt, wie in Abbildung 3.15 (b) skizziert. ADLER gibt an, dass für diesen Fall die Grenze des ALS-Modells erreicht ist und vermutet, dass lokalisiert neue Prozesse auftreten können [48]. Dies ist beispielsweise für rein elektronischleitende Materialien wie $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ zu erwarten, aber nicht für das hier verwendete LSCF. Bei $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ wird diskutiert, dass dann die Oberflächendiffusion (Z_{Surface}) oder die Adsorptionsprozesse des Sauerstoffs auf der Kathodenoberfläche die Impedanz bestimmen [48, 188]. Die Oberflächendiffusion (Z_{Surface}) von Sauerstoff auf der Kathodenoberfläche ist bei $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ ein raten-limitierender Reaktionsschritt, weil der Sauerstoffeinbau in das Kathodenmaterial aufgrund schlechter Festkörperdiffusionseigenschaften (niedriger D^δ -Wert) eingeschränkt ist. Das Sauerstoffmolekül befindet sich dann ionisiert und absorbiert auf der Oberfläche, es muss jedoch bis zum Elektrolyten diffundieren, weil es nur von dort weiter im Festkörper durch den Elektrolyten zur Anode diffundieren kann.

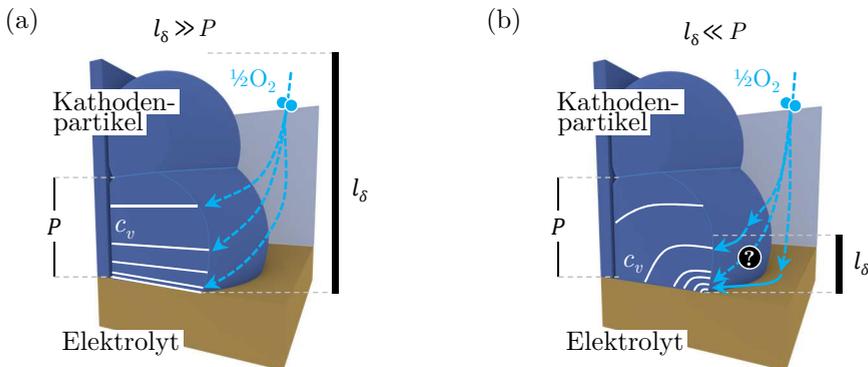


Abbildung 3.15.: Skizze des Sauerstoffeinstellenkonzentrationsprofils in einem mischleitenden Kathodenpartikel, um die Grenzen des ALS-Modells zu verdeutlichen, in Anlehnung an [48].

Das (a) ALS-Modell ist gültig, wenn der gesamte Kathodenpartikel elektrochemisch aktiv ist, wenn $l_\delta \gg P$ gilt. Die (b) Grenzen des ALS-Modells sind erreicht, wenn nur ein sehr schmaler Bereich des Kathodenpartikels elektrochemisch aktiv ist, l_δ also viel kleiner ist als die Partikelgröße P . In diesem Fall können lokalisiert neue Prozesse die Impedanz bestimmen.

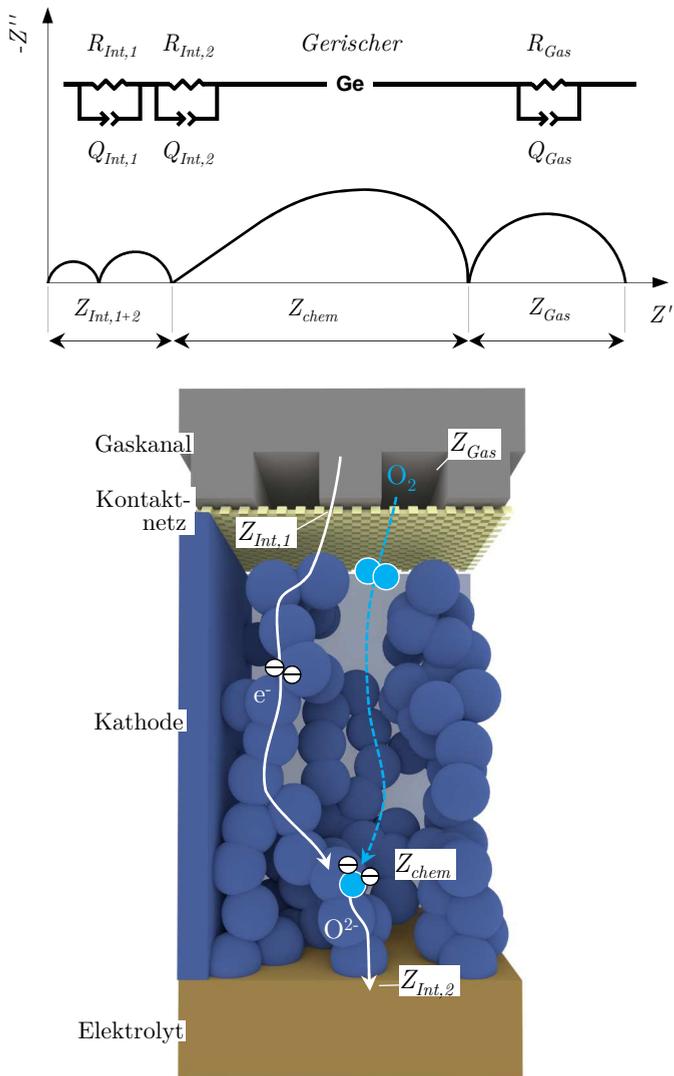


Abbildung 3.16.: Impedanz einer mischleitenden Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, in Anlehnung an [188].

Vollständige Beschreibung der zu erwartenden Verluste an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche der mischleitenden Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche durch Gasdiffusionslimitierung (Z_{Gas} , RQ), Elektrochemie (Z_{chem} , Gerischer) Ladungsübertritte von Kontaktnetz zur Kathode (Elektron, $Z_{Int,1}$, RQ) und von Kathode zum Elektrolyten (Sauerstoffion, $Z_{Int,2}$, RQ).

Impedanz einer mischleitenden Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche

Im nicht-asymptotischen Grenzfall des ALS-Modells werden zusätzliche Prozesse berücksichtigt, die in der Impedanz auftreten können, bisher aber vernachlässigt wurden. Sie werden aufgrund von Verlusten durch Gasdiffusionslimitierungen oder durch Ladungsübertritte hervorgerufen und treten als halbkreisförmige RQ -Elemente in der Impedanz auf [48]. Zusammen mit der zuvor beschriebenen Impedanz der Elektrochemie ergibt sich damit ein vollständiger Impedanzausdruck für eine mischleitende Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche.

Gasdiffusionsverluste (Z_{Gas}) entstehen aufgrund von Limitierungen durch

- Stöße der Moleküle untereinander (binäre Diffusion nach CHAPMAN-ENSKOG [189]),
- Stöße der Moleküle an den Porenwänden in der porösen Kathodenstruktur und dem Kontaktnetz (KNUDSEN-Diffusion [189]),
- Gasumsatz im angrenzenden Gaskanal (vgl. Abschnitt 2.2.2).

HAYD hat ausführliche Berechnungen für die hier verwendete LSCF-Kathode und das ebenfalls hier verwendete Kontaktnetz und die Messplatzgeometrie angestellt mit dem Ergebnis, dass die Verluste durch KNUDSEN-Diffusion in der porösen Kathode gegenüber den Verlusten durch binäre Diffusion und Gasumsatzverlusten im Gaskanal vernachlässigt werden können [24]. Die Gasumsatzverluste erhöhen sich naturgemäß für geringe Flussraten im Gaskanal und erreichen maximale Werte in einer ruhenden Luftatmosphäre, wie sie im Messplatz SOFC3 der Fall ist. Dann ist nach ADLER die Elektrochemie nicht mit der Gasdiffusion gekoppelt und kann als eigenständiges RQ -Element modelliert werden [48].

Mit **Ladungsübertritten** ($Z_{Int,i}$) assoziierte Verluste treten zum einen beim Übertritt der Elektronen vom Kontaktnetz zur Kathode ($Z_{Int,1}$) auf. Sie entstehen dann durch Unterschiede im elektrochemischen Potential. Zum anderen treten sie dann auf, wenn ein Sauerstoffion die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche ($Z_{Int,1}$) übertritt. Letzteres kann erheblich zur Impedanz beitragen, wenn durch Verunreinigungen oder Materialwechselwirkungen entstandene Zweitphasen die Sauerstoffionen blockieren [188, 123]. Im ALS-Modell nicht explizit enthalten sind die diesem Übergang zugeordneten Doppelschichtkapazitäten, die Einfluss auf das Frequenzverhalten des resultierenden Verlustprozesses hätten [48].

Zusammenfassung

Abbildung 3.16 fasst das zu erwartende Ersatzschaltbild und die Impedanz einer LSCF-Kathode/GDC-Elektrolyt-Grenzfläche zusammen, bei dem die Elektrochemie gekoppeltes oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrolliertes Verhalten zeigt und mit einem *Gerischer*-Element beschrieben werden kann (Fall 1). Dass die Elektrochemie einer LSCF-Kathode bevorzugt *Gerischer*-Verhalten zeigt, konnte von ADLER, LANE und STEELE mit symmetrischen LSCF-Kathoden erfolgreich validiert werden [48]. LEONIDE bestätigte, dass auch technische anodengestützte Vollzellen mit LSCF-Kathoden, die über 300 h betrieben wurden, ein *Gerischer*-

Verhalten zeigen [10]. ENDLER untersuchte das Langzeitverhalten der gleichen LSCF-Kathode, wie sie auch in dieser Arbeit untersucht wurde, in Luft über 1000 h bei verschiedenen Betriebstemperaturen.

Tabelle 3.6.: Mikrostruktur- und Materialparameter der hier verwendeten LSCF-Kathode, ermittelt in [49] und Referenzen darin [8, 37].

	Parameter	Wert	Genauigkeit
ϵ	Porosität	44.6 %	± 5 %
τ	Tortuosität	1.68	± 10 %
a	volumenspezifische Oberfläche	$2.88 \mu\text{m}^{-1}$	± 10 %
c_o	Konzentration der Sauerstoffionen	$83\,919 \text{ mol m}^{-3}$	± 2 %
c_{mc}	Konzentration der Sauerstoffplätze	$84\,713 \text{ mol m}^{-3}$	± 2 %
$\gamma(T)$	thermodynamischer Faktor	$1.9616 \cdot \exp(\frac{38770}{R \cdot T})$	± 10 %

Sie konnte durch Anfitzen des *Gerischer*-Elements an die Impedanz der Kathode erfolgreich die Materialkoeffizienten k^δ und D^δ ermitteln [49]. In Tabelle 3.6 sind die von ENDLER bestimmten Mikrostruktur- und Materialparameter dieser LSCF-Kathode aufgelistet. Nachdem zuvor der vollständige Impedanzausdruck einer mischleitenden Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche hergeleitet wurde, ist für die Impedanz einer idealen LSCF-Kathoden/GDC-Elektrolyt-Grenzfläche eine serielle Verschaltung von zwei *RQ*-Elementen $Z_{Int,1}$ und $Z_{Int,2}$ für die Ladungsübertritte und ein *Gerischer*-Element für die Elektrochemie zu erwarten. Hinzu kommt der Gasdiffusionsverlust Z_{Gas} , der größtenteils der Geometrie der Gaskanäle zuzuschreiben ist und damit keine intrinsische Eigenschaft der verwendeten Kathode ist.

In Abschnitt 4.1.1 wurde dieses Ersatzschaltbild durch eine ausführliche elektrochemische Charakterisierung der idealen Modellzelle (iMZ) überprüft, wobei sich herausgestellt hat, dass die hier verwendete LSCF-Kathode im ungealterten Zustand nicht mit einem *Gerischer*-Element beschrieben werden kann. Dazu wurde das zu erwartende *Gerischer*-Element mit den Parametern aus Tabelle 3.6 simuliert und mit der Messung der idealen Modellzelle (iMZ) verglichen. Das Ergebnis steht zwar nicht im Widerspruch zur Literatur, ist jedoch neuartig und Teil der Ergebnisse, die in Kapitel 4.1 präsentiert werden. Die Gründe für das tatsächlich beobachtete Verhalten, die Übereinstimmungen und die Unterschiede zu den etablierten Beschreibungen, werden ausführlich in Abschnitt 4.1.4 diskutiert.

3.4.2. Zweitphasen und Interdiffusion

Im Folgenden wird beschrieben, wie das elektrochemische Verhalten von heterogenen Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen modelliert wurde, bei denen die Zweitphase SrZrO_3 und die GDC/YSZ-Interdiffusion auftraten.

Finite Elemente Methode (FEM)

Die „Finite Elemente Methode“ (FEM) ist eine Möglichkeit, partielle Differentialgleichungen (PDE) eines physikalischen Problems von komplexen Geometrien zu lösen, bei denen kein analytischer Ansatz anwendbar ist [190, 191, 192, 193, 194]. Dazu wird die Geometrie in „finite Elemente“ diskretisiert, in denen die Lösungen der PDE numerisch genähert werden, unter der Bedingung, dass die Stetigkeit am Übergang von Element zu Element gegeben ist.

Nicht-ideale Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen, an denen Zweitphasen wie die SrZrO_3 und die GDC/YSZ-Interdiffusion auftreten, gehen mit stark heterogenen Mikrostrukturmerkmalen einher. Sie lassen sich deshalb nicht mehr mit homogenisierten analytischen Modellansätzen sinnvoll beschreiben, wie beispielsweise dem ALS-Modell im vorherigen Abschnitt. Deshalb kam die Finite Elemente Methode zum Einsatz, die ebenfalls schon erfolgreich eingesetzt wurde, um die Elektrochemie von Sauerstoffeinbau und Festkörperdiffusion innerhalb der realen Mikrostruktur einer LSCF-Kathode zu modellieren [195, 196]. Das Ziel der FEM-Modellierung in dieser Arbeit hingegen ist es, ausschließlich den Sauerstoffionentransport im Elektrolyt-Festkörper zu beschreiben und die Impedanz von GDC-Diffusionsbarriere, SrZrO_3 , GDC/YSZ-Interdiffusion und grenznaher Bereiche des YSZ-Elektrolyten zu simulieren.

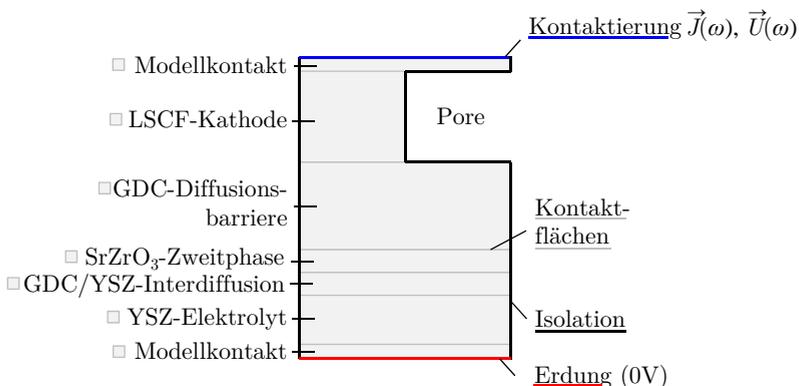


Abbildung 3.17.: Schema des FEM-Modells zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens von Zweitphasen und Interdiffusion an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche mit Definitionen von Domänen und Randbedingungen.

FEM-Modell: Aufbau und Prinzip

Für die FEM-Modellierung kam das Programm *COMSOL Multiphysics*[®] (Version 4.4) der Firma *COMSOL Inc.* (USA) zum Einsatz (im Weiteren kurz mit *COMSOL* bezeichnet). Allgemein besteht ein FEM-Modell aus verschiedenen, miteinander verbundenen Domänen, wobei jeder Domäne bestimmte physikalische Eigenschaften zugeordnet werden. Bei dem hier verwendeten FEM-Modell bildeten die Domänen die verschiedenen Materialien der Zellkomponenten ab; vereinfacht ist dies in Abbildung 3.17 dargestellt. Den Poren in der porösen Mikrostruktur wurde keine Domäne zugeordnet. Sie sind damit inaktiv, was auch bedeutet, dass keine Gastransportvorgänge oder die Elektrochemie berücksichtigt wurden. Die Simulationen wurden in *COMSOL* mit der „Physik“ *elektrischer Ströme (ec)* im *AC/DC*-Modus durchgeführt. Als Randbedingungen wurde eine Kontaktierung ($\vec{J}(\omega)$) und eine Erdung ($U = 0$) am jeweils oberen und unteren Rand der Modellgeometrie definiert. J_n ist die normale Stromdichte, die sich aus dem Produkt von \vec{J} mit dem Normalenvektor \vec{n} ergibt, siehe Tabelle 3.7.

Tabelle 3.7.: Gleichungen und Randbedingungen, die bei der FEM-Modellierung in *COMSOL* verwendet wurden, um die Sauerstoffionenleitung an der nicht-idealen Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche zu modellieren [197].

Beschreibung	Gleichung
Ladungserhaltung	$\nabla \cdot \vec{J} = Q_i$
Ohmsches Gesetz	$\vec{J} = (\sigma + j \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r) \vec{E}$
Stromanregung	$-\vec{n} \cdot \vec{J} = J_n$
Elektrisches Feld	$\vec{E} = -\nabla U$
Isolation	$\vec{n} \cdot \vec{J} = 0$
Erdung	$U = 0$
Anfangswerte	$U = 0$

Mit der Größe J_n wurde die Amplitude des sinusförmigen Stroms der Impedananzanregung definiert, der an der blau markierten Kontaktierung aufgeprägt wird (siehe Abbildung 3.17). Die schwarz markierten Ränder grenzen die Poren und den Rand des FEM-Modells ab und sind isolierende Ränder, an denen kein Stromfluss zugelassen wird ($\vec{n} \cdot \vec{J} = 0$). Der Strom \vec{J} und das dazugehörige elektrische Feld \vec{E} sind als vektorielle Größen implementiert. Das sich daraus ergebende Potential U ist skalar, ebenso wie die als isotrop angenommenen Materialparameter, die ionische Leitfähigkeit σ und die relative Permittivität ϵ_r . Es wurden zwei künstliche Domänen oberhalb und unterhalb der Materialdomänen hinzugefügt, um die porösen Domänen flächig zu kontaktieren. Dies hat sich als notwendig erwiesen, um eine korrekte Berechnung von flächenspezifischen Größen zu erzielen. Diese Domänen werden als Modellkontakt bezeichnet. Alle Domänen sind miteinander verbunden und in einem kartesischen Koordinatensystem angeordnet, wie es in Abbildung 3.17 für einen zweidimensionalen Fall gezeigt wird. Softwareseitig wurde auf diese Geometrie ein Rechengitter (engl. *mesh*) mit etwa 150000 Dreieckselementen generiert.

Potential- und Impedanzsimulation

Um den Sauerstoffionentransport im Elektrolytfestkörper zu beschreiben, wurde jeder Materialdomäne i , eine ionische Leitfähigkeit zugeordnet (σ_i). Die Werte dafür wurden der Literatur entnommen und sind für den untersuchten Fall von 800 °C; $\sigma_{GDC} = 8.7 \text{ S m}^{-1}$ und $\sigma_{YSZ} = 5.4 \text{ S m}^{-1}$ [106]. Der Sauerstoffionentransport in der LSCF-Kathode und in den Modellkontakten soll vernachlässigbar klein sein, weshalb für beide Domänen eine fiktive Leitfähigkeit von $\sigma_{fiktiv} = 100\,000 \text{ S m}^{-1}$ gewählt wurde. Für die relative Permittivität ϵ_r wurde für GDC und YSZ und LSCF ein Wert von 10 angenommen [187]. Die ionischen Leitfähigkeiten und das ϵ_r für SrZrO_3 und die GDC/YSZ-Interdiffusion können dann durch eine systematische Variation ermittelt werden und sind Teil der Ergebnisse in Abschnitt 4.4.2. Schließlich muss das Ohmsche Gesetz gelöst werden, wobei das Prinzip der Ladungserhaltung gelten muss. Das Ergebnis der Simulation mit einer Gleichstromanregung J wäre dann das ortsaufgelöste elektrische Potential U .

Um eine Impedanz zu simulieren, wurde in *COMSOL* eine sogenannte „Studie“ im Frequenzbereich verwendet und gelöst. Jeder Materialdomäne muss dafür zusätzlich eine relative Permittivität ϵ_r zugewiesen werden, die zu einer dielektrischen Verschiebung $\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E}$ führt. Daraus resultiert ein kapazitives Verhalten, was zu einem Beitrag im Imaginärteil der Impedanz führt (siehe Abschnitt 2.2.3). Es wird dann, dem Prinzip der Impedanzmessung folgend, eine Stromanregung (J_n) von 10 mA cm^{-2} aufgeprägt. An dieser Stelle wird auch die resultierende, um die Phase ϕ verschobene Spannungsantwort $U(\omega)$ bestimmt. Die resultierende Spannung ergibt sich aus der Potentialdifferenz von dieser Stelle zur Erdung ($U = 0$). Die komplexe Impedanz errechnet sich analog zur gewöhnlichen Impedanzmessung mit der bereits beschriebenen Gleichung (2.12).

Interessant ist bei der Impedanzsimulation, dass die Anregungsfrequenz beliebig gewählt werden kann. Somit können theoretisch die gesamten Verluste in Elektroden und Elektrolyt im Impedanzspektrum aufgelöst werden. Man ist nicht messtechnisch auf eine obere Frequenz von 1 MHz limitiert, wie es in Abschnitt 2.2.3 beschrieben wurde. Für die Simulation der realitätsnahen Impedanz wurde ein Frequenzbereich von 30 mHz bis 0.3 MHz gewählt mit 12 Frequenzpunkten pro Dekade. Somit wurden die gleichen Frequenzen verwendet wie bei der realen Impedanzmessung.

Die Rechenzeit pro Frequenzpunkt betrug etwa 10 sec mit einem Arbeitslaptop (16 GB RAM, 2.6 GHz i5 CPU). Die Auswertung des simulierten Impedanzspektrums erfolgte dann identisch zu den real gemessenen Impedanzspektren.

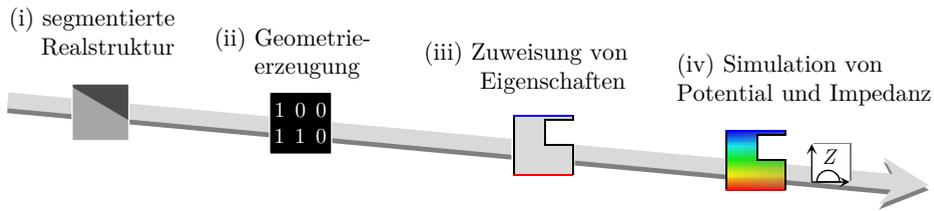


Abbildung 3.18.: Schema des Arbeitsablaufs zur FEM-Modellierung des Sauerstoffionentransports in Realstrukturen; ausgehend von (i) segmentierten Mikrostrukturdaten (ii) Verarbeitung der Bild-Information mit *MATLAB LiveLink™* zu einer Geometrie, (iii) in der Domänen und Randbedingungen gesetzt und ein Rechenetz erstellt werden, um (iv) die FEM-Berechnung zur Ermittlung von Potentialverteilung und Impedanz durchzuführen.

FEM-Modellierung von Realstrukturen

Von Interesse waren die Impedanzmodellierung und die Berechnung der Potentialverteilung von realen Strukturen der verschiedenartigen Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen. Dafür wurden die Modellzellen mit den Probenbezeichnungen MZ-1100, MZ-1200, MZ-1300 und MZ-1400 ausgewählt. Um auf zweidimensionalen Realstrukturen FEM-Simulationen durch führen zu können, musste ein Arbeitsablauf entwickelt werden, der in Abbildung 3.18 skizziert ist und im Folgenden vorgestellt wird.

(i) segmentierte Realstruktur

Ausgangspunkt waren die segmentierten Bilder der Realstrukturen der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, die mit den Methoden in Abschnitt 3.3.1 erstellt wurden (Abbildung 3.18 (b) (i)).

(ii) Geometrieerzeugung

Um daraus eine Modellgeometrie mit Domänen in *COMSOL* zu generieren, wurde die Applikation *LiveLink™* in *MATLAB* verwendet, die eine Verknüpfung von *MATLAB* und *COMSOL* ermöglicht. Zunächst wurde in *MATLAB* mit dem Befehl *imread()* jedem Pixel des eingelesenen segmentierten Realstrukturbildes (*.tif-Format) ein Matrixelement entsprechend seines Grauwerts zugewiesen (Abbildung 3.18 (ii)). Jedes dieser Matrixelemente entspricht später in der *COMSOL*-Geometrie einem Punkt (x,y) im kartesischen Koordinatensystem. Das führte aber zu dem Problem, dass die Domänen in der *COMSOL*-Geometrie keinen direkten Kontakt haben. Ein direkter Kontakt an der Stelle $(x=1, y=1)$ von Domäne 1 mit Domäne 2 würde bedeuten, dass in der *MATLAB*-Matrix das Matrixelement $(x=1, y=1)$ sowohl einen Eintrag von Domäne 1 als auch von Domäne 2 haben müsste, was nicht möglich war. Diese „Lücke“ konnte dadurch „gefüllt“ werden, dass die Materialien GDC und YSZ mit dem *erode()*-Befehl, künstlich um ein benachbartes Matrixelement erweitert wurden. Damit wurden die Ränder der Domänen geschlossen und die darin befindlichen Matrixelemente zu einer zusammenhängenden Domäne verbunden (Befehl *mphimage2geom()*).

(iii) Zuweisung von Eigenschaften

Schließlich wurde für jede Materialdomäne ein *COMSOL* kompatibles Format

(**.mph*) geschrieben, das die Modellgeometrie enthält (Befehl *mphsave()*). Diese wurden dann in *COMSOL* importiert und die zuvor genannten Domäneneigenschaften und Randbedingungen für die verschiedenen Materialien zugewiesen (Abbildung 3.18 (iii)).

(iv) Simulation von Potential und Impedanz

Nach Generierung des *mesh* erfolgte die Berechnung der Potentialverteilung der Realstrukturen und gleichzeitig die Simulation der dazugehörigen Impedanz (Abbildung 3.18 (iv)), wie zuvor beschrieben wurde. Anschließend wurde eine systematische Untersuchung der ionischen Leitfähigkeit und der relativen Permittivität von SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion durchgeführt, um das elektrochemische Verhalten in Abhängigkeit der Mikrostruktur zu untersuchen und mit diesem Wissen den physikalischen Ursprung von Prozessen im Impedanzspektrum zu klären.

Weil der zweidimensionale Ausschnitt der Grenzfläche ausreichend groß gewählt wurde, konnte das Verhalten der Sauerstoffionendiffusion über die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche in Abhängigkeit von der räumlichen Verteilung und den Eigenschaften von SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion simuliert werden.

Ergebnisse mit noch höherer Genauigkeit lassen sich mit dreidimensionalen Realstrukturen erzielen, weshalb dieses für eine repräsentative Probe durchgeführt wurde. Schritt (ii) in Abbildung 3.18 wurde dabei durch die kommerzielle Software *Simpleware ScanIP* der Firma *Synopsys* (USA) ersetzt. Mit dieser war es möglich, dreidimensionale Strukturen zu verarbeiten. Es wurden die segmentierten Bilddaten einer FIB/REM-Tomographie in *Simpleware ScanIP* eingelesen und dann programmintern ein *mesh* generiert. Das Volumen der Realstruktur musste jedoch zuvor auf einen Volumenausschnitt von $15 \times 3 \times 0.15 \mu\text{m}^3$ beschnitten und die Voxelgröße auf 50 nm^3 vergrößert werden, da sonst zu viele *mesh*-Elemente erzeugt worden wären und die Rechenleistung zur Durchführung einer Simulation nicht ausgereicht hätte. Nichtsdestotrotz führte die hohe Datenmenge bei den etwa 2.7 Mio. generierten Elementen zu einer Rechenzeit von etwa 6 h mit einem Arbeitslaptop. Aufgrund der zu hohen Speicherauslastung beim Zwischenspeichern der Daten war es nicht möglich, eine Impedanzanregung mit geringem Fehler zu simulieren. Es war aber möglich, den flächenspezifischen Widerstand bei einer Gleichstromanregung zu ermitteln.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Elektrochemisches Verhalten von Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen

Das elektrochemische Verhalten von Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen, bestehend aus LSCF-Kathode, GDC-Diffusionsbarriere und YSZ-Elektrolyt, wird in diesem Kapitel umfangreich analysiert. Zuerst wird ein idealisiertes Modellsystem charakterisiert, um das ideale Verhalten der hier verwendeten Kathode zu verstehen. Dann wird die Komplexität erhöht und das technische System einer Vollzelle charakterisiert. Durch Modifikation der Herstellung der GDC-Diffusionsbarriere sollen gezielt deren Funktionalität beeinflusst und verschiedenartige Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen mit eindeutig unterschiedlichen Leistungsfähigkeit erzeugt werden. Dahinter steht die Idee, unterschiedlich ausgeprägte Verteilungen von Zweitphasen zu erhalten, deren Einfluss als Ziel dieser Arbeit verstanden und modelliert werden soll. Der Oberbegriff Zweitphase schließt die beiden ungewünschten Materialphasen SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion ein, die inhärent an der Grenzfläche auftreten und in den Grundlagen (Kapitel 2) eingeführt wurden. Mithilfe von symmetrischen Modellzellen lassen sich schließlich die bei den Vollzellen gefundenen Merkmale neuartigen Verlustprozessen zuordnen.

4.1.1. Ideales Verhalten

In diesem Abschnitt wird das elektrochemische Verhalten zunächst grundlegend an einer LSCF/GDC-Grenzfläche charakterisiert. Diese LSCF/GDC-Grenzfläche wird als ideal bezeichnet, weil gemäß Abschnitt 2.3.4 keine Zweitphasen oder Interdiffusion auftreten. Die Charakterisierung erfolgt mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS). Die Berechnung der dazugehörigen Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) wird im Folgenden genutzt, um die auftretenden physikalischen Prozesse mithilfe ihrer spezifischen Relaxationsfrequenz zu separieren.

Oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrolliertes Verhalten

Für das hier verwendete LSCF wurde ein oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrolliertes Verhalten erwartet, das nach dem ALS-Modell eine *Gerischer* Impedanz aufweist. Wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, kann die *Gerischer* Impedanz modelliert (Z_{chem}) werden und so der zu erwartende Polarisationswiderstand (R_{Pol}) berechnet werden. Abbildung 4.1 (a) zeigt die simulierte *Gerischer* Impedanz einer

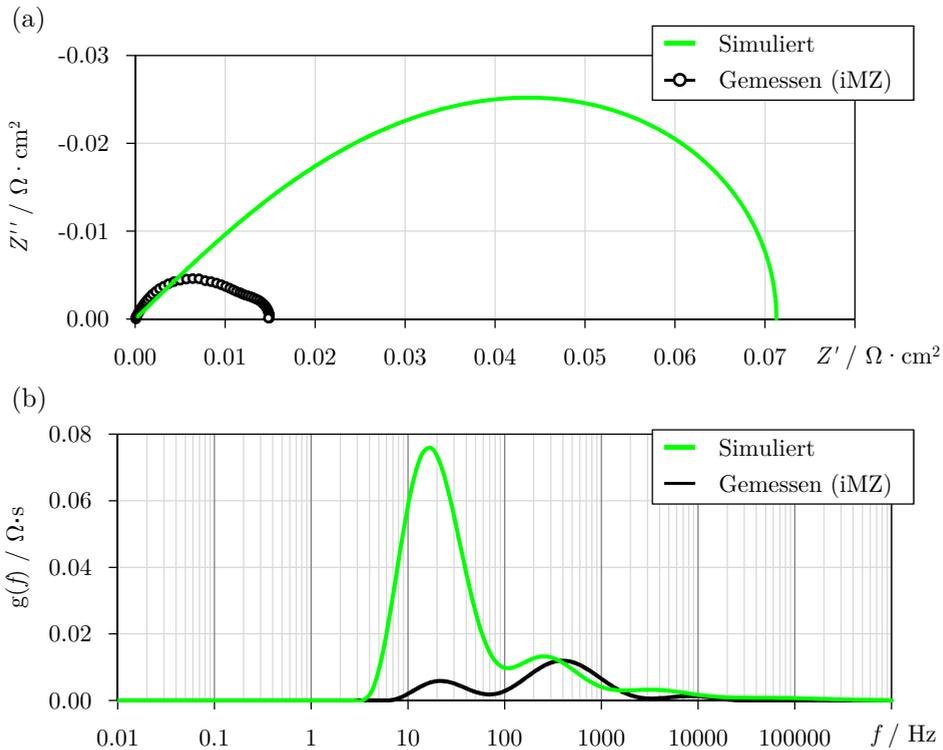


Abbildung 4.1.: Simuliertes und gemessenes Verhalten einer Kathode bei 750 °C in Luft. (a) Die simulierte *Gerischer* Impedanz zeigt einen höheren Polarisationswiderstand und Unterschiede in der Impedanzform im Vergleich zu der gemessenen Zelle iMZ. (b) Die Prozesse in den dazugehörigen DRT zeigen deutliche Unterschiede in ihrem Frequenzverhalten.

LSCF-Kathode mit den von BOUWMEESTER [198] ermittelten k^δ und D^δ -Werten ($k^\delta = 1.2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$) und ($D^\delta = 4.4 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-2}$) bei 750 °C sowie den Parametern in Tabelle 3.6. Die DRT der simulierten *Gerischer*-Impedanz in Abbildung 4.1 (b) zeigt einen dominierenden niederfrequenten Prozess und charakteristische höherfrequente Ausläufer, die von der Kopplung von Oberflächenaustausch und Festkörperdiffusion herrühren.

Ihr gegenübergestellt ist die gemessene Impedanz des *idealen Modellsystems* (iMZ). Die Impedanzen zeigen jeweils den Beitrag von einer Kathode, also die Hälfte der symmetrischen Zelle. Der ohmsche Widerstandsanteil (R_Ω) von iMZ wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Impedanzen abgezogen. Die Gegenüberstellung zeigt deutliche Unterschiede: Die gemessene Zelle iMZ zeigt nicht die typische Form einer *Gerischer*-Impedanz (demzufolge auch eine andere DRT-Form) und weist zudem einen geringeren Polarisationswiderstand auf (gemessen $R_{\text{Pol}} = 15 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, simuliert $R_{\text{Pol}} = 71 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$). Die Unterschiede zwischen Messung und Simulation lassen sich

erklären, wenn berücksichtigt wird, dass neben der Elektrochemie auch zusätzliche Prozesse auftreten können (vgl. Abschnitt 3.4.1):

Gasdiffusionsverluste treten zusätzlich durch Limitierung der Gasdiffusionspfade in dem gemessenen System auf und wurden bei der simulierten *Gerischer*-Impedanz nicht berücksichtigt. Typischerweise treten sie dann als entkoppelter Prozess im niederfrequenten Bereich auf ($f = 1$ bis 50 Hz) [48]. Sie würden die simulierte Impedanz noch weiter erhöhen.

Oberflächenaustauschkinetiken könnten besser ablaufen (höherer k^δ -Wert) als erwartet, was dazu führen kann, dass der Sauerstoffeinbau in einem sehr schmalen Bereich nahe dem Elektrolyten stattfindet. Der Pfad der Sauerstoffionen durch den Festkörper verkürzt sich und die Festkörperdiffusion D^δ wird vernachlässigbar. Sauerstoffeinbau und die Festkörperdiffusion sind dann nicht mehr gekoppelt es wird von einem oberflächenaustauschkontrollierten Verhalten gesprochen, das mit einem RQ -Element beschrieben werden kann (vgl. Abschnitt 3.4.1). Das würde einen niedrigeren Polarisationswiderstand und eine hohe Relaxationsfrequenz des Oberflächenaustauschprozesses bedeuten ($f > 100$ Hz). Zusammengenommen würde dies die simulierte *Gerischer*-Impedanz verkleinern und zu einer Veränderung hin zu einer RQ -Impedanz führen.

Ladungsübertrittsverluste an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche und beim Ladungsübertritt Kontaktnetz/Kathode sind in der simulierten *Gerischer*-Impedanz nicht berücksichtigt. Sie treten üblicherweise als halbkreisförmige Impedanz (RQ -Element) in einem höheren Frequenzbereich auf ($f \approx 1000$ Hz [199]) auf als der Oberflächenaustausch (vgl. Abschnitt 3.4.1). ADLER beschreibt in [48], dass bei oberflächenaustauschkontrolliertem Verhalten die Relaxationsfrequenz für den Oberflächenaustausch sehr hoch sein kann ($f > 100$ Hz) und dann mit den Ladungsübertrittsprozessen überlappt. Eine Trennung der Prozesse sei dann erschwert. Da diese Prozesse nicht in der simulierten Impedanz enthalten sind, würden sie zusätzlich zu Vergrößerungen führen und somit die Diskrepanz zwischen Messung und Simulation noch weiter vergrößern.

Zusammenfassend sprechen viele Argumente dafür, dass das verwendete LSCF ein oberflächenaustauschkontrolliertes Verhalten zeigt und entsprechend die Verwendung des ALS-Modells zur Beschreibung der Kathodenelektrochemie überprüft werden muss.

Oberflächenaustauschkontrolliertes Verhalten

Oberflächenaustauschkontrolliertes Verhalten ist von Dünnschicht-Kathoden und Nano-Kathoden bekannt. Anhand der Nano-Kathode von HAYD soll dieses Verhalten näher beschrieben und dann auf die vorliegende LSCF-Kathode übertragen werden [41]. Die von HAYD untersuchte Nano-Kathode bestand aus einer 200 nm dünnen $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ -Kathode mit Partikelgrößen von 17 bis 90 nm auf einem 10GDC-Elektrolytsubstrat, wie es auch in dieser Arbeit verwendet wird. Die elektrische Kontaktierung erfolgte durch eine poröse und sehr grobkörnige $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ Stromsammlerschicht (40 μm Dicke). Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4.2 (a) zu finden. HAYD fand experimentell heraus, dass die gesamte Nano-Kathode elektrochemisch aktiv ist und $d_{Kat} < l_\delta$ gilt, was bedeutet, dass der gesamte Sauerstoffeinbau vollständig dort stattfindet. Das ALS-Modell ist anwendbar, weil weiterhin die Relation $l_\delta \gg P_{\text{Nano-Kathode}}$ gilt, die besagt, dass die Eindringtiefe größer als die Partikelgröße ist. Wie in Abschnitt 3.4.1 erläutert, zeigt die Impedanz dann ein halbkreisförmiges RQ -Verhalten, wobei der Widerstand R die Verluste des Sauerstoffaufbaus in das Kathodenmaterial beschreibt. ADLER erklärt in [48], dass in so einem Fall der Großteil der Elektrode elektrochemisch inaktiv ist und nur noch als 'inertter Stromsammler' fungiert. Dies wurde von HAYD [41] experimentell bestätigt; seine $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ -Stromsammlerschicht war tatsächlich elektrochemisch inert.

Übertragen auf die untersuchte LSCF-Kathode wäre die Folge von oberflächenaustauschkontrolliertem Verhalten und sehr hohen k^δ -Werten, dass die Eindringtiefe der Elektrochemie l_δ nach Gleichung (3.17) kleiner wird als die Partikelgröße ($l_\delta \ll P_{\text{LSCF-Kathode}}$). $P_{\text{LSCF-Kathode}}$ wurde von ENDLER-SCHUCK bei der Mikrostrukturanalyse zu 555 nm mittlere Partikelgröße bestimmt [49]. Nach der Beschreibung des ALS-Modells in Abschnitt 3.4.1 ist dann die Grenze des ALS-Modells

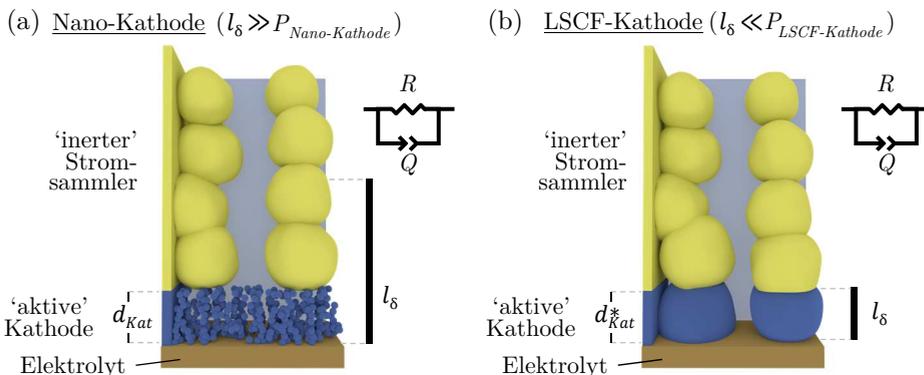


Abbildung 4.2.: Schema der Relation von Eindringtiefe l_δ und Partikelgröße P bei Kathoden mit oberflächenaustauschkontrolliertem Verhalten (nicht maßstabsgetreu).

(a) Nano-Kathoden mit $l_\delta \gg P_{\text{Nano-Kathode}}$ und (b) LSCF-Kathoden $l_\delta \ll P_{\text{LSCF-Kathode}}$ mit oberflächenaustauschkontrolliertem Verhalten treten als RQ -Element in der Impedanz auf. In beiden Fällen fungiert der inaktive Bereich der Elektrode als 'inertter Stromsammler'.

erreicht und in der Impedanz treten Prozesse auf, die Verluste beschreiben, die lokalisiert im Bereich der Dreiphasengrenze LSCF/GDC/Gas stattfinden [48]. Einer dieser Prozesse wird der Oberflächenaustauschprozess sein, bei dem ein Sauerstoffion in den Festkörper eingebaut wird. Im weiteren Verlauf wird die These verfolgt, dass dieser Prozess mit einem RQ -Element modelliert werden kann. Aufgrund des Versagens des ALS-Modells ist Gleichung (3.17) für die Bestimmung der Eindringtiefe l_δ nicht mehr anwendbar und es kann eine neue elektrochemisch aktive Dicke der LSCF-Kathode (d_{Kat}^*) definiert werden. d_{Kat}^* ist dann analog zur Dicke der Nano-Kathode (d_{Kat}) zu verstehen, was bedeutet, dass ein Großteil der LSCF-Kathode als „inert Stromsammelner“ zu verstehen ist (siehe Abbildung 4.2 (b)). Der Oberflächenaustauschkoeffizient k^δ der LSCF-Kathode kann dann in Abhängigkeit von d_{Kat}^* mit Gleichung (4.1) berechnet werden.

$$k^\delta = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F^2} \cdot \frac{\gamma}{c_{mc} \cdot R_{chem}} \cdot \frac{1}{a \cdot d_{Kat}^*} \quad (4.1)$$

Wird beispielsweise $d_{Kat}^* = 200$ nm und $R_{chem} = R_{Pol} = 15$ m Ω cm² angesetzt, ergibt sich in Luft bei 750 °C ein k^δ von etwa 5.8×10^{-4} m s⁻¹, was eine Größenordnung besser wäre als das $k^\delta = 1.2 \times 10^{-5}$ m s⁻¹, das von BOUWMEESTER in [198] ermittelt wurde (siehe dazu auch Appendix A.2). Gleichung (4.1) ist eine Umformung der für dichte LSCF-Schichten bekannten Formel aus [200], erweitert um einen Term $a \cdot d_{Kat}^*$, der die Oberfläche der porösen Mikrostruktur a berücksichtigt. Dieser Term wurde auch von HAYD in [41] auf die Nano-Kathode angewandt, ist in dieser Arbeit aber zum ersten Mal erfolgreich auf die LSCF-Kathode mit größeren Partikelgrößen angewandt worden. Die Berechnungsmethodik wurde unter anderem auf das Material BSCF angewandt und ist zusammen mit ALMAR in [201] veröffentlicht worden.

Neben dem Oberflächenaustausch sind noch weitere weitere Prozesse in der gemessenen Impedanz enthalten, die es zu identifizieren gilt.

Prozessidentifikation

Um alle Prozesse, die an der Kathoden/Elektrolyt Grenzfläche einschließlich des Oberflächenaustausches auftreten eindeutig, zu identifizieren, muss eine ausführliche Charakterisierung durchgeführt werden. Diese erfolgt hier an der idealen Modellzelle (iMZ) durch systematische Variation der Betriebsparameter Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) und Temperatur (T).

Die Impedanzen der p_{O_2} -Variation sind in Abbildung 4.3 (a) für 750 °C gezeigt. Die dazugehörigen DRT in Abbildung 4.3 (b) zeigen den Verlauf der Prozesse deutlich. Prozess P1 im niederfrequenten Teil des Spektrums zeigt die stärkste p_{O_2} -Abhängigkeit, wächst mit sinkendem Sauerstoffanteil und verringert seine Relaxationsfrequenz f_{P1} von 80 zu 2 Hz. P2 weist eine ähnliche p_{O_2} -Abhängigkeit auf, jedoch mit geringerem Widerstand (= Fläche unter DRT) und insgesamt einer höheren Relaxationsfrequenz (f_{P2} sinkt von 150 auf 30 Hz). Der Widerstand von P3 ist schwächer vom p_{O_2} abhängig, hauptsächlich verringert sich die Relaxationsfrequenz f_{P3} von 800 auf 150 Hz. P4 ist nahezu unabhängig vom p_{O_2} .

Die Impedanzen der T -Variation sind in Abbildung 4.5 (a) dargestellt. Die dazugehörigen DRT in Abbildung 4.5 (b) zeigen ein starkes Anwachsen der Prozesse P2, P3 hin zu niedrigeren Temperaturen. Die Relaxationsfrequenzen verringern sich für P2 (f_{P2}) von 150 auf 40 Hz und für P3 (f_{P3}) von 400 auf 150 Hz. P1 und P4 scheinen nahezu temperaturunabhängig zu sein, wenn berücksichtigt wird, dass Änderungen durch Überlappung von P2 und P3 auftreten können.

Ersatzschaltbild und Quantifizierung

Wird ein einfaches Ersatzschaltbild aus vier in Serie geschalteten RQ -Elementen und einem ohmschen Widerstandselement R_{Ω} , wie in Abbildung 4.4 gezeigt, verwendet, lassen sich die einzelnen Prozesse mit einem CNLS-Fit (engl. *complex nonlinear least square*) quantifizieren. Die Ergebnisse des CNLS-Fits sind als flächenspezifische Widerstände (engl. *area specific resistance, ASR*) in Abbildung 4.6 dargestellt. Abbildung 4.6 (a) zeigt die pO_2 -Variation bei $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ und (b) die T -Variation bei konstantem $pO_2 = 0.21\text{ atm}$. Die Verluste R_p der Prozesse P2, P3 und P4 werden

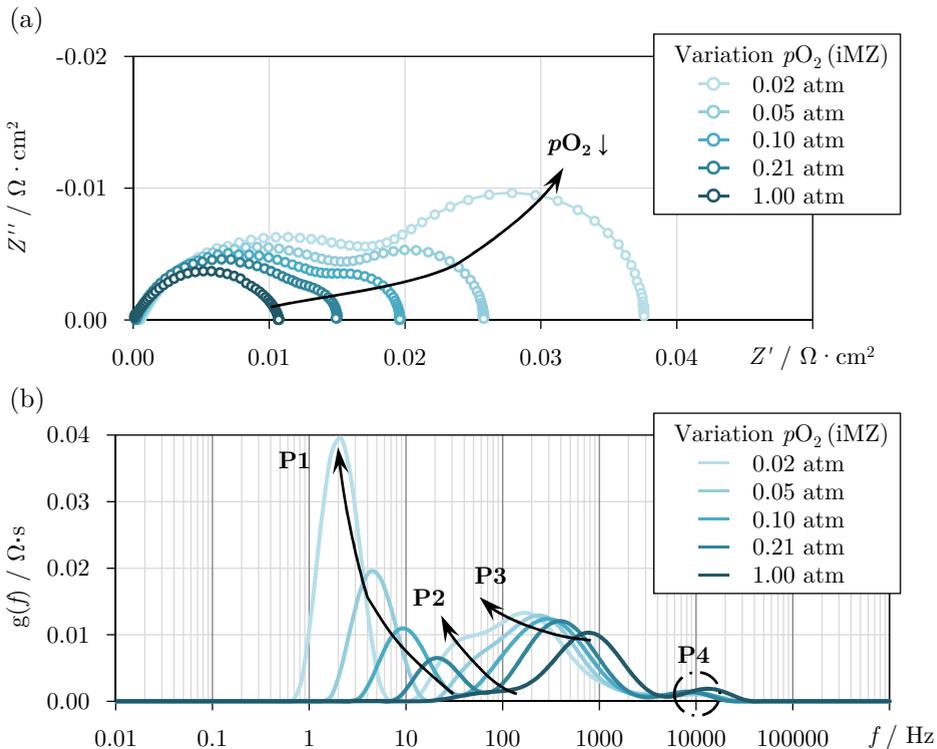


Abbildung 4.3.: Elektrochemisches Verhalten einer Kathoden/Elektrolyt Grenzfläche bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks (pO_2) und konstanter Betriebstemperatur $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zelle iMZ). Die Messdaten sind halbiert und stellen eine Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche dar.

(a) Impedanzen von $pO_2 = 0.02$ bis 1 atm und (b) die dazugehörigen DRTs mit vier Prozessen (P1-P4), von denen P1 und P2 eine starke, P3 und P4 eine schwache pO_2 -Abhängigkeit zeigen.

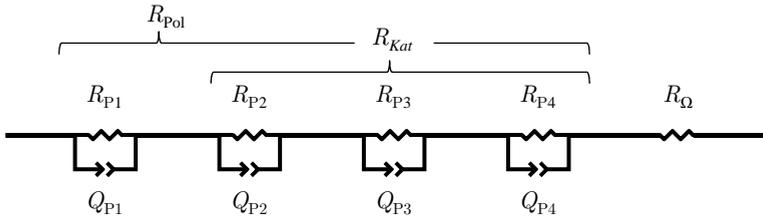


Abbildung 4.4.: Ersatzschaltbild für die Quantifizierung der Prozesse an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche der *idealen Modellzelle* (iMZ).

nachfolgend der Kathode und der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche zugeordnet und sind deshalb in Abbildung 4.6 zusätzlich mit R_{Kat} zusammengefasst (siehe auch Abbildung 4.4).

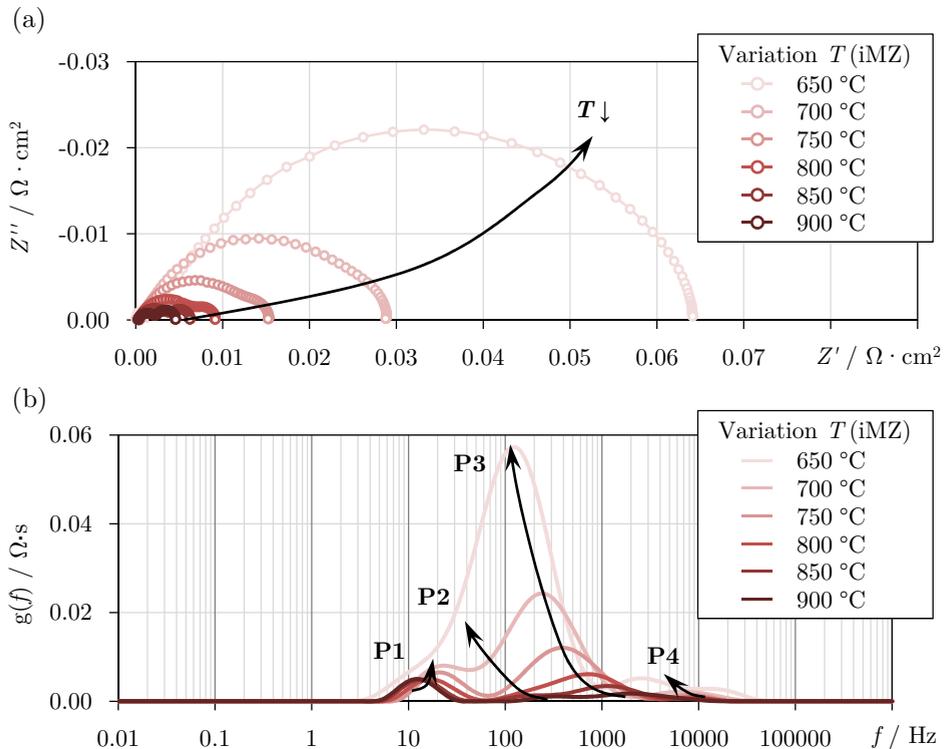


Abbildung 4.5.: Elektrochemisches Verhalten einer Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche bei Variation der Betriebstemperatur (T) und konstantem Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} = 0.21$ atm (Zelle iMZ). Die Messdaten sind halbiert und stellen eine Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche dar.

(a) Impedanzen von $T = 650$ bis 900 °C und (b) die dazugehörigen DRT mit vier Prozessen (P1-P4) von denen P2 und P3 eine starke, P1 und P4 eine schwache T -Abhängigkeit zeigen.

Prozesszuordnung

Da nun alle auftretenden Prozesse identifiziert und quantifiziert sind, ist es möglich, diesen jeweils einen physikalischen Ursprung zuzuordnen. Für eine korrekte Zuordnung sind die thermische Aktivierung der Prozesse (Abhängigkeit von T) und damit die Aktivierungsenergie E_{Akt} (Gleichung (2.27)) und die $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit entscheidende Parameter (Gleichung (3.16)). Die Messdaten wurden zum besseren Vergleich mit den Vollzellen halbiert und stellen eine Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche dar. Der ohmsche Widerstandsanteil (R_{Ω}) wird hier nicht explizit behandelt, da er hauptsächlich dem Beitrag des 10GDC-Elektrolytsubstrates entspricht und deshalb nicht charakteristisch für die Grenzfläche ist.

P1 – Gasdiffusion

Prozess P1 ist nicht von der Temperatur abhängig, zeigt aber deutliche $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit, die durch $p\text{O}_2^n$ beschrieben werden kann. Der Exponent $n = -0.89$ liegt in etwa in dem Bereich, der auch von LEONIDE und HAYD [10, 167, 8, 202] in dieser Messkonfiguration bestimmt wurde ($n = -0.93$ bis -1.08). Der physikalische Ursprung dieses Prozesses ist demnach der Gasumsatzverlust in der verwendeten Gaskanalgeometrie des Al_2O_3 -Kontaktlotzes, der in Abschnitt 3.2.2 beschrieben wurde.

P2 – Oberflächenaustausch

Prozess P2 zeigt eine hohe thermische Aktivierung ($E_{\text{Akt}} = 0.98$ eV) und einen $p\text{O}_2$ -Exponenten von $n = -0.48$. Damit zeigt P2 das für den Oberflächenaustausch erwartete Verhalten, das bei derartigen Perowskiten nachgewiesen wurde ($n = -0.5$ bis -0.6 aus [167, 203, 204]). Es bestätigt sich die Vermutung, dass der Oberflächenaustausch, also der Sauerstoffeinbau, schneller abläuft als erwartet und ein höheres k^{δ} vorliegen muss.

P3 – Ladungsübertritt (O^{2-})

Prozess P3 zeigt eine schwache Abhängigkeit vom $p\text{O}_2$ ($n = -0.11$), aber die stärkste thermische Aktivierung ($E_{\text{Akt}} = 1.31$ eV). Die dem Prozess zugehörige Kapazität C_{P3} liegt im Bereich von 23 bis 65 mF/cm² (für 650 bis 900 °C) und ist damit im typischen Bereich von Grenzflächenkapazitäten zwischen Perowskiten und Elektrolyten [188, 199]. Der Prozess kann folglich mit den Verlusten assoziiert werden, die entstehen, wenn ein Sauerstoffion die Grenzfläche von LSCF zum GDC-Elektrolyten übertritt.

P4 – Ladungsübertritt (e^-)

Prozess P4 zeigt keine $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit und ist schwach thermisch aktiviert ($E_{\text{Akt}} = 0.65$ eV). Der hohe Frequenzbereich ($f_{P4} \approx 10\,000$ Hz), in dem P4 auftritt, ist typisch für Verluste rein elektronischer Natur beim Ladungsübertritt von Elektronen vom Kontaktnetz zur Elektrode [48].

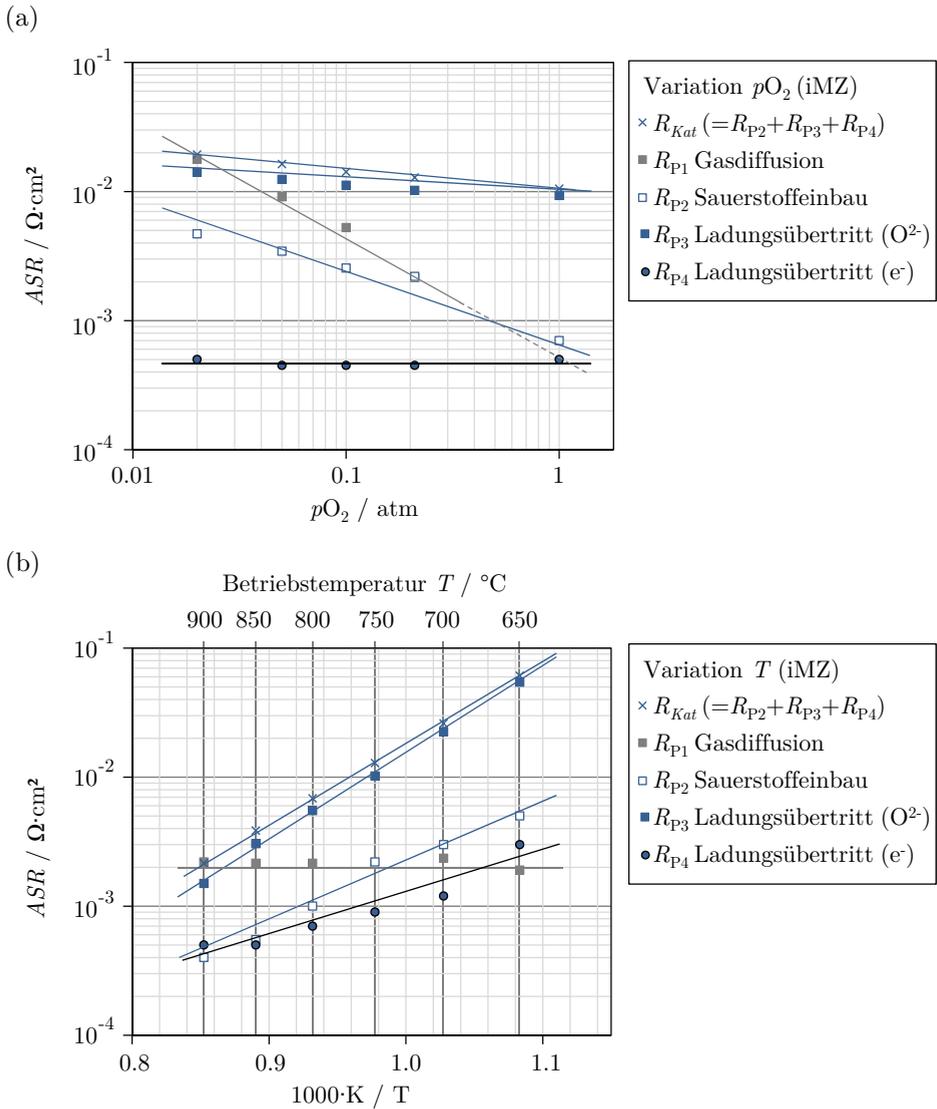


Abbildung 4.6.: Verluste einer idealen Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche der Probe iMZ. Die Messdaten sind halbiert und stellen eine Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche dar. Ergebnisse des CNLS-Fits für (a) die pO_2 -Variation bei einer Betriebstemperatur von $750^\circ C$ und (b) die T -Variation bei $pO_2 = 0.21$ atm.

Fazit

Das elektrochemische Verhalten der in dieser Arbeit verwendeten LSCF/GDC-Grenzfläche konnte nachvollzogen werden und die physikalischen motivierten Verlustprozesse sind verstanden. In Tabelle 4.1 werden die Ergebnisse nochmals zusammengefasst und mit dem von ADLER erwarteten Verhalten verglichen, das in Abschnitt 3.4.1 vorgestellt wurde [48]. Es zeigt sich, dass alle Prozesse einer mischleitenden Kathode mit oberflächenaustauschkontrolliertem Verhalten gefunden wurden, weshalb im weiteren Verlauf die im ALS-Modell eingeführte Notation verwendet wird.

Tabelle 4.1.: Das experimentell ermittelte Verhalten einer idealen LSCF/GDC-Grenzfläche (Probe iMZ), den „bekannten Prozessen“ im ALS-Modell zugeordnet [48].

Prozess	iMZ		ALS-Modell	Element
Gasdiffusion	P1	→	P_{Gas}	RQ
Sauerstoffeinbau	P2	→	P_{chem}	RQ
Ladungsübertritt (O^{2-})	P3	→	$P_{Int,2}$	RQ
Ladungsübertritt (e^-)	P4	→	$P_{Int,1}$	RQ

4.1.2. Verhalten von technischen Vollzellen

Übergeordnetes Ziel ist die Analyse der Leistungsfähigkeit von Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen in Gegenwart von Zweitphasen und Interdiffusion. In diesem Zusammenhang soll das technische System einer Vollzelle charakterisiert werden, wobei zwei Veränderungen berücksichtigt werden müssen:

Anode – Die SOFC-Vollzelle besteht aus Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche und Anode. In der Ni/YSZ-Anode wird H_2 elektrochemisch zu H_2O oxidiert. Diese Reaktion ist verlustbehaftet und hat zur Folge, dass zusätzliche Prozesse im Impedanzspektrum auftreten.

Zweitphasen und Interdiffusion – Die LSCF-Kathode ist im technischen System auf eine dünne GDC-Diffusionsbarriere aufgebracht, um den direkten Kontakt zum YSZ-Elektrolyten zu verhindern. Wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, ist damit zu rechnen, dass sich je nach Beschaffenheit der GDC-Diffusionsbarriere als Folge von Materialwechselwirkungen zwischen LSCF und YSZ Zweitphasen ausbilden und Interdiffusion von GDC und YSZ auftritt.

Für die Untersuchungen muss deshalb garantiert sein, dass die vorgenommenen Modifikationen der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche die Anode(-prozesse) nicht beeinflussen. Dies wird dadurch erzielt, dass die Co-Sintertemperatur der GDC-Diffusionsbarriere stets geringer ist als die Sintertemperatur der Elektrolyt/Anoden-Halbzelle von $1400^\circ C$. Einziges Unterscheidungsmerkmal der untersuchten technischen Vollzellen ist die Höhe der Co-Sintertemperatur der siebgedruckten GDC-Diffusionsbarriere auf dem YSZ-Elektrolyten. Details zur Präparationsroutine finden

sich in Abschnitt 3.1. Die Proben werden mit TZ-1100, TZ-1150, TZ-1200, TZ-1250 und TZ-1300 bezeichnet, wobei die Zahl jeweils die Co-Sintertemperatur der GDC-Diffusionsbarriere angibt. Wie in den Grundlagen in Abschnitt 2 beschrieben wurde, ist mit einer Interdiffusion von GDC und YSZ zu rechnen sowie auch mit Unterschieden in der Verdichtung der GDC-Schicht selbst, die die Funktionalität hinsichtlich der Bildung von SrZrO_3 beeinflussen (Abschnitt 2.3.4). Zusätzlich wird eine GDC-Diffusionsbarriere mit physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*, PVD) untersucht (Probenbezeichnung TZ-PVD). PVD-GDC-Diffusionsbarrieren werden bei geringen Temperaturen aufgebracht, was bedeutet, dass keine GDC/YSZ-Interdiffusion auftritt, und sind dennoch dicht, sodass keine Diffusionspfade für gasförmige Sr-Spezies zur Verfügung stehen (vgl. Abschnitt 2.3.4). Zweitphasen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche können damit ausgeschlossen werden¹. Die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche der Probe TZ-PVD sollte demzufolge mit dem idealen Modellsystem (iMZ) aus Abschnitt 4.1.1 vergleichbar sein.

Leistungskennlinien

Wie sich die unterschiedlichen Co-Sintertemperaturen von GDC auf YSZ auf die Leistungsfähigkeit auswirken, kann der Abbildung 4.7 direkt anhand der Leistungs-

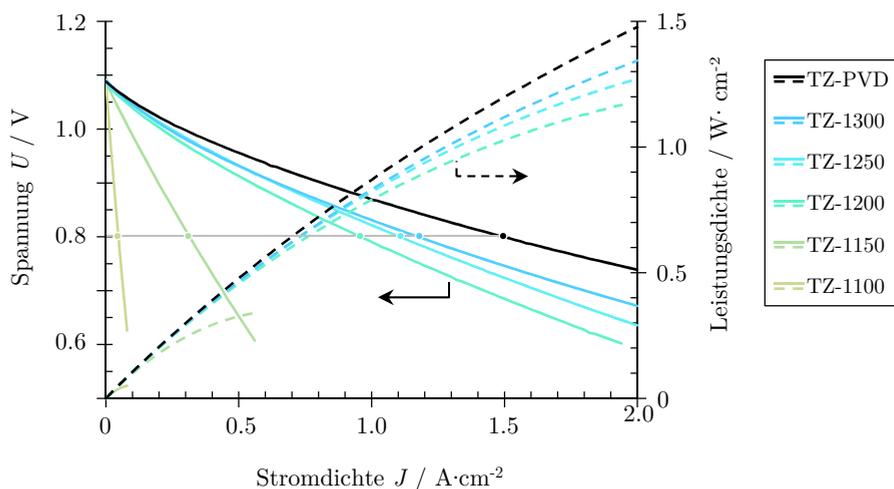


Abbildung 4.7.: Leistung der technischen Vollzellen mit modifizierter GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (TZ-1100 bis TZ-1300) und idealer PVD-GDC-Diffusionsbarriere (TZ-PVD). Leistungskennlinien und Leistungsdichte bei einer Betriebstemperatur von 750 °C (Kathode: $p_{\text{O}_2} = 0.21$ atm, Anode: 5.5 % H_2O in H_2).

¹Untersuchungen von WANG ergaben, dass bei extremen Sinterbedingungen der LSCF-Kathode (1200 °C für 168 h) auch Zweitphasen bei PVD-GDC-Diffusionsbarrieren auftreten können [93]. Eine SrZrO_3 -Zweitphase bildet sich dann entlang von Korngrenzen der dichten PVD-GDC-Diffusionsbarriere [93].

kennlinien bei einer Betriebstemperatur von $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ entnommen werden. TZ-1100 zeigt den stärksten Abfall der Kennlinie. Beim Abbruchkriterium von 0.6 V erreicht diese Zelle lediglich 0.08 A cm^{-2} . TZ-1300 weist die flachste Kennlinie auf und erzielt hohe Leistungsdichten von 0.94 W cm^{-2} bei gleichzeitig hoher Arbeitsspannung von 800 mV . Die höchste Leistungsdichte wird von TZ-PVD erzielt. Diese Zelle erreicht 1.48 W cm^{-2} bei 2 A cm^{-2} und am Arbeitspunkt von 800 mV eine Leistungsdichte von 1.19 W cm^{-2} . Das starke Abknicken der Kennlinie bei niedrigen Stromdichten weist darauf hin, dass die nicht-linearen Aktivierungspolarisationsverluste, die im Polarisationsanteil enthalten sind, die Verluste der Zellen mit niedrigen GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen dominieren.

Für die Zellen mit siebgedruckter GDC-Diffusionsbarriere gilt, dass, je höher die GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur wird, desto geringer werden die inneren Verluste und demzufolge wird die Leistung höher. Abbildung 4.8 zeigt, dass dieser Trend über den Bereich einer Betriebstemperatur von 600 bis $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ gültig ist. Dazu wurde die gemessene Leistungsdichte bei 0.8 V herausgegriffen.

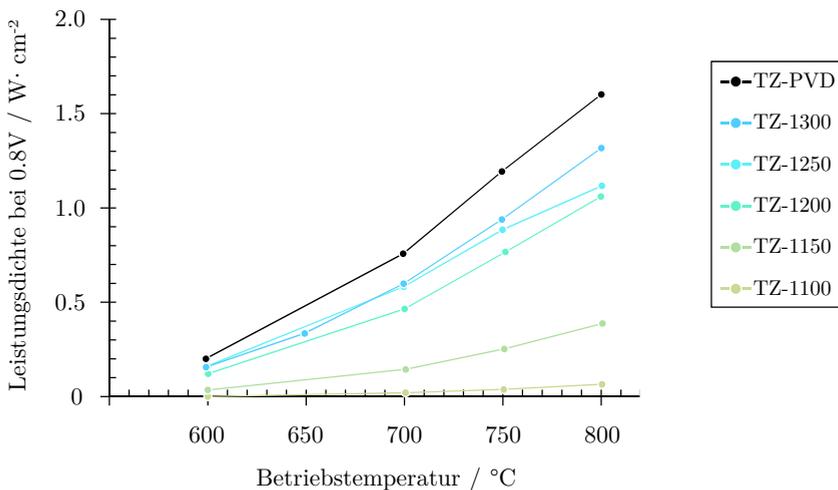


Abbildung 4.8.: Leistung der technischen Vollzellen mit modifizierter GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (TZ-1100 bis TZ-1300) und idealer PVD-GDC-Diffusionsbarriere (TZ-PVD) als Funktion der Betriebstemperatur.

Ermittelte Leistungsdichte bei einer Arbeitsspannung von 0.8 V (Kathode: $p_{\text{O}_2} = 0.21\text{ atm}$, Anode: $5.5\text{ \% H}_2\text{O}$ in H_2).

Elektrochemisches Verhalten

Die systematische Modifikation der GDC-Diffusionsbarriere bei der Herstellung hat deutlich gemacht, dass Unterschiede in der Leistungsfähigkeit und im elektrochemischen Verhalten ausschließlich auf die verschiedenartigen Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen zurückzuführen sind. Abbildung 4.9 (a) zeigt in diesem Zusammenhang die Impedanzen der Vollzellen und Abbildung 4.9 (b) die dazugehörigen DRT bei einer Betriebstemperatur von 750 °C. TZ-1100 weist die größte Impedanz und entsprechend den höchsten Polarisationsanteil (R_{Pol}) aller untersuchten Zellen auf. Bei einer Betriebstemperatur von 750 °C, synthetischer Luft an der Kathode ($p\text{O}_2=0.21$ atm) und einer Brenngasbefeuchtung von 60 % H_2O in H_2 ergibt sich ein R_{Pol} von $5.866 \Omega \text{ cm}^2$. Die DRT weist darauf hin, dass ein einzelner niederfrequenter Prozess P_{NF} bei etwa 50 Hz das Spektrum bestimmt. Zusätzlich finden sich ein sehr niederfrequenter Prozess P_{SNF} bei etwa 3 Hz und ein hochfrequenter Prozess P_{HF} bei 2000 Hz.

Abbildung 4.9 (b) zeigt, dass bei Zelle TZ-1150 der Widerstand von P_{NF} deutlich gesunken und der Prozess in Richtung zu höherer Frequenzen von etwa 300 Hz verschoben ist. Der hochfrequente Prozess P_{HF} ist schneller. Er liegt bei 6000 Hz und überlappt damit mit den Prozessen der Anodenelektrochemie ($\text{P}_{2\text{A}}+\text{P}_{3\text{A}}$) nach LEONIDE [8]. Die nachfolgend als „neue Prozesse“ bezeichneten Prozesse P_{SNF} , P_{NF} und P_{HF} verlieren an Bedeutung bei den Zellen TZ-1200, TZ-1250, TZ-1300 und TZ-PVD. Der R_{Pol} sinkt daraufhin für Zelle TZ-1300 um den Faktor 36 auf einen Wert von $0.164 \Omega \text{ cm}^2$. Wie die DRT in Abbildung 4.9 (c) zeigen, verschwinden die „neuen Prozesse“ gänzlich, sodass sie nicht mehr vom restlichen Spektrum unterschieden werden können. In den DRT der Zellen TZ-1200, TZ-1250, TZ-1300 und TZ-PVD sind schließlich nur noch die von LEONIDE identifizierten Prozesse von Substrat ($\text{P}_{1\text{A}}$), Anode ($\text{P}_{2\text{A}}+\text{P}_{3\text{A}}$) und Kathode ($\text{P}_{2\text{C}}$) einer Vollzelle erkennbar [8]. Im Rahmen der Reproduzierbarkeit zeigen diese Zellen ein vergleichbares Verhalten. Die deutlichsten Unterschiede im Bereich der Gasdiffusionsverluste bei etwa 15 Hz sind auf nur geringfügige Schwankungen der Brenngasbefeuchtung zurückzuführen (5.5 ± 0.75 % H_2O in H_2). Die Elektrochemien von Kathode, zwischen 100 und 1000 Hz, und Anode, oberhalb von 1000 Hz sind nahezu identisch. Abbildung 4.10 (a) zeigt den R_{Pol} als Funktion der Betriebstemperatur. Daraus leitet sich ab, dass drastische Widerstandsunterschiede über dem Betriebstemperaturbereich von 600 bis 800 °C beobachtet werden, was insbesondere bei niedrigen Betriebstemperaturen von 600 °C zu Widerständen von bis zu $61.590 \Omega \text{ cm}^2$, für TZ-1100, führen kann.

Der zuvor gefundene Leistungstrend, bei dem ein gradueller Anstieg der Leistungsfähigkeit von niedrigen zu hohen GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen beobachtet wurde, spiegelt sich jedoch nicht eindeutig wider. Erst durch vollständige Auswertung der Impedanz ergibt sich, dass der ohmsche Anteil (R_{Ω}) einen nicht unerheblichen Verlustbeitrag leistet. Abbildung 4.10 (b) zufolge, sinkt der R_{Ω} im Mittel mit steigender GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur von TZ-1100 mit $0.159 \Omega \text{ cm}^2$ bis TZ-1300 mit $0.067 \Omega \text{ cm}^2$ und ist am geringsten für die TZ-PVD-Zelle mit $0.060 \Omega \text{ cm}^2$.

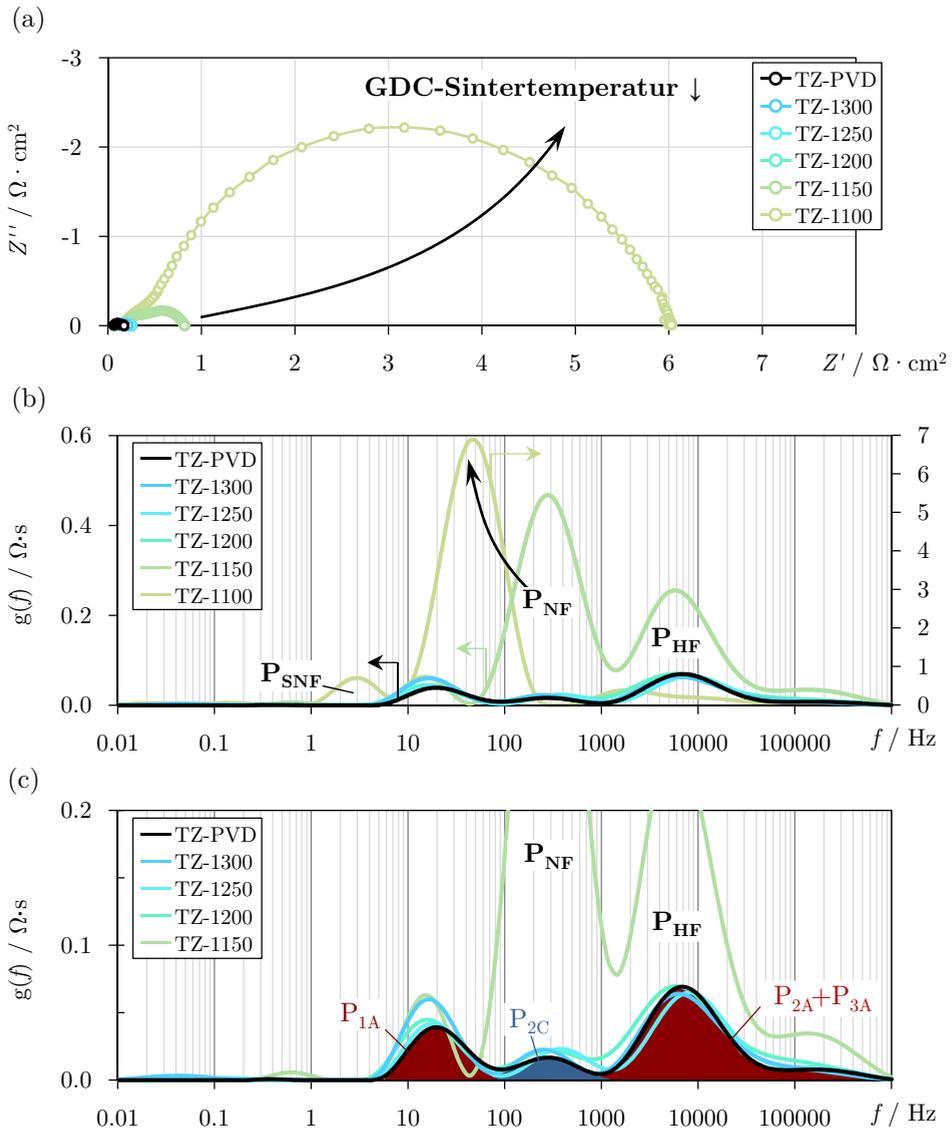


Abbildung 4.9.: Elektrochemisches Verhalten der technischen Vollzelle mit modifizierter GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (TZ-1100 bis TZ-1300) und idealer PVD-GDC-Diffusionsbarriere (TZ-PVD) bei einer Betriebstemperatur von 750 °C (Kathode: $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$, Anode: 60 % H_2O in H_2). (a) Impedanzspektren und die (b) dazugehörigen DRT, wobei die DRT von TZ-1100 auf der Sekundärachse aufgetragen ist. (c) Vergrößerter Ausschnitt der DRT, in dem Bereiche der Gasdiffusionsverluste im Substrat (P_{1A}) und der Elektrochemieverluste von Kathode (P_{2C}) und Anode ($P_{2A}+P_{3A}$) nach LEONIDE in [8] farblich gekennzeichnet sind.

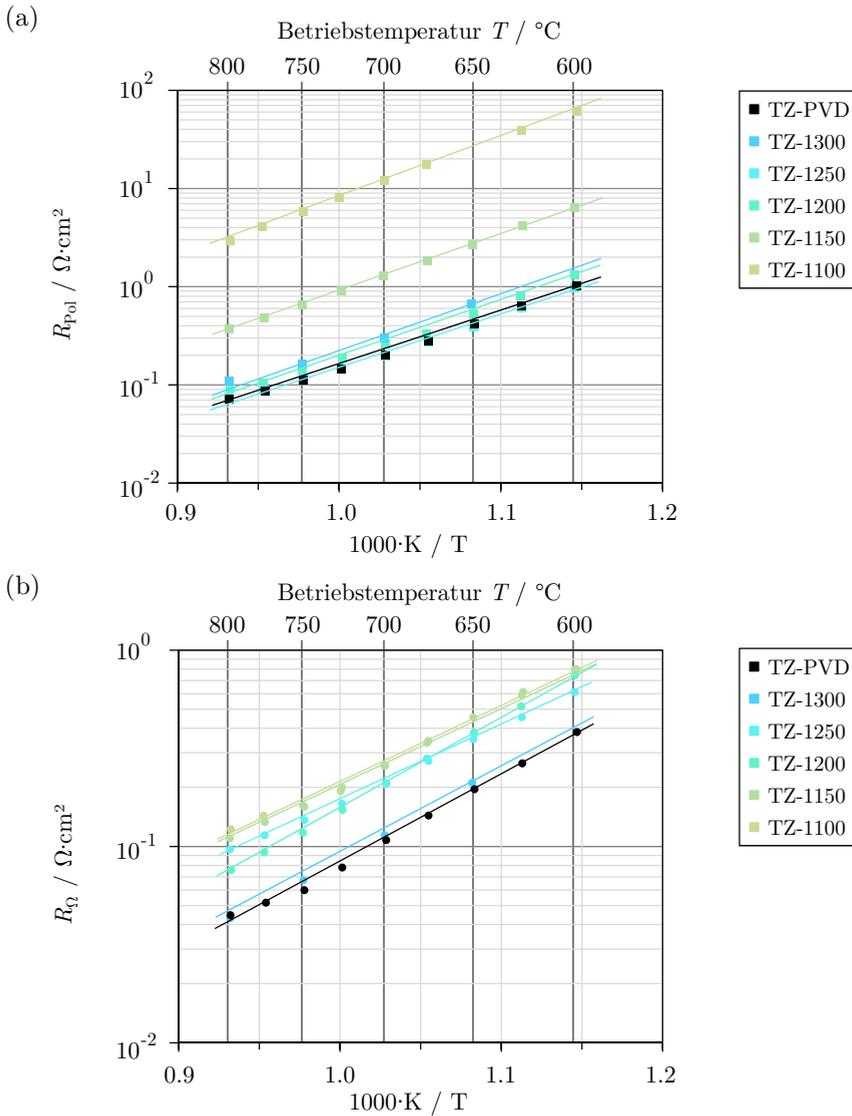


Abbildung 4.10.: Verluste der technischen Vollzelle mit modifizierter GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (TZ-1100 bis TZ-1300) und idealer PVD-GDC-Diffusionsbarriere (TZ-PVD). (a) Polarisationsverluste ($R_{p,ol}$) und (b) ohmsche Verluste (R_{Ω}) als Funktion der Betriebstemperatur (Kathode: $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$, Anode: 60 % H_2O in H_2).

Verhalten von P_{NF}

Um das Verhalten des „neuen Prozesses“ P_{NF} zu charakterisieren, werden in Abbildung 4.11 die DRT von (a) einer Betriebstemperaturvariation und (b) einer Sauerstoffpartialdruckvariation an der Kathode gezeigt. Die Betriebstemperaturvariation von 700 bis 800 °C mit konstantem p_{O_2} (= 0.21 atm) an der Kathode und mit einer Brenngasbefeuchtung von 60 % H_2O in H_2 an der Anode zeigt, dass P_{NF} stark temperaturaktiviert ist. Für Zelle TZ-1100 ergibt sich eine Aktivierungsenergie für P_{NF} von etwa 1.25 eV, der Polarisationswiderstand ändert sich pro 25 K im Schnitt um etwa 40%. Der gesamte R_{Pol} von TZ-1100 zeigt eine Temperaturaktivierung von 1.25 eV, was bedeutet, dass P_{NF} klar das elektrochemische Verhalten der Zelle dominiert. Im Vergleich dazu hat die ideale Zelle TZ-PVD $E_{Akt} = 0.97$ eV. Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit von P_{NF} ist hingegen sehr gering, wie sich anhand der DRTs in Abbildung 4.11 (b) zeigt. Diese DRT sind bei $p_{O_2} = 1.00$ und 0.21 atm aufge-

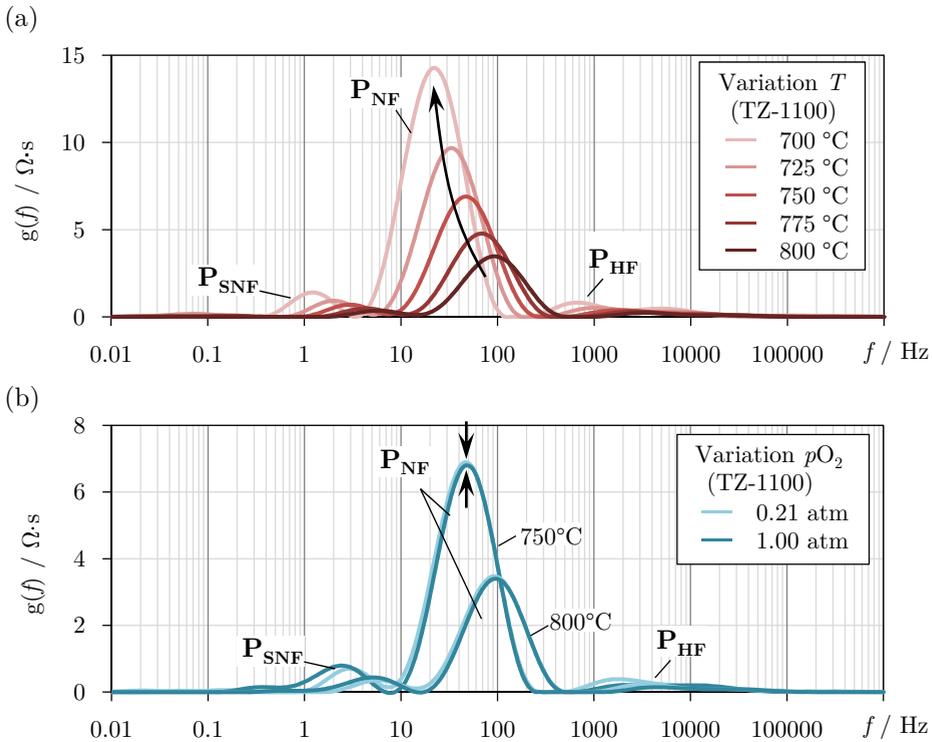


Abbildung 4.11.: Elektrochemisches Verhalten der modifizierten Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, die bei GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen unterhalb von 1100 °C auftreten.

Der Prozess P_{NF} zeigt für Zelle TZ-1100 bei einer Variation (a) der Betriebstemperatur und konstantem $p_{O_2} = 0.21$ atm an der Kathode eine starke Temperaturaktivierung. Hingegen hat eine Variation (b) des p_{O_2} an der Kathode bei einer Betriebstemperatur von 750 oder 800 °C kaum einen Effekt auf den P_{NF} (Anode: 60 % H_2O in H_2).

nommen, wobei die resultierende Änderungen des gesamten Polarisationswiderstands bei diesem p_{O_2} -Wechsel lediglich 4 % bei 750 °C und 5 % bei 800 °C betragen.

Fazit

Es wurde experimentell gezeigt, dass die verschiedenartig hergestellten Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen die Leistungsfähigkeit der gesamten SOFC-Zelle bestimmen können. Betrachtet man die in Abbildung 4.12 (a) gezeigte Summe von R_{Pol} und R_{Ω} , also den Gesamtwiderstand (R_{Ges}) der technischen Zellen bei einer Betriebstemperatur von 750 °C, zeigt sich der bei den Kennlinien beobachtete Leistungstrend: Mit steigender GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur werden bis zu 24-fach bessere Leistungsdichten erreicht, wenn TZ-1100 und TZ-1300 verglichen wird, mit einer idealen PVD-GDC-Diffusionsbarriere (TZ-PVD) kann die Leistungsdichte sogar auf das 30-fache erhöht werden.

Die **Polarisationsverluste** (R_{Pol}) sind maßgeblich für den drastischen Leistungsverlust der Zellen verantwortlich, bei denen die GDC-Diffusionsbarriere unterhalb von 1200 °C mit dem YSZ-Elektrolyten co-gesintert wurde. Bei den Zellen TZ-1150 und TZ-1100 erhöht sich der R_{Pol} aufgrund von „neuen Prozessen“ im Vergleich zu TZ-1300 von $0.164 \Omega \text{ cm}^2$ um das 9- bzw. 36-fache. Charakteristisch für das elektrochemische Verhalten ist ein bisher nicht beobachteter niederfrequenter Prozess P_{NF} . Insbesondere bei Zelle TZ-1100 ist P_{NF} für die erheblichen Verluste verantwortlich. P_{NF} ist stark temperaturaktiviert und sehr schwach durch eine Änderung vom p_{O_2} an der Kathode beeinflusst. P_{NF} weist damit nicht die Charakteristika des Oberflächenaustauschs auf (Prozess P2 bei Zelle iMZ in Abschnitt 4.1.1), sondern die eines Ladungsübertritts, vergleichbar mit Prozess P3 bei Zelle iMZ in Abschnitt 4.1.1. Ein weiterer, betragsmäßig deutlich kleinerer, neuer hochfrequenter Prozess

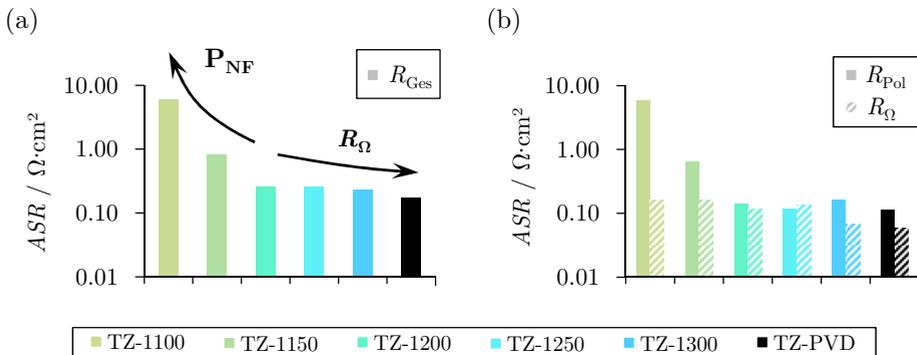


Abbildung 4.12.: Verluste der technischen Vollzelle mit modifizierter GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (TZ-1100 bis TZ-1300) und idealer PVD-GDC-Diffusionsbarriere (TZ-PVD) bei einer Betriebstemperatur von 750 °C.

(a) Gesamtverlust R_{Ges} ($=R_{\text{Pol}}+R_{\Omega}$) und (b) Polarisationsverluste (R_{Pol}) sowie ohmsche Verluste (R_{Ω}) als Funktion der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (Kathode: $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$, Anode: 60 % H_2O in H_2).

P_{HF} ist ebenfalls nur bei TZ-1100 und TZ-1150 zu beobachten. P_{HF} überlagert allerdings stark mit den Prozessen der Anodenelektrochemie, weshalb eine fehlerfreie Quantifizierung nicht möglich ist. Von untergeordneter Rolle ist der dritte neuartige Prozess P_{SNF} , der nur bei Probe TZ-1100 auftritt.

Die **ohmschen Verluste** (R_{Ω}) folgen im Mittel dem Trend der Leistungskennlinien und zeigen eine Verbesserung mit steigenden Co-Sintertemperaturen von GDC und YSZ. Bei 750 °C weist TZ-1100 die höchsten ohmschen Verluste von $0.159 \Omega \text{ cm}^2$ auf, wohingegen TZ-1300 einen weniger als halb so großen R_{Ω} von $0.067 \Omega \text{ cm}^2$ hat. Da mit steigender Co-Sintertemperatur von GDC und YSZ auch der schlecht ionenleitende Interdiffusionsbereich anwächst, ist dieses Ergebnis nicht erwartet worden. Der Einfluss von R_{Ω} auf den Gesamtwiderstand (R_{Ges}) ist bei den Zellen TZ-1200, TZ-1250 und TZ-1300 sehr deutlich, wie anhand von Abbildung 4.12 erkennen kann werden kann. Dies äußert sich in der Leistungskennlinie bei Stromdichten oberhalb von 0.5 A cm^{-2} , wenn die im R_{Pol} enthaltenen Aktivierungspolarisationsverluste aufgrund des Butler-Volmer-Verhaltens geringer werden (vgl. Abschnitt 2.2.1). Bei der Ermittlung von R_{Ω} sind zudem unterschiedliche YSZ-Elektrolytdicken ($\pm 15 \%$) und Unsicherheiten bei Einbau zu berücksichtigen, die zu Abweichungen vom Leistungstrend führen können und insbesondere bei hohen GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen, bei denen R_{Pol} und R_{Ω} gleichermaßen den Gesamtwiderstand bestimmen, eine Rolle spielen.

Fest steht, dass einerseits der Prozess P_{NF} charakterisiert werden muss, andererseits muss das unerwartete Verhalten von R_{Ω} erklärt werden. Es stellt sich die Frage, welche Rolle die Zweitphase SrZrO_3 und die GDC/YSZ-Interdiffusion in diesem Zusammenhang spielen. Die Charakterisierung der technischen Vollzellen zeigt den Einfluss auf die Leistung, sie haben sich allerdings als ungeeignet erwiesen, die „neuen Prozesse“ eindeutig zu identifizieren. Der Grund dafür ist, dass die Prozesse der Anodenelektrochemie im Fall niedriger Co-Sintertemperaturen der GDC-Diffusionsbarriere von den „neuen Prozessen“ überlagert werden. Weitere Untersuchungen werden deshalb in einem symmetrischen Aufbau mit einer Modellzelle (MZ) durchgeführt, die ausschließlich aus den modifizierten Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen der technischen Vollzelle besteht. Im Impedanzspektrum treten dann keine Anodenprozesse mehr auf und es kann ausschließlich das elektrochemische Verhalten der modifizierten Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen charakterisiert werden.

4.1.3. Verhalten von Zweitphasen im Modellsystem

Im Modellsystem der Vollzelle wird mit Hilfe von symmetrischen Modellzellen (MZ) die Komplexität reduziert, sodass im Impedanzspektrum lediglich die Prozesse der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche und nicht mehr die Anodenprozesse enthalten sind. Damit wird erhofft, die zuvor beobachtete Korrelation von GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur und Leistungsfähigkeit eingehender untersuchen zu können. Um die Vergleichbarkeit zu den Ergebnissen der Vollzelle zu gewährleisten, wird stets der Beitrag einer Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche des symmetrischen Modellsystems

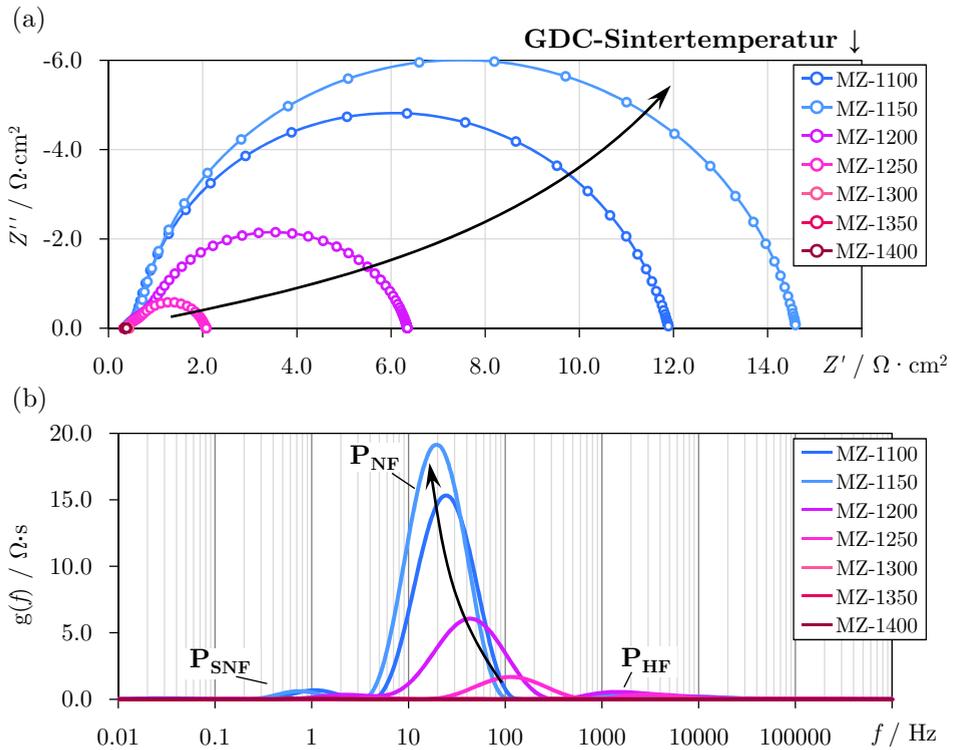


Abbildung 4.13.: Elektrochemisches Verhalten der symmetrischen Modellzellen mit modifizierter GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (MZ-1100 bis MZ-1400), bei einer Betriebstemperatur von 750 °C und $pO_2 = 0.21$ atm. Die Messdaten sind halbiert und stellen eine Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche dar.

(a) Impedanzspektren (b) dazugehörige DRT. Der Prozess P_{NF} steigt mit sinkender Co-Sintertemperatur und dominiert unterhalb eines Übergangsbereichs von 1300 °C Co-Sintertemperatur das Spektrum. Die DRT von MZ-1300, MZ-1350 und MZ-1400 sind nochmals vergrößert in Abbildung 4.14 dargestellt.

gezeigt und untersucht. Dies geschieht durch Halbierung der gemessenen Impedanzen (und DRT). Es werden die Probenbezeichnungen MZ-1100, MZ-1150, MZ-1200, MZ-1250, MZ-1300 und MZ-1400 analog zu den TZ-Zellen gewählt, wobei die Zahlen die Co-Sintertemperaturen der GDC-Diffusionsbarriere auf dem YSZ-Elektrolytsubstrat angeben, sie sind die einzigen Unterscheidungsmerkmale der Proben während der Herstellung.

Elektrochemisches Verhalten

Das elektrochemische Verhalten der Modellzellen wird zunächst beispielhaft bei einer Betriebstemperatur von 750 °C anhand der Impedanzen und der dazugehörigen DRT in Abbildung 4.13 (a) und (b) gezeigt. Es sind deutliche Unterschiede im Polarisationswiderstand zwischen den Zellen zu erkennen, die eine Folge von Verlustprozessen

sind, die nun identifiziert und einem physikalischen Ursprung zugeordnet werden sollen.

Prozessidentifikation

Bei einer GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur von $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MZ-1100) zeigt sich analog zur technischen Vollzelle TZ-1100 ein niederfrequenter Prozess P_{NF} bei 20 Hz , der die Verluste dominiert. Im Gegensatz zur technischen Vollzelle ist P_{NF} bis zu einer Co-Sintertemperatur von $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MZ-1250) noch deutlich erkennbar. Wie in Abbildung 4.14 zu erkennen ist, scheint bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MZ-1300) ein Übergangsbereich zu sein, bei dem P_{NF} mit den „bekannten Prozessen“ der idealen Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche aus Abschnitt 4.1.1 stark überlappt. Bei MZ-1350 und MZ-1400 verschwindet dann Prozess P_{NF} fast vollständig. Bei der idealen Modellzelle (iMZ-2) ist nicht P_{NF} nicht mehr vorhanden. Daneben treten bei MZ-1100 bis MZ-1250, analog zur technischen Vollzelle TZ-1100, je ein Prozess bei sehr niedrigen ($P_{\text{SNF}} \approx 1\text{ Hz}$) und deutlich höheren Frequenzen ($P_{\text{HF}} \approx 1500\text{ Hz}$) auf. In der vergrößerten Darstellung der DRT in Abbildung 4.14 zeigt sich, dass der Prozess P_{SNF} bei MZ-1300, MZ-1350, MZ-1400 und iMZ-2 nicht mehr auftritt. Bezüglich P_{HF} kann anhand der DRT nicht eindeutig identifiziert werden, ob P_{HF} bei MZ-1300 noch im Spektrum enthalten ist, denn eine eindeutige Trennung von P_{NF} und den „bekannten Prozessen“ ist aufgrund von Überlappung der Prozesse nicht möglich. Zusammenfassend nähert sich die DRT, und damit das elektrochemische Verhalten, mit steigender Co-Sintertemperatur der GDC-Diffusionsbarriere, das heißt dem idealen Verhalten von Zelle iMZ-2, an.

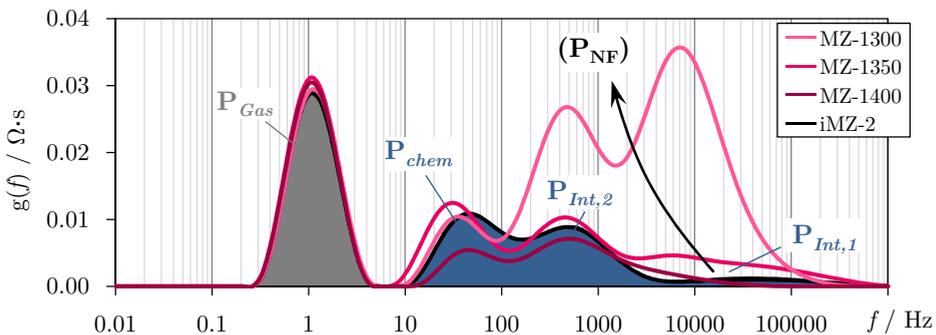


Abbildung 4.14.: Elektrochemisches Verhalten der symmetrischen Modellzellen mit modifizierter GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (MZ-1100 bis MZ-1400) und idealer Modellzelle (iMZ-2) bei einer Betriebstemperatur von $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 0.21\text{ atm}$.

(a) Impedanzspektren (b) dazugehörige DRT in denen die Bereiche der Gasdifusionsverluste P_{Gas} , des Oberflächenaustauschs P_{chem} und des Ladungsübertritts von Sauerstoffionen von Kathode zu Elektrolyt $P_{\text{Int},2}$ sowie der Elektronen von Kontaktnetz zur Kathode $P_{\text{Int},1}$ farblich gekennzeichnet sind. Die Messdaten sind halbiert und stellen eine Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche dar.

Prozesszuordnung

Die Prozesse einer idealen Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche ohne Zweitphasen und Interdiffusionsbereich wurden bereits in Abschnitt 4.1.1 identifiziert und einem physikalischen Ursprung zugeordnet. Es treten demzufolge die im weiteren Verlauf als „bekannte Prozesse“ bezeichneten Prozesse P_{Gas} , P_{chem} , $P_{Int,2}$ und $P_{Int,1}$ auf, die in Abbildung 4.14 für iMZ-2 farblich gekennzeichnet sind.

P_{Gas} – Gasdiffusion

Die ideale Modellzelle iMZ-2 ist identisch mit der in Abschnitt 4.1.1 charakterisierten idealen Modellzelle (iMZ). iMZ-2 wurde aber, wie die Modellzellen, im symmetrischen Messplatz (SOFC3) vermessen. Unterschiede im Spektrum entstehen dann ausschließlich durch den Messplatz und treten auf, weil die Kathode von iMZ während der Impedanzmessung mit Luft angeströmt wird, wohingegen sich iMZ-2 in ruhender Laborluft befindet (siehe Abschnitt 3.2.2). Der Gasumsatzverlust in der Gaskanalgeometrie des Al_2O_3 -Kontaktlotzes hängt stark von der Anströmgeschwindigkeit des Gases ab und ist für ruhendes Gas maximal hoch. Deshalb sind die gemessenen Gasdiffusionsverluste P_{Gas} bei 1 Hz mit etwa $20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ pro Seite, im Vergleich zu den Messungen von iMZ in Abschnitt 4.1.1, um den Faktor 10 erhöht.

P_{chem} – Oberflächenaustausch

Der Sauerstoffeinbau in den Festkörper, also die Elektrochemie der LSCF-Kathode mit oberflächenaustauschkontrolliertem Verhalten.

$P_{Int,2}$ – Ladungsübertritt (O^{2-})

Der Prozess wird mit den Verlusten assoziiert, wenn ein Sauerstoffion die Grenzfläche von LSCF zu GDC übertritt.

$P_{Int,1}$ – Ladungsübertritt (e^-)

Verluste elektronischer Natur beim Ladungsübertritt von Kontaktnetz zur LSCF-Kathode.

Neue Prozesse

Die „bekannten Prozesse“ sind nur bei den Zellen iMZ-2, MZ-1400 und MZ-1350 eindeutig erkennbar. Bei den Zellen MZ-1300 bis MZ-1100 werden darüber hinaus bis zu drei „neue Prozesse“ P_{SNF} , P_{NF} und P_{HF} identifiziert, was sich mit den Beobachtungen der Charakterisierung der technischen Vollzellen deckt. Bei niedrigen Co-Sintertemperaturen GDC auf YSZ (Zellen MZ-1300 bis MZ-1100) überlappen diese Prozesse mit den „bekannten Prozessen“. Dadurch ist es messtechnisch eine Herausforderung nachzuweisen, ob es sich tatsächlich um „neue Prozesse“ handelt oder ob lediglich der Widerstand der „bekannten Prozesse“ gestiegen ist. Nachfolgend werden zunächst die Argumente zusammengetragen, die dafür sprechen, dass mit großer Wahrscheinlichkeit P_{NF} und P_{HF} neu und eine Folge der Modifikation der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche sind.

Der Gasdiffusionsverlust (P_{Gas}) ist eindeutig von der Modifikation der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche unbeeinflusst, da für die Messung der Modellzellen stets

der gleiche Messplatz mit identischen Gaskanälen verwendet wird. Die DRT von iMZ-2 und MZ-1400 bis MZ-1300 in Abbildung 4.14 zeigen dies im Bereich von 0.2 bis 6 Hz eindeutig – P_{Gas} ist für alle gezeigten Modellzellen nahezu identisch. Es kann schlussfolgernd auch davon ausgegangen werden, dass P_{Gas} für MZ-1250 bis MZ-1100 unverändert ist.

Der Oberflächenaustausch (P_{chem}) könnte sich aufgrund des Sr-Verlustes von der LSCF-Oberfläche verschlechtern und stände dann in Relation zu der Menge $SrZrO_3$ die an der YSZ-Grenzfläche gebildet wird. Als Folge wäre ein gradueller Anstieg von P_{chem} als Funktion des Sr-Verlusts zu erwarten. Dagegen spricht, dass alle LSCF-Kathoden bei identischer Sintertemperatur ausgelagert worden sind, weshalb auch der Partialdruck der Sr-Spezies in der Gasatmosphäre und damit der Sr-Verlust für alle Proben identisch sein müsste. Die DRT von MZ-1300 in Abbildung 4.14 unterstützt diese Vermutung, denn der Prozess P_{NF} erscheint dort eindeutig vom Prozess P_{chem} entkoppelt aufzutreten. Er zeigt eine um eine Größenordnung höhere Relaxationsfrequenz von $f(P_{NF}) \geq 500$ Hz, im Vergleich zu $f(P_{chem}) = 30$ Hz. P_{NF} ist also nicht ursprünglich der Prozess P_{chem} .

P_{SNF} - Degradation der Oberflächenaustauschkinetik

P_{SNF} ist ein bisher unbekannter Prozess und wird nur bei MZ-1100 bis MZ-1250 beobachtet. Seine Relaxationsfrequenz steigt von 0.5 Hz bei MZ-1100 auf 10 Hz bei MZ-1250 und sein Widerstand sinkt, bis P_{SNF} bei MZ-1300 nicht mehr von den „bekannten Prozessen“ unterschieden werden kann. Damit nähert P_{SNF} sich dem Verhalten des Oberflächenaustauschprozesses P_{chem} , der sich bei den Zellen MZ-1300, MZ-1350, MZ-1400 und iMZ-2 bei etwa $f(P_{chem}) = 30$ Hz befindet. Die Untersuchungen der technischen Zellen haben zudem gezeigt, dass P_{SNF} eine Abhängigkeit vom pO_2 aufweist. Aufgrund einzelner Auslagerungsversuche in Laborluft, die nicht Bestandteil dieser Arbeit sind, wurde ein Anstieg von P_{SNF} als Funktion der Zeit beobachtet. Das gleichermaßen auch der Prozess P_{chem} ein Alterungsverhalten zeigt, lässt die Vermutung zu, dass es sich möglicherweise bei P_{SNF} um einen Prozess handelt, der mit der Degradation der Oberflächenaustauschkinetik zusammenhängt. Nichtsdestoweniger ist P_{SNF} im Vergleich zum Prozess P_{NF} bei MZ-1100 mindestens 12-fach kleiner und bei MZ-1250 mindestens 30-fach kleiner. Aufgrund dieser gegenüber P_{NF} deutlich untergeordneten Rolle wird P_{SNF} von der weiteren Untersuchung ausgeklammert. Hinsichtlich der Langzeitstabilität über mehrere tausend Stunden Betriebsdauer sollte diesem Prozess aber weiter Beachtung geschenkt werden.

Dass der Ladungsübertritt des Sauerstoffions von Kathode zu Elektrolyt ($P_{Int,2}$) nicht beeinflusst wird und P_{NF} einen anderen physikalischen Ursprung hat, lässt sich durch folgende Beobachtung ausschließen. Die DRT von MZ-1300 in Abbildung 4.14 zeigt, dass P_{NF} eine höhere Relaxationsfrequenz als $P_{Int,2}$ von der idealen Zelle iMZ-2 aufweist ($f(P_{Int,2}) = 500$ Hz). Gleichzeitig hat der Prozess P_{NF} aber eine deutlich größere Fläche in der DRT und damit einhergehend einen deutlich größeren Widerstand. Wäre nun P_{NF} ursprünglich der Prozess $P_{Int,2}$, aber mit erhöhtem Widerstand, dann hätte sich die Relaxationsfrequenz bei gleichbleibender

Kapazität deutlich verlangsamen müssen. Vereinfacht gesagt, müsste man bei einer Verdopplung des Widerstands mit einer Halbierung der Relaxationsfrequenz rechnen (Gleichung (3.7)). Nach Gleichung (3.8) muss der Prozess P_{NF} deshalb eine deutlich von $P_{Int,2}$ verschiedene Kapazität haben. Diese unterschiedliche Kapazität ist ein starker Hinweis auf eine unterschiedliche physikalische Ursache des Prozesses.

Ein zusätzliches Experiment unterstützt die These, dass sich $P_{Int,2}$ nicht verändert hat und P_{NF} ein neuartiger Prozess ist. Wäre Prozess P_{NF} eine Verschlechterung des Ladungsübertritts von LSCF zu GDC, müssten die Veränderungen an der LSCF/GDC-Grenzfläche bei MZ-1100 am deutlichsten sein, denn schließlich weist P_{NF} hier den größten Verlust auf. In Appendix A.4 wurde deshalb eine mit Zelle MZ-1100 identische LSCF/GDC-Grenzfläche hergestellt und vermessen (Probenbezeichnung iMZ-1100). Die GDC-Diffusionsbarriere wurde aber im Unterschied zu den Modellzellen auf einen GDC-Elektrolyten siebgedruckt und bei 1100 °C co-gesintert. In diesem idealen Modellsystem treten demzufolge keine Zweitphasen zwischen LSCF und YSZ auf. Es ist aber theoretisch eine Interdiffusion zwischen LSCF und GDC möglich, die den Widerstandsanstieg von Prozess $P_{Int,2}$ verursachen könnte. Die elektrochemische Charakterisierung zeigt jedoch eindeutig, dass sich iMZ-1100 elektrochemisch wie eine ideale Grenzfläche (iMZ und iMZ-2) verhält. Prozess P_{NF} ist demzufolge physikalisch unabhängig von Prozess $P_{Int,2}$.

Zuletzt ist nicht davon auszugehen, dass sich der Ladungsübertritt von Kontaktnetz zur Elektrode verändert hat, also Prozess $P_{Int,1}$. Deshalb ist es auch sehr wahrscheinlich, dass Prozess P_{HF} ein neuartiger Prozess ist, der lediglich im gleichen Frequenzbereich wie Prozess $P_{Int,1}$ auftritt und mit diesem überlappt.

P_{NF} und P_{HF} – Zweitphasen

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Prozesse P_{NF} und P_{HF} unabhängig von den „bekannten Prozessen“ einer idealen Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche auftreten, weshalb die Vermutung gerechtfertigt ist, dass diese Prozesse mit Zweitphasen zusammenhängen. P_{HF} ist stets schneller als 1 kHz, spielt aber eine untergeordnete Rolle und tritt erst unterhalb von 1300 °C Co-Sintertemperatur von GDC und YSZ auf. Wichtig hingegen ist der Prozess P_{NF} , der die Polarisationsverluste der Kathode R_{Kat} für GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen unterhalb von 1300 °C dominiert. Mit R_{Kat} sind alle der Kathoden/Grenzfläche zuordenbaren Verluste gemeint; die „bekannten Prozesse“ P_{chem} , $P_{Int,2}$ und $P_{Int,1}$ und die „neuen Prozesse“ P_{SNF} , P_{NF} und P_{HF} . Da die Gasdiffusionsverluste (P_{Gas}) ausschließlich mit dem Messplatz assoziiert werden, sind sie nicht in R_{Kat} enthalten. Bei MZ-1100 und 750 °C ist P_{NF} sehr langsam und groß ($f(P_{NF}) = 20$ Hz und etwa $10 \Omega \text{ cm}^2$), bei MZ-1300 ist er mit 100 Hz schneller und überlappt mit den „bekannten Prozessen“. Dies scheint für den gesamten Betriebstemperaturbereich zu gelten, was besonders bei niedrigen Betriebstemperaturen von 600 °C zu extrem hohen Widerständen von $100 \Omega \text{ cm}^2$ und mehr (MZ-1100) führen kann. Abbildung 4.15 (a) zeigt die Dominanz der Zweitphasen übersichtlich, denn R_{Kat} steigt vom idealen Verhalten bei Zelle MZ-1400 um fast drei Größenordnungen bei den Zellen MZ-1100 und MZ-1150. Wieder ist der Trend erkennbar, dass mit sinkender

GDC/YSZ-Co=Sinter Temperatur der Widerstand von P_{NF} ansteigt. Eine bemerkenswerte Abnahme des Widerstands um fast 99 % fällt im Übergangsbereich zwischen MZ-1250 und MZ-1300 auf. Es kann also schlussgefolgert werden, dass P_{NF} stark von der Modifikation der Diffusionsbarriere der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche abhängt und eine detaillierte Untersuchung des Verhaltens notwendig ist.

Verhalten von P_{NF}

Die Auswertung von Abbildung 4.15 zeigt einen interessanten Zusammenhang zwischen technischen Vollzellen und den Modellzellen. Die Aktivierungsenergie von P_{NF} mit 1.23 eV für MZ-1100 und 1.24 eV für MZ-1150 ist nahezu identisch zu den 1.25 eV der technischen Vollzelle TZ-1100, bei der ausschließlich P_{NF} die Verluste dominiert hat (Abschnitt 4.1.2). Folglich kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei Prozess P_{NF} um einen Prozess gleichen physikalischen Ursprungs handelt. Das gilt sowohl für die MZ-Proben als auch die TZ-Proben.

Die Auswertung der Kapazität von Prozess P_{NF} ($C_{P_{NF}}$) lässt Rückschlüsse auf den physikalischen Ursprung des Prozesses zu. Sie lässt sich für ein RQ -Element mithilfe von Gleichung (3.8) bestimmen. Weil P_{NF} bei den Spektren von MZ-1100 bis MZ-1250 fünf- bis 20-fach größer ist als alle anderen Prozesse im Spektrum ($P_{NF} \ll P_{Gas}, P_{chem}, P_{Int,2}$ und $P_{Int,1}, P_{HF}, P_{SNF}$) ist es möglich den Prozess P_{NF} mit einem RQ -Element zu quantifizieren, ohne dabei einen großen Fehler zu machen. Der Prozess $P_{Int,2}$ wird dabei zwar fälschlicherweise ebenfalls mitquantifiziert ($R(P_{NF}+P_{Int,2})$), ist jedoch im Vergleich zu P_{NF} zwischen 80- und 1400-fach geringer und der Fehler ist daher vernachlässigbar klein. Alle übrigen Prozesse werden physikalisch nicht sinnvoll zusammengefasst und mit drei weiteren RQ -Elementen quantifiziert; $R(P_{Gas})$, $R(P_{chem}+P_{SNF})$ und $R(P_{Int,1}+P_{HF})$. Ab 1300 °C Co-Sinter Temperatur von GDC und YSZ (MZ-1300 bis MZ-1400) ist P_{NF} nicht mehr um ein Vielfaches größer als die anderen Prozesse und eine fehlerfreie Quantifizierung ist nicht mehr möglich. In Abbildung 4.16 ist die extrahierte Kapazität $C_{P_{NF}}$ als Funktion der Betriebstemperatur für die Zellen MZ-1100 bis MZ-1250 dargestellt. Bei MZ-1100 und MZ-1150 sind die ermittelten Kapazitätswerte etwa gleich und liegen bei 0.6 bis 0.7 mF cm⁻². Ab MZ-1200 steigt $C_{P_{NF}}$ für niedrige Betriebstemperaturen an; bei MZ-1250 ist noch deutlicher. Insgesamt weisen MZ-1200 und MZ-1250 eine hohe Kapazität im Bereich von 1 bis 1.5 mF cm⁻² auf.

In der Literatur werden bestimmte Kapazitätsbereiche physikalischen Ursprüngen zugeordnet. Elektrische Doppelschichtkapazitäten an der Grenzfläche von Festkörper zu Festkörper sind nach BAUMANN für 100 nm LSCF-Dünnschicht-Kathoden; charakteristisch im Bereich von 10⁻² mF cm⁻², also unterhalb der gemessenen Werte [123]. Sauerstoffstöchiometrieänderungen im Festkörper, die von ADLER auch als chemische Kapazität bezeichnet werden [48], liegen im Bereich von 10 mF cm⁻², also oberhalb aber bestimmten Werten [123]. Eine klare Aussage zum physikalischen Ursprung ist an dieser Stelle noch nicht möglich. Es liegt jedoch nahe, dass es sich um einen Verlustprozess handelt, der mit Sauerstoffionenleitung im Festkörper, möglicherweise an Grenzflächen von verschiedenen Materialien, zusammenhängt.

Nicht zu vernachlässigen sind Einflüsse auf das kapazitive Verhalten, die durch die Mikrostruktur hervorgerufen werden und die bisher nicht berücksichtigt worden sind. Eine eindeutige physikalische Ursachenzuschreibung kann also erst nach der Analyse

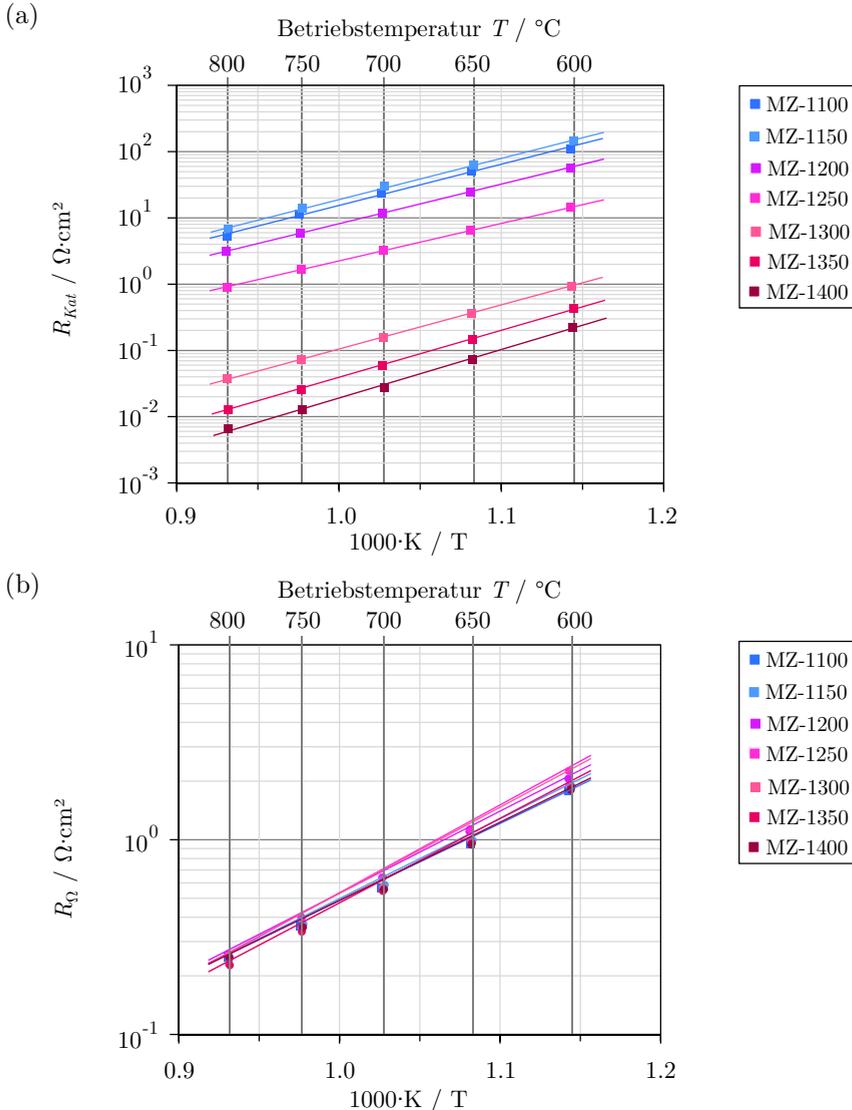


Abbildung 4.15.: Verluste der symmetrischen Modellzellen mit modifizierter GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (MZ-1100 bis MZ-1400)

(a) R_{Kat} (= alle Prozesse außer P_{Gas}) und (b) R_{Ω} als Funktion der Betriebstemperatur und $pO_2 = 0.21$ atm. Die Messdaten sind halbiert und stellen eine Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche dar.

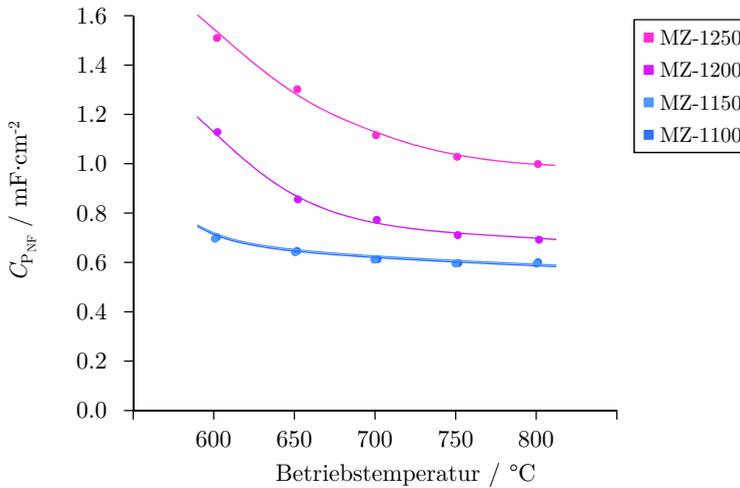


Abbildung 4.16.: Verhalten von Prozess P_{NF} , der im Zusammenhang mit der systematischen Modifikation der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche auftritt. Kapazität von Prozess P_{NF} ($C_{P_{NF}}$) als Funktion der Betriebstemperatur für die Zellen MZ-1100, MZ-1150, MZ-1200 und MZ-1250.

der Mikrostruktur in Zusammenhang mit einer detaillierten Materialanalyse erfolgen. Beides wird in den folgenden Kapiteln durchgeführt.

Interdiffusionsbereich

Der R_{Ω} umfasst maßgeblich die Verluste der Sauerstoffionenleitung im YSZ-Elektrolyten, der GDC-Diffusionsbarriere und des GDC/YSZ-Interdiffusionsbereichs. Der Grund dafür ist, dass die Sauerstoffionenleitung mit sehr kleinen Kapazitäten im Bereich von etwa 10^{-9} mF cm⁻² ($C_{\text{Festkörper}}$) im Bulk-Festkörper und 10^{-5} mF cm⁻² ($C_{\text{Korngrenze}}$) an den Korngrenzübertritten einhergeht [123], was nach Gleichung (2.13) sehr hohe Relaxationsfrequenzen ($f > 1$ MHz) zur Folge hat. Die Verluste summieren sich aber lediglich im R_{Ω} und können nicht individuell dem YSZ-Elektrolyten, der GDC-Diffusionsbarriere und dem GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich zugeordnet werden. Es ist deshalb von Interesse, den R_{Ω} der Modellzellen zu untersuchen und Veränderungen zu identifizieren. Abbildung 4.15 (b) zeigt den R_{Ω} als Funktion der Betriebstemperatur für alle Modellzellen. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Werte aufgrund des insgesamt 200 μm dicken YSZ-Elektrolytsubstrats sehr hoch sind. Sie sind jedoch alle ähnlich groß und es ist keine Systematik ersichtlich. Für die Halbzelle ist der R_{Ω} bei 750 °C Betriebstemperatur im Durchschnitt etwa 367 m Ω cm² groß, die Standardabweichung liegt bei 2 %. Geringfügige Veränderungen von R_{Ω} sind mit den Modellzellen auch deshalb schwer zu identifizieren, weil ein 20-fach dickerer Elektrolyt verwendet wurde als bei den technischen Vollzellen. Ungenauigkeiten bei

der Kontaktierung der Elektroden beim Einbau in den Messplatz fallen deshalb deutlicher ins Gewicht als im technischen System der Vollzelle.

Trotzdem können anhand der Temperaturabhängigkeit des R_{Ω} nützliche Informationen extrahiert werden, weil der durch die Wechselwirkungen beim Co-Sintern der GDC-Diffusionsbarriere und des YSZ-Elektrolyten entstandene Interdiffusionsbereich den Leitungsmechanismus der Sauerstoffionenleitung in Abhängigkeit seiner chemischen Zusammensetzung beeinflusst (Abschnitt 2.3.3, 2.3.4 und 2.4.2). In $E_{Akt}(R_{\Omega})$, der Aktivierungsenergie von R_{Ω} , sind die Informationen über den Leitungsmechanismus der Sauerstoffionenleitung enthalten [141]. Da davon ausgegangen werden kann, dass sich der Leitungsmechanismus der Sauerstoffionenleitung in GDC und YSZ nicht verändert hat, ist es durch die Auswertung von $E_{Akt}(R_{\Omega})$ möglich, Veränderungen der Sauerstoffionenleitung im Interdiffusionsbereich zu identifizieren. Für 8YSZ ermittelte MÜLLER in [205] in einem Betriebstemperaturbereich von 700 bis 1000 °C eine Aktivierungsenergie der Sauerstoffionenleitung von $E_{Akt,ion} = 0.88$ eV. TIANSHU und KILNER et al bestimmten für 20GDC in [76] eine $E_{Akt,ion} = 0.9$ eV, die sich in Korngrenz- (0.96 eV) und Kornanteil (0.82 eV) aufspalten lassen. AVILA-PAREDES untersuchte noch gezielter den Einfluss des Anteils von Gd in GDC und ermittelte für die Korngrenze $E_{Akt,ion} = 1.01$ eV und für das Korn 0.71 eV [206]. Nach den Vorüberlegungen in Abschnitt 2.3.4 wäre mit steigender GDC-Co-Sintertemperatur durch die Bildung des GDC/YSZ-Interdiffusionsbereichs eine Verschlechterung der Sauerstoffionenleitung zu erwarten. Für den Interdiffusionsbereich hat LEONIDE aus Daten von TSOGA eine $E_{Akt,ion}$ von 1.15 eV extrahieren können [8, 105]. Wie in Abbildung 4.17 zu erkennen ist, steigt die $E_{Akt}(R_{\Omega})$ von 0.88 eV bei MZ-1100 auf 0.96 eV bei MZ-1250, um dann wieder auf 0.89 eV bei MZ-1400 abzusinken. Aus diesem Ergebnis lässt sich schließen, dass sich zusätzlich zur anwachsenden Breite des Interdiffusionsbereichs auch die chemische Zusammensetzung ändern muss und somit weitere Materialanalysen unerlässlich sind, um das beobachtete Verhalten zu erklären.

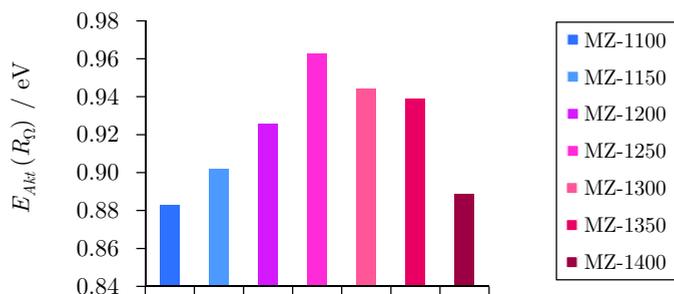


Abbildung 4.17.: Aktivierungsenergie der ohmschen Verluste $E_{Akt}(R_{\Omega})$ der symmetrischen Modellzellen mit modifizierter GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (MZ-1100 bis MZ-1400); beschreibt Änderungen im Verhalten der Sauerstoffionenleitung in GDC, YSZ und dem Interdiffusionsbereich.

Fazit

Der Einfluss der modifizierten Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen auf die Leistungsfähigkeit kann mit den symmetrischen Modellzellen noch eingehender untersucht werden, weil keine Anodenprozesse in der Impedanz auftreten. Somit kann der Verlauf der neuartigen Verlustprozesse bis zu GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen von 1400 °C charakterisiert werden. Da sich in der Literatur kein physikalisch motiviertes ESB für Zweitphasen und Interdiffusion findet, das das hier beobachtete Verhalten ausreichend beschreibt (Abschnitt 2.4), wurde keine Ersatzschaltbildmodellierung durchgeführt. Es ist dennoch Ziel dieser Arbeit, das Verhalten von Zweitphasen und Interdiffusion zu modellieren und zu quantifizieren. Das Verhalten der Modellzellen deutet darauf hin, dass sich nicht die „bekannten Prozesse“ verschlechtert haben, sondern dass „neue Prozesse“ im Spektrum auftreten, die es zu verstehen gilt. Diese „neuen Prozesse“ werden maßgeblich durch Zweitphasen (P_{NF} und P_{HF}) hervorgerufen, die bei der Herstellung entstanden sind. Es wird darüber hinaus vermutet, dass die Oberflächenaustauschkinetik ($P_{chem} \rightarrow P_{SNF}$) geringfügig beeinträchtigt wird, was sich im Langzeitbetrieb äußern wird. Der Zweitphasen-Prozess P_{NF} spielt, wie auch schon bei den technischen Vollzellen, die bedeutsamste Rolle und bestimmt die Polarisationsverluste der Kathode (R_{Kat}) maßgeblich. Dies wird exemplarisch bei einer Betriebstemperatur von 750 °C in Abbildung 4.18 (a) dargestellt. R_{Kat} steigt mit sinkender Co-Sintertemperatur von $0.013 \Omega \text{ cm}^2$ bei MZ-1400 um fast drei Größenordnungen auf $11.491 \Omega \text{ cm}^2$ bei MZ-1100. Um P_{NF} jedoch zweifelsfrei einem physikalischen Ursprung zuordnen zu können, müssen weitere Mikrostruktur- und Materialanalysen angestellt werden, die in den folgenden Kapiteln durchgeführt werden. Die ohmschen Verluste der verschiedenartigen Modellzellen zeigen, im Gegensatz zu den technischen Vollzellen, keine systematische Abhängigkeit von der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur. Jedoch scheint der Leitungsmechanismus der

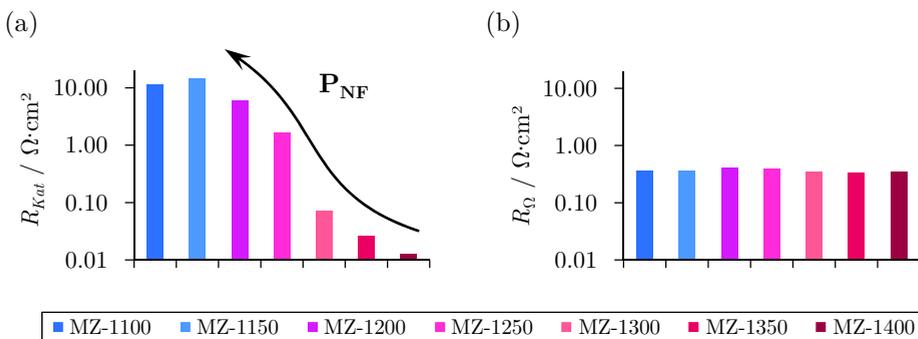


Abbildung 4.18.: Elektrochemisches Verhalten der symmetrischen Modellzellen mit modifizierter GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (MZ-1100 bis MZ-1400). Die Messdaten sind halbiert und stellen eine Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche dar.

(a) R_{Kat} (= alle Prozesse außer P_{Gas}) und (b) R_{Ω} als Funktion der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur bei einer Betriebstemperatur von 750 °C und $p_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$.

Sauerstoffionenleitung durch die Modifikation der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche beeinflusst worden zu sein, was anhand von unterschiedlichen Aktivierungsenergien des ohmschen Widerstands $E_{Akt}(R_{\Omega})$ abgeleitet werden kann. Da diese Veränderung ausschließlich den Interdiffusionsbereich von GDC und YSZ betrifft, muss auch dieser Bereich mikrostrukturell und materialanalytisch untersucht werden.

4.1.4. Diskussion

Das elektrochemische Verhalten von verschiedenen Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen, bestehend aus LSCF-Kathode, GDC-Diffusionsbarriere und YSZ-Elektrolyt wurde im vorangehenden Kapitel ausführlich charakterisiert worden. Dabei wurden neuartige Verhaltensmerkmale identifiziert, die im folgenden Abschnitt im Kontext vorhandener Literatur diskutiert und beurteilt werden sollen.

Ideales Verhalten

Das ideale Verhalten einer mischleitenden Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche konnte mittels idealisiertem Modellsystem – ohne Zweitphasen und Interdiffusion – nachvollzogen werden. Nachdem in Abschnitt 3.4.1 das *Gerischer*-Element als Ersatzschaltbildelement für die Elektrochemie der verwendeten mischleitenden LSCF-Kathode vorgeschlagen wurde, muss nach der elektrochemischen Charakterisierung geschlossen werden, dass im vorliegenden Fall stattdessen ein *RQ*-Element verwendet werden muss. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die LSCF-Kathode kein gekoppeltes oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrolliertes Verhalten zeigt, sondern oberflächenaustauschkontrolliertes Verhalten. Dieses Verhalten ließe sich durch einen höheren k^{δ} -Wert für den Sauerstoffaustausch an der LSCF-Oberfläche erklären. Tatsächlich wird bei der in dieser Arbeit verwendeten LSCF-Kathode eine im Vergleich zur Literatur ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) leicht abweichende Stöchiometrie ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) eingesetzt. In Appendix A.3 ist dafür eine Materialanalyse mit hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie angehängt, die vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) von Frau Dr. Störmer durchgeführt wurde. Die Analyse legt dar, dass an der LSCF-Oberfläche La- und Co-haltige Ausscheidungen auftreten, die kleiner als 100 nm sind. Das bedeutet, dass die LSCF-Kathode nicht phasenrein ist. Aufgrund der geringen Kristallitgröße dieser Ausscheidung ist ein Nachweis mittels XRD nicht zielführend. Diese Ausscheidungen können ein Indiz dafür sein, dass das verwendete LSCF eine bessere Oberflächenaustauschkinetik aufweist und entsprechend ein untypisches Verhalten zeigt. Welche Effekte durch solche Ausscheidungen zu erwarten sind, zeigt folgendes Beispiel aus der Literatur. Bei der Herstellung von LSC-Nano-Kathoden mit der Stöchiometrie $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ fanden HAYD et al. Co_3O_4 Ausscheidungen an der LSC-Oberfläche und schlossen daraus auf die Anwesenheit einer sich zusätzlich gebildeten $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CoO}_{4\pm\delta}$ -Phase. In der Summe verbesserten diese Materialveränderungen im Vergleich zum stöchiometrischen LSC den Oberflächenaustausch (k^{δ}) um Faktor 47 [41]. Weitere Arbeiten an derartigen Heterogrenzflächen (engl. *hetero-interface*) zeigen das Potential von Perowskitmaterialien und unterstreichen,

dass die Sauerstoffaustauschkinetiken von Standardmaterialien, wie LSC und LSCF, nicht vollständig verstanden worden sind [42, 207].

Es stellt sich die Frage, warum die hier charakterisierte LSCF-Kathode mit nominell identischer Stöchiometrie $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ bei den Untersuchungen von LEONIDE in [10] aber ein *Gerischer*-Verhalten zeigt (vgl. Abschnitt 2.2.4). Aufschluss ergibt die Untersuchung von ENDLER-SCHUCK in [49], die belegt, dass sich die Oberflächenaustauschkinetik in Umgebungsluft und als Funktion der Zeit über eine Dauer von 1000 h verschlechtert. Bei abgesenkten Betriebstemperaturen von 600 °C verschlechtert sich k^δ in dieser Zeit um etwa eine Größenordnung. LEONIDE charakterisierte die LSCF-Kathode in [10] erst nach 300 h Betriebsdauer in Umgebungsluft. Es ist für seine Untersuchungen also nicht auszuschließen, dass bei Betriebsbeginn (im *as prepared*-Zustand der Zelle) ein oberflächenaustauschkontrolliertes *RQ*-Verhalten vorlag, sich aber innerhalb der 300 h ein gekoppeltes oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrolliertes *Gerischer*-Verhalten eingestellt hat. In Appendix A.2 ist dieser Übergang modellhaft an der iMZ-Zelle mit SO_2 verunreinigter Luft experimentell nachgebildet worden. SO_2 wurde dazu genutzt, die LSCF-Oberfläche instantan zu passivieren, wodurch sich der Oberflächenaustausch (k^δ) erheblich verschlechterte. Das elektrochemische Verhalten änderte sich infolgedessen sprunghaft von einem *RQ*-Verhalten zu einem *Gerischer*-Verhalten und bestätigt damit, dass stets eine Unterscheidung getroffen werden muss, ob sich eine Zelle im *as prepared*-Zustand befindet oder ob sie bereits gealtert ist.

Verhalten von Zweitphasen im Modellsystem

Mit dem Modellsystem einer technischen Vollzelle wurden zusätzlich drei „neue Prozesse“ im Spektrum der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche identifiziert und mit P_{SNF} , P_{NF} und P_{HF} bezeichnet. Sie werden auch bei technischen Vollzellen beobachtet, was zeigt, dass das elektrochemische Verhalten der Modellzellen das Verhalten der technischen Vollzelle widerspiegelt. Die „neuen Prozesse“ zeigen eine starke Korrelation mit der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur, sie treten im gesamten Frequenzbereich des Polarisationspektrums auf und überlappen teilweise stark mit den „bekannten Prozessen“. P_{SNF} und P_{HF} spielen insgesamt eine untergeordnete Rolle. Sie treten nur bei sehr niedrigen Co-Sintertemperaturen der GDC-Diffusionsbarriere auf. Der niederfrequente Prozess P_{NF} mit einer Kapazität von etwa 0.6 mF cm^{-2} macht mit bis zu 95 % den größten Verlustanteil der „neuen Prozesse“ aus und tritt bei geringer GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur (1100 bis 1250 °C) auf. Bei höheren GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen (1300 °C) verschwindet P_{NF} allmählich und es stellt sich ein komplexes Verhalten mit den „bekannten Prozessen“ ein, bei dem eine Separierung der individuellen Verlustanteile nicht fehlerfrei möglich ist. Bei den höchsten GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen (1350 und 1400 °C) verhält sich das Modellsystem der Vollzelle wie eine ideale Modellzelle (iMZ) und es treten nur noch „bekannte Prozesse“ auf. Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht der „bekannten Prozesse“, deren Verhalten und deren physikalische Ursachen, aus der Literatur und wie sie in dieser Arbeit identifiziert wurden.

Tabelle 4.2.: Übersicht des elektrochemischen Verhaltens einer mischleitenden Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche mit Angabe der verwendeten Prozessbezeichnung P_i , des ESB-Elements, der Betriebstemperatur- (T) und Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit (pO_2), des typischen Frequenzbereichs und des Anteils an dem Polarisationswiderstand der Kathode (R_{Kat} , ohne den Verlust durch Gasdiffusionslimitierungen). Der angegebene Frequenzbereich und der Anteil an R_{Kat} sind als Richtwerte zu verstehen, da sie stark von den verwendeten Betriebsbedingungen abhängig sind. Der „neue Prozess“ P_{NF} ist mit Zweitphasen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen assoziiert und kann zwischen 0 - 95 % des R_{Kat} betragen. Die „neuen Prozessen“ P_{SNF} und P_{HF} spielen eine, im Vergleich zu P_{NF} , untergeordnete Rolle und werden nicht explizit aufgeführt.

Zelltyp	Gasdiffusion		Elektrochemie		Ladungsübertritt		Zweitphasen
	Oberflächen- austausch	Festkörper- diffusion	Kat/El (O^{2-})	Kontaktnetz (e^-)			
LEONIDE [8] Vollzelle (LSCF/GDC/YSZ) Anteil an R_{Kat}	$P_{1C}: RQ$ pO_2 1-10 Hz	$P_{2C}: Gerrischer$ pO_2, T 10-100 Hz 100%	-	-	-	-	-
HAYD [167] ideale Modellzelle (Nano-LSC/GDC) Anteil an R_{Kat}	$P_1: RQ$ pO_2 1-10 Hz	$P_2: RQ$ pO_2, T 10-100 Hz 10%	$P_3: RQ$ pO_2, T 100-1000 Hz 75%	$P_4: RQ$ pO_2, T 1-10 kHz 5%	$P_5: RQ$ T > 10 kHz 10%	-	-
ideale Modellzelle (iMZ) (LSCF/GDC) Anteil an R_{Kat}	$P_{Gas}: RQ$ pO_2 1-10 Hz	$P_{chem}: RQ$ pO_2, T 10-100 Hz 15%	$P_{Int,2}: RQ$ $T, (pO_2)$ 100-1000 Hz 80%	$P_{Int,1}: RQ$ T > 10 kHz 5%	-	-	-
modifizierte Modellzellen (MZ) (LSCF/GDC/YSZ) Anteil an R_{Kat}	$P_{Gas}: RQ$ pO_2 1-10 Hz	$P_{chem}: RQ$ pO_2, T 10-100 Hz 15%	$P_{Int,2}: RQ$ $T, (pO_2)$ 100-1000 Hz 80%	$P_{Int,1}: RQ$ T > 10 kHz 5%	$P_{NF}, (P_{HF})$ $T, (pO_2)$ 10-10000 Hz 0 - 95 %	-	-

Insgesamt weisen die Experimente stark darauf hin, dass P_{NF} durch Zweitphasen hervorgerufen wird, was wiederum erklärt, warum sie bei der idealen Modellzelle ohne Zweitphasen nicht auftreten. Es ist in Anbetracht des Stands der Technik (Abschnitt 2.4.1) sehr wahrscheinlich, dass mit niedrigeren GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen vermehrt die Zweitphase $SrZrO_3$ auftritt. Deshalb ist es diskussionswürdig, inwiefern Prozess P_{NF} mit den Merkmalen korreliert, die die Zweitphase $SrZrO_3$ hervorrufen soll. NIVOT charakterisierte in [208] die Sauerstoffionendiffusion in $SrZrO_3$ anhand der Aktivierungsenergie der Sauerstoffionenleitung ($E_{Akt,ion}$). Er beschreibt in seiner Arbeit auch die Ergebnisse anderer Autoren und bemerkt dabei eine starke Uneinigkeit bei den ermittelten Werten für $E_{Akt,ion}$. So fand LABRINCA [119] eine sehr geringe $E_{Akt,ion}$ für $SrZrO_3$ von 0.47 eV, die von den Autoren aber bereits selbst angezweifelt wurde. Laut den Recherchen von NIVOT verändern geringe Konzentrationen von Fremdatomen im $SrZrO_3$ die Aktivierungsenergie dramatisch. So stellte MÜLLER bei einer 5 mol% Y-Dotierung von $SrZrO_3$ eine höhere $E_{Akt,ion}$ von 1.0 eV fest [209]. UNEMOTO ermittelte für eine leichte Fe-Dotierung (1 at%) von $SrZrO_3$ eine $E_{Akt,ion}$ von 0.91 eV fest [210]. NIVOT selbst berechnete eine $E_{Akt,ion}$ von 2.1 eV für das Korn und 1.8 eV für die Korngrenze von $SrZrO_3$, jedoch vermutete er, dass auch bei seinen Proben geringfügige Fremdatomanteile vorlagen. Er war der Ansicht, dass die Präparation von reinem $SrZrO_3$ ohne Fremdatomanteile der Grund für die starken Streuungen von $E_{Akt,ion}$ in der Literatur ist. Es liegt daher nahe, dass Prozess P_{NF} mit etwa 1.23 bis 1.25 eV von $SrZrO_3$ oder dotiertem $SrZrO_3$ hervorgerufen wird.

Die hier durchgeführte elektrochemische Charakterisierung der Modellzellen ist in dieser oder in abgewandelter Form in der Literatur nicht auffindbar. Eine Gegenüberstellung ist daher nur eingeschränkt möglich. Es findet sich entsprechend auch keine physikalisch motivierte Modellierung der $SrZrO_3$ -Zweitphase an der Grenzfläche von LSCF/GDC und YSZ-Elektrolyt. Das nachfolgende Literaturbeispiel soll repräsentativ verdeutlichen, dass das grundlegende Problem das fehlende Bewusstsein dafür ist, dass Zweitphasen zu neuartigen Prozessen im Polarisationsanteil der Impedanz führen. PEÑA-MARTÍNEZ hatte in [124] symmetrische LSCF/GDC/YSZ-Proben mit der Stöchiometrie $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.995}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ charakterisiert und ebenfalls den Einfluss der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur von 1100, 1200 und 1300 °C untersucht. Ein materialanalytischer Nachweis von Zweitphasen wurde nicht durchgeführt. Das gesamte elektrochemische Verhalten der Zelle wurde mit lediglich zwei RQ -Elementen modelliert. Beide Prozesse wurden ausschließlich der Kathodenelektrochemie zugeordnet. Die Anwesenheit der Zweitphase $SrZrO_3$ konnte analytisch nicht geklärt werden und wurde deshalb nicht berücksichtigt. Der dazugehörige R_{Pol} von etwa $300 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 750 °C war etwa sechsmal so groß wie der R_{Pol} von MZ-1400 mit nahezu idealem Verhalten und ist in etwa so groß wie der R_{Pol} von Zelle MZ-1300, bei der die neuartigen Zweitphasenprozesse auftreten. Es ist also unklar, ob Zweitphasenprozesse mitquantifiziert wurden und fälschlicherweise der Kathodenelektrochemie zugeordnet worden sind. Achtsamkeit ist gefragt, wenn in der Literatur ungewöhnlich hohe R_{Pol} -Werte für LSCF/GDC/YSZ-Grenzflächen gemessen werden. Bevor eine Interpretation der Messergebnisse erfolgt, sollte stets gefragt werden, ob Zweitphasen

wie SrZrO_3 im System vorhanden sein können, die neuartige Prozesse hervorgerufen haben. Die ausführliche Charakterisierung eines idealen Modellsystems ohne Zweitphasen sollte daher stets durchgeführt und berücksichtigt werden. Weiter sollten eine ausführliche Material- und Mikrostrukturanalyse stets Bestandteil einer Studie sein, um das Verhalten von Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen gesamtheitlich bewerten zu können, wie sich in den folgenden Kapiteln noch zeigen wird. Erst wenn dies alles berücksichtigt worden ist, kann das elektrochemische Verhalten der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche als verstanden gewertet und physikalisch motiviert modelliert werden. Dies ist der Grund, warum auch bei der Diskussion der Messergebnisse kein RQ -Element als Ersatzschaltbildelement für den Zweitphasenprozess P_{NF} vorgeschlagen wird. Stattdessen wird in dieser Arbeit die „Finite Elemente Methode“ (FEM) zur Modellierung verwendet, auf die in Kapitel 4.4 eingegangen wird.

Verhalten von technischen Vollzellen

Nach der ausführlichen elektrochemischen Charakterisierung der Modellsysteme kann nun das Verhalten von technischen Vollzellen umfassender bewertet werden. Das Verhalten der idealen Modellzelle hat gezeigt, dass sich die elektrochemischen Prozesse einer idealen Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche über einen großen Frequenzbereich von $f = 1$ bis 50 000 Hz erstrecken. Vier „bekannte Prozesse“ wurden identifiziert und einem physikalischen Ursprung zugeordnet (siehe Tabelle 4.2).

Abgesehen von dem Gasdiffusionsverlust (P_{Gas}), der maßgeblich von den Gasumsatzlimitierungen in den Gaskanälen der Kontaktierungsgeometrie verursacht wird, werden die Prozesse von der Elektrochemie der mischleitenden LSCF-Kathode (P_{chem}) und den Ladungsübertritten vom Kontaktnetz ($P_{\text{Int},1}$, e^-) und zum Elektrolyt ($P_{\text{Int},2}$, O^{2-}) verursacht. Der Ladungsübertritt des Sauerstoffions von LSCF-Kathode zu GDC-Elektrolyten ($P_{\text{Int},2}$) macht dabei über 95 % der gesamten Ladungsübertrittsverluste aus.

Bei der technischen Vollzelle treten die Prozesse in der Kathode nach LEONIDE in einem schmaleren Frequenzbereich von $f = 1$ bis etwa 100 Hz auf [10]. P_{Gas} ist erst bei geringeren $p\text{O}_2$ als 0.21 atm sichtbar, P_{chem} wird mit einem *Gerischer*-Element charakterisiert (siehe Tabelle 4.2). Nicht berücksichtigt werden hingegen die Ladungsübertritte $P_{\text{Int},1}$ und $P_{\text{Int},2}$. Ein Grund dafür kann sein, dass die Ladungsübertrittsprozesse an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche in technischen Vollzellen nicht eindeutig von der Elektrochemie der Anode separiert werden können. Das führt dazu, dass in quantifizierten Verlusten der Anodenelektrochemie möglicherweise Anteile von Ladungsübertritten an der Kathode ($P_{\text{Int},1}$ und $P_{\text{Int},2}$) enthalten sind. Die Ladungsübertrittsprozesse an der Kathode überlappen im Frequenzbereich ab etwa 1 kHz mit den Anodenprozessen ($P_{2A} + P_{3A}$) und zeigen eine vergleichbare Temperaturaktivierung. $P_{\text{Int},2}$ weist eine E_{Akt} von 1.31 eV auf, im Vergleich zu den Anodenprozessen mit 1.09 eV [8]. SONN ermittelte für den Ladungsübertrittsprozess bei der Elektrooxidation von H_2 in der Anode eine E_{Akt} von 1.35 eV [211]. Gleichzeitig weisen die Ladungsübertrittsprozesse eine vernachlässigbare $p\text{O}_2$ -Abhängigkeit

auf, sodass eine Variation der Kathodenluftzusammensetzung diese Prozesse nicht eindeutig von denen der Anode trennen kann.

In Abbildung 4.19 ist die maximale Fehlzuweisung dargestellt, die erfolgen kann, wenn die Verluste durch Ladungsübertrittsprozesse $P_{Int,1}$ und $P_{Int,2}$ fälschlicherweise zur Elektrochemie der Anode ($P_{2A}+P_{3A}$) hinzugezählt werden. Wird eine Betriebstemperatur von $750\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Brenngasbefuchtung von 60% H_2O in H_2 und Luft an der Kathode betrachtet, ergibt sich ein Verlust von $57\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ durch die Elektrochemie der Anode, im Vergleich zu $11\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$, die als Summe der Ladungsübertrittsprozessen $P_{Int,1}$ und $P_{Int,2}$ hervorgerufen werden [23]. Dies entspricht 19% Fehlzuweisung bei der Quantifizierung der Anodenverluste, wobei zu beachten ist, dass diese Fehlzuweisung bei der verwendeten Brenngasbefuchtung 60% H_2O in H_2 maximal sein wird. Bei niedrigen Brenngasbefuchtungen von 5.5% H_2O in H_2 verdoppeln sich die Anodenverluste nahezu, sodass sich die Fehlzuweisung halbiert. Die Fehlzuweisung von hochfrequenten Prozessen zur Anodenelektrochemie wird sich jedoch erhöhen, wenn im hochfrequenten Bereich neuartige Prozesse auftreten, die durch Zweitphasen hervorgerufen werden (P_{NF} und P_{HF}). Dies betrifft insbesondere Zellen, die unterhalb einer GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur von $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (für technische Vollzellen) und $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (für Modellzellen) co-gesintert wurden.

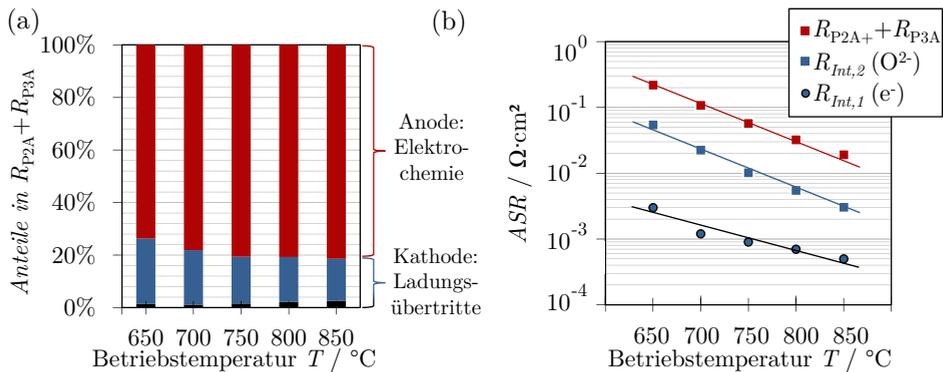


Abbildung 4.19.: Abschätzung der Fehlzuweisung von Verlusten der Ladungsübertritte an der Kathode ($R_{Int,1}$ und $R_{Int,2}$) zur Elektrochemie der Anode ($R_{2A}+R_{3A}$) bei einer technischen Vollzelle ab etwa 1 kHz.

Maximale Fehlzuweisung bei einem Brenngasgemisch von 60% H_2O in H_2 und Luft an der Kathode als Funktion der Betriebstemperatur, mit Daten aus [23] und Zelle iMZ (Abschnitt 4.1.1), (a) relative Anteile der Fehlzuweisung und (b) dazugehörige Absolutwerte.

Leistung von technischen Vollzellen

Die Herstellung der GDC-Diffusionsbarriere systematisch zu modifizieren, hat sich beim technischen System einer Vollzelle als zielführend herausgestellt, um gezielt die Leistungsfähigkeit zu beeinflussen. Dabei hat sich ein Leistungstrend in Abhängigkeit der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur gezeigt, der von nicht konkurrenzfähigen ($1100\text{ °C} \rightarrow 0.04\text{ W cm}^2$) bis zu sehr guten ($1300\text{ °C} \rightarrow 0.94\text{ W cm}^2$) Leistungsdichten reicht². Höchstleistungen erzielt das ideale System mit PVD-GDC-Diffusionsbarriere (1.19 W cm^2).

Das von LEONIDE validierte Ersatzschaltbild für diesen SOFC-Typ hat seine Grenzen gezeigt; „neue Prozesse“ sind im Spektrum aufgetreten, die bisher nicht beschrieben wurden [10]. Auch in der Literatur findet sich kein validiertes und physikalisch-basiertes Ersatzschaltbildmodell, das das hier beobachtete elektrochemische Verhalten erklärt. Ein neuartiger Prozess in einem vergleichbaren Materialsystem wurde jedoch kürzlich von PAPURELLO beobachtet [125]. Er verwendete das Ersatzschaltbildmodell von LEONIDE, mit Ausnahme der Gasdiffusion in der Anode, die er mit einem RQ -Element beschrieb. Um seine Impedanz korrekt abzubilden, musste er jedoch ein zusätzliches „hypothetisches“ RQ -Element hinzufügen, das er dem Grenzflächenwiderstand an der Kathode zuordnete. Bezeichnet wurde dieser Beitrag mit Interdiffusionswiderstand, wobei dessen physikalischer Ursprung nicht näher erläutert wurde.

Nach den hier durchgeführten Experimenten wird deutlich, dass die neuen Prozesse aufgrund von Veränderungen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche auftreten, die wahrscheinlich durch Zweitphasen hervorgerufen werden. Die Verluste sind bei niedrigen Co-Sintertemperaturen (1100 °C) maßgeblich von einem Prozess P_{NF} verursacht, der dann bis zu 95 % des gesamten R_{Pol} ausmachen kann. Bei höheren Co-Sintertemperaturen (1300 °C) sinkt der R_{Pol} auf 60 bis 70 % des Gesamtverlusts (R_{ges}), weil der Prozess P_{NF} verschwindet. R_{Ω} macht demzufolge 30 bis 40 % von R_{ges} aus. R_{Ω} sinkt im Mittel mit steigender GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur, was gegen die Erwartung ist, da sich der schlecht ionenleitende GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich mit steigender Co-Sintertemperatur verbreitern sollte.

In der Literatur wurden ähnliche Experimente durchgeführt, bei denen die Diffusionsbarriere modifiziert wurde. Diese sollen im Folgenden diskutiert werden. MAI untersuchte die in dieser Arbeit verwendete ASC und modifizierte die GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur von 1200 bis 1325 °C [97]. Er stellte die höchste Zelleistung bei 1250 °C fest und vermutete, dass diese Co-Sintertemperatur der optimale Kompromiss zwischen der gebildeten Menge an SrZrO_3 -Zweitphase und GDC/YSZ-Interdiffusion war. Für eine Betriebstemperatur von 750 °C ermittelte er einen niedrigeren R_{ges} von $167\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$, für den zu erwähnen ist, dass Abweichungen von bis zu 30 % in Abhängigkeit von der Anodenreduktionsprozedur zu erwarten sind. Da die genaueren Bedingungen (Anodengasmischung, Reduktionsprogramm, Gasfluss, Zeitpunkt, usw.) von MAI nicht angegeben wurden, ist kein direkter Vergleich zu dem hier gemessenen

²Angaben bei 0.8 V , 750 °C und $5.5\text{ \% H}_2\text{O}$ in H_2

Wert von R_{ges} mit $232 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ möglich. Unterschiede zu den in dieser Arbeit vermessenen Zellen können auch dadurch auftreten, dass die Schwindungseigenschaften des von MAI verwendeten Anodensubstrats³ Einfluss auf das Sinterverhalten und damit auf die Funktionalität der GDC-Diffusionsbarriere an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche hatten.

KIM untersuchte eine ASC mit LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche bei einer Variation der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur von 1300 bis 1500 °C (für 5 h) und fand für 1400 °C die niedrigsten $R_{P_{O_2}}$ -Werte (Gesamt- $R_{P_{O_2}} = 160 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 800 °C und 80 % H_2O in H_2) [212]. Die Unterschiede wurden ebenfalls der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche zugeordnet, jedoch war kein so klarer Trend zu erkennen. Ein Grund dafür könnte sein, dass KIM alle Zellkomponenten gemeinsam co-gesintert hat, nur die LSCF-Kathode wurde bei 1040 °C identisch (2 h) gesintert. Entsprechend ist nicht davon auszugehen, dass die Anodenelektrochemie der Zellen identisch ist, sodass Leistungsunterschiede nicht ausschließlich die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche betreffen.

JUNG-HOON fand in einem GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturbereich von 1100 bis 1290 °C, dass bei 1200 °C die besten Zelleistungen erzielt werden und verwendete dazu ASC mit LSCF-GDC-Komposit-Kathoden auf siebgedrucktem GDC [104]. Er verwendete jedoch 6 bis 12 at% Cobalt als GDC-Sinterhilfsmittel, weshalb auch hier ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Bei 1290 °C wurden sehr hohe ohmsche Verluste festgestellt, die auf eine erhöhte GDC/YSZ-Interdiffusion und das Vorhandensein von isolierenden Cobaltausscheidungen an den GDC-Korngrenzen zurückgeführt wurden. Ohne Cobalthilfsmittel wurden die besten Ergebnisse erzielt und der geringste ohmsche Verlust gemessen, weil die Interdiffusion von GDC/YSZ am geringsten war. Ein experimenteller Nachweis mittels REM/EDX war aufgrund der geringen Auflösung ($\approx 1 \mu\text{m}^3$) nur von qualitativem Charakter.

JUNG zeigte in [213], dass auch für $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFZ) mit Sc-dotiertem Elektrolyten die Co-Sintertemperatur von GDC und Elektrolyt leistungsentscheidend ist. Er fand eine optimale SDC/ScSZ-Co-Sintertemperatur bei 1200 °C. Ein dramatischer $R_{P_{O_2}}$ -Anstieg um den Faktor 6.5 wurde von ihm bei 1100 °C festgestellt, bei gleichzeitigem Auftreten von Prozessen im Polarisationsanteil zwischen 10^2 bis 10^5 Hz, die er mit Reaktionen von Kathode und Elektrolyt erklärte. Nach SrZrO_3 suchte er in seiner Studie mit entsprechender Analytik allerdings nicht.

NGUYEN untersuchte in [145] den Einfluss der Sintertemperatur der GDC-Diffusionsbarriere auf die Leistung von Vollzellen im Materialsystem LSC-Kathode und Sc-dotierter ZrO_2 -Elektrolyt. Er fand ein Optimum der GDC-Sintertemperatur bei 1200 °C.

Eine Modifikation der Sintertemperatur von GDC- und SDC-Diffusionsbarriere mit LSC-Kathode und Sc-dotiertem ZrO_2 -Elektrolyt führte ebenfalls SHIONO in [214] durch. SHIONO stellte eine deutliche Abhängigkeit der Sintertemperatur der Diffusionsbarriere vom Polarisationswiderstand fest, in der Reihenfolge $1320 \text{ °C} =$

³Substratdicke von MAI 1500 μm im Vergleich zu 500 μm in dieser Arbeit

1200 °C < 1100 °C < 1000 °C. Darüber hinaus stellte er fest, dass sich ebenfalls mit Anstieg der Sintertemperatur der LSC-Kathode der R_{Pol} um eine Größenordnung verschlechtert (900 °C < 950 °C < 1000 °C).

Auch NGUYEN und SHIONO stellten keine hochauflösenden materialanalytischen Untersuchungen an, um den Anteil von Zweitphasen, wie SrZrO_3 , zu ermitteln und so für die Interpretation ihrer Messergebnisse mit einzubeziehen zu können.

Insgesamt machen die Arbeiten und die hier durchgeführten Experimente klar, dass bisher keine Forschung eine Korrelation der Leistung zur räumlichen Verteilung der SrZrO_3 -Zweitphase und der GDC/YSZ-Interdiffusion herstellen konnte. Die Funktionalität der GDC-Diffusionsbarriere an der LSCF-Kathode/YSZ-Elektrolyt-Grenzfläche hat sich als hochsensitiv herausgestellt und zeigt einen starken Einfluss auf die Zelleistung. Die Gründe für die abweichenden Angaben einer optimalen Co-Sintertemperatur sind voraussichtlich Fertigungsparameter, wie Unterschiede von Siebdruckpasten, Sinterdauern und Materialzusammensetzungen. Entsprechend gibt es per Definition keine universell gültige optimale Co-Sintertemperatur der GDC-Diffusionsbarriere auf YSZ. Werden die gewonnenen Erkenntnisse auf einen bestehenden Fertigungsprozess übertragen, der über Jahrzehnte hinweg leistungsfähige Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen hervorbringen soll, so ist für eine nachhaltige, zuverlässige Leistungsfähigkeit im Allgemeinen aber eine höhere GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur zu empfehlen. Bei Co-Sintertemperaturen von etwa 1300 °C für 3 h kann sichergestellt werden, dass Abweichungen von Siebdruckpasten, wie beim Wechsel des Pulverlieferanten oder bei Veränderungen der Fertigungsroutine, abgefangen werden können. Dann kann auch zur Prozesskontrolle das von LEONIDE entwickelte Ersatzschaltbildmodell aus Abschnitt 2.2.4 ohne Einschränkungen angewendet werden [10].

Eine vollständige Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens für den Fall, dass Zweitphasen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche vorhanden sind, steht noch aus. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit sollen deshalb zunächst Zweitphasen materialanalytisch identifiziert und mikrostrukturell erfasst werden, um diese dann physikalisch motiviert beschreiben zu können.

4.2. Hochauflösende Materialanalyse

Im Folgenden werden die chemischen Veränderungen der Materialien, die bei der Herstellung an der Kathoden/Elektrolyt Grenzfläche auftreten, mit hochauflösender Elektronenmikroskopie untersucht. Ziele hier sind der Nachweis von Zweitphasen und die Erfassung der Merkmale ihrer räumlichen Verteilung. Weiter sollen mithilfe einer thermodynamischen Betrachtung die Mechanismen der Bildung von Zweitphasen geklärt werden. Es werden dazu Ergebnisse aus den STEM/EDXS-Analysen von ausgewählten Modellsystemproben diskutiert, die im Rahmen der Masterarbeit von Virginia Wilde am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) entstanden sind [215].

4.2.1. Nachweis und Verteilung von Zweitphasen

Die hochauflösende Materialanalyse wird primär an den zwei Modellzellentypen durchgeführt, die bei der elektrochemischen Charakterisierung die deutlichsten Leistungsunterschiede gezeigt haben: MZ-1100 und MZ-1400. Das STEM/EDXS-Mapping in Abbildung 4.20 (a) zeigt den Ausschnitt der GDC/YSZ-Elektrolyt-Grenzfläche nach dem Co-Sintern bei geringer Sintertemperatur (1100 °C, 3 h). GDC ist feinkörnig und homogen verteilt und die chemische Analyse zeigt, dass die Ce- (orange) und Gd-Signale (grün) ausschließlich im Bereich der GDC-Schicht überlappen. Das bedeutet, dass die GDC-Schicht chemisch scharf getrennt ist vom YSZ-Elektrolyten (Zr- und Y-Signal ohne Farbcodierung) in der unteren Bildhälfte. Es hat demzufolge keine Interdiffusion der GDC/YSZ-Kationen an der Grenzfläche stattgefunden. In Abbildung 4.20 (b) ist dieses Ergebnis schematisch dargestellt.

Nach dem Sintern der LSCF-Kathode zeigt das STEM/EDXS-Mapping derselben Grenzfläche in Abbildung 4.20 (c) deutliche chemische Veränderungen. Eine kontinuierliche Sr-reiche Schicht (türkis) ist entstanden, die nachfolgend als SrZrO₃ (SZO) identifiziert wird. Die SrZrO₃-Schicht ist räumlich unterhalb der GDC-Schicht entstanden, die deutlich grobkörniger ist als zuvor (vgl. Abbildung 4.20 (a)). In Richtung YSZ-Elektrolyt befindet sich angrenzend ein Bereich, indem das grüne Gd-Signal deutlich erkennbar ist. Dies ist demzufolge ein Gd-reicher Interdiffusionsbereich (ID), der scharf vom YSZ-Elektrolyten abgegrenzt ist. Er besteht im Vergleich zum YSZ-Elektrolytsubstrat aus kleineren Körnern. Die Veränderungen beim Sintern der LSCF-Kathode sind schematisch in Abbildung 4.20 (d) zusammengefasst.

Wurde die GDC/YSZ-Elektrolyt Grenzfläche deutlich höher co-gesintert (1400 °C, 3 h), zeigt sich bereits vor dem Sintern der LSCF-Kathode eine chemische Veränderung an der Grenzfläche. Die Ce- (orange) und Gd-Signale (grün) im STEM/EDXS-Mapping in Abbildung 4.21 (a) weisen auf eine ausgeprägte Interdiffusion von GDC und YSZ hin. Der Interdiffusionsbereich erstreckt sich vollflächig entlang der gesamten GDC/YSZ-Grenzfläche. Der obere Bereich der Interdiffusion mit Kontakt zur Pore ist farblich nicht von der GDC-Schicht unterscheidbar. Dann folgt ein Übergangsbereich und im unteren Bereich zum YSZ-Elektrolyten hin wird das Ce-Signal schwächer und

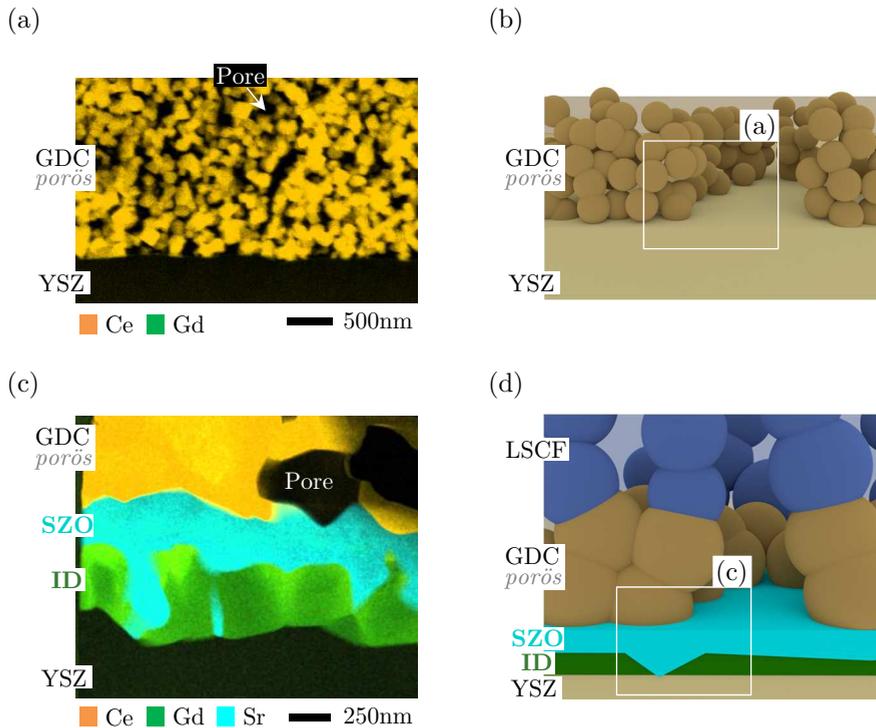


Abbildung 4.20.: Verteilung von Zweitphasen an der YSZ-Elektrolyt-Grenzfläche, bei einer GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur von 1100 °C (MZ-1100-L1, MZ-1100-L2). STEM/EDXS-Mapping (Fehlfarben) und Schemazeichnung in (a) und (b) nach dem Co-Sintern der GDC-Diffusionsbarriere auf YSZ und in (c) und (d) nach dem Sintern der LSCF-Kathode.

(a) und (b) zeigen keine Interdiffusion von GDC und YSZ. (c) und (d) zeigen einen Gd-reichen Interdiffusionsbereich (ID) und eine ausgeprägte Verteilung der Zweitphase SrZrO_3 (SZO), die sich beide zwischen der nachgesinterten GDC-Schicht und dem YSZ-Elektrolyten gebildet haben.

man erkennt ausschließlich nur noch das Gd-Signal (grün). Die Körner in der GDC-Schicht sind durch die hohe Co-Sintertemperatur stark gewachsen und versintert, die Schicht weist aber dennoch eine hohe Porosität auf.

Nach dem Sintern der LSCF-Kathode tritt im STEM/EDXS-Mapping in Abbildung 4.21 (c) vereinzelt ein Sr-Signal auf, das nachfolgend als SrZrO_3 identifiziert wird. Räumlich verteilt sich SrZrO_3 in geringen Mengen bevorzugt entlang von vertikal orientierten Korngrenzen des Interdiffusionsbereichs und inselartig im daran angrenzenden Porenraum, wie schematisch in Abbildung 4.21 (d) skizziert ist.

Fazit

Die Co-Sintertemperatur der GDC-Diffusionsbarriere auf dem YSZ-Elektrolyten hat merkbare Effekte auf die siebgedruckte GDC-Schicht. Bemerkenswert ist, dass selbst hohe Co-Sintertemperaturen nicht ausreichen, um die GDC-Schicht zu verdichten.

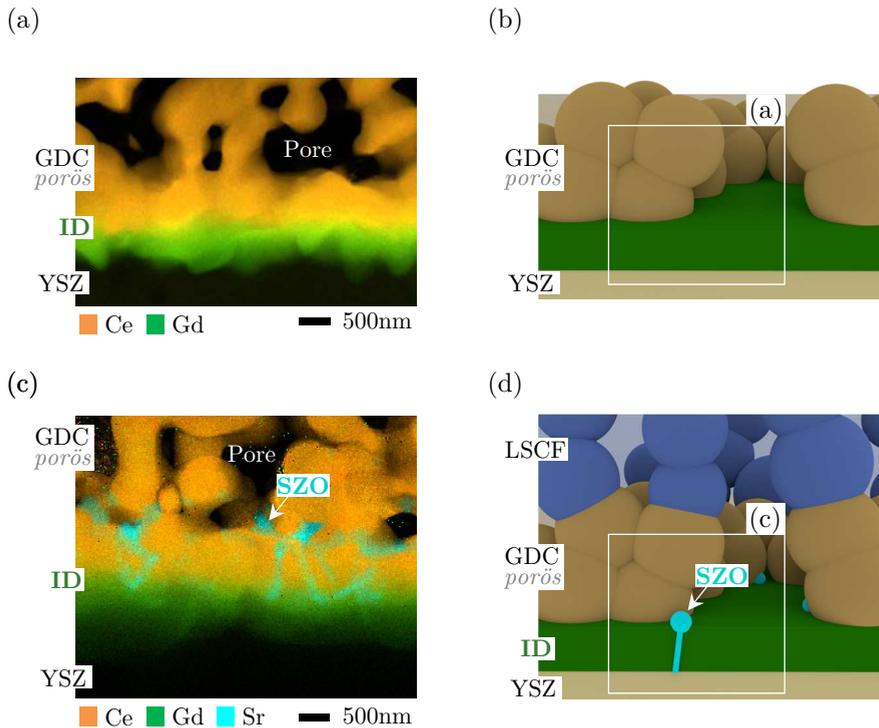


Abbildung 4.21.: Verteilung von Zweitphasen an der YSZ-Elektrolyt-Grenzfläche, bei einer GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur von 1400 °C (MZ-1400-L1 und MZ-1400-L2). STEM/EDXS-Mapping (Fehlfarben) und Schemazeichnung in (a) und (b) nach dem Co-Sintern der GDC-Diffusionsbarriere auf YSZ und in (c) und (d) nach dem Sintern der LSCF-Kathode. (a) und (b) zeigen eine ausgeprägte Interdiffusion von GDC und YSZ (ID). (c) und (d) zeigen nur vereinzelt die Zweitphase SrZrO_3 (SZO), entlang von Korngrenzen im Interdiffusionsbereich, wenn dieser Kontakt mit der Pore hat.

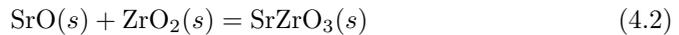
Im Gegenteil wird unabhängig von der Co-Sintertemperatur eine hohe Porosität beobachtet. Chemisch unterscheiden sich die GDC/YSZ-Grenzfläche durch die temperaturaktivierte Interdiffusion beider Materialien, die bei 1400 °C etwa 1,1 μm umfasst und bei 1100 °C nicht existent ist. Dies scheint einen Einfluss auf den weiteren Verlauf der Herstellung bei der Sinterung der LSCF-Kathode zu haben. Bei der zuvor niedrig co-gesinterten GDC-Diffusionsbarriere (1100 °C) – ohne Interdiffusionsbereich – bilden sich erhebliche Mengen SrZrO_3 . Ist hingegen ein breiter Interdiffusionsbereich vor dem Sintern der LSCF-Kathode vorhanden (1400 °C), bilden sich nur geringe Mengen SrZrO_3 . Gleichzeitig hat sich bei der zuvor niedrigen co-gesinterten GDC-Schicht (1100 °C) nachträglich ein Interdiffusionsbereich gebildet. Dieser ist reich an Gd und weist im Vergleich zum YSZ-Elektrolyten (1 bis 6 μm) deutlich kleinere Korngrößen (150 bis 300 nm) auf, was im Anschluss an die Analyse diskutiert wird.

4.2.2. Bildung und Eigenschaften von Zweitphasen

Die Bildung von Zweitphasen wurde in Abschnitt 2.3.3 theoretisch beschrieben und es wurde die Funktionalität der GDC-Diffusionsbarriere zwischen LSCF-Kathode und YSZ-Elektrolyt beschrieben (Abschnitt 2.3.4). Im folgenden Abschnitt werden die Materialwechselwirkungen im LSCF-GDC-YSZ-System konkret diskutiert. Es ist unabdingbar, die Komplexität des Systems zu reduzieren, um nachzuvollziehen, welche Bedingungen die Bildung von Zweitphasen fördern und welche sie hemmen. Die Ergebnisse der hochauflösenden Materialanalyse stellen in diesem Zusammenhang einen wichtigen Ausgangspunkt dar. Mit ihnen lassen sich auch Aussagen darüber treffen, welche Eigenschaften der Zweitphasen zu erwarten sind.

Voraussetzungen zur Bildung von SrZrO_3

Damit sich SrZrO_3 bilden kann, müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. Dazu gehört eine ausreichend hohe Temperatur im System, damit die Kinetik schnell genug abläuft, wovon bei einer LSCF-Sintertemperatur von $1080\text{ }^\circ\text{C}$ auszugehen ist. Weiter müssen alle Reaktanten Sr, Zr und O im System vorhanden und ein Massentransport möglich sein, wovon im Falle von porösen oder defektreichen GDC-Schichten ebenfalls auszugehen ist. Welche Phasen im Sr-Zr-O-System stabil sind und sich bilden werden, hängen von dem chemischen Potential μ_i ab und der Aktivität a_i der Spezies bei einer vorgegebenen Temperatur T . Abbildung 4.22 (a) zeigt das ternäre Phasendiagramm von Sr-Zr-O bei 1000 K [216]. DASH errechnete dazu die Minimierung der Gibbs-Energie im System, die μ_i und a_i in Abhängigkeit von T beinhaltet, mit dem Programm *SOLGASMIX-PV*. Dabei besteht die Annahme, dass das System bereits im chemischen, mechanischen und thermischen Gleichgewicht ist. Die Bildung von SrZrO_3 nach Gleichung (4.2)⁴ lässt sich anhand der türkis markierten Linie nachvollziehen.



Neben SrZrO_3 sind auch andere Phasen möglich. Wie sich nachfolgend aber zeigen wird, ist SrZrO_3 am stabilsten und demzufolge bevorzugt. Das System, um Y erweitert, wurde thermodynamisch von DEVELOS-BAGARINAO und YOKOKAWA mit *MALT* berechnet und wird in Abbildung 4.22 (b) gezeigt. Die Autoren haben die Reaktion SrO mit YSZ anhand von Diffusions-Paar-Experimenten untersucht [218] und fanden folgenden Reaktionsmechanismus [217]. Demnach ist die Grenzfläche von SrO und YSZ nicht stabil und es können Zweitphasen entstehen. Dies liegt vor allem an der geringen Löslichkeit von SrO in YSZ [219]. SrO, und damit auch gasförmige Sr-Spezies, reagiert im ersten Teilschritt unmittelbar mit Zr und Y zu einer $\text{Sr}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_3$ -Phase. Diese Phase ist aufgrund hoher Stabilisierungsenergie von SrZrO_3 neben der C-type Phase von $\text{YO}_{1.5}$ sehr stabil. Das bedeutet, dass eine hohe Y-Aktivität im YSZ an der Grenzfläche herrscht. Laut den Autoren können sich dann Y-Oxid-Ausscheidungen an der Grenzfläche von $\text{Sr}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_3$ zu YSZ bilden, die eine

⁴(s) steht für engl. *solid*, die feste Phase

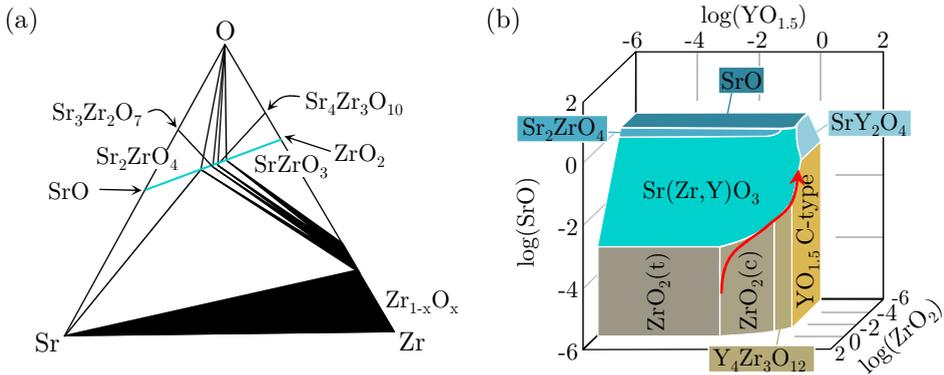


Abbildung 4.22.: (a) Sr-Zr-O-ternäres Phasendiagramm bei 1000 K, berechnet von DASH in [216]. Die türkise Linie deutet an, welche Phasen bei der Reaktion von SrO und ZrO_2 entstehen können. (b) Chemisches Potentialdiagramm im SrO-ZrO₂-YO_{1.5}-System bei 1200 °C, berechnet von DEVELOS-BAGARINAO und YOKOKAWA in [217]. Die rote Linie deutet an, dass sich Zr vom YSZ-Elektrolyten abreichert, um Sr(Zr,Y)O₃ zu bilden.

ionenblockierende Eigenschaft haben. Die exakte Löslichkeit von Y in Sr(Zr,Y)O₃ ist unklar und es sei aufgrund der hohen Fehleranfälligkeit bei den Berechnungen eine generelle Vorsicht geboten, so die Autoren. Entlang der Y-Achse ($\log(\text{SrO})$) in Abbildung 4.22 (b) kann abgelesen werden, wie hoch die Sr-Aktivität (a_{Sr}) sein muss, damit sich SrZrO₃ bildet. Die rote Linie deutet die Reaktionsrichtung an und beschreibt, dass durch die Bildung von SrZrO₃ die Zr-Aktivität im YSZ-Elektrolyten sinkt (Z-Achse nach hinten), weil Zr in Richtung SrO diffundiert, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Sr(Zr,Y)O₃ mit Y-reichem YSZ mit hoher Y-Aktivität einstellt (YO_{1.5} C-type-Phase).

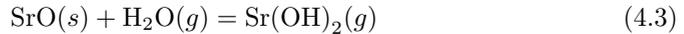
Verfügbarkeit von SrO durch Segregation

Die Aktivität von Sr im LSCF-System ergibt sich durch die Stöchiometrie, also den eingewogenen Anteil der Sr-Substitution auf dem A-Platz. Sr ist zunächst auf dem A-Platz des LSCF-Perowskitgitters gebunden (Sr^{+2}) und O^{2-} auf dem Anionenteilgitter gebunden. Mehrere Mechanismen führen dazu, dass SrO an der Oberfläche segregiert, um als Reaktionspartner für die Bildung von SrZrO₃ zur Verfügung zu stehen:

- **Kinetische Entmischung**, bei der ein Multikomponentenmaterial chemisch homogen war und inhomogen wird [220].
- **Kinetische Dekomposition** Bildung von Zweitphasen, wenn eine Phase energetisch günstiger ist (wie zuvor für SrZrO₃ beschrieben) [220].
- **Elastische Wechselwirkung** aufgrund von Unterschieden in den Ionenradii zwischen Substitutionselement (Sr^{2+}) mit Wirtselement (La^{3+}), die dazu führen, dass das größere Ion in Richtung Oberfläche oder Grenzfläche „gedrückt“ wird [221, 222].

- **Elektrostatische Wechselwirkung** durch eine positive Gesamtladungsdichte an der Oberfläche, die negative Punktdefekte (Sr'_{La}) an die Oberfläche ziehen [223].
- **Polarisation** führt zur einer Verschiebung des Phasengleichgewichts, weil dem Festkörper Sauerstoff entzogen wird (Reduktion), was wiederum zu kinetischer Entmischung von SrO führen kann [219].

Allgemein führt ein hoher stöchiometrischer Sr-Anteil zu einer erhöhten Segregation von SrO an der LSCF-Oberfläche und damit zu einer Verschlechterung des Oberflächenaustauschkoeffizienten (k^δ) von bis zu zwei Größenordnungen [224, 225, 226, 227]. Gründe dafür sind, dass SrO elektrochemisch inert ist und die Oberflächenkinetik passiviert sowie die Verminderung des Sr-Anteils im LSCF-Festkörper selbst (engl. *bulk*). Der größte Nachteil von erhöhtem SrO-Transport an die LSCF-Oberfläche ist die anschließende Wechselwirkung mit Zr im YSZ-Elektrolyten. Thermodynamische Berechnungen haben gezeigt, dass vor allem ein hoher Sr-Anteil im Kathodenmaterial die Bildung von SrZrO_3 fördert, wie das für das hier verwendete $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ zu erwarten ist [219]. Wäre hingegen der La-Anteil erhöht, könnte zusätzlich auch $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ entstehen [219]. Der Bildungsmechanismus von SrZrO_3 an der YSZ-Grenzfläche verläuft dann folgendermaßen: Befindet sich SrO an der LSCF-Oberfläche, kann ein Massentransport in die Reaktionszone via Bulk-, Korngrenz-, Oberflächen- oder Gasphasendiffusion erfolgen, wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben wurde. Die Gasphasendiffusion ist aufgrund der erhöhten Diffusionsgeschwindigkeiten im Vergleich zu Bulk- und Korngrenzdiffusion bei porösen GDC-Schichten dominierend. SrO wird gemäß Gleichung (4.3)⁵ gasförmig, indem sich Strontiumhydroxid ($\text{Sr}(\text{OH})_2(g)$) bildet [228].



Ein hoher Wasserdampfanteil ($\text{H}_2\text{O}(g)$) beim Sintern fördert also die Bildung von $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und damit die SrZrO_3 -Bildung. Relevant ist dies beim Sintern, wenn in GDC gebundenes Wasser freigesetzt wird, oder im Betrieb durch die Fähigkeit von Wasserstoff, in geringen Mengen von der Brenngaselektrode zur Kathode zu diffundieren, wo es Wasser bilden kann [87]. TIETZ stellte in diesem Zusammenhang nach einem Langzeitversuch mit ASCs bei 800 °C Betriebstemperatur fest, dass $\text{Sr}(\text{OH})_2$ im Kathodengas abtransportiert und als SrO im Bereich neben der Kathode abgeschieden wurde [229].

Sr-Verlust und die Stabilität von LSCF

Der Sr-Verlust hat Auswirkungen auf die Stabilität der kubischen Phase von LSCF. Allgemein lässt sich die Stabilität für Perowskite über den *Goldschmidtschen* Toleranzfaktor t_G in Gleichung (4.4) ausdrücken, der von den Radii der Kationen auf dem A-Platz (r_A), B-Platz (r_B) und des Sauerstoffanions ($r_O=140$ pm) abhängig ist [230].

$$t_G = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (4.4)$$

⁵(g) steht für engl. *gaseous*, die gasförmige Phase

Ein idealer kubischer Perowskit hat $t_G = 1$ und weist Symmetrie und damit die höchste Stabilität auf. Die B-Platz-O-B-Platz-Kette hat dann einen 180° -Bindungswinkel und zeigt ideale Leitungseigenschaften [231]. Weicht der Perowskit davon ab, verkippt das Gitter zur rhomboedrischen, orthorhombischen ($0.77 \leq t_G \leq 1$) oder hexagonalen ($t_G > 1$) Struktur, die alle schlechtere Leitungseigenschaften besitzen [31, 30, 232, 233, 234, 37, 27]. Für ein Perowskit mit A und B-Platz-Substitutionen, wie das vorliegende $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$, kann nach TROFIMENKO der Wert von t_G durch Gewichtung bestimmt werden [235]. Zu beachten ist dabei eine gewisse Fehleranfälligkeit dadurch, dass r_i von der Koordinationszahl abhängt ($A=12$, $B=6$), also den nächsten Nachbarn in der Gitterstruktur. Für $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ergibt sich t_G zu 0.97, was einer hohen Stabilität gleichkommt. Beachtet werden muss aber zusätzlich, die durch die Nicht-Stöchiometrie δ hervorgerufene Leerstellenkonzentration, die abhängig von Betriebsbedingungen (Betriebstemperatur T , Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$ und Stromdichte J) ist und die Ionenradii verändern kann. ENDLER-SCHUCK konnte in diesem Zusammenhang zeigen, dass niedrige Betriebstemperaturen innerhalb von 1000 h Betrieb zu einer Verschlechterung der Reaktionskinetik führen [49]. Als mögliche Erklärung wird das Umklappen von der kubischen Kristallstruktur in die rhomboedrische vermutet, das bei 600 und 750°C stattfindet [31, 236, 237]. Ausführliche Berechnungen zur LSCF-Stabilität in Abhängigkeit von den Betriebsparametern sind von DARVISH mit CALPHAD (engl. *Calculation of Phase Diagramm*) durchgeführt worden [238]. Schlussfolgernd gilt, dass Sr^{2+} mit $r_{\text{Sr}^{2+}} = 144\text{ pm}$ auf dem A-Platz stabilisierend wirkt und den t_G in Richtung 1 verschiebt und umgekehrt ein Sr-Verlust zur Destabilisierung der kubischen Kristallstruktur führt. Alternativ würde eine Erhöhung des Sr-Anteils auf $\text{Sr}_{0.6}$ dazu führen, dass LSCF stabiler in der kubischen Phase wäre [239].

Bildungsmechanismen von SrZrO_3

Nachdem die Voraussetzungen für die Bildung von SrZrO_3 und der Ursprung der Sr-Spezies geklärt sind, sollen im Weiteren die gefundenen Materialwechselwirkungen an der Grenzfläche zum YSZ-Elektrolyten analysiert und interpretiert werden. Dabei werden wieder die beiden Proben vom Typ MZ-1100 und MZ-1400 untersucht, jeweils ohne und mit Interdiffusionsbereich.

Bildung von SrZrO_3 ohne Interdiffusionsbereich

Abbildung 4.23 (a) zeigt das Konzentrationsprofil von Gd, Ce, Y und Zr entlang einer repräsentativen Linie im STEM/EDXS-Mapping, nachdem GDC/YSZ bei 1100°C co-gesintert wurde. Das Konzentrationsprofil zeigt im Einklang mit dem STEM/EDXS-Mapping, eine scharfe Trennung der Kationen von GDC und YSZ. Folglich hat keine Interdiffusion über die GDC/YSZ-Grenzfläche stattgefunden, was bedeutet, dass der YSZ-Elektrolyt an vielen Stellen direkten Kontakt zur Pore hat. Dies ist gleichbedeutend mit einer hohen Aktivität von Zr (a_{Zr}) an den Stellen, an welchen während dem LSCF-Sintern eine hohe Sr-Aktivität (a_{Sr}) auftritt. In Abbildung 4.23 (b) ist dies visualisiert. Die Stelle hoher Aktivität von a_{Zr} und a_{Sr} ist mit einem weißen Pfeil angedeutet. Abbildung 4.23 (c) zeigt das Konzentrationsprofil, nachdem LSCF gesintert wurde und jetzt auch Sr berücksichtigt wird. Danach hat

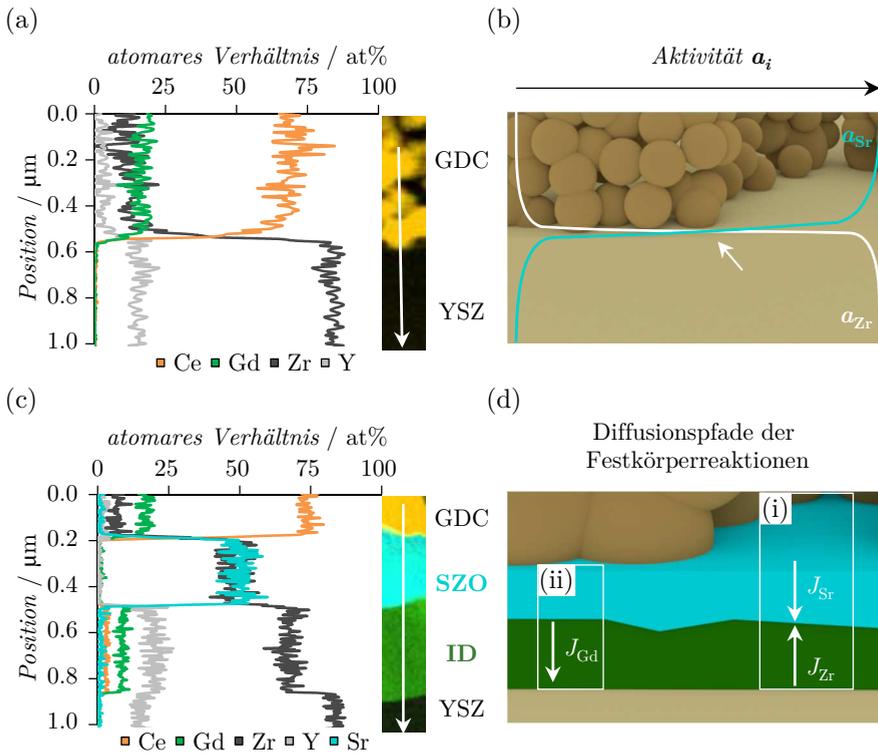


Abbildung 4.23.: Bildung von Zweitphasen an der YSZ-Elektrolyt-Grenzfläche ohne Interdiffusionsbereich (ID), wenn GDC/YSZ bei 1100 °C co-gesintert wurde (MZ-1100-L1 und MZ-1100-L2). (a) Das Konzentrationsprofil von Gd, Ce, Y und Zr zeigt eine scharfe Trennung der Elemente, folglich keinen ID-Bereich. (b) Das Schema während dem LSCF-Sintern zeigt eine hohe Sr- und Zr-Aktivität an der Grenzfläche Pore/YSZ (weißer Pfeil). (c) Nach dem LSCF-Sintern sind im Konzentrationsprofil die Bildung von SrZrO_3 (SZO) und die nachträgliche Bildung eines ID-Bereichs zu erkennen. (d) Schema des Massentransports (J_i) von $i = \text{Sr}, \text{Zr}$ und Gd, der zur Bildung von (i) SrZrO_3 und (ii) dem ID-Bereich führt.

sich auf einer Breite von etwa 300 nm SrZrO_3 gebildet, mit einem atomaren Sr:Zr-Verhältnis von 51:49. Die SrZrO_3 -Schicht wächst auf der YSZ-Oberfläche auf, wie

Tabelle 4.3.: Zusammensetzung der Kationen von Bereichen aus dem Konzentrationsprofil in Abbildung 4.23 (c), wenn die GDC-Diffusionsbarriere bei 1100 °C co-gesintert wurde und sich beim LSCF-Sintern SrZrO_3 und ein Gd-reicher Interdiffusionsbereich gebildet haben.

Bereich	Zusammensetzung	Anteil anderer Atome
GDC	$\text{Gd}_{0.18}\text{Ce}_{0.82}$	9.4 at% (6.4 at% davon Zr)
SZO	$\text{Sr}_{0.51}\text{Zr}_{0.49}$	siehe Tabelle 4.5
ID	$\text{Gd}_{0.09}\text{Ce}_{0.03}\text{Y}_{0.20}\text{Zr}_{0.68}$	1 at%
YSZ	$\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}$	2 at%

in Abbildung 4.23 (d) Ausschnitt (i) skizziert ist, was daran zu erkennen ist, dass die Zr-Konzentration im angrenzenden Bereich des YSZ-Elektrolyten vermindert ist. Der Zr-Verlust in diesem etwa 300 nm breiten Bereich wird durch eine Interdiffusion von Gd und eine Erhöhung der Y-Konzentration kompensiert (Abbildung 4.23 (d) Ausschnitt (ii)). Die schlechte Löslichkeit von Gd und Y in SrZrO_3 begünstigt diese Interdiffusion. GROVER erklärt die verstärkte Interdiffusion von Gd dadurch, dass Gd_2O_3 die kubische Fluoritstruktur von ZrO_2 stabilisiert, im Gegensatz zu CeO_2 [240].

Dieser nachträglich entstandene Interdiffusionsbereich (ID) ist ein hochdotiertes ZrO_2 , in dem auch geringe Mengen Ce gefunden werden (< 2 at%). Die Zusammensetzung ist, neben der der anderen Bereichen, in Tabelle 4.3 dokumentiert. Umfangreiche Kristallstrukturuntersuchungen von WILDE zeigen weiter, dass innerhalb dieses Interdiffusionsbereichs vereinzelt die Bixbyit-Struktur auftritt [241]. Sie tritt in nanoskaligen Domänen bereits bei Gd-Konzentrationen von über 10 at% auf und ist die einzige neue Phase, die gefunden wurde, was sich mit den thermodynamischen Erwartungen für das Ce-Gd-Zr-O-System deckt [242]. Der starke Abfall des Gd-Signals des Interdiffusionsbereichs zu YSZ hin könnte die Folge spannungsinduzierter Rekristallisation sein [243]. Diese tritt durch die Aufweitung des YSZ-Gitters bei der Interdiffusion von Gd (und Ce) auf, was ebenfalls von WILDE mit Feinbereichsbeugung (engl. *selected area electron diffraction*, SAED) identifiziert wurde [241]. Das würde auch erklären, warum im Interdiffusionsbereich im Vergleich zum YSZ-Elektrolyten deutlich kleinere Körner gefunden wurden [244].

Bildung von SrZrO_3 mit Interdiffusionsbereich

Die bei 1400 °C co-gesinterte GDC/YSZ-Grenzfläche weist einen breiten Interdiffusionsbereich mit allen Kationen aus GDC und YSZ auf. Abbildung 4.24 (a) zeigt im Konzentrationsprofil von Gd, Ce, Y und Zr, dass der Interdiffusionsbereich mindestens 1.10 μm breit ist und sich drei Bereiche kategorisieren lassen. Wie in Tabelle 4.4 aufgelistet, weist der oberste *Bereich mit Kontakt zur Pore* eine Ce-reiche Zusammensetzung auf, deren Gd-Konzentration der ursprünglichen GDC-Dotierung gleicht. Der darunterliegende *Übergangsbereich* weist eine starke Vermischung von Ce, Zr, Gd und Y auf; von der auf einer Breite von weniger als 100 nm, unter Berücksichtigung des graduellen Interdiffusionsprofils, GDC und YSZ etwa 50:50 vermischt sind. Der letzte *Bereich am YSZ-Elektrolyten* besteht aus einer Zr-reichen Phase, die stöchiometrisch dem verwendeten YSZ-Elektrolyten gleicht. Im Gegensatz zur niedrig co-gesinterten GDC/YSZ-Grenzfläche ohne Interdiffusionsbereich haben die Poren hier ausschließlich Kontakt mit dem Ce-reichen oberen Bereich des Interdiffusionsbereichs. Wie in Abbildung 4.24 (b) durch den weißen Pfeil angedeutet, ist die Zr-Aktivität an diesen Stellen demzufolge deutlich reduziert und unterdrückt dadurch die Bildung von SrZrO_3 während dem Sintern von LSCF. Das dennoch SrZrO_3 gefunden wird, wie im STEM/EDXS-Mapping in Abbildung 4.21 (c) und im Konzentrationsprofil in Abbildung 4.24 (b) gezeigt, deutet auf eine lokal erhöhte Zr-Aktivität an den Stellen hin, an denen Korngrenzen des Interdiffusionsbereichs Kontakt mit der Pore haben.

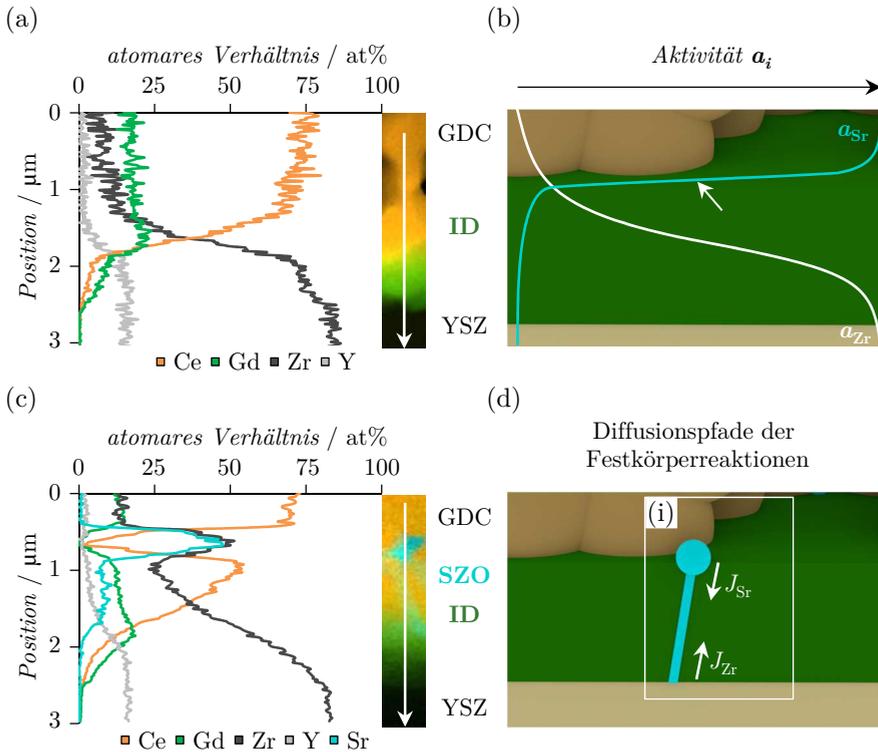


Abbildung 4.24.: Bildung von Zweitphasen an der YSZ-Elektrolyt Grenzfläche mit Interdiffusionsbereich (ID), wenn GDC/YSZ bei 1400 °C co-gesintert wurde (MZ-1400-L1).

(a) Das Konzentrationsprofil von Gd, Ce, Y und Zr zeigt eine ausgeprägte Interdiffusion (ID) aller Elemente. (b) Während dem LSCF-Sintern, schematisch dargestellt, eine geringe Zr-Aktivität (a_{Zr}) und hohe Sr-Aktivität (a_{Sr}) in der Pore (weißer Pfeil). (c) Nach dem LSCF-Sintern zeigt das Konzentrationsprofil von Gd, Ce, Y und Zr die Bildung von SrZrO₃ (SZO). (d) Diffusionspfade für den Massentransport J_i , die zur Bildung von (i) SrZrO₃ entlang von Korngrenzen und in den Porenraum führen.

Dort findet ein Massentransport von Sr (J_{Sr}) in Richtung des YSZ-Elektrolyten und Zr (J_{Zr}) in Richtung Pore statt, wie in Abbildung 4.24 (d) skizziert ist.

Tabelle 4.4.: Kategorisierung der drei Bereiche im Interdiffusionsbereich, nachdem die GDC-Diffusionsbarriere bei 1400 °C co-gesintert wurde und bevor LSCF gesintert wird, mit Angabe der jeweiligen repräsentativen Zusammensetzung der Kationen aus dem Konzentrationsprofil in Abbildung 4.24 (a).

Interdiffusionsbereich	Zusammensetzung	Anteil anderer Atome
mit Kontakt zur Pore	Gd _{0.21} Ce _{0.79}	13.4 at% (12.2 at% davon Zr)
im Übergangsbereich	Gd _{0.22} Ce _{0.35} Y _{0.05} Zr _{0.38}	0 at%
am YSZ-Elektrolyten	Y _{0.16} Zr _{0.84}	13.0 at% (9.1 at% davon Gd)

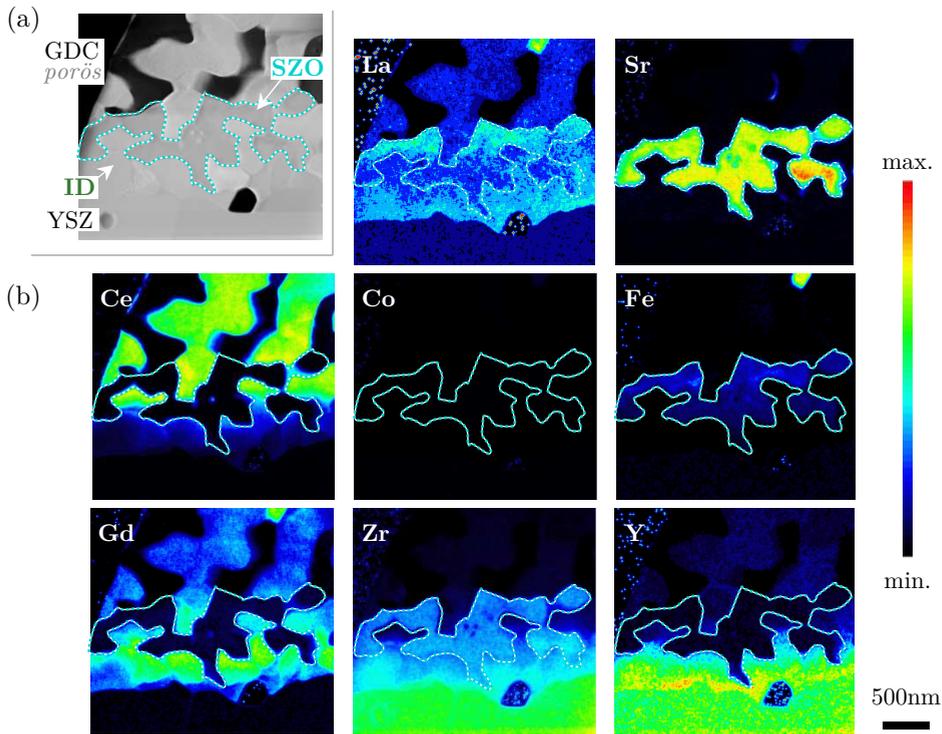


Abbildung 4.25.: Inhomogene Verteilung der Fremdatome im Bereich von SrZrO₃ (türkis umrandet), repräsentativ, wenn GDC/YSZ bei 1250 °C co-gesintert wurde (MZ-1250-L1).

(a) HAADF-Bild an der GDC/(Zweitphasen)/YSZ-Grenzfläche. (b) STEM/EDXS-Mapping (Farbtabelle: Quantifizierung) aller im System befindlichen Kationen (La, Sr, Co, Fe, Gd, Ce, Y, Zr).

Fremddotierung von SrZrO₃

Die Quantifizierung mit allen im System befindlichen Kationen (La, Sr, Co, Fe, Gd, Ce, Y, Zr) offenbart bei allen untersuchten Proben gewisse Mengen von Fremdatomen im Bereich von SrZrO₃. Abbildung 4.25 zeigt einen Ausschnitt der GDC/YSZ-Grenzfläche mit SrZrO₃-Zweitphase einer repräsentativen Probe, die zusätzlich untersucht wurde: MZ-1250-L1, mit 1250 °C Co-Sintertemperatur von GDC. Es fällt auf, dass die Verteilung der Fremdatome inhomogen ist und im Bereich, der an die GDC-Schicht grenzt, ein Maximum aufweist. Tabelle 4.5 fasst die maximalen Konzentrationen der Fremdatome La, Fe und Gd zusammen, die in den untersuchten Proben mit den GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen 1100, 1250 und 1400 °C quantifiziert wurden. Ce, Co und Y wurden in diesem Bereich nur in Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze (≤ 1 at%) detektiert.

Undotiertes SrZrO₃ erhält seine ionische Leitfähigkeit ausschließlich durch intrinsische Schottky-Defekte und ist deshalb sehr gering [208]. POULSEN et al. ermittelten bei 800 °C eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{SrZrO}_3} = 1.87 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ [86]. Die

Fremddotierung hat jedoch einen signifikanten Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit von SrZrO_3 . Ersetzt beispielsweise ein dreiwertiges Fe-Ion (Fe^{3+}) ein vierwertiges Zr-Ion (Zr^{4+}) im SrZrO_3 -Gitter, entstehen Sauerstoffleerstellen, die die ionische Leitfähigkeit deutlich erhöhen (vgl. Abschnitt 2.3.2). UNEMOTO et al. haben für 1 at% Fe-Dotierung eine um fast eine Größenordnung bessere ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{Sr}(\text{Fe}_{0.01}, \text{Zr}_{0.99})\text{O}_{3-\delta}} = 3.53 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ bei 800°C festgestellt [210]. LABRINCHA et al. dotierten SrZrO_3 mit 5 at% La (La^{3+}), das ihrer Meinung nach den A-Platz substituiert, und haben ebenfalls eine erhöhte ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{(\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95})\text{ZrO}_{3+\delta}} = 3.04 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ bei 800°C festgestellt [119]. Interessant ist, dass keine signifikante Y-Dotierung im Bereich der SrZrO_3 -Schicht gefunden wurde, wie eingangs in Abschnitt 4.2.2 beschrieben wurde ($(\text{Sr}(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_3$ in Abbildung 4.22 (b)). Die dort beschriebene Thermodynamik der SrZrO_3 Bildung behält aber nichtsdestotrotz seine Gültigkeit.

Tabelle 4.5.: Maximale Konzentrationen von Fremdatomen in SrZrO_3 , bezogen auf alle im System befindlichen Kationen.

Probe	Anteil La	Anteil Fe	Anteil Gd
MZ-1100-L1	4 at%	6 at%	3 at%
MZ-1250-L1	3 at%	7 at%	3 at%
MZ-1400-L1	8 at%	11 at%	3 at%

Sauerstoffionenleitung von SrZrO_3

Die Auswirkungen der gefundenen Zweitphase SrZrO_3 und des Interdiffusionsbereichs auf die Sauerstoffionenleitung können mit Hilfe der SIMS-Analyse (*secondary ion mass spectrometry*) untersucht werden. Die Funktionsweise von SIMS wurde in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. SIMS eröffnet die Möglichkeit, die Fähigkeit von Materialien und Grenzflächen hinsichtlich Sauerstoffionenaustausch und -transport mittels markiertem Sauerstoff (^{18}O) zu analysieren.

Die hier gezeigten SIMS-Analysen wurden im Rahmen einer internationalen Kooperation von Prof. Harumi Yokokawa und Dr. Katherine Develos-Bagarinao vom *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* (AIST) und der *The University of Tokyo* durchgeführt. Finanziell unterstützt wurde das Vorhaben vom *New Energy and Industrial Development Organization (NEDO) project*, “*Basic study on rapid evaluation method of SOFC durability*.”.

Im SIMS-Massenspektrum werden neben ^{18}O und ^{16}O auch alle in der Probe enthaltenen Kationen detektiert. Deshalb kann anhand des abgetragenen Tiefenprofils ermittelt werden, in welcher Materialschicht oder an welcher Grenzfläche die Sauerstoffionenleitung gehemmt oder gar blockiert wird. In Abbildung 4.26 werden die Ergebnisse der SIMS-Analyse der beiden Proben MZ-1100 und MZ-1400 gezeigt. Abbildung 4.26 (a) zeigt im SIMS-Tiefenprofil von MZ-1100, dass die normierte ^{18}O -Konzentration ($c(^{18}\text{O})$ in Blau) im Bereich der $\text{SrZrO}_3/\text{YSZ}$ -Grenzfläche abrupt abfällt, was im Einklang mit den hohen Verlusten aus den elektrochemischen Impe-

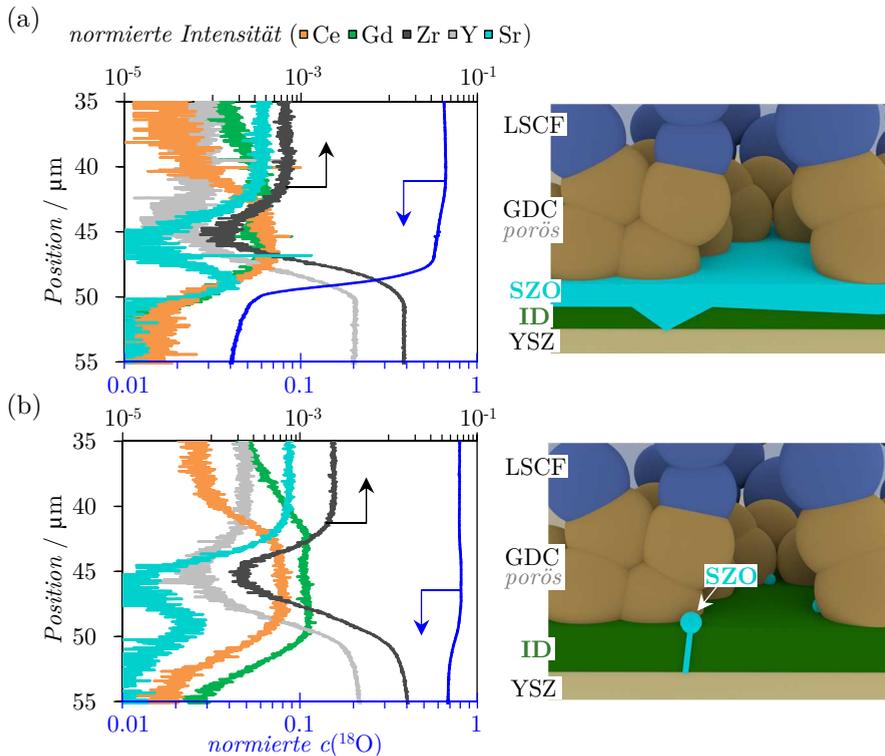


Abbildung 4.26.: Untersuchung der Sauerstoffionenleitung von SrZrO_3 mit dem SIMS-Tiefenprofil der normierten Intensitäten der Kationen Ce, Gd, Zr, Y und Sr sowie des markierten Sauerstoffisotops $c(^{18}\text{O})$.

(a) MZ-1100: abrupter Abfall von $c(^{18}\text{O})$ im Bereich der dichten und kontinuierlich verteilten SrZrO_3 -Schicht und (b) MZ-1400: unmerklicher Abfall von $c(^{18}\text{O})$ im Bereich des breiten Interdiffusionsbereichs von GDC und YSZ, wenn SrZrO_3 nur vereinzelt auftritt.

danzmessungen ist. Zur Erinnerung, MZ-1100 weist eine kontinuierliche und dichte SrZrO_3 -Schicht auf, was schlussfolgernd bedeutet, dass SrZrO_3 die Sauerstoffionenleitung so stark hemmt, dass sogar von einem blockierenden Effekt gesprochen werden kann.

Hingegen ist bei Probe MZ-1400 in Abbildung 4.26 (b) nur ein unmerklicher Abfall von $c(^{18}\text{O})$ an der Interdiffusion/YSZ-Grenzfläche zu erkennen. Da bei MZ-1400 SrZrO_3 nur vereinzelt aufgetreten ist, bedeutet dass der breite Interdiffusionsbereich den Sauerstoffionentransport nur geringfügig beeinträchtigt.

Eigenschaften des GDC/YSZ-Interdiffusionsbereichs

Im Kontext des unmerklichen Abfalls von $c(^{18}\text{O})$ bei Probe MZ-1400 stellt sich die Frage, warum der breite GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich (ID) eine so gute Sauerstoffionenleitung besitzt. Schließlich berichten viele Autoren davon, dass die ID die Leistung der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche deutlich verschlechtert (siehe Stand

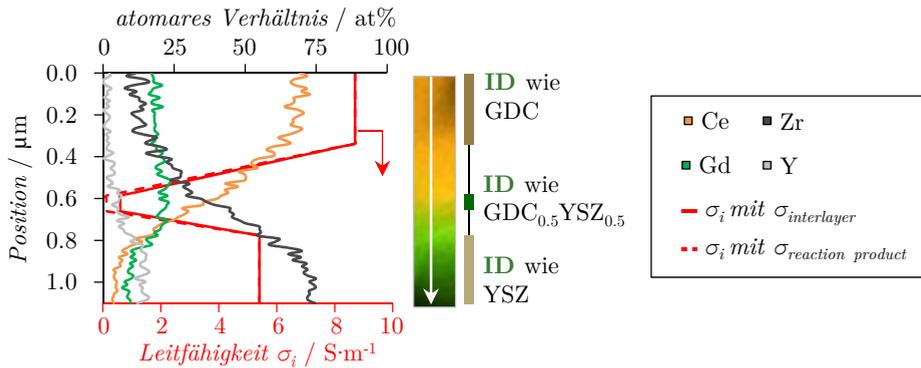


Abbildung 4.27.: Abschätzung der effektiven Leitfähigkeit σ_{eff} des Interdiffusionsbereichs anhand des Konzentrationsprofils von Gd, Ce, Y und Zr, nachdem GDC und YSZ bei 1400 °C co-gesintert wurde. Die roten Linien geben den für die Abschätzung verwendeten Verlauf der Leitfähigkeiten von GDC, YSZ und ID an.

der Technik Abschnitt 2.4.2). Eine Abschätzung der effektiven Leitfähigkeit (σ_{eff}) des GDC/YSZ-Interdiffusionsbereichs kann unter Verwendung der von TSOGA in [106] publizierten ionischen Leitfähigkeiten GDC, YSZ und ID durchgeführt werden. TSOGA nennt zwei mögliche ionische Leitfähigkeitswerte der Interdiffusion von GDC und YSZ bei einem GDC:YSZ-Mischungsverhältnis von etwa 50:50 und $T=800$ °C:

$\sigma_{interlayer} = 0.603 \text{ S m}^{-1}$, für eine selbst hergestellte Pulvermischung mit der Stöchiometrie $\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.43}\text{Gd}_{0.10}\text{Y}_{0.04}\text{O}_{1.93}$ und

$\sigma_{reaction\ product} = 0.125 \text{ S m}^{-1}$, für das durch die hohe Temperatur hervorgerufene Reaktionsprodukt mit einem erhöhten Gd-Anteil und der Stöchiometrie $\text{Ce}_{0.37}\text{Zr}_{0.38}\text{Gd}_{0.18}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.93}$.

Grundlage für die Berechnung von σ_{eff} sind die Ortsabhängigkeiten der ionischen Leitfähigkeiten von GDC, YSZ und ID. Der Verlauf von σ_i mit $i = \text{YSZ, GDC}$ und den beiden Zusammensetzungen für ID von TOSGA kann vereinfacht linear genähert werden und wird jeweils als rote Linie für $\sigma_{interlayer}$ und $\sigma_{reaction\ product}$ in Abbildung 4.27 gezeigt. Um σ_{eff} zu erhalten, wird σ_i entlang der Positionen x aufsummiert und über die gesamte Breite gemittelt. Im Falle der Pulvermischung ergibt sich $\sigma_{eff,interlayer} = 3.1 \text{ S m}^{-1}$ und für das Reaktionsprodukt $\sigma_{eff,reaction\ product} = 1.2 \text{ S m}^{-1}$. Im Vergleich zu den Leitfähigkeiten von GDC ($=8.7 \text{ S m}^{-1}$) und YSZ ($=5.4 \text{ S m}^{-1}$) bedeutet das eine Beeinträchtigung des Sauerstoffionentransports entlang des GDC/YSZ-Interdiffusionsbereichs. Der 1.1 µm breite GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich führt bei einer Betriebstemperatur von 800 °C zu einer Widerstandserhöhung von R_{Ω} von 4 bis 9 mΩ cm². Wird berücksichtigt, dass es Stellen gibt, bei denen der GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich etwa 1.5 bis 1.9 µm breit ist, erhöhen sich die dazugehörigen Verluste auf 5.5 bis maximal 16 mΩ cm². Im Vergleich zum ohmschen Verlustbeitrag von YSZ-Elektrolyt und GDC-Diffusionsbarriere macht sich

diese Widerstandserhöhung bei einer technischen Vollzelle mit dünnem Elektrolyten bemerkbar. Der R_{Ω} von YSZ und GDC zusammen ist theoretisch $30 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und teilt sich auf in $19 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für den YSZ-Elektrolyten bei $10 \mu\text{m}$ Schichtdicke und $11 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für die poröse GDC-Diffusionsbarriere bei $5.3 \mu\text{m}$ Schichtdicke und unter Verwendung einer Porosität von 27 % und einer Tortuosität von 1.33, die in Abschnitt 4.3 bestimmt werden.

Oxide innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere

Weitere Materialwechselwirkungen wurden innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere selbst detektiert. Diese werden repräsentativ an der Probe MZ-1250-L1 in Abbildung 4.28 beschrieben.

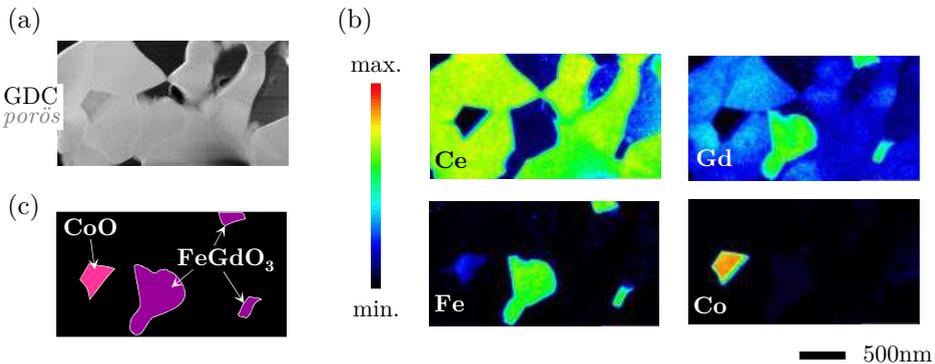


Abbildung 4.28.: Zweiphasen innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere, repräsentativ, nach dem LSCF-Sintern, wenn GDC/YSZ bei $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ co-gesintert wurde.

(a) HAADF-Bild, (b) STEM/EDXS-Mappings (Farbtafel: Quantifizierung) der in diesem Bereich detektierten Kationen (Gd, Ce, Co, Fe) und (c) skizziert die gebildeten Oxide CoO und FeGdO_3 .

Die Ergebnisse des STEM/EDXS-Mappings aller im System befindlichen Kationen weisen auf die Bildung der Oxide Co und FeGdO_3 hin, die in Abbildung 4.28 (b) zur Übersicht skizziert sind. Diese sind, strenggenommen, ebenfalls Zweiphasen, sie werden aber im Folgenden stets als Oxide bezeichnet, um sie thematisch von der Zweiphasen SrZrO_3 zu trennen. Das Auftreten von CoO -Körnern deutet darauf hin, dass Co beim LSCF-Sintern möglicherweise auch als $\text{Co}(\text{OH})_2$ in die Gasphase übergeht und demzufolge eine hohe Co -Aktivität im Porenraum vorhanden sein muss [138]. Fe muss folglich auch eine Aktivität in den Poren aufweisen, was nach LU in Form von gasförmigen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ auch thermodynamisch sehr wahrscheinlich ist [138]. Dass sich daraufhin an der Grenzfläche zu GDC FeGdO_3 -Körner bilden können, hat YOKOKAWA in [219] thermodynamisch vorhergesagt.

Gd-Umverteilung innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere

LEWIS stellte im Zusammenhang mit Co als Sinterhilfe für GDC fest, dass sich die Gd-Dotierung von GDC in Anwesenheit von Co aufgrund einer erhöhten Gd-Diffusivität umverteilt [245]. In seinen Experimenten fand er im Vergleich zum GDC-Bulk eine Vervierfachung von Gd an der GDC-Oberfläche. Infolgedessen würde

sich die Gd-Aktivität an der GDC-Oberfläche erhöhen, was wiederum die Bildung der FeGdO_3 -Körner begünstigen würde [219]. LEWIS beobachtete weiter, dass Co sich an den GDC-Korngrenzen anreichert, was einen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit haben kann [245]. In Abbildung 4.29 (b) wurde deshalb ein Konzentrationsprofil innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere über drei Korngrenzen aufgenommen (siehe dazu auch die HAADF-Aufnahme in 4.29 (a)). Es wurden wiederum alle im System befindlichen Kationen zur Quantifizierung verwendet, normiert wurde auf Gd, Ce und Co. Die GDC-Korngrenzen sind als Pfeile in der Abbildung gekennzeichnet. Das Konzentrationsprofil zeigt erwartungsgemäß eine Umverteilung der Gd-Dotierkonzentration von min. 12 at% bis max. 27 at% vom ursprünglichen 20 at% Gd-dotierten CeO_2 (20GDC). In Abbildung 4.29 (b) ist ebenfalls der Anteil von Co gezeigt, der allerdings im Mittel geringer als 1 at% ist. Dieser Wert liegt zwar unterhalb der Nachweisgrenze von (2 bis 3 at%), zeigt jedoch keine systematische Erhöhung an den Korngrenzen, weshalb es sehr unwahrscheinlich ist, dass sich tatsächlich Co an den Korngrenzen befindet.

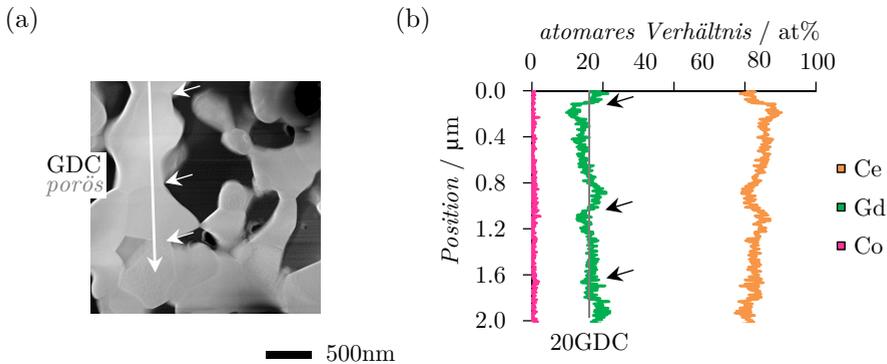


Abbildung 4.29.: Gd-Umverteilung innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere, repräsentativ, nach dem LSCF-Sintern, wenn GDC/YSZ bei $1250\text{ }^\circ\text{C}$ co-gesintert wurde.

(a) HAADF-Bild mit Linie, entlang der das Konzentrationsprofil in (b) aufgenommen wurde. Die kleinen Pfeile kennzeichnen die GDC-Korngrenzen. (b) Das Konzentrationsprofil von Ce, Gd und Co aus dem STEM/EDXS-Mapping unter Berücksichtigung aller im System befindlicher Kationen zeigt eine Gd-Umverteilung vom ursprünglichen 20GDC um -8 at% und +7 at%. Der Co-Anteil liegt im Mittel unter 1 at% und ist an den Korngrenzen nicht erhöht.

In Summe sind die Veränderungen innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere weniger kritisch zu bewerten als das Auftreten von SrZrO_3 . Eine modellgestützte Bewertung der zu erwartenden Verluste wird in Abschnitt 4.4.2 unternommen. Zusätzlich unterstützt aber an dieser Stelle bereits der flache Verlauf von $c(^{18}\text{O})$ bei der SIMS-Analyse im Bereich der GDC-Diffusionsbarriere (Abbildung 4.26 (b)) die These, dass diese Veränderungen die Sauerstoffionen deutlich weniger stark behindern als eine dichte SrZrO_3 -Schicht (Abbildung 4.26 (a)).

LSCF und die Kompatibilität mit GDC

Auch kann an der LSCF/GDC-Grenzfläche eine gegenseitige oder einseitige Interdiffusion der angrenzenden Kationen auftreten, wie bereits in Abschnitt 2.3.4 angesprochen wurde. LI et al. fanden eine starke wechselseitige Interdiffusion aller Kationen bei hohen LSCF-Sintertemperaturen von 1400 °C, die zu Valenzänderungen und der Bildung von Überstrukturen führt und so die Leistungsfähigkeit der Kathode negativ beeinflusst [110]. UHLENBRUCK untersuchte die einseitige Interdiffusion von Gd in die LSCF-Kathode [112]. Substituiert ein Gd^{3+} -Ion einen LSCF-Perowskitgitterplatz, führt der geringere Kationenradius ($r_{\text{Gd}^{3+}} = 102 \text{ pm}$) gegenüber La^{3+} ($r_{\text{La}^{3+}} = 136 \text{ pm}$) und Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 144 \text{ pm}$) zu einer Verkipfung des Perowskitgitters von rhomboedrischer zu orthorhombischer Symmetrie, so UHLENBRUCK. In seinem Experiment mengte er 1 at% Gd der LSCF-Siebdruckpaste bei und stellte nach dem Sintern deutliche Leistungseinbußen von 180 mW cm^{-2} bei 0.7 V und 650 °C fest [112]. Die LSCF/GDC-Grenzfläche in dieser Arbeit wurde daraufhin materialanalytisch überprüft, und es wurden tatsächlich bei allen untersuchten Proben in einem Bereich bis 2 μm Tiefe geringe Gd-Konzentrationen (<3 at%) im LSCF gefunden. Ein Modellexperiment, das die LSCF/GDC-Grenzfläche mit einer siebgedruckten GDC-Schicht bei einer Co-Sintertemperatur von 1100 °C nachbildet, jedoch statt YSZ einen GDC-Elektrolytsubstrat verwendet, ist in Appendix A.4 durchgeführt worden und widerspricht den zitierten Literaturstellen: Obwohl auch bei dieser Probe geringfügige Mengen Gd (<3 at%) im LSCF gefunden werden, zeigt die dazugehörige elektrochemische Charakterisierung keinen negativen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche.

Wie das vorangegangene Kapitel gezeigt hat, hat LSCF jedoch auf vielfältige Weise mit den angrenzenden Materialien reagiert. Die Grenzfläche zum YSZ-Elektrolyten, an der sich La, Fe und Gd im SrZrO_3 auffinden, ist betroffen und zusätzlich die GDC-Diffusionsbarriere, in der FeGdO_3 und CoO -Körner auftreten. Dies suggeriert potentielle Stöchiometrieänderungen, weshalb auch die LSCF-Stöchiometrie mittels STEM eingehender untersucht wurde. Die Ergebnisse zeigen jedoch keine signifikante Abweichung (<3 at%) von der ursprünglichen Stöchiometrie $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. Darüber hinaus konnte WILDE keinen Unterschied zwischen nicht charakterisierten Zellen im *as prepared*-Zustand und charakterisierten Zellen feststellen [215]. Das bedeutet, dass die Temperaturen während dem kurzen Betrieb der Zelle für die elektrochemische Charakterisierung keinen Einfluss auf die gefundenen Materialveränderungen haben [215]. Bei hinreichend geringen Betriebstemperaturen unterhalb von 800 °C lässt dies die Vermutung zu, dass die Kinetik der Materialwechselwirkungen, wie sie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben wurde, gehemmt ist und dass somit die vorliegenden materialanalytischen Ergebnisse auf die gesamte Betriebszeit der SOFC übertragbar sind.

4.2.3. Diskussion

Die hochauflösende Materialanalyse hat eine Vielzahl an Materialwechselwirkungen im LSCF-GDC-YSZ-System offengelegt. Abbildung 4.30 zeigt, welche davon durch das GDC/YSZ-Co-Sintern und durch das LSCF-Sintern bewirkt wurden. Es soll nun zusammenfassend eine Folgenabschätzung für die Leistungsfähigkeit der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche diskutiert werden.

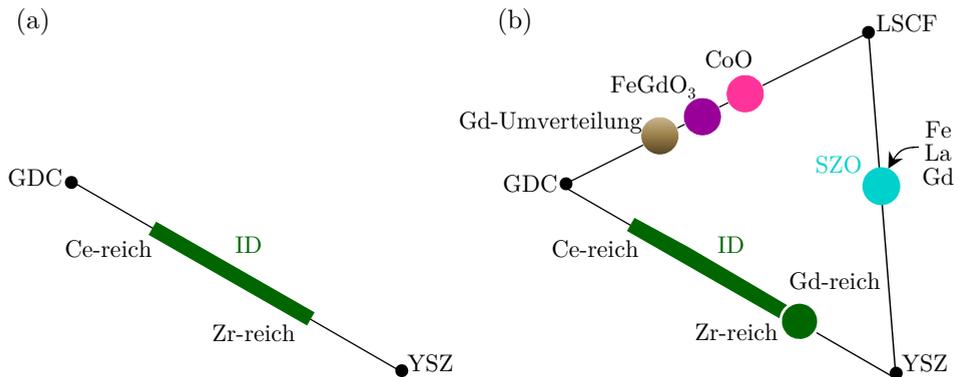


Abbildung 4.30.: Materialwechselwirkungen im LSCF-GDC-YSZ-System, die bewirkt wurden (a) durch das GDC/YSZ-Co-Sintern und (b) durch das LSCF-Sintern (ID – Interdiffusionsbereich, SZO – SrZrO₃).

Der Interdiffusionsbereich

Das GDC/YSZ-Co-Sintern legt im ersten Herstellungsschritt der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche die Breite des Interdiffusionsbereichs (ID) von GDC und YSZ festgelegt (Abbildung 4.30 (a)). Dessen chemische Zusammensetzung ändert sich gemäß der Interdiffusion aller Kationen vom ursprünglichen GDC über einem Übergangsbereich mit einem GDC:YSZ Mischungsverhältnis von etwa 50:50, zum ursprünglichen YSZ. MORALES zeigte ebenfalls, dass der Interdiffusionsbereich eine graduelle Mischung von GDC und YSZ aufweist, mit leichter Gd-Erhöhung [137]. Bedeutsam ist, dass lediglich im Übergangsbereich eine schlechte Sauerstoffionenleitung vorliegt und dieser Übergangsbereich lediglich weniger als 100 nm ausmacht. TSOGA untersuchte diesen Übergangsbereich und fand für die Zusammensetzung $\text{Ce}_{0.37}\text{Zr}_{0.38}\text{Gd}_{0.18}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.87}$ bei 800 °C ein $\sigma_{\text{reaction product}}$ von 0.125 S m^{-1} [105]. In Abschnitt 4.4.1 wurde die maximal zu erwartende Widerstandserhöhung durch den Interdiffusionsbereich für hohe Co-Sintertemperaturen (MZ-1400) abgeschätzt. Die zu erwartende Verschlechterung des ohmschen Verlustanteils bei einer technischen Vollzelle ist demnach etwa 30 % bis maximal 50 %, was aber der Verschlechterung des R_{Pol} durch SrZrO₃ vorzuziehen ist. Grund dafür ist, dass der kritische Übergangsbereich innerhalb des Interdiffusionsbereich nur etwa 7 % der gesamten Breite ausmacht. Dabei haben die Assoziation von Defekten und die Sauerstoffleerstellenanordnung den entscheidenden Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit ([106, 144] und Abschnitt 2.3.4). Im Umkehrschluss bedeutet eine geringfügige Verringerung der Dotierkonzentration

(Y und Gd) innerhalb des Interdiffusionsbereichs eine Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit, was er experimentell bestätigte. Eine ausführliche Studie zur Interdiffusion von Sm-dotiertem Ceroxid und YSZ, in der auch die Gasatmosphäre beim Sintern berücksichtigt wurde, wurde von MARTINEZ-AMESTI durchgeführt [246]. So wurde in reduzierender Wasserstoffatmosphäre die pyrochlore $(\text{Ce,Sm})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase identifiziert und bei Sinterung in inerte Ar-Atmosphäre verschmälert sich der Interdiffusionsbereich im Vergleich zur Sinterung in Luft.

Werden GDC und YSZ bei niedrigen Co-Sintertemperaturen von 1100 °C gesintert, wie bei MZ-1100, tritt zunächst keine Interdiffusion auf, sodass nicht mit einer Widerstandserhöhung zu rechnen ist. Jedoch bildet sich während dem LSCF-Sintern nachträglich ein Gd-reicher Interdiffusionsbereich zwischen der SrZrO_3 -Schicht und dem YSZ-Elektrolyten aus, der Einfluss auf die Leistungsfähigkeit hat. Dieser Gd-reiche Interdiffusionsbereich unterscheidet sich chemisch deutlich von dem Interdiffusionsbereich, der durch die GDC/YSZ-Co-Sinterung bei hohen Sintertemperaturen entstanden ist.

Eine Verschlechterung der ionischen Leitfähigkeit im Vergleich zu 8YSZ von 92% wurde nach Untersuchungen von MATSUI mit 10 und 20 at% Gd-dotiertem 8YSZ nachgewiesen worden [247]. Die ionische Leitfähigkeit liegt bei $\sigma_{10\text{at}\% \text{Gd}8\text{YSZ}} = 0.43 \text{ S m}^{-1}$ und $\sigma_{20\text{at}\% \text{Gd}8\text{YSZ}} = 0.09 \text{ S m}^{-1}$. MATSUI fand in diesen Proben Anteile der kubisch-tetragonalen ZrO_2 und der pyrochloren $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase, die seiner Meinung nach der Grund für die Verschlechterung sein könnten [247]. An den hier untersuchten Proben wurden schwache Reflexe der metastabilen t'' -Phase gefunden, die erstmals von BUTZ et al. in [64] identifiziert wurden und die mit einer Verschlechterung der ionischen Leitfähigkeiten einhergehen.

Zusätzlich wurde in diesem Bereich die Bixbyit-Struktur [241] nachgewiesen. Die kubische Einheitszelle der Bixbyit-Struktur ist eine Überstruktur und weist eine etwa doppelt so große Gitterkonstante⁶ wie das ursprüngliche GDC-Gitter auf. Sie weist im Allgemeinen eine geringere Sauerstofflerstellkonzentration auf und vermindert damit ebenfalls die ionische Leitfähigkeit.

Tabelle 4.6.: Ionische Leitfähigkeiten und Breite der verschiedenen Interdiffusionsbereiche aus der Literatur und daraus abgeleitete Abschätzungen (...)*, wenn die GDC-Diffusionsbarriere zuvor bei 1100 °C und bei 1400 °C co-gesintert wurde. Angaben bei 800 °C.

Ursprung	Interdiffusionsbereich	Breite in nm	σ_{ion} in S m^{-1}
MATSUI [247]	Gd-reiches YSZ	-	0.09 bis 0.43
MZ-1100	Gd-reiches YSZ	300	(0.1 bis 1)*
TSOGA [106]	$\text{GDC}_{0.5}\text{YSZ}_{0.5}$	-	0.125 bis 0.603
MZ-1400	$\text{GDC}/\text{GDC}_{0.5}\text{YSZ}_{0.5}/\text{YSZ}$	1100	(1.2 bis 3.1)*

⁶Gitterparameter $a(\text{GDC}, \text{kubisch-Bixbyit}, \text{Ia-3}) = 1.08542$, [240] und $a(\text{GDC}, \text{kubisch-Fluorit}, \text{Fm-3m}) = 0.542573$, [248]

Zusammenfassend liegen je nach Herstellung der GDC-Diffusionsbarriere deutlich unterschiedliche Zusammensetzungen des Interdiffusionsbereichs vor, die wahrscheinlich unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen (Tabelle 4.6).

Um den Einfluss auf die Leistungsfähigkeit bewerten zu können, ist es deshalb ratsam, zur Klärung der genauen Zusammensetzung stets eine hochauflösende materialanalytische Untersuchung durchzuführen.

Die SrZrO_3 -Zweitphase

Der Interdiffusionsbereich spielt im weiteren Verlauf der Diskussion eine entscheidende Rolle:

Ohne Vorhandensein des Interdiffusionsbereichs (MZ-1100) bildet sich während dem LSCF-Sintern eine kontinuierliche SrZrO_3 -Schicht an der YSZ-Grenzfläche, die sehr schlecht Sauerstoffionen leitet. Mit einem breiten Interdiffusionsbereich (MZ-1400) entsteht nur vereinzelt SrZrO_3 an Korngrenzen mit Kontakt zum Porenraum, der Großteil der YSZ-Grenzfläche ist durch den Interdiffusionsbereich geschützt, weil er im oberen Bereich nahezu der Zusammensetzung der GDC-Diffusionsbarriere gleicht.

Insgesamt scheint die räumliche Anordnung von SrZrO_3 eine Schlüsselrolle für die Leistungsfähigkeit der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche im Betrieb der Brennstoffzelle zu spielen.

Bildung

Für die Bildung von SrZrO_3 sind insbesondere die erhöhten Temperaturen von $1080\text{ }^\circ\text{C}$ (für 3 h) beim LSCF-Sintern von Bedeutung.

DE VERO berichtet, dass insbesondere poröse LSCF-Kathoden zur Bildung von SrZrO_3 beitragen, dichte LSCF-Schichten hingegen würden die Bildung effektiv unterdrücken [136, 249]. Dabei spielen Gasphasen- (D_G) und Oberflächendiffusion (D_O) von Sr-Spezies, gegenüber Korngrenz- (D_K) und Festkörperdiffusion (D_F) die entscheidendere Rolle [138, 249, 250].

YIN und SINGHEISER et al. untersuchten die thermodynamischen Randbedingungen genauer und fanden eindeutige Hinweise auf eine verstärkte Bildung von SrZrO_3 durch die Gasphase bei Anwesenheit von $\text{Sr}(\text{OH})_2$ [228].

Auch LU stellte thermodynamische Berechnungen an und verifizierte mit seinen Experimenten, dass SrZrO_3 auch ohne direkten physikalischen Kontakt durch $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Spezies in der Gasphase entstehen kann [138]. Da alle untersuchten Proben beim LSCF-Sintern eine poröse GDC-Diffusionsbarriere aufweisen, ist die Gasphasendiffusion als dominierender Mechanismus für die Bildung von SrZrO_3 höchst wahrscheinlich.

Dass sich SrZrO_3 dann auch entlang der Korngrenzen im Interdiffusionsbereich bildet, deutet daraufhin, dass auch Korngrenzdiffusion eine Rolle spielt. WANG untersuchte die Korngrenz- und Festkörperdiffusion von Sr und fand in ihren modellhaften Diffusionsexperimenten zwischen 1100 und $1200\text{ }^\circ\text{C}$, dass die Diffusionseigenschaften

von Zr und Sr entlang von Korngrenzen oder Mikrostrukturdefekten von dichten GDC-Schichten deutlich erhöht sind und dass auch Zr entlang der Korngrenzen in Richtung des Bereichs hoher Sr-Aktivität diffundieren kann [93]. Erst ab 1300 °C Sintertemperatur kommt die Festkörperdiffusion von Zr zum Tragen, sodass SrZrO₃ bei ausreichend dünnen GDC-Diffusionsbarrieren auch an der LSCF/GDC-Grenzfläche entstehen kann.

DE VERO zeigte in [135], dass auch die Kornorientierung von GDC die Zr-Festkörperdiffusion beeinflusst und dass diese bei (100)-orientierten Körnern erhöht ist im Vergleich zu (111)-orientierten. Auf die Festkörperdiffusion von Sr hat die GDC-Kornorientierung jedoch keinen Einfluss, weil die Sr-Diffusion innerhalb von dichten GDC-Diffusionsbarrieren nahezu Null ist.

Die Reaktions- und Diffusionsmechanismen sind stark temperaturaktiviert und können bei abgesenkten Temperaturen zum Erliegen kommen [87]. Das bedeutet, dass die Bildung von SrZrO₃ zwar während dem LSCF-Sintern stattfindet, aber im Betrieb keine Rolle mehr spielen kann.

TU stellte mittels XRD-Analyse von verpressten Pulverschüttungen ein SrZrO₃-Reaktionsprodukt zwischen La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} und 8YSZ nach 96 h Auslagerung bei 900 und 1000 °C fest, nicht jedoch bei 800 °C [239].

MAI stellte LSCF-YSZ-Presslinge her und lagerte diese bei 800 °C für 200 h aus und identifizierte mittels XRD eindeutig SrZrO₃ [251].

LIU untersuchte eine LSCF/YSZ- Komposit-Kathode mittels XRD nach dem Betrieb bei 750 °C für 120 h und fand keinen Hinweis auf die Bildung von SrZrO₃ [252]. Erst bei 800 °C für 120 h fand er SrZrO₃ mit XRD. Bei all diesen Experimenten bestand ein unmittelbarer Kontakt zwischen LSCF und YSZ, was durch die Verwendung der GDC-Diffusionsbarriere bei den Proben in dieser Arbeit nicht der Fall ist. Insbesondere für Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen mit einem Interdiffusionsbereich kann folglich davon ausgegangen werden, dass kein weiteres SrZrO₃ im Betrieb gebildet wird [137].

Eigenschaften

Es hat sich herausgestellt, dass SrZrO₃ nicht in reiner Form vorliegt, sondern einen gewissen Anteil an Fremdatomen aufweist, der zu Fehlstellen im Gitter führt und die ionische Leitfähigkeit positiv beeinflusst (Abbildung 4.30 (b)). Undotiertes SrZrO₃ zeigt bei 800 °C eine sehr schlechte ionische Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{SrZrO}_3} = 1.87 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$, [86]). Das SrZrO₃, das beim LSCF-Sintern gebildet wird, enthält jedoch La, Fe und Gd in Konzentrationen von 3 bis 11 at%. Die dadurch zu erwartende Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit beträgt etwa eine Größenordnung, was aber keine nennenswerte Verbesserung im Vergleich zu den umgebenden Materialien GDC (8.7 S m^{-1} , [106]) und YSZ (5.4 S m^{-1} , [106]) darstellt und so die Leistungsfähigkeit stark reduzieren wird.

Die Eigenschaften von SrZrO₃ an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche haben auch HORITA et al. charakterisiert [253]. Die von HORITA et al. aufgenommenen

REM/EDXS-Mappings der Elementverteilung zeigen eine etwa 4.5 μm breite SrZrO_3 -Schicht, wobei Polarisation zu einer vermehrten Bildung von SrZrO_3 führte. Dabei fanden sie mit SIMS ebenfalls Fremdatome (La, Co und Fe) in geringen Mengen im Bereich von SrZrO_3 . In ihrem $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Sauerstoffaustauschexperiment zeigte sich eine Anhäufung von ^{18}O an der GDC/ SrZrO_3 /Interdiffusionsbereich-Grenzfläche, woraus die Autoren auf einen blockierenden Effekt für Sauerstoffionen schlossen.

DEVELOP-BAGARINAO et al. haben diesen Effekt näher untersucht und berichten, dass möglicherweise nicht das SrZrO_3 -Bulk den Sauerstoffionentransport behindert, sondern ein Grenzflächen-Effekt die Sauerstoffionen blockiert [217]. In Modellexperimenten wurde dies mittels SIMS-Analysen an Y-dotierten und undotierten SrZrO_3 /YSZ-Grenzflächen bestätigt. Dieser blockierende Effekt soll durch nicht leitende Y_2O_3 -Ausscheidungen an der Grenzfläche verursacht werden, die sich aufgrund einer erhöhten Y-Konzentration zwischen SrZrO_3 und YSZ bilden. Die Ergebnisse wurden jedoch an speziellen Modellproben durchgeführt und sind daher nicht mit der SrZrO_3 /(Gd-reiche Interdiffusion)/YSZ-Grenzfläche der hier hergestellten Proben vergleichbar. Die SrZrO_3 -Schicht weist bei diesen speziellen Modellproben aufgrund der physikalischen Gasphasenabscheidung, mit der sie hergestellt wurde, eine deutlich andere Mikrostruktur mit sehr hoher Korngrenzdicke und kristallinen Gitterdefekten auf, was die Leitungseigenschaften im Vergleich zu den hier untersuchten Proben stark verbessert. Weil SrZrO_3 mit 5 at% Y und der YSZ-Elektrolyt mit 26 at% Y dotiert sind, ist außerdem die Y-Aktivität im Vergleich deutlich erhöht und damit gleichermaßen die Wahrscheinlichkeit, dass sich Y_2O_3 ausscheidet. Hypothetisch wäre es möglich, dass ebenfalls bei den hier untersuchten Proben wenige Monolagen einer Oxid-Schicht an der SrZrO_3 /Elektrolyt-Grenzfläche entstanden sind, die eine blockierende Wirkung auf Sauerstoffionen haben könnten. Da Gd-Ionen in den Experimenten dieser Arbeit eine hohe Mobilität gezeigt haben, wären beispielsweise Gd_2O_3 -Ausscheidungen denkbar. Jedoch wurde die Anwesenheit dieser oder vergleichbarer Oxid-Schichten durch die elektronenmikroskopischen Analysen ausgeschlossen.

LSCF und die GDC-Diffusionsbarriere

Beim Sintern der LSCF-Kathode wird nicht nur die YSZ-Grenzfläche beeinflusst, sondern darüber hinaus auch die GDC-Diffusionsbarriere.

Eine mit dem Elektronenmikroskop sichtbare Wechselwirkung beim LSCF-Sintern findet bei einer feinkörnigen GDC-Schicht statt, also nachdem GDC/YSZ bei niedrigen Temperaturen co-gesintert wurde (MZ-1100). Dabei vergrößern die GDC-Körner innerhalb der GDC-Schicht sehr stark; dieser Effekt wird im Folgenden als „Nachsintereffekt“ bezeichnet. Er ist die Folge von im Porenraum vorhandenen Aktivitäten der LSCF-Kationen, die unerwünscht als Sinterhilfsmittel fungieren.

Andere Forscher haben insbesondere Co als Sinterhilfsmittel im Zusammenhang mit der Verdichtung der GDC-Diffusionsbarriere untersucht. KLEINLOGEL und GAUCKLER konnten beispielsweise durch dem GDC-Pulver beigemengtes Co (0.1 bis 2 mol%) eine Verdichtung von über 99 % bei 900 °C für 2 h erzielen [103].

MAI et al. mussten bei ähnlichen Experimenten (2 wt% CoO) allerdings feststellen, dass zu hohe Schwindungsraten häufig zur Delamination der GDC-Schicht führen [97]. Schließlich kann auch Sr als Sinterhilfsmittel eingesetzt werden, wie ZHENG in [254] berichtet.

Dass der „Nachsintereffekt“ aber auch beim LSCF-Sintern so deutlich auftreten kann, also dann, wenn die Kationen im LSCF-Gitter gebunden sind und örtlich einige Mikrometer voneinander getrennt vorliegen ist überraschend.

LU hatte diesen Effekt an GDC-Schichten untersucht, die keinen direkten Kontakt mit LSCF hatten und die er bei 1200 °C für 50 h auslagerte [138]. War währenddessen ein LSCF-Substrat in 1 mm Abstand über der GDC-Schicht vorhanden, verdichtete sich die GDC-Schicht, wohingegen ohne LSCF-Substrat in der Nähe die GDC-Schicht porös blieb.

Inwiefern der „Nachsintereffekt“ Einfluss auf die Bildung von SrZrO_3 nimmt, könnte wie folgt erklärt werden: Vermutlich läuft die nachträgliche Versinterung der GDC-Schicht durch den „Nachsintereffekt“ langsamer ab als die Bildung von SrZrO_3 . Nur so lässt sich erklären, warum sich im Falle von MZ-1100 eine kontinuierliche SrZrO_3 -Schicht zwischen der GDC-Schicht und dem Interdiffusionsbereich bilden kann. Um diese Aussage zu untermauern, wird die in Abschnitt 4.3.3 durchgeführte Rekonstruktion der Mikrostruktur einschließlich der Quantifizierung der Materialparameter, wie Schichtdicke und Verdichtung, hilfreich sein.

Bezüglich Wechselwirkungen von LSCF und GDC hat die Kompatibilität beider Materialien ihre Grenzen gezeigt. So wechselwirken LSCF-Kationen innerhalb der GDC-Schicht und es bilden sich zahlreiche Mikrometer große FeGdO_3 - und CoO -Körner. Theoretisch wäre nach IVAS auch die Bildung von GdCoO_3 möglich [255]. FeGdO_3 und CoO sind schlecht-leitfähige Oxide und führen im Betrieb zu Einschnürungen von Sauerstoffionentransportwegen. Bei der SIMS-Analyse hat sich jedoch herausgestellt, dass die Leistungsfähigkeit dadurch im Vergleich zu einer ausgeprägten Verteilung von SrZrO_3 , nicht sehr stark beeinflusst ist.

LEWIS stellte in diesem Zusammenhang fest, dass die Verwendung von Co als Sinterhilfsmittel zu einer Umverteilung des Gd-Anteils zwischen Korninneren und Kornoberfläche mit einem Unterschied von Faktor 4.2 führt [245]. Diese Umverteilung führt zu deutlichen Unterschieden von -8 at% und +7 at% der GDC-Dotierkonzentration innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere und verschlechtert zusätzlich den Sauerstoffionentransport [76].

In Summe führen Oxide innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere und die Gd-Umverteilung zu einer Erhöhung des ohmschen Verlustanteils. Wie hoch diese Verluste ausfallen, wird modellhaft in Abschnitt 4.4.2 abgeschätzt.

Die Untersuchung der Kationenverteilung an der LSCF/GDC-Grenzfläche zeigt zusätzlich, dass Gd unterhalb von 3 at% in die LSCF-Kathode diffundiert. Allerdings wird dieses Phänomen nach den Experimenten in Appendix A.4 als unbedenklich eingestuft; es hat keinen bemerkenswerten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit. Es wurden zudem keine Zweitphasen, wie Si, Al oder vergleichbare, an der LSCF-Oberfläche

oder an Korngrenzen der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche nachgewiesen, die auf Verunreinigungen der Ausgangspulver hingedeutet und die Leistung beeinflusst hätten. Trotz der massiven Wechselwirkung von LSCF-Kationen konnte des Weiteren keine signifikante Veränderung der LSCF-Stöchiometrie oder der LSCF-Oberfläche identifiziert werden, die Einfluss auf die Leistungsfähigkeit gehabt hätten.

Alternative Verfahren zur Oberflächencharakterisierung von definierten Schichten, wie das im Zusammenhang von SOFC-Kathoden häufig eingesetzte LEIS-Verfahren (engl. *low energy ion scattering*), eignen sich aufgrund der heterogenen Strukturen nicht für die Analyse der in dieser Arbeit verwendeten Proben [207].

Korrelation zum elektrochemischen Verhalten

Mit Rückblick zurück auf die Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens verschiedener Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen ist mit hoher Wahrscheinlichkeit vor allem die SrZrO_3 -Zweitphase für den graduellen Anstieg der Verluste bei niedrigeren GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen verantwortlich. Dass insbesondere die räumliche Verteilung von SrZrO_3 entscheidend für die Leistungsfähigkeit der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche ist, konnte die Kombination der STEM/EDXS mit den SIMS-Ergebnissen andeuten.

Mit der SIMS-Analyse kann die Sauerstoffionenleitung von Materialschichten und Grenzflächen untersucht werden. Allerdings kann dadurch nicht, wie bei der STEM und EDXS-Analyse, die räumliche Verteilung von SrZrO_3 berücksichtigt werden. SIMS ist allgemein gut geeignet, um dichte Schichtgeometrien und definierte ebene Grenzflächen zu charakterisieren, die mittels physikalischer Gasphasenabscheidungen (PVD) erzeugt werden [136].

Um hingegen eine komplexe Mikrostruktur von Zweitphasen in einem großen Bereich zu erfassen und sie mit dem elektrochemischen Verhalten der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche zu verknüpfen, sind neuartige Korrelationsmethodiken notwendig.

Diese werden im Zusammenhang mit einer umfassenden Mikrostrukturanalyse im folgenden Kapitel 4.3 entwickelt und anschließend in Kapitel 4.4 genutzt, um den Einfluss der räumlichen Verteilung der Zweitphase SrZrO_3 zu modellieren. Dabei kann neben den veränderten Materialeigenschaften von fremddotiertem SrZrO_3 auch die unterschiedliche Zusammensetzung der Interdiffusion von GDC und YSZ berücksichtigt werden.

4.3. Mikrostrukturanalyse von Primär- und Zweitphasen

Im folgenden Abschnitt wird ein Kernbestandteil der Arbeit entwickelt – eine neuartige korrelative Tomographie-Methode, mit der es erstmals möglich ist, simultan die Primärphasen LSCF, GDC, YSZ und die Zweitphasen SrZrO_3 sowie den GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich in einem großen Bereich räumlich hochaufgelöst zu rekonstruieren. In dem Abschnitt zur hochauflösenden Materialanalyse konnte gezeigt werden, dass es herstellungsbedingt trotz des Einsatzes einer GDC-Diffusionsbarriere heftige Festkörperreaktionen zwischen der LSCF-Kathode und dem YSZ-Elektrolyten gibt, bei denen sich die Zweitphase SrZrO_3 bildet (Abschnitt 4.2). Die feine Abstufung der Co-Sintertemperatur der GDC-Diffusionsbarriere im Modellsystem ist ideal, um zu untersuchen, welche räumliche Verteilung der SrZrO_3 -Zweitphase und des GDC/YSZ-Interdiffusionsbereichs sich einstellt. Da sich gezeigt hat, dass die Mikrostruktur der GDC/YSZ-Grenzfläche als Ausgangszustand vor dem Sintern der LSCF-Kathode eine wichtige Vorbedingung für diese räumliche Verteilung ist, wird auch dieser Herstellungsschritt mit der neuen Methode untersucht.

Basis dieser korrelativen Tomographie-Methode ist die in Abschnitt 3.3.1 vorgestellte FIB/REM-Tomographie. Durch optimierte Einstellungen von ET-Detektor und InLens-Detektor kann der Informationsgehalt einer Grauwert-Aufnahme erhöht werden. Diese neugewonnenen Bildinformationen werden mittels der Elementinformationen aus den STEM/EDXS-Untersuchungen zu der SrZrO_3 -Zweitphase und dem GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich korreliert und vervollständigen somit die Mikrostrukturinformationen der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche.

Damit ist es fortan möglich, die Leistungsfähigkeit der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von einem neuen Blickwinkel aus zu bewerten. Außerdem kann anhand der Ergebnisse ein grundlegend verbessertes Verständnis über die Bildungsmechanismen der Zweitphasen abgeleitet werden.

Bevor diese korrelative Tomographie-Methode entwickelt wurde, war dank hochauflösender Analysetechniken bereits klar, dass Zweitphasen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche auftreten können (siehe auch Abschnitt 2.4). Durch XRD-Messungen von temperaturbehandelten Pulverschüttungen stand schon 1999 experimentell fest, dass es eine Reaktion von LSCF und YSZ zu SrZrO_3 gibt [239]. Es wurde aber lange Zeit nicht versucht, diese Zweitphasen räumlich zu erfassen und zu rekonstruieren. Dies lag vor allem daran, dass die aufwendigen Analysemethoden, wie beispielsweise TEM, nur Elementinformationen von einzelnen Punkten eines wenige hundert Nanometer breiten Bereichs der Probe sammeln können. UHLENBRUCK untersuchte die Interdiffusion an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche der hier verwendeten Materialien mit TEM-BF und TEM/EDX [112]. Sein Fokus lag beispielsweise auf der Auswertung der genauen Zusammensetzung der Zweitphasen an vier Probenpunkten eines $4 \times 4 \mu\text{m}$ -Probenbereichs. Die räumliche Verteilung betrachtete er nur qualitativ. Elementinformationen aus weit größeren Probenvolumina wurden mit SIMS analysiert, wie auch schon in Abschnitt 4.2.2 gezeigt. Hierbei wurde die Elementinformationen

räumlich nicht exakt zugeordnet, sondern ein Tiefenprofil ermittelt. Für heterogene und poröse Grenzflächen haben sich technologisch hochentwickelte Verfahren erst in den letzten Jahren etabliert. HAMMOND stellt in [126] die Möglichkeit der 3D-FIB-ToF-SIMS-Tomographie (engl. *time of flight*, ToF) vor und wendete sie auf eine LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche einer SOFC an. Dabei wird die Probe mittels FIB abgetragen und anschließend mit niederenergetischer ToF-SIMS in den obersten 2 nm chemisch analysiert. Dadurch ist die Analyse von 3D-Volumina von $50 \times 50 \times 50 \mu\text{m}^3$ möglich. Die Nachweisempfindlichkeit der Elemente liegt im ppb-Bereich, jedoch ist die Auflösung im Routinebetrieb mit 100 bis 300 nm lediglich ausreichend, um SrZrO_3 qualitativ aufzulösen und deshalb ungeeignet, um alle mikrostrukturellen Details der SrZrO_3 -Verteilung quantitativ zu erfassen. PRIEBE hat 2016 die 3D-FIB-ToF-SIMS-Tomographie mit Röntgenstrahl-Nanotomographie-Daten kombiniert (engl. *X-ray computed nano-tomography*, CNT), um chemische Elementinformation und Mikrostrukturinformationen zu korrelieren [127]. Die 3D-Rekonstruktion erreichte eine Auflösung von 100 nm bei einem Volumen von $40 \times 40 \times 26 \mu\text{m}^3$ und umfasste Anode, Elektrolyt und Kathode einer SOFC. Hohe Investitionskosten, ein komplexer Arbeitsablauf und die beschränkte Auflösung wurden jedoch von den Autoren ausdrücklich als Nachteil ausgewiesen. 2017 wurde ein weiterer Versuch einer korrelativen Tomographie-Methoden mit Fokus auf der räumlichen Rekonstruktion von LSCF/GDC/YSZ-Grenzflächen durchgeführt. SANCHEZ kombinierte dafür Röntgentomographie mit simultan aufgenommenen XRD- und Röntgenfluoreszenzspektren (engl. *X-ray fluorescence*, XRF), erreichte aufgrund der Größe des verwendeten XRD-Synchrotronstrahls von $1.5 \times 1 \mu\text{m}^2$ allerdings keine zufriedenstellende Auflösung [128]. Die von ihm analysierte Fläche umfasste $70 \times 41 \mu\text{m}^2$, analysiert wurden aber nur zwei Schnitte innerhalb der LSCF-Kathode.

Die folgenden Autoren haben Methoden verwendet, um SrZrO_3 an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche zu visualisieren, die ähnlich zu der in dieser Arbeit entwickelten korrelativen Tomographie-Methode sind. 2016 stellte MATSUI zunächst eine SDC/YSZ-Grenzfläche mit dem Siebdruckverfahren her, die bei 1250°C gesintert wurde. Danach wurde eine LSCF-Kathode aufgebracht, die bei 1150°C noch einmal gesintert wurde [133]. REM-Aufnahmen wurden mit einem energiewirksamen Rückstreuendetektor, EsB-Detektor (engl. *energy dispersive backscattered*), aufgenommen und eine weniger als $1 \mu\text{m}$ dünne, nicht-kontinuierliche SrZrO_3 -Schicht beobachtet. Diese Schicht wuchs infolge der Auslagerung bei 1000°C für 400 h um das 6-fache und füllte die Poren in der SDC-Schicht. Die von den Autoren durchgeführte Elementverteilung ergab, dass SrZrO_3 in Richtung des Elektrolyten von einer SDC/YSZ-Interdiffusionsschicht umgeben ist. Die segmentierten Rekonstruktionen wurden nach den Angaben der Autoren mittels Korrelation von FIB/REM-Daten und konventioneller REM/EDXS-Analysen erstellt und mit STEM/EDXS-Mappings verifiziert. Nähere Informationen zur Methode wurden nicht erwähnt. LAURENCIN nutzte 2017 ebenfalls zusätzliche Grauwertinformationen, um die SrZrO_3 -Bildung an der GDC/YSZ-Grenzfläche zu segmentieren und zu visualisieren [46]. Er verwendete dafür einen SE-Detektor (nicht weiter spezifiziert) bei $\text{EHT} = 4 \text{ kV}$ und einem Arbeitsabstand von 12 bis 18 mm. In beiden Fällen wurde SrZrO_3 also erfolgreich

großflächig segmentiert, nicht jedoch der Interdiffusionsbereich von Diffusionsbarriere und Elektrolyt.

Schlussfolgernd fehlt es bei den korrelativen Tomographie-Methoden in der Literatur an ausreichender hoher räumlicher Auflösung (Voxel-Auflösung $< 50 \text{ nm}^3$) bei gleichzeitig großem Rekonstruktionsvolumen ($> 10 \mu\text{m}^3$).

4.3.1. Gefügeanalyse

Im ersten Schritt der Mikrostrukturanalyse wird das Gefüge auf herkömmliche Weise mit dem REM analysiert. Dazu werden zunächst das Bruchverhalten und das topografische Mikrostrukturgefüge der zwei Proben MZ-1100 und MZ-1400 in dem Bereich der Grenzfläche von GDC und YSZ betrachtet, in dem zuvor (in Abschnitt 4.2) die SrZrO_3 -Zweitphase und der Interdiffusionsbereich gefunden wurden. Die Unterschiede sind beim Vergleich der REM-Bruchbilder in Abbildung 4.31 nur zu erahnen. MZ-1100 in Abbildung 4.31 (a) weist eine raue Bruchfläche auf, die sich von den glatten YSZ-Körnern im Elektrolyten abhebt, sowie die Bildung kleiner Poren, die auf eine schwache mechanische Verbindung hindeuten (siehe Pfeile). Nach LAURENCIN können solche kleinen Poren bereits ein Hinweis auf Zr-Migration vom YSZ-Elektrolyten in Richtung Pore sein, wo sich SrZrO_3 gebildet hat [46]. MZ-1400 in Abbildung 4.31 (b) zeigt im Gegensatz dazu in diesem Bereich glatte Bruchflächen und eine gute Haftung zwischen GDC und YSZ (angedeutet durch die Pfeile).

Im Weiteren sind die Proben von MZ-1100, MZ-1200, MZ-1300 und MZ-1400 gemäß der in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten Verfahren mittels FIB/REM präpariert worden. In Abbildung 4.32 (a) bis (d) sind die FIB-Schliffaufnahmen jeweils nach dem Co-Sintern von GDC/YSZ (stets links) und nach dem LSCF-Sintern (stets

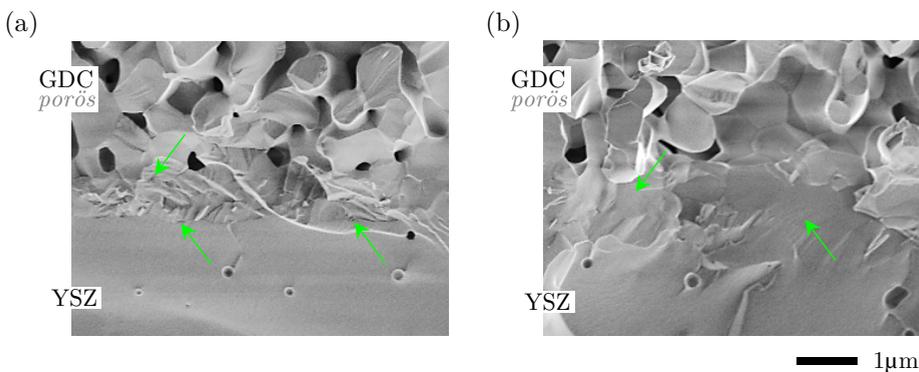


Abbildung 4.31.: REM-Bruchaufnahme an der GDC/YSZ-Grenzfläche nach dem LSCF-Sintern (ET-Detektor).

Die Pfeile deuten auf die markanten Unterschiede von Modellzellen (a) MZ-1100 und (b) MZ-1400 hin. MZ-1100 weist eine Rauigkeit der Bruchfläche und Porenbildung auf und MZ-1400 einen guten mechanischen Kontakt im Übergangsbereich zum YSZ-Elektrolyten.

rechts) dargestellt. Zu erkennen sind in den Aufnahmen Kontrastunterschiede der Materialphasen, sodass eine erste Zuweisung der primären Materialphasen möglich ist. Das Epoxididharz in den Poren zeigt den dunkelsten Grauwert, dann folgt ein etwas hellerer Grauwert der porösen GDC-Schicht. Derselbe Grauwert ist auch im Bereich zwischen poröser GDC-Schicht und YSZ-Elektrolyt sichtbar; unterhalb der grün gestrichelten Linie, die die ursprüngliche Grenze von GDC und YSZ nach dem Siebdruck markiert. In diesem Bereich wurden zuvor die Zweitphase SrZrO_3 und die GDC/YSZ-Interdiffusion identifiziert, jedoch sind mit den hier verwendeten konventionellen Detektoreinstellungen keine Unterschiede ersichtlich. Mit einem sehr hellen Grauwert erscheint der dichte YSZ-Elektrolyt im unteren Bildbereich und mit dem hellsten Grauwert die poröse LSCF-Kathode im oberen Bildbereich.

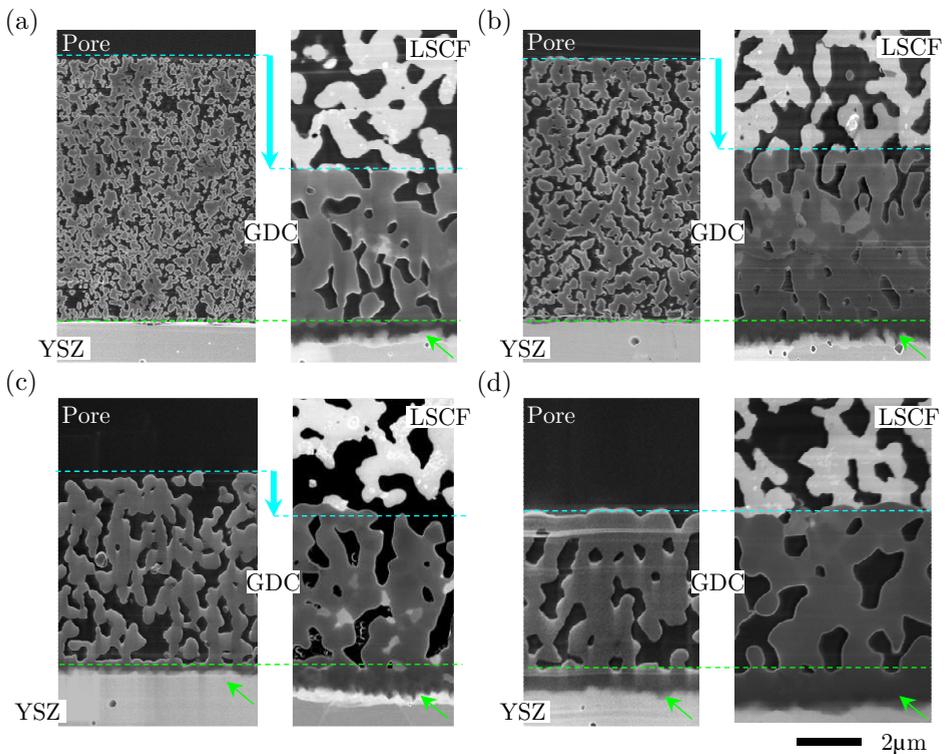


Abbildung 4.32.: FIB/SEM-Schliffaufnahmen der modifizierten Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen der Modellzellen (a) MZ-1100, (b) MZ-1200, (c) MZ-1300 und (d) MZ-1400, jeweils (links) nach dem GDC/YSZ-Co-Sintern und (rechts) nach dem LSCF-Sintern. (InLens-Detektor mit 1.3kV). Die gestrichelten grünen Linien deuten die ursprüngliche Grenze von GDC und YSZ nach dem Siebdruck an, unterhalb davon markieren die grünen Pfeile die Bereiche, in denen zuvor die Zweitphase SrZrO_3 und der Interdiffusionsbereich von GDC und YSZ gefunden wurde. Mit den hier verwendeten Detektoreinstellungen ist eine gute Unterscheidung der primären Phasen LSCF, GDC und YSZ möglich, nicht jedoch der Zweitphase SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion.

Auffällig ist nach dem Co-Sintern von GDC/YSZ zunächst der mikrostrukturelle Unterschied der GDC-Schicht, zu sehen jeweils links in Abbildung 4.32 (a) bis (d). Diese schrumpft und vergrößert durch das Co-Sintern als Funktion der Co-Sintertemperatur merklich. Der Schliff lässt die Kornstruktur erkennen, auch ist eine ausgeprägte Bildung von Sinterhälsen zwischen den einzelnen GDC-Partikeln mit steigender Co-Sintertemperatur zu bemerken. Das Verhalten entspricht damit erwartungsgemäß der in Abschnitt 3.1 erläuterten Theorie. Ebenfalls eine Funktion der Co-Sintertemperatur ist die jeweils links in Abbildung 4.32 (c) und (d) mit grünen Pfeilen angedeutete Interdiffusion von GDC und YSZ für die Proben MZ-1300 und MZ-1400, unterhalb der grün gestrichelten Linie, die bei MZ-1100 und MZ-1200 (Abbildung 4.32 (a) und (b)) gar nicht bis wenig erkennbar ist.

Abbildung 4.32 zeigt die gleiche Grenzfläche nach dem Sintern der LSCF-Kathode. Die Mikrostruktur der GDC-Schicht der verschiedenen Proben unterscheidet sich nicht mehr deutlich voneinander. Das bestätigt den Eindruck, der sich bei der Materialanalyse bereits angedeutet hat; die GDC-Schicht erfährt durch das Sintern der LSCF-Kathode einen „Nachsintereffekt“, der das GDC-Sinterverhalten mitunter stark beeinflusst (siehe in Abschnitt 4.2.3). Der Effekt ist am deutlichsten für MZ-1100 in Abbildung 4.32 (a), also für feine GDC-Partikelgrößen. Bei der GDC-Schicht von MZ-1400 in Abbildung 4.32 (d) ist hingegen nahezu keine nachträgliche Sinterung erkennbar. Im Bereich der ursprünglichen Grenze von GDC und YSZ, unterhalb der grün gestrichelten Linie, ist jetzt viel deutlicher eine Festkörperreaktion bei allen Proben zu erkennen (angedeutet durch die grünen Pfeile jeweils rechts in Abbildung 4.32 (a) bis (d)). In diesem Bereich ist jedoch aufgrund ihrer ähnlichen Grauwerte keine Unterscheidung zwischen der Zweitphase SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion möglich.

Fazit

Zusammenfassend ist nach der Gefügeanalyse klar, dass bisher nur die Primärphasen LSCF, GDC, YSZ und die Poren erfasst werden können. Die FIB-Schliffaufnahmen und das Bruchverhalten suggerieren jedoch, dass es Festkörperreaktionen zwischen der Kathode und den angrenzenden Zellkomponenten gegeben hat, die von der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur abhängig sind. Es zeigt sich, dass sich eine Zerlegung der Herstellungsroutine in die einzelnen Teilschritte und in Abhängigkeit der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur lohnt, um die Entwicklung der Mikrostruktur nachvollziehen zu können. Im Weiteren ist nach dieser qualitativen Betrachtung die quantitative Erfassung der Mikrostrukturinformationen von Interesse, die im nächsten Abschnitt nach erfolgreicher Segmentierung und Materialzuweisung durchgeführt wird.

4.3.2. Die korrelative Tomographie-Methode

Nachdem die FIB/REM-Bilder Festkörperreaktionen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche suggeriert haben, wird im Folgenden eine neuentwickelte korrelative Tomographie-Methode vorgestellt, mit der es möglich ist, die räumliche Verteilung

der Zweitphase SrZrO_3 und des GDC/YSZ-Interdiffusionsbereichs hochaufgelöst zu erfassen. Der dafür speziell entwickelte Arbeitsablauf ist in Abbildung 4.33 skizziert.

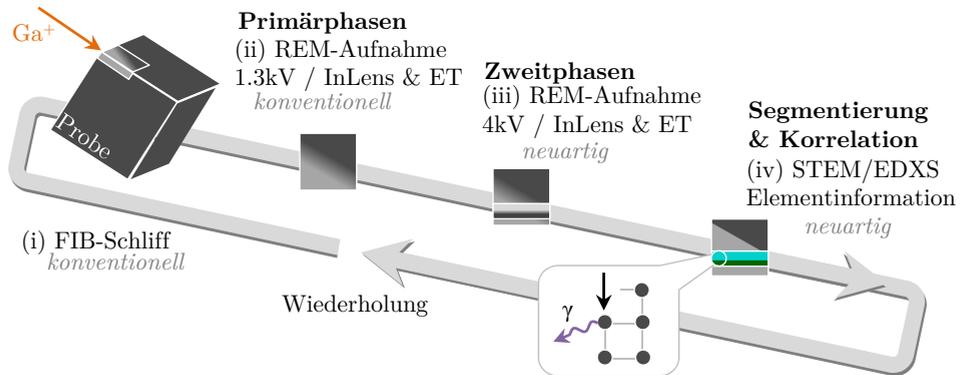


Abbildung 4.33.: Arbeitsablauf der korrelativen Tomographie-Methode zur Visualisierung der Primärphasen GDC, LSCF, YSZ und der Poren sowie der Zweitphase SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion.

(i)+(ii) konventioneller FIB/REM-Tomographie-Schritt (automatisiert) mit REM-Aufnahme bei 1.3 kV zur Darstellung der Primärphasen LSCF, GDC, YSZ und der Poren. Manueller Stopp und (iii) und REM-Aufnahme bei 4 kV in einem Bereich zwischen GDC und YSZ, liefert zusätzliche Grauwertinformationen der Zweitphase SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion. (iv) Segmentierung und Korrelation aller Materialphasen durch Elementinformationen aus der STEM/EDXS-Analyse. Wiederholung von (i) bis (iv) zur Akquise eines Bildstapels für eine dreidimensionale Rekonstruktion.

FIB-Schliff und Erfassung von Primärphasen

Der Arbeitsablauf beginnt mit der automatisierten FIB/REM-Tomographie für die Bildakquise der Primärphasen (Abbildung 4.33 (i) und (ii)). Wie bei der konventionellen FIB/REM-Tomographie-Methode wird zwischen dem Abtragen einer Schicht mit der FIB und der Bildakquise mit dem REM abgewechselt. Nachdem die FIB-Strahlströme eingestellt wurden, eine bestimmte Abtrage-Schichtdicke definiert wurde, die erste REM-Aufnahme scharf gestellt und Stigmator-Fehler behoben sowie Kontrast und Helligkeit angepasst wurden, soll dieses Prozedere automatisiert ablaufen, bis eine gewünschte Tiefe, also ein entsprechendes Volumen, erreicht ist. Dabei werden gleichzeitig die Grauwert-Aufnahmen von InLens und ET-Detektor gespeichert. Um den Kontrast bei jeder einzelnen Aufnahme zu erhöhen, wurde von WILSON die Beschleunigungsspannung (EHT) des Primärelektronenstrahls (PE) als wichtigster Parameter vorgeschlagen [256]. Nach einer Parameterstudie hat sich ein Wert von 1.3 kV für den besten Kontrast zwischen den Primärphasen herausgestellt.

Erfassung der Zweitphasen

Die Zweitphasen lassen sich mit erhöhter EHT von 4 kV erfassen (Abbildung 4.33 (iii)), wobei wieder beide Detektoren eingesetzt werden. Möglich wird dies durch Effekte im niederenergetischen Bereich unterhalb von 5 kV, die die Sekundärelektronenausbeute und den Rückstreuoeffizienten beeinflussen (vgl. Abschnitt 3.3.1), die jedoch

nicht vollständig verstanden worden sind [171]. Es wird vermutet, dass durch die niederenergetische Bestrahlung mit PE oberflächennahe Informationen zugänglich gemacht werden, die insbesondere an der polierten FIB-Schlifffläche von Vorteil zu sein scheinen. Der Wechsel zu 4 kV ist allerdings nicht automatisiert möglich. Die FIB/REM-Automatik muss unterbrochen werden und müssen manuell die EHT erhöht werden, Kontrast und Helligkeit angepasst und das Bild scharf gestellt sowie Stigmator-Fehler behoben werden. Die erhöhte PE-Energie kann zur Verdampfung des kohlenstoffhaltigen Epoxidharzes in Poren der Strukturen und auch zu Bildfehlern aufgrund von Aufladungen führen. Deshalb wird der relevante Bereich zwischen GDC und YSZ mit einer schmalen Fensterung ausgewählt und vom PE-Strahl abgerastert (in Abbildung 4.34 grün markiert). Dann erfolgt für jede Aufnahme die Segmentierung, die im Weiteren beschrieben wird.

Segmentierung von Primär- und Zweitphasen

Bei der Segmentierung werden die Grauwerte (0 = weiß, 255 = schwarz) einer REM-Aufnahme zu einer Materialphase zugeordnet (vgl. Abschnitt 3.3.1). Abbildung 4.34 zeigt die REM-Aufnahmen von InLens und ET-Detektor bei EHT = 1.3 und 4 kV, die im Folgenden exemplarisch dafür genutzt werden, um den Vorgang der Segmentierung zu zeigen. Dafür ist es zunächst notwendig, die Bilder vorzufiltern, um das Bildrauschen zu vermindern und eine inkorrekte Zuteilung zu minimieren. Dann erfolgt die Segmentierung der Primärphasen aus den Grauwerten zu einem Mehrphasenbild. Die Auswertung auf Basis des Schwellwertprinzips [257] hatte zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis geführt. Es wurde deshalb ein von ENDER und JOOS entwickelter *region growing*-Algorithmus verwendet [175, 38].

Die Primärphasen können bei EHT = 1.3 kV anhand der Peaks in den Histogrammen in Abbildung 4.34 (a), einerseits mit dem (i) InLens-Detektor für LSCF, GDC, YSZ und andererseits mit dem (ii) ET-Detektor für die Poren eindeutig zugewiesen werden. Der ET-Detektor eignete sich insbesondere deshalb gut dafür, die Poren vom Material zu trennen, weil hier im Gegensatz zum InLens-Detektor keine Aufladungseffekte am Übergang auftreten, die beispielsweise in 4.34 (a) (i) als weißer Rand, insbesondere am Übergang von GDC zu Pore, sichtbar sind. Die in der GDC-Schicht (Abbildung 4.34 (a) (i)) sichtbaren hellen Einschlüsse wurden vereinfachend der GDC-Materialphase zugeordnet. Dabei handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um die bei der hochauflösenden Materialanalyse in Abschnitt 4.2.2 gefundenen Oxid-Partikel (FeGdO_3 und CoO). Welchen Einfluss diese Vereinfachung auf die Evaluation der Leistungsfähigkeit hat, wird an späterer Stelle aufgegriffen, wenn die Verlustanteile der GDC-Schicht modelliert werden (Abschnitt 4.4.2)

Die Zweitphase SrZrO_3 (SZO) und der Interdiffusionsbereich (ID) können bei EHT = 4 kV zugewiesen werden, weil hier die Histogramme in Abbildung 4.34 (b) zusätzliche Grauwertinformationen enthalten. Im Histogramm in Abbildung 4.34 (b) ist allerdings eine Überlappung der Grauwerte von ID und SZO mit denen von GDC und YSZ im grün markierten Bereich erkennbar. Auch eine intensive Vorbearbeitung der Aufnahmen durch Filter blieb erfolglos. Der Grauwertunterschied ist folglich nicht hoch genug, um eine fehlerfreie Segmentierung mit den automatisierten Algorithmen

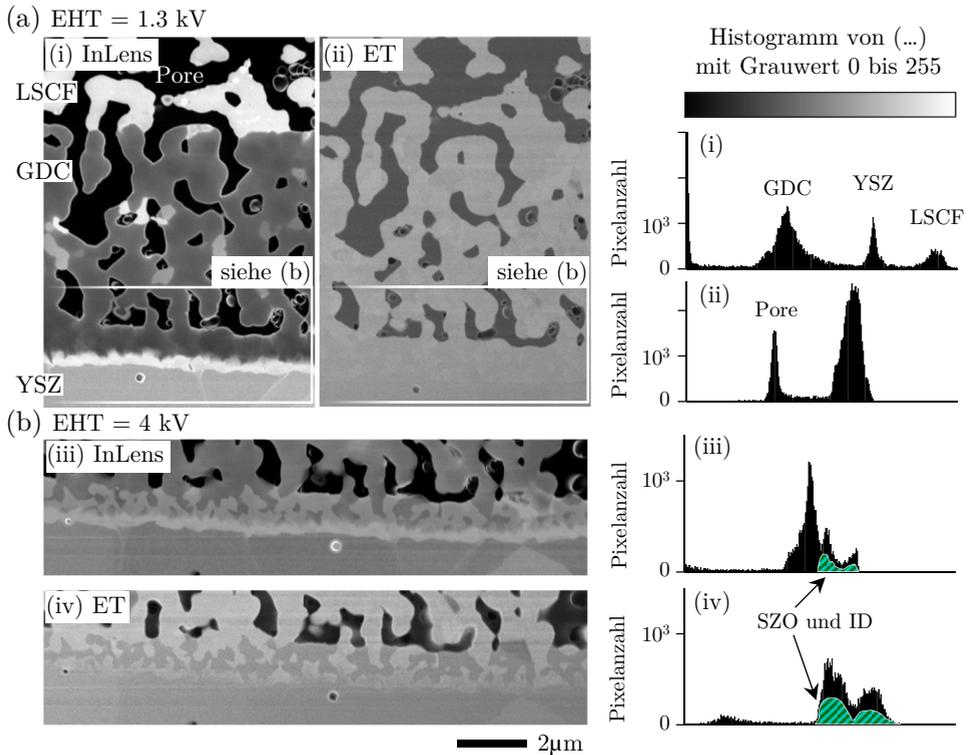


Abbildung 4.34.: Segmentierung der Primärphasen LSCF, GDC, YSZ und der Poren sowie der Zweitphase SrZrO_3 (SZO) und der GDC/YSZ-Interdiffusion (ID) exemplarisch anhand der FIB-Schliffaufnahmen (links) mithilfe der Grauwert-Histogramme (rechts). Repräsentativ an Probe MZ-1300.

(a) Primärphasen sind unterscheidbar bei EHT = 1.3 kV; (i) InLens-Detektor für LSCF, GDC, YSZ und (ii) ET-Detektor für Poren. (b) Gefensterter Bereich aus (a), in dem Zweitphasen SZO und ID bei EHT = 4 kV im (iii) InLens-Detektor und (iv) ET-Detektor sichtbar gemacht werden. SZO und ID-Grauwerte überlappen im Histogramm jedoch im grün markierten Bereich mit den Primärphasen und können deshalb nur manuell zugeordnet werden.

zu garantieren, weshalb stattdessen eine manuelle Segmentierung mit dem frei zugänglichen Programm *GIMP* (engl. *GNU image manipulation program*) durchgeführt werden muss. Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass die manuelle Auswertung stets einen subjektiven Charakter hat. Es steht aber außer Frage, dass das menschliche Auge hoch entwickelt und damit in der Lage ist, anspruchsvollste Arbeiten zu leisten, die nicht ohne weiteres von automatisierten Segmentierungsalgorithmen übernommen werden können.

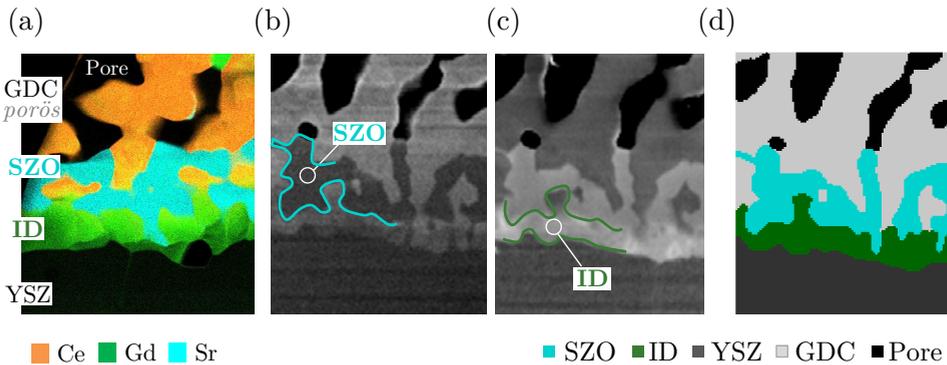


Abbildung 4.35.: Korrelation von segmentierten Bilddaten zu chemischen Elementinformationen der Materialanalyse im Bereich einer GDC/YSZ-Grenzfläche, um neben den Primärphasen auch die Zweitphase SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion zu erfassen. Repräsentativ an Probe (a) MZ-1250 und (b), (c) und (d) MZ-1300.

(a) STEM/EDXS-Mapping (Fehlfarben) als Ausgangspunkt für die Korrelation der Elementinformation mit den zusätzlichen Grauwertinformationen aus den 4 kV Aufnahmen des (b) InLens und (c) ET-Detektors. (d) Segmentiertes Endergebnis der korrelativen Methodik, in dem alle Primär- und Zweitphasen rekonstruiert worden sind.

Korrelation zur Materialphase

Im letzten Schritt in Abbildung 4.33 (iv) erfolgt die Korrelation der segmentierten Bilddaten zu den chemischen Elementinformationen, die mittels der STEM/EDXS-Analyse in der hochauflösenden Materialanalyse gefunden wurden. Abbildung 4.35 (a) zeigt einen Ausschnitt aus dem Bereich zwischen GDC und YSZ-Elektrolyten des STEM/EDXS-Mappings von MZ-1250-L1, der repräsentativ gewählt wurde. Zu erkennen sind (v.o.n.u.) die GDC-Schicht (orange) mit Poren (schwarz), SrZrO_3 (türkis) angrenzend an den GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich (grün) und schließlich YSZ (dunkelgrau). Nachdem die Grauwerte der Zweitphase SrZrO_3 (SZO) und der GDC/YSZ-Interdiffusion (ID) anhand der 4kV-Aufnahmen von InLens und ET-Detektor in Abbildung 4.35 (b) und (c) manuell segmentiert wurden, erfolgt anhand der STEM/EDXS-Elementinformationen die Korrelation zur korrekten Materialphase [132]. Bei Betrachtung des Ergebnisses in Abbildung 4.35 (d) fällt auf, wie gut sich die räumliche Verteilung der verschiedenen Materialphasen mit den Grauwerten in Abbildung 4.35 (b) und (c) und mit der chemischen Analyse in Abbildung 4.35 (a) deckt.

Hinsichtlich der Materialanalyse in Abschnitt 4.2 wurde bei der Zuweisung der GDC/YSZ-Interdiffusion allerdings eine Vereinfachung getroffen, denn dort hatte sich gezeigt, dass für unterschiedliche GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen deutlich unterschiedliche Zusammensetzungen zu erwarten sind. Im folgenden Abschnitt 4.4 wird dieser Vereinfachung dadurch Rechnung getragen, dass dem Interdiffusionsbereich der Proben mit unterschiedlicher GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur auch individuelle Materialeigenschaften zugewiesen werden.

Wiederholung

Abschließend kann der vorgestellte Ablauf mit dem FIB-Schliff beginnend wiederholt werden, um so ein dreidimensionales Volumen zu erfassen. Dabei wird größere eine Schnittdistanz von 50 nm verwendet, was den intensiven Zeitaufwand, der für jede einzelne Aufnahme getätigt werden muss, um ein großes Volumen zu analysieren, deutlich reduziert und eine allgemein gebräuchliche Vorgehensweise ist [256, 258, 259]. Die REM-Pixelgröße bleibt davon aber bei einer hohen Auflösung von 25 bis 35 nm unbeeinflusst.

Farbcode

Der in Abbildung 4.35 (d) verwendete Farbcode, bei dem die Primärphasen in Grautönen, die SrZrO_3 -Zweitphase markant farbig in Türkis und die GDC/YSZ-Interdiffusion in Grün gehalten sind, wird weiterverwendet, weil dadurch die Merkmale der Materialveränderungen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche einfacher zu identifizieren sind.

4.3.3. Rekonstruktion von Zweitphasen

Der vorgestellte Arbeitslauf zur Visualisierung von Zweitphasen wird nun auf die Modellsystemproben MZ-1100, MZ-1200, MZ-1300 und MZ-1400 angewandt. Eine vollständige dreidimensionale Rekonstruktion wurde von Probe MZ-1300-3D durchgeführt, da sich aufgrund der mikrostrukturellen Komplexität dieser Probe, die in Abschnitt 4.2 erarbeiteten Bildungsmechanismen sowie besondere Mikrostrukturmerkmale ableiten lassen.

Rekonstruktion der GDC/YSZ-Grenzfläche

Abbildung 4.36 zeigt die rekonstruierten GDC/YSZ-Grenzflächen, nachdem diese bei verschiedenen Temperaturen co-gesintert wurden. Die gezeigten Modellzellen MZ-1100, MZ-1200, MZ-1300 und MZ-1400 wurden, jeweils bei 1100, 1200, 1300 und 1400 °C für 3 h co-gesintert. Der Einfluss der Sintertemperatur wird durch das Ausbilden eines GDC/YSZ-Interdiffusionsbereichs (ID in Grün) und durch die GDC-Schichtschwindung und das Kornwachstum deutlich. Die Breite der GDC/YSZ-Interdiffusion erhöht sich mit steigender Co-Sintertemperatur auf maximal 1.10 μm bei MZ-1400 in Abbildung 4.36 (d). Bei niedrigeren Sintertemperaturen (MZ-1100, Abbildung 4.36 (a)) ist kein Interdiffusionsbereich vorhanden und die GDC-Diffusionsbarriere besteht aus kleinen GDC-Körnern und ebenso kleinen Poren. Bei hohen Sintertemperaturen (MZ-1400, Abbildung 4.36 (d)) hingegen sind deutlich versinterte GDC-Körner mit Sinterhälsen und große vertikal orientierte, längliche Poren zu erkennen.

Es wird klar, dass selbst hohe GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen nicht zu einer kompletten Verdichtung der GDC-Diffusionsbarriere führen. Bei Probe MZ-1400 mag der Eindruck entstehen, dass die obersten GDC-Körner die Verbindung vom Gasraum über der GDC-Schicht zum YSZ-Elektrolyten verhindern. Dies ist der zweidimensio-

nalen Bildinformation geschuldet, weshalb in Appendix A.5 eine dreidimensionale FIB/REM-Tomographie der GDC/YSZ-Grenzfläche gezeigt wird (siehe auch [130]). Diese bestätigt, dass die Poren innerhalb der GDC-Schicht mit dem darüberliegenden Gasraum verbunden sind und zusätzlich, dass sie auch untereinander verbunden sind und ein Porennetzwerk bilden. Es wird dann von offener Porosität (engl. *open porosity*) gesprochen. In diesem Zusammenhang ist außerdem anzumerken, dass nur offene Poren durch das Infiltrieren von Epoxidharz bei der FIB/REM-Präparation befüllt werden, sodass befüllte Poren ein direkter Nachweis für offene Porosität ist.

Die offene Porosität der GDC-Diffusionsbarriere ist für alle Proben nachgewiesen, was schlussfolgernd bedeutet, dass ein ungehinderter Transport von gasförmigen Spezies durch die GDC-Diffusionsbarriere zur Elektrolyt-Grenzfläche möglich ist. Dort kommen diese Spezies entweder mit dem YSZ-Elektrolyten (MZ-1100) oder mit dem GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich (MZ-1400) in Kontakt.

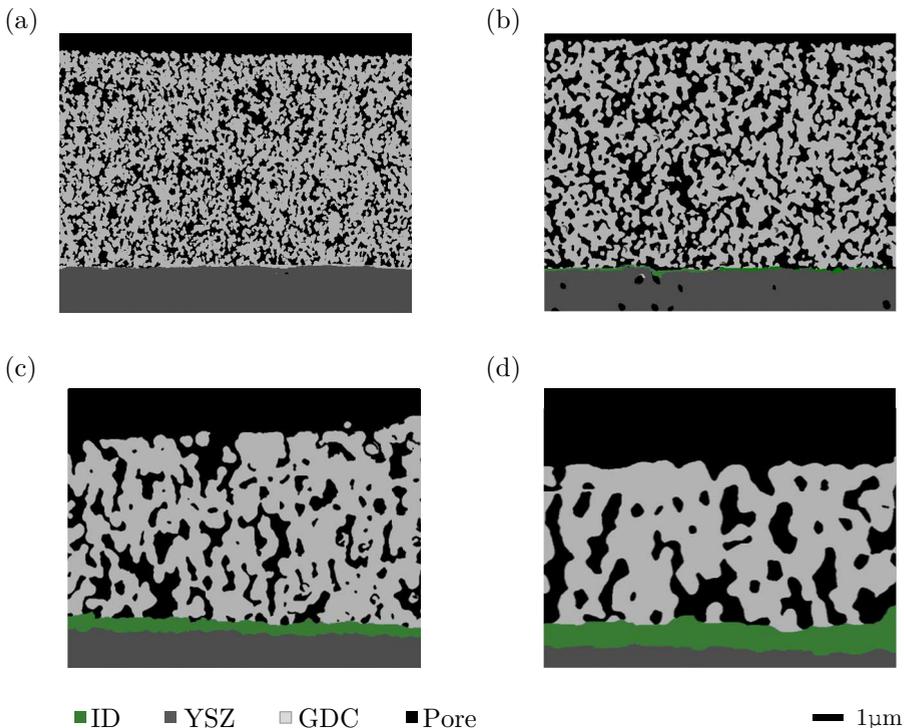


Abbildung 4.36.: Rekonstruktion der GDC/YSZ-Grenzfläche der Modellzellen (a) MZ-1100, (b) MZ-1200, (c) MZ-1300 und (d) MZ-1400, nach dem Co-Sintern von GDC auf den YSZ-Elektrolyten. Neben den Primärphasen GDC, YSZ und den Poren ist ein GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich (ID) erkennbar, der mit steigenden GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen breiter wird.

Rekonstruktion der LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche

Abbildung 4.37 zeigt die rekonstruierten LSCF/GDC/YSZ-Grenzflächen von MZ-1100, MZ-1200, MZ-1300 und MZ-1400, nachdem die LSCF-Kathode aufgebracht und jeweils identisch bei 1080 °C für 3 h gesintert wurde.

Die LSCF-Kathode ist in Weiß im oberen Bildbereich lokalisiert und weist nur geringfügige Unterschiede in der Mikrostruktur auf. Die Auswertung eines größeren Bildbereichs ($> 10 \times 20 \mu\text{m}^2$) in [129] ergibt eine mittlere Porosität von etwa 40 %. Die Schichtdicke wurde mit SEM-Bruchaufnahmen zu $32 \pm 4 \mu\text{m}$ bestimmt. Im Bildbereich darunter folgt die GDC-Diffusionsbarriere in Grau, die sich im Vergleich zu Abbildung 4.36 mikrostrukturell sehr verändert hat. Begründet ist das durch die Auswirkungen des zuvor beschriebenen „Nachsintereffekts“, die besonders bei feinkörnigen GDC (MZ-1100 und MZ-1200) sichtbar sind. Die GDC-Schichten dieser beiden Modellzellen schwinden und verdichten trotz der abgesenkten LSCF-Sintertemperatur erheblich und die GDC-Körner wachsen auf ein Vielfaches ihrer

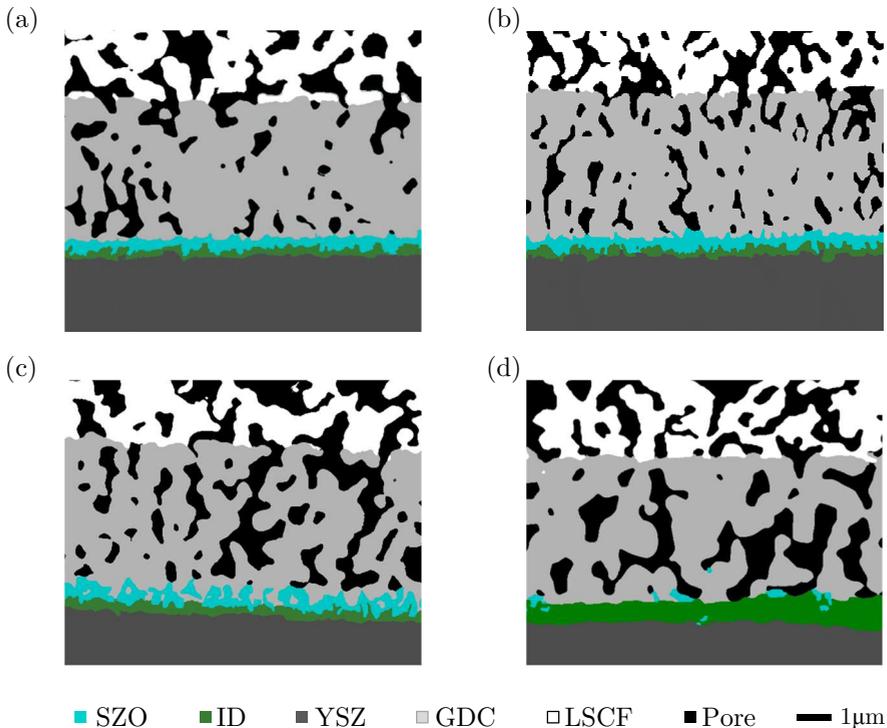


Abbildung 4.37.: Rekonstruktion der LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche der Modellzellen (a) MZ-1100, (b) MZ-1200, (c) MZ-1300 und (d) MZ-1400 nach dem LSCF-Sintern.

Neben den Primärphasen GDC, YSZ und den Poren ist eine heterogene Grenzfläche, bestehend aus der Zweitphase SrZrO_3 und dem GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich (ID), erkennbar, wobei der Anteil SrZrO_3 mit steigenden GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen stark abnimmt.

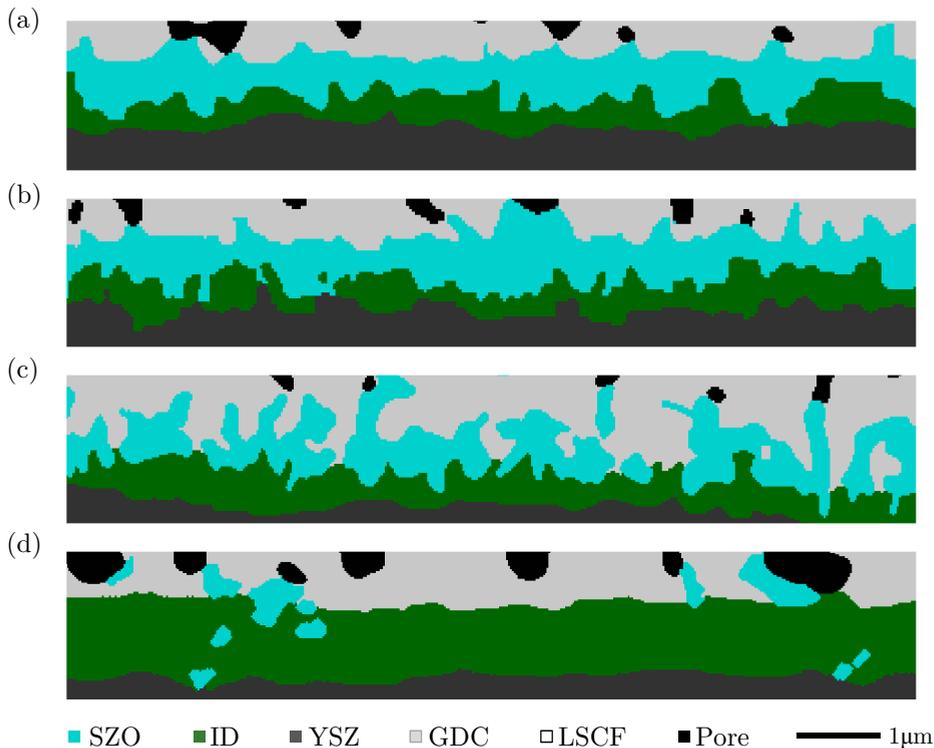


Abbildung 4.38.: Vergrößerte Darstellung der räumlichen Verteilung der Zweitphasen SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion an der GDC/YSZ-Grenzfläche. Modellsystem Proben (a) MZ-1100, (b) MZ-1200, (c) MZ-1300 und (d) MZ-1400.

ursprünglichen Größe. Sehr schwach ist dieser Effekt hingegen bei grobkörnigem GDC von MZ-1400 ausgeprägt.

Unterhalb der porösen GDC-Diffusionsbarriere ist in Türkis die Zweitphase SrZrO_3 (SZO) erkennbar. Die grünen Bereiche deuten den GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich (ID) an. Im unteren Bildbereich ist dann, klar getrennt davon, in Dunkelgrau der YSZ-Elektrolyt sichtbar, der keine chemische Materialveränderung vorweist.

Die vergrößerte Bilderfolge in Abbildung 4.38 zeigt, dass Menge, Verhältnis und räumliche Verteilung der Zweitphase SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion stark von der zuvor gewählten GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur abhängen. MZ-1100 und MZ-1200 (Abbildung 4.38 (a) und (b)) sind deutlich dadurch charakterisiert, dass hier die SrZrO_3 eine kontinuierliche Schicht zwischen GDC und ID ausgebildet hat. Interessanterweise unterscheiden sich der irreguläre Verlauf dieser beiden Materialphasen und die Schichtdicke in diesem Sintertemperaturbereich nicht sehr voneinander. Deutlich ist auch zu erkennen, dass sich im Einklang mit der Materialanalyse in Abschnitt 4.2, bei MZ-1100 und MZ-1200 simultan zur SrZrO_3 -Schicht ein etwa $0.3\ \mu\text{m}$ schmaler Gd-reicher Interdiffusionsbereich gebildet hat.

Werden sehr hohe GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen gewählt, wie bei MZ-1400 in Abbildung 4.38 (d), verändern sich auch die Mikrostrukturmerkmale von SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion deutlich. Bei Probe MZ-1400 ist die Bildung von SrZrO_3 nahezu vollständig unterdrückt und SrZrO_3 ist nur noch vereinzelt, inselförmig und bevorzugt an Poren grenzend aufzufinden. Die zuvor gefundene SrZrO_3 -Bildung entlang der Korngrenzen des Interdiffusionsbereichs ist nicht erkennbar. Es ist wahrscheinlich, dass sie mit dem vorgestellten korrelativen Verfahren nicht abgebildet werden kann. Das Ergebnis ist im Einklang mit den Ergebnissen der Materialanalyse in Abschnitt 4.2: Es zeigt sich eine schützende Wirkung eines breiten Interdiffusionsbereichs gegenüber der SrZrO_3 -Bildung, was durch eine Zusammensetzung im oberen Teil des Interdiffusionsbereichs erklärt werden kann, die der von GDC gleicht.

Die dazwischenliegende Co-Sintertemperatur von MZ-1300 in Abbildung 4.38 (c) zeigt die höchste Komplexität der räumlichen Verteilung von SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion. Der Anteil SrZrO_3 ist hoch, jedoch sind eine Vielzahl an direkten Verbindungen von GDC zu ID zu YSZ erkennbar – die SrZrO_3 -Schicht ist folglich eindeutig nicht-kontinuierlich.

Repräsentative Rekonstruktion

Abbildung 4.39 soll zeigen, dass die zweidimensionale Darstellung von MZ-1300 repräsentativ für die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche ist. Hier werden zusätzlich drei weitere Rekonstruktionen aus der Tomographie von MZ-1300-3D gezeigt, die alle dasselbe repräsentative Mikrostrukturmerkmal aufweisen: die SrZrO_3 -Schicht ist nicht-kontinuierlich. Dieses Mikrostrukturmerkmal grenzt MZ-1300 stark von den MZ-1200 und MZ-1100 ab, bei denen SrZrO_3 zusammenhängend und kontinuierlich verteilt ist. Dies wird insbesondere bei der späteren Modellierung (Abschnitt 4.4) von großer Bedeutung sein, weil die „Lücken“ in der SrZrO_3 -Schicht direkte Transportwege der Sauerstoffionen von GDC über die ID zum YSZ-Elektrolyten ermöglichen, die die Verluste an der Grenzfläche reduzieren.

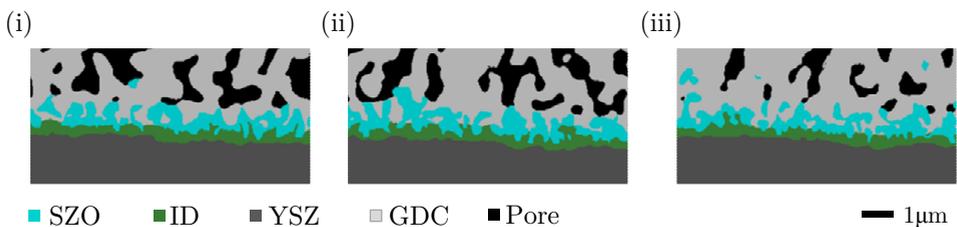


Abbildung 4.39.: Validierung der rekonstruierten Mikrostruktur von MZ-1300 an verschiedenen Positionen im Bereich der Zweitphasen zwischen GDC und YSZ-Elektrolyt.

Mikrostrukturparameter der GDC-Diffusionsbarriere

Die für die Funktionalität der GDC-Diffusionsbarriere relevanten Mikrostrukturparameter, können nun mittels dem in Abschnitt 3.3.1 vorgestellten Verfahren quantifiziert und dann evaluiert werden. Dabei sind insbesondere die mikrostrukturellen Veränderungen der GDC-Diffusionsbarriere während der einzelnen Schritte der Präparationsroutine von Interesse.

Das Ergebnis der Quantifizierung der GDC-Schichtdicken nach dem Co-Sintern von GDC auf den YSZ-Elektrolyten ist in Abbildung 4.40 (a) (schwarze Symbole) als Funktion der Co-Sintertemperatur gezeigt. Geringere Co-Sintertemperaturen, bei MZ-1100 führen zu Schichtdicken von $7.7\ \mu\text{m}$. Das Resultat einer höheren Co-Sintertemperatur bei MZ-1400 ist eine stärkere Schichtschwindung auf etwa $6.1\ \mu\text{m}$. Die quantifizierten GDC-Schichtdicken nach dem Sintern der LSCF-Kathode sind in Abbildung 4.40 (a) durch die weißen Symbole gekennzeichnet. Die Schwindung der GDC-Schicht ist bei Probe MZ-1100 am deutlichsten, hier schwindet die GDC-Schicht infolge des „Nachsintereffekts“ um etwa 30 % auf $5.4\ \mu\text{m}$. Bei MZ-1400 schwindet die GDC-Schicht mit 13 % auf $5.3\ \mu\text{m}$ deutlich geringer. In Summe weisen am Ende der Herstellung der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche alle GDC-Diffusionsbarrieren eine vergleichbare Schichtdicke auf. Der Fehler bei der Quantifizierung wird mit $\pm 5\ %$ für zweidimensionale FIB/REM-Bilddaten und $\pm 2.5\ %$ für dreidimensionale Bilderstapel aus FIB/REM-Tomographiedaten abgeschätzt. Die Merkmale der Porenstruktur wie deren Ausrichtung und Verteilung wurden nicht erfasst, weil vereinfachend davon ausgegangen wird, dass sie beim Massentransport von Sr-Spezies in Richtung YSZ-Grenzfläche eine untergeordnete Rolle spielen.

Interessanterweise ist nach dem Co-Sintern von GDC auf den YSZ-Elektrolyten in Abbildung 4.40 (b) (schwarze Symbole) festzustellen, dass die Verdichtung der GDC-

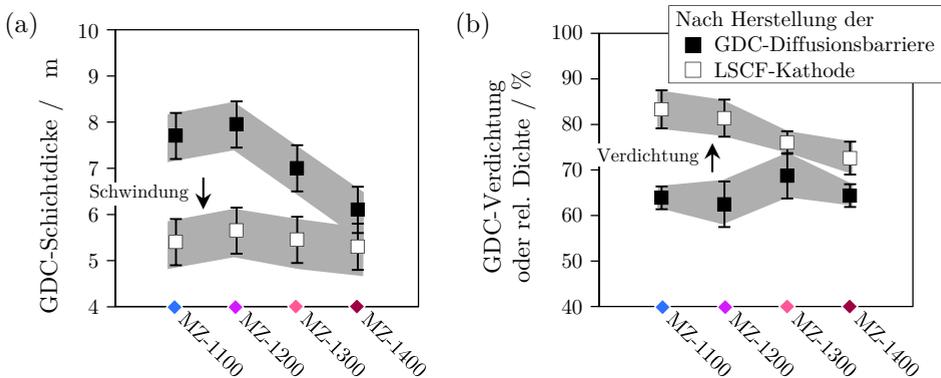


Abbildung 4.40.: Veränderung der Mikrostrukturparameter der GDC-Diffusionsbarriere bei der Herstellung in Abhängigkeit der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur für die Modellzellen MZ-1100, MZ-1200, MZ-1300 und MZ-1400.

(a) Schichtdicke der GDC-Diffusionsbarriere. (b) Verdichtung der GDC-Diffusionsbarriere, angegeben als relative Dichte (= 1 - Porosität).

Diffusionsbarrieren nahezu unabhängig von der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur etwa 65 % ist. Die Verdichtung ist die relative Dichte (= 1 - Porosität), sodass sich für alle Modellzellen eine Porosität von etwa 35 % ergibt. Wird die Verdichtung der GDC-Diffusionsbarriere nach dem Sintern der LSCF-Kathode in Abbildung 4.40 (b) (weiße Symbole) verglichen, ist festzustellen, dass MZ-1100 mit der niedrigsten Co-Sintertemperatur mit 82 % am stärksten verdichtet ist. Dies entspricht einer nachträglichen Verdichtung von 30 %, was bedeutet, dass der „Nachsintereffekt“ auch diesen Mikrostrukturparameter stark beeinflusst. Bei MZ-1400 ist wiederum nur eine geringfügige Veränderung zu bemerken, die Verdichtung erhöht sich um 13 % auf 72 %.

Die Verdichtung der GDC-Diffusionsbarriere gilt in der Literatur (siehe Abschnitt 2.3.4) als wichtigstes Kriterium, um die Funktionalität gegenüber der Bildung von SrZrO_3 zu bewerten. Nach der hier durchgeführten Mikrostrukturanalyse wird jedoch klar, dass das Kriterium bei der Verwendung von siebgedruckten GDC-Diffusionsbarrieren umformuliert werden muss. Insbesondere bei einer fertig hergestellten LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche besteht kein Zusammenhang mehr zwischen der Verdichtung der GDC-Diffusionsbarriere und der Menge an gebildeter Zweitphase SrZrO_3 . Eine bei 1100 °C co-gesinterte GDC-Diffusionsbarriere weist mit 82 % dann eine höhere Verdichtung auf als eine bei 1400 °C co-gesinterte mit 72 %, wobei gleichzeitig bei der 1100 °C co-gesinterten GDC-Diffusionsbarriere im Vergleich zu der bei 1400 °C co-gesinterten um ein Vielfaches mehr Zweitphase SrZrO_3 entstanden ist. Die Zerlegung des Herstellungsprozesses hat sich in diesem Zusammen als äußerst aufschlussreich erwiesen. Bezüglich der Funktionalität hat sich die Vermutung, die bei der Materialanalyse in Abschnitt 4.2 getroffen wurde, bestätigt, dass nicht zwangsläufig eine dichte GDC-Diffusionsbarriere benötigt wird, um die SrZrO_3 -Bildung zu verhindern, sondern dass vielmehr ein breiter GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich die Grenzfläche vor Zweitphasenbildung schützt.

3D-Rekonstruktion der Zweitphasen

Die Mikrostruktur bei einer Co-Sintertemperatur von 1300 °C ist besonderes komplex und eignet sich daher besonders, um die hier entwickelte korrelative Tomographie-Methode anzuwenden. Des Weiteren ist dies eine Co-Sintertemperatur, die sehr wahrscheinlich bei kommerziell hergestellten SOFC häufig verwendet wird. Es besteht also ein besonderes Interesse daran, die räumliche Verteilung der Zweitphasen zu kennen und daraus wichtige Mikrostrukturmerkmale zu identifizieren, um die Leistungsfähigkeit der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche bewerten zu können und den Bildungsmechanismus von Zweitphasen besser zu verstehen.

Für die 3D-Rekonstruktion wurde ein Volumen von $10.7 \times 14.7 \times 1.4 \mu\text{m}^3$ bei einer Auflösung pro Voxel von $25 \times 25 \times 50 \text{ nm}^3$ analysiert (Probe MZ-1300-3D). Die farbliche Visualisierung der 3D-Rekonstruktion aller Primär- und Zweitphasen erfolgte mittels der Grafik-Software *Blender*. Dabei wurden die gleichen Farbwerte wie zuvor auch verwendet, also LSCF weißlich, GDC grau, SrZrO_3 türkis, GDC/YSZ-Interdiffusion grün, YSZ dunkelgrau und die Pore transparent bzw. schwarz. Das Ergebnis wird in Abbildung 4.41 (a) gezeigt und weist das gleiche markante Merkmal auf, wie die

zweidimensionalen Rekonstruktionen von MZ-1300 in Abbildung 4.37 (c), 4.38 (c) und 4.39: Die SrZrO_3 -Schicht ist nicht-kontinuierlich zwischen GDC und ID verteilt, es sind entsprechend „Lücken“ vorhanden, in denen GDC und ID direkten Kontakt haben.

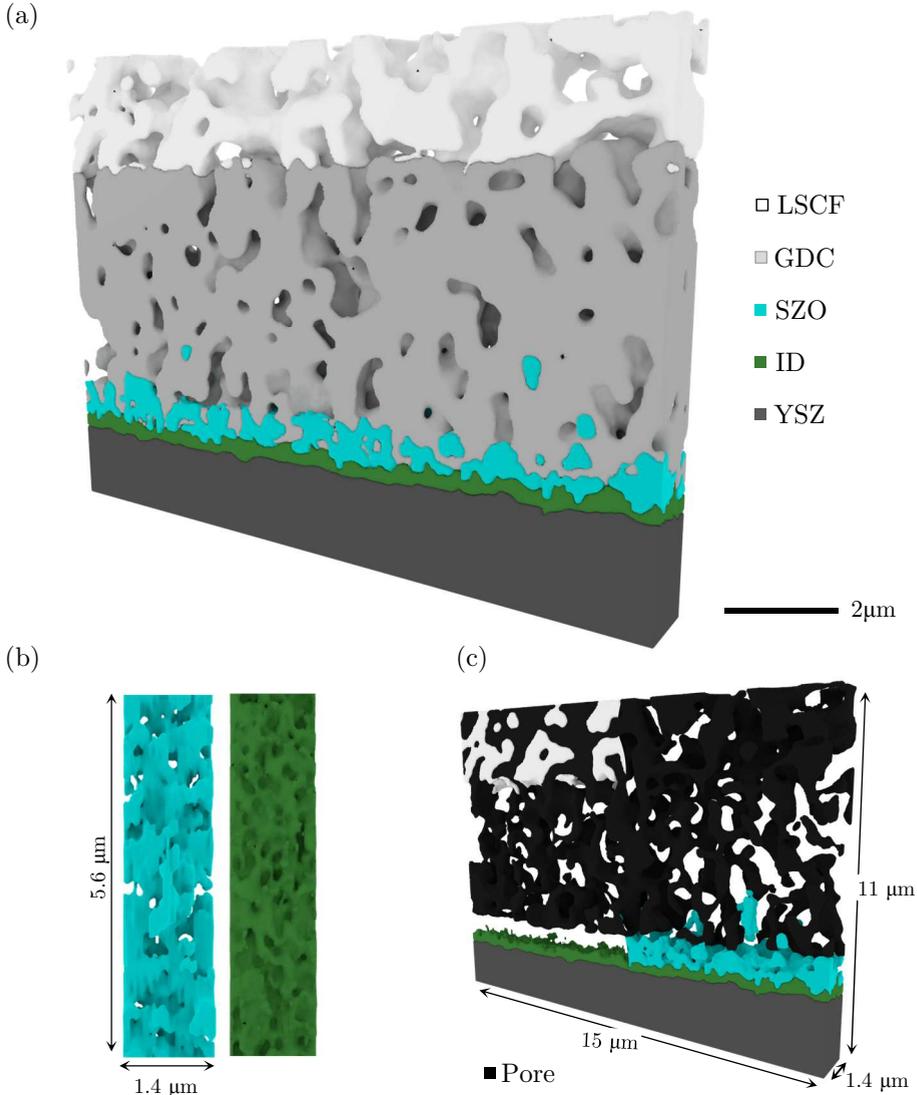


Abbildung 4.41.: 3D Rekonstruktion der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche einschließlich der Zweitphase SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion zur Visualisierung der Mikrostrukturmerkmale, wenn repräsentative Herstellungsbedingungen verwendet werden (GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur $1300\text{ }^\circ\text{C}$, Probe MZ-1300-3D).

Abbildung 4.41 (b) zeigt die Aufsicht eines Ausschnitts der SrZrO_3 -Zweitphase (links) und der GDC/YSZ-Interdiffusion (rechts), die unterstreichen, dass die Anzahl dieser „Lücken“ innerhalb der SrZrO_3 -Schicht nicht unerheblich ist. In dieser hier scheinbar auftretenden Porosität von SrZrO_3 befinden sich GDC oder ID, welche beide bessere Transportwege für die Sauerstoffionen über die Grenzfläche hin zum YSZ-Elektrolyten darstellen als SrZrO_3 . Diese Transportwege verlaufen parallel zu SrZrO_3 , was in Abschnitt 4.4 wichtig wird, wenn die elektrische Kopplung der Materialien in diesem Bereich untersucht wird.

Aus Abbildung 4.41 (b) (rechts) ist zudem ersichtlich, dass der Interdiffusionsbereich geschlossen und kontinuierlich verteilt zu sein scheint. Abbildung 4.41 (c) zeigt weiter, dass die Poren innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere zwar ein verbundenes Netzwerk aufweisen (rechter Bildausschnitt), sie jedoch keinen Kontakt zum Interdiffusionsbereich haben (linker Bildausschnitt). Das verbundene Porennetzwerk endet zudem abrupt an der Grenze zu SrZrO_3 . Für die Bildung von SrZrO_3 lässt sich daraus ableiten, dass von der LSCF-Kathode Sr-Spezies zugeführt werden, die an der Grenzfläche zum YSZ-Elektrolyten zu SrZrO_3 reagieren können. Dadurch ist es vermeintlich möglich, dass sich SrZrO_3 in die Porenräume ausbreitet und diese befüllt, so wie es auch MATSUI beobachtete [133]. Dies unterstreicht zudem die Vermutung, dass bei der Bildung von SrZrO_3 gasförmige $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Spezies eine wichtige Rolle spielen. Das für diese Reaktion benötigte Zr stammt dann aus einem schmalen Bereich des Elektrolyten, in den daraufhin Gd diffundiert und sich ein Gd-reicher Interdiffusionsbereich ausbildet, wie in der Materialanalyse beschrieben wurde (Abschnitt 4.2.2).

Abbildung 4.42 setzt noch einmal den Fokus auf die räumliche Verteilung von SrZrO_3 und es ist zu erkennen, durch die Pfeile angedeutet, dass SrZrO_3 bis in die GDC-Schicht hineinzureichen scheint. Diese SrZrO_3 -Körner sind jedoch sehr wahrscheinlich Fehlzuweisungen, die bei der Korrelationsmethodik aufgrund der subjektiven Zuweisung der Materialphasen auftreten. Insbesondere weisen die in diesem Bereich gefundenen Oxide (FeGdO_3 und CoO) einen ähnlichen Grauwert auf wie SrZrO_3 , anzuzweifeln ist, dass diese vereinzelt auftretenden Körner tatsächlich der Zweitphase SrZrO_3 entsprechen.

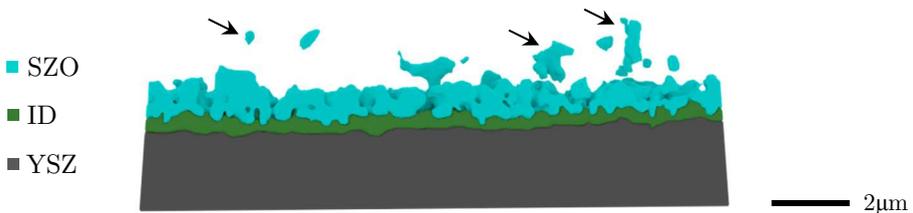


Abbildung 4.42.: 3D-Rekonstruktion der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von MZ-1300-3D mit Fokus auf die möglichen Fehlzuweisungen von SrZrO_3 -Körnern (siehe Pfeile) innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere.

4.3.4. Diskussion

Die hier entwickelte korrelative Tomographie-Methode führt zu einem erheblichen Mehrertrag an Mikrostrukturinformationen, was in Abbildung 4.43 anhand der 3D-Rekonstruktion von Probe MZ-1300 nochmals verdeutlicht wird. Um die dadurch neu gewonnenen Erkenntnisse mit der gebräuchlichen Darstellung der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche zusammenzuführen, wird wieder der zu Beginn der Arbeit eingeführte Farbcode für die verschiedenen Materialphasen verwendet. Neben den Primärphasen LSCF, GDC, YSZ und den Poren ist es nun erstmalig möglich, auch die Zweitphase SrZrO_3 und den GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich zu rekonstruieren und deren räumliche Verteilung zu erfassen. Die Bewertung der Funktionalität der GDC-Diffusionsbarriere und der Leistungsfähigkeit und des elektrochemischen Verhaltens der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche kann infolgedessen unter neuen und wichtigen Gesichtspunkten erfolgen, die im Folgenden resümiert und erörtert werden sollen.

Funktionalität einer siebgedruckten, porösen GDC-Diffusionsbarriere

Die zu Beginn der Arbeit gewählte Modifikation der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur hat sich nachweislich als zielführend herausgestellt, um eine unterschiedliche räumliche Verteilung der Zweitphase SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion an der GDC/YSZ-Grenzfläche einzustellen. Dabei hat sich unter anderem herausgestellt, dass die Herstellung einer vollständig verdichteten GDC-Diffusionsbarriere, die die maximale Funktionalität gegenüber der Bildung von SrZrO_3 aufweist, mit dem verwendeten Siebdruckverfahren eine große Herausforderung ist. Selbst hohe GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen von $1400\text{ }^\circ\text{C}$ verdichten die GDC-Schicht nicht vollständig. Außerdem wurde festgestellt, dass das Porennetzwerk der hier untersuchten GDC-Diffusionsbarrieren, unabhängig von der Co-Sintertemperatur, stets mit dem darüber liegenden Gasraum verbunden ist und eine offene Porosität aufweist. Durch die Visualisierung der räumlichen Verteilung der Zweitphase SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion ist klar geworden, dass die Anwesenheit von Poren in der GDC-Diffusionsbarriere einen untergeordneten Einfluss auf die gebildete Menge SrZrO_3 hat. Entscheidend bei einer porösen GDC-Diffusionsbarriere ist hingegen vielmehr das Vorhandensein eines breiten GDC/YSZ-Interdiffusionsbereichs der bei hohen Co-Sintertemperaturen von GDC auf dem YSZ-Elektrolyten entsteht. Der oberen dichte Teil dieses Interdiffusionsbereichs mit Kontakt zu den Poren weist eine Ce-reiche und Zr-arme Zusammensetzung an der GDC/YSZ-Grenzfläche auf. Diese Zusammensetzung ähnelt stark der von GDC und ist damit chemisch kompatibel mit der LSCF-Kathode, was auch bedeutet, dass kein Zr für die Bildung von SrZrO_3 zur Verfügung steht. Dies ist im Einklang mit der Materialanalyse und zeigt, dass sich die Funktionalität der GDC-Diffusionsbarriere mit steigender GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur erhöht. Die schützende Wirkung gegenüber der SrZrO_3 -Bildung ist bei den höchsten Co-Sintertemperaturen von $1400\text{ }^\circ\text{C}$ nahezu ideal. Die großflächige Rekonstruktion von SrZrO_3 und GDC/YSZ-Interdiffusion belegt, dass SrZrO_3 dann nur noch vereinzelt und inselförmig auftritt.

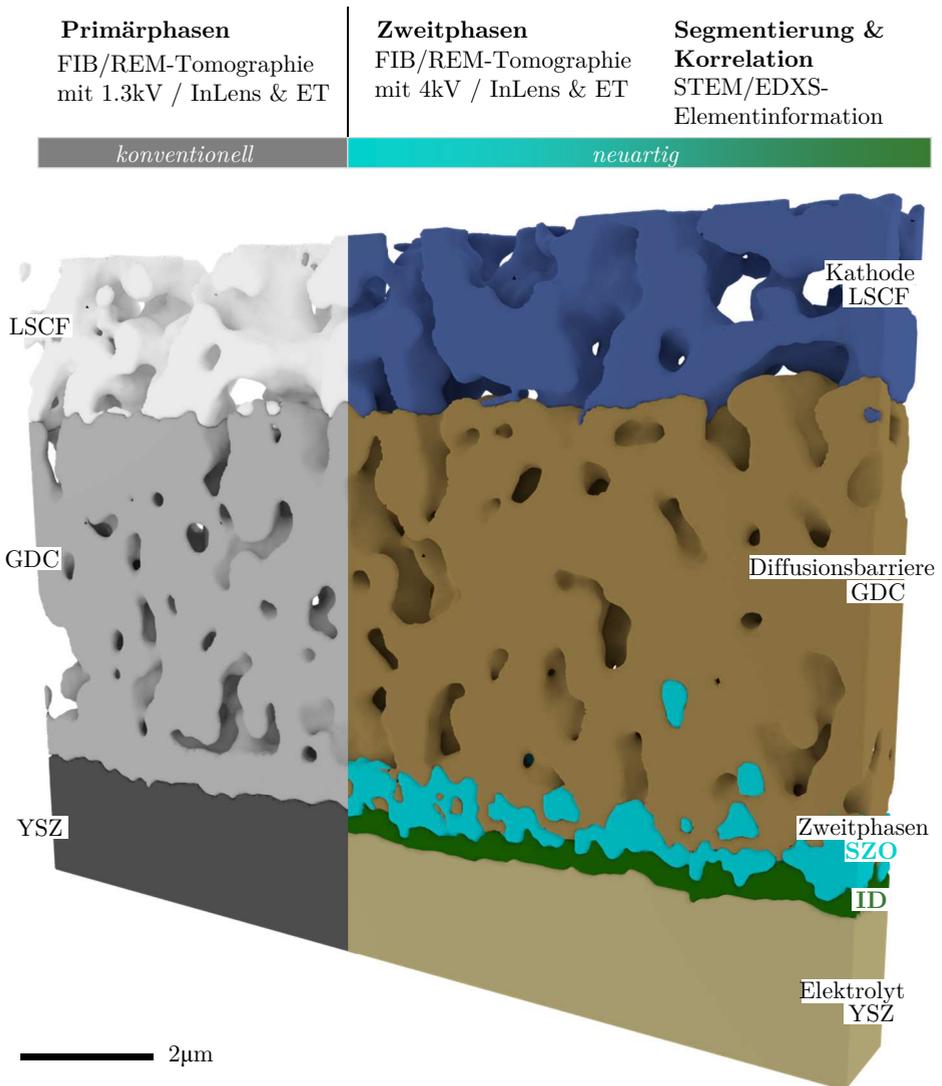


Abbildung 4.43.: Mehrgewinn an Mikrostrukturinformationen durch die hier entwickelte korrelative Tomographie-Methode, repräsentativ an MZ-1300-3D. Neben den Primärphasen LSCF, GDC, YSZ und den Poren die mit der konventionellen FIB/REM-Methode rekonstruiert werden können (links), ist durch die Korrelation von optimierter Materialsegmentierung während der FIB/REM-Tomographie und die zusätzlichen Elementinformationen aus der chemischen STEM/EDXS-Analyse auch die Rekonstruktion der Zweitphase SrZrO_3 (SZO) und der GDC/YSZ-Interdiffusion (ID) möglich (rechts).

Veränderungen der GDC-Diffusionsbarriere bei der Herstellung

Durch die Rekonstruktionen der verschiedenen Grenzflächen zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Herstellung ist es möglich, die mikrostrukturellen Veränderungen der GDC-Diffusionsbarriere in Abhängigkeit von den Co-Sintertemperaturen zu quantifizieren. Dabei fällt im besonderen Maße auf, dass das LSCF-Sintern die Mikrostruktur der GDC-Diffusionsbarriere und, nimmt man die Ergebnisse der Materialanalyse hinzu, deren chemische Zusammensetzung nachträglich beeinflusst.

Dieser als „Nachsintereffekt“ bezeichnete Vorgang beim LSCF-Sintern führt zur nachträglichen Schwindung der GDC-Schicht aufgrund der vorhandenen Aktivität von gasförmigen LSCF-Kationen in den Poren, die als Sinterhilfsmittel fungieren (siehe dazu Abschnitt 4.2). Die Quantifizierung von Schichtdicken und die Verdichtung der GDC-Diffusionsbarriere belegt, dass sich der „Nachsintereffekt“ besonders deutlich bei feinkörnigem GDC mit hoher Oberfläche äußert. Dies ist also bei niedrigen GDC-Co-Sintertemperaturen der Fall.

Die Wechselwirkung von LSCF-Kationen mit der GDC-Schicht wird durch die Bildung zahlreicher FeGdO₃- und CoO-Körner innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere unterstrichen. Diese sind an FIB-geschliffenen REM-Aufnahmen (mit EHT = 4 kV) in Form von helleren Bereichen identifizierbar und wurden bei der Segmentierung der GDC-Materialphase zugeordnet. Eine systematische Untersuchung dieser schlecht ionisch-leitenden Oxide wäre interessant, allerdings wäre dafür eine weitere Optimierung der Detektoreinstellungen notwendig, eventuell auch andersartige Detektoren (z.B. Rückstreudetektor). In Abschnitt 4.4.2 wurde der Versuch unternommen worden, diese Oxide zu erfassen und zu rekonstruieren, um deren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit zu bewerten. Demnach beeinflussen die Oxide im Betrieb den ohmschen Verlustanteil, weil Stromeinschnürungen auftreten und eine simultane Abnahme der Gd-Konzentration im GDC zusätzlich zu einer Abnahme der ionischen Leitfähigkeit von GDC führt.

Das weitaus größere Problem ist die Geschwindigkeit mit der der „Nachsintereffekt“ die GDC-Diffusionsbarriere verdichtet. Es hat sich gezeigt, dass sich eine kontinuierliche SrZrO₃-Schicht unterhalb einer vollständig verdichteten GDC-Diffusionsbarriere ausbilden kann. Die in der Materialanalyse formulierte Vermutung, dass die nachträgliche Versinterung der GDC-Schicht langsamer abläuft als die Bildung von SrZrO₃, kann entsprechend bestärkt werden. Thermodynamisch wird dies zusätzlich untermauert, weil die Aktivität von Sr(OH)₂, die zur Bildung von SrZrO₃ notwendig ist, höher ist als die Aktivität von Co(OH)₂, die den „Nachsintereffekt“ am deutlichsten verstärkt [138, 103].

Zuletzt führt der „Nachsintereffekt“ auch dazu, dass alle fertig hergestellten GDC-Diffusionsbarrieren vergleichbare Schichtdicken und eine hohe Verdichtung aufweisen, was eine identische Funktionalität als Schutzschicht suggeriert. Die korrekte Bewertung der Funktionalität und darüber hinaus des elektrochemischen Verhaltens, ist nur durch die Zuhilfenahme der rekonstruierten Zweitphase SrZrO₃ und der GDC/YSZ-Interdiffusion mit der neuentwickelten korrelativen Tomographie-Methode möglich

geworden. Vor dieser Arbeit bestand also die Gefahr, dass die Funktionalität der GDC-Diffusionsbarriere falsch bewertet wurde und die Leistungsfähigkeit der Zellen sowie deren elektrochemisches Verhalten fehlinterpretiert wurden.

Bildung von Zweitphasen bei der Herstellung

Insgesamt konnten die Bildungsmechanismen von SrZrO_3 , die bereits bei der Materialanalyse in Abschnitt 4.2 entwickelt wurden, mithilfe der korrelativen Tomographie-Methode für ein großes Volumen statistisch abgesichert bestätigt werden.

Für die Bildung von SrZrO_3 sind die Voraussetzungen gerade für niedrig co-gesinterte GDC/YSZ-Grenzflächen vorhanden. Die offene Porosität der GDC-Diffusionsbarriere ermöglicht einen ungehinderten Transport von gasförmigen $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Spezies zur Elektrolyt-Grenzfläche, an der eine hohe Zr-Aktivität vorhanden ist, weil sich kein GDC/YSZ-Interdiffusionsbereich ausgebildet hat. Der direkte Kontakt von YSZ zum Porenraum führt dann zu ungehindert starker SrZrO_3 Bildung. Durch die Reaktion mit Sr wird Zr aus dem YSZ-Gitter ausgebaut und bildet an der Oberfläche des YSZ-Elektrolyten eine dichte, kontinuierliche SrZrO_3 -Schicht. Gd und Y diffundieren in den Zr-armen YSZ-Bereich und erhöhen dort die Dotierkonzentration. Das hat Einfluss auf die Grauwertinformation in der REM-Aufnahme, sodass dieser Bereich ebenfalls der Interdiffusion (ID) zugeordnet wird. Von seiner Zusammensetzung her unterscheidet sich dieser Bereich jedoch deutlich von der GDC/YSZ-Interdiffusion, die bei hohen Co-Sintertemperaturen auftritt (siehe Tabelle 4.6 in Abschnitt 4.2.3). Da die Bildung von SrZrO_3 für niedrige GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen sehr stark ist, ist dieser nachträglich gebildete Interdiffusionsbereich besonders ausgeprägt. Wie bereits beschrieben, wird der Begriff Interdiffusion für unterschiedliche chemische Zusammensetzungen verwendet und kann entsprechend verschiedene Materialeigenschaften aufweisen.

Insgesamt besteht eine hohe Übereinstimmung zwischen der Mikrostruktur der mit der korrelativen Tomographie-Methode rekonstruierten Verteilung von SrZrO_3 und der GDC/YSZ-Interdiffusion sowie den STEM/EDXS-Mappings aus Abschnitt 4.2. Grenzen zeigt die korrelative Tomographie-Methode nur bei der Erfassung der SrZrO_3 -Gebiete, die sich entlang der Korngrenzen des GDC/YSZ-Interdiffusionsbereichs von Probe MZ-1400 gebildet haben.

Bildung von Zweitphasen im Betrieb

Nachdem die Materialanalyse in Abschnitt 4.2 gezeigt hat, dass sich die chemische Zusammensetzung der gefundenen Primärphasen und Zweitphasen während dem Betrieb nicht verändert hat, stellt sich die Frage, ob sich auch die räumliche Verteilung im Betrieb nicht verändert.

Thermodynamische Berechnungen zeigen, dass die elektrische Polarisierung der SOFC zu einer erhöhten Segregation von SrO an der LSCF-Oberfläche führt und somit die Aktivität von Sr steigt, was dann einerseits zur vermehrten Bildung von $\text{Sr}(\text{OH})_2$, andererseits zur Diffusion von Sr in Richtung YSZ-Elektrolyt führen kann [260, 134, 219]. Es wird jedoch vermutet, dass sich die Zweitphasenbildung maßgeblich auf die Herstellung beschränkt und nicht weiter im Betrieb voranschreitet, wenn

„optimale Herstellungsbedingungen“ der GDC-Diffusionsbarriere (hohe GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen und niedrige LSCF-Sintertemperaturen) und „moderate“ Betriebsbedingungen ($< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ und trockene Luft) gewählt werden, wie mehrere Publikationen bestätigen.

KIEBACH konnte mithilfe von REM/EDX, HRTEM/EDX (engl. *high resolution*, HR) und ToF-SIMS-Analysen nachweisen, dass die SrZrO_3 -Bildung ein Herstellungsphänomen ist [109]. Seine Analysen ergaben, dass der Anteil an Sr der vor und nach seinem Alterungsexperiment (1600 h bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Lastbetrieb) detektiert wurde, mit etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ Breite vergleichbar ist.

ENDLER-SCHUCK hatte in diesem Zusammenhang den Verlauf des Polarisationswiderstands von nominell identischen LSCF/GDC/YSZ-Grenzflächen als Funktion der Betriebstemperatur ($600, 750$ und $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) über 1000 h untersucht [49]. Die Auswertung der Alterungsversuche hat gezeigt, dass der Polarisationswiderstand mit sinkender Betriebstemperatur zunimmt, was jedoch auf eine Verschlechterung der Elektrochemie der LSCF-Kathode zurückgeführt wurde und nicht auf die Bildung von SrZrO_3 [49]. Gerade die für die SrZrO_3 -Bildung förderliche höhere Betriebstemperatur von $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigte die geringste Alterung ($0.012\% \text{ h}^{-1}$) im Gegensatz zur Ni/YSZ-Anode, die den größten Beitrag zur Zellalterung lieferte.

Dass die Elektrochemie der LSCF-Kathode und nicht die Bildung von SrZrO_3 die Alterung der LSCF-Kathode bestimmt, fand auch TIETZ heraus [229, 261]. Er untersuchte LSCF/GDC/YSZ-Grenzflächen einmal mit siebgedruckter poröser GDC-Diffusionsbarriere (mit SrZrO_3) und einmal mit idealer dichter PVD-GDC-Diffusionsbarriere (ohne SrZrO_3) und stellte für beide vergleichbare Alterungsraten fest.

Selbst nach 3000 h Stackbetrieb bei 0.4 A cm^{-2} und $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ fand MORALES keine Weiterentwicklung der SrZrO_3 -Phase und schloss daraus, dass deren Bildung einzig bei der Herstellung auftritt [137]. Möglicherweise hängt das auch damit zusammen, dass er für seine GDC-Diffusionsbarriere „optimale Herstellungsbedingungen“ gewählt hatte. Seine umfangreichen Materialanalysen (Raman, SIMS, EELS, SIMS, EDX, REM) zeigten, dass der bei der $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ Co-Sinterung entstandene, $3\text{ }\mu\text{m}$ breite Interdiffusionsbereich zwischen 10GDC und YSZ-Elektrolyt hauptsächlich aus dotiertem CeO_2 besteht.

Hinweise auf SrZrO_3 -Bildung im Betrieb fand LAURENCIN beim Elektrolysebetrieb (SOEC-Modus) [46]. Damit einhergehend, stellte er eine erhöhte Alterungsrate fest, die mit im Betrieb gebildeten SrZrO_3 -Bereichen korrelierte. Diese Bereiche konnte er aufgrund unterschiedlicher Grauwerte segmentieren, ähnlich wie es bei der hier entwickelten korrelativen Tomographie-Methode erfolgt. Er fand dabei eine starke Relation zwischen Stromdichte und Menge an SrZrO_3 und führte dies auf eine im SOEC-Modus erhöhte Sr-Aktivität im Porenraum zurück. Im normalen Brennstoffzellen-Betrieb (SOFC-Modus) war die SrZrO_3 -Bildung stark gehemmt.

HORITA beobachtete hingegen die Bildung von SrZrO_3 im Betrieb über 800 h bei $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 0.3 A cm^{-2} [262]. Er verwendete eine LSF-Kathode auf einer GDC-

Diffusionsbarriere mit YSZ-Elektrolyten nach und nutzte zum Nachweis SIMS mit einer groben Auflösung von 200 nm. Die Herstellungsbedingungen dieser kommerziellen SOFC von *Kyocera Corp.* wurden nicht angegeben und es gibt somit keine Informationen über die Zusammensetzung und die Breite des Interdiffusionsbereichs vor dem Co-Sintern von GDC und YSZ, daher kann nicht beurteilt werden, ob die Herstellung der Diffusionsbarriere „optimal“ war.

Bewertung der Leistungsfähigkeit

Bei Gegenüberstellung der Ergebnisse der rekonstruierten Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen und der Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung in Abschnitt 4.1.1 ist eine starke Korrelation zwischen der räumlichen Verteilung von SrZrO_3 und der Leistungsfähigkeit festzustellen. Die Verschlechterung der Leistung von technischen Vollzellen um den Faktor 20 bis 30 untermauert die Brisanz dieser Ergebnisse.

Als wichtigstes Kriterium wurde räumliche Verteilung von SrZrO_3 an der GDC/YSZ-Grenzfläche identifiziert. Der Sauerstoffionentransport über die GDC/YSZ-Grenzfläche ist bei kontinuierlichen SrZrO_3 -Schichten nahezu blockiert und erhöht somit die Verluste.

Hingegen verringern sich die Verluste sobald „Lücken“ in der SrZrO_3 -Schicht vorhanden sind und ein Sauerstoffionentransport von GDC über den Interdiffusionsbereich zum YSZ-Elektrolyten möglich ist. Deutlich wird dies beim Übergang einer kontinuierlichen SrZrO_3 -Schicht (MZ-1100 bis MZ-1250) zu einer nicht-kontinuierlichen SrZrO_3 -Schicht (MZ-1300 bis MZ-1400). Die niedrigen Polarisationsverluste von MZ-1300 zeigen, dass bereits kleinste „Lücken“ von weniger als 100 nm in der SrZrO_3 -Schicht genügen, um ausreichend Sauerstoffionen über die Grenzfläche zu transportieren. Daran zeigt sich auch, warum die hohe Auflösung der korrelativen Tomographie-Methode in Kombination mit dem großen Rekonstruktionsbereich so wichtig ist und weshalb die anderen beschriebenen korrelativen Ansätze dafür ungeeignet sind.

Dass bei MZ-1400 trotz Anwesenheit geringer Mengen SrZrO_3 sehr gute Polarisationswiderstände gemessen werden, zeigt weiter, dass das Auftreten von SrZrO_3 in Porenräumen oder entlang meist vertikal orientierter Korngrenzen im Interdiffusionsbereich toleriert werden kann.

Ist die Menge SrZrO_3 in den Poren jedoch signifikant, wie im Falle von MATSUI, kann sie die Leistung stark mindern [133]. MATSUI geht davon aus, dass durch einen signifikanten Anstieg der SrZrO_3 -Menge irgendwann auch die Sauerstoffionentransportwege im Festkörper von GDC zur ID-Schicht zum YSZ-Elektrolyten eingeschnürt werden. Dies wäre beispielsweise möglich, wenn höhere Sintertemperaturen der LSCF-Kathode oder/und längere Haltedauern verwendet werden. Kritisch wäre dies besonders für die GDC/YSZ-Grenzflächen, die im Bereich von 1200 bis 1300 °C co-gesintert werden, weil dann die kleinen „Lücken“ in der SrZrO_3 -Schicht geschlossen werden und sich eine kontinuierliche SrZrO_3 -Schicht ausbildet. Bei hohen GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen von 1400 °C ist davon nicht auszugehen.

Bewertung des elektrochemischen Verhaltens

Die rekonstruierten Grenzflächen der Modellzellen können nun mit dem elektrochemischen Verhalten korreliert werden, das in Abschnitt 4.1.3 evaluiert wurde.

Dabei zeigt sich eine kohärente Abhängigkeit vom Polarisationswiderstand (R_{Pol}) zur GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur und damit zur gebildeten Menge SrZrO_3 . Die Interdiffusion der ionischen Phasen scheint aufgrund der geringen Änderungen des ohmschen Widerstands (R_{Ω}) eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien, die für R_{Ω} gefunden wurden, sind jedoch ein Hinweis darauf, dass die gefundenen unterschiedlichen Zusammensetzungen des Interdiffusionsbereichs auch unterschiedliche Leitungseigenschaften für Sauerstoffionen aufweisen.

Es ist nun klar geworden, warum die mit SrZrO_3 assoziierten Prozesse im Frequenzbereich unterhalb von 1 MHz, also im Polarisationsanteil, auftreten und nicht oberhalb davon im R_{Ω} . Einerseits werden durch einen nicht unerheblichen Anteil von Fremdatomen (Fe, La und Gd) im SrZrO_3 Sauerstoffleerstellen erzeugt und damit die Kapazität erhöht, was die Relaxationsfrequenz vermindert (siehe Abschnitt 4.2 und [119, 208]). Andererseits bilden SrZrO_3 , GDC und der Interdiffusionsbereich ein komplexes Mikrostrukturgefüge, das elektrisch koppelt und so zu Effekten führen kann, die ebenfalls zur Verminderung der Relaxationsfrequenz führen. Dabei können insbesondere Doppelschichtkapazitäten an der GDC/SZO- oder der SZO/ID-Grenzfläche eine Rolle spielen, die nach BRAUN und LATZ bei ionischen Festkörpern extrem hoch sein können [263]. Detailliert wird darauf bei der Modellierung der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche im folgenden Abschnitt 4.4 eingegangen.

Anwendungsbereiche der korrelativen Tomographie-Methode

Neben der hier untersuchten GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur können verschiedenartige Parameter Einfluss auf die räumliche Verteilung der Zweitphasen und der Interdiffusion nehmen, wie die chemische Zusammensetzung der Diffusionsbarriere, deren Korngröße, Verunreinigungen, die Schichtdicke und das Sinterprogramm.

TIETZ untersuchte nominell identische 20GDC-Diffusionsbarrieren, die von unterschiedlichen Lieferanten bezogen wurden und hat dabei Leistungsunterschiede von bis zu 30 % gemessen [261].

MAI fand heraus, dass bei einer Co-Sintertemperatur von 1300 °C für GDC und YSZ feinere GDC-Körner ($d_{50}=0.2\ \mu\text{m}$) eine um 28 % bessere Leistung hervorrufen als gröbere ($d_{50}=0.9\ \mu\text{m}$) und begründete dies mit einer besseren Haftung zwischen den GDC-Körnern und dem Elektrolyten [97]. Aber auch die verwendete Kathode (höhere Sr-Aktivität) und der Elektrolyt (thermische Vergangenheit und Verunreinigungen) können sich auf die räumliche Verteilung der Zweitphasen und der Interdiffusion auswirken [39].

Die Stärke der hier entwickelten korrelativen Tomographie-Methode ist, dass sie auf solche Modifikationen angewendet werden kann und somit entsprechend viele Anwendungsmöglichkeiten bietet. Berücksichtigt werden sollte dabei jedoch die Subjektivität bei der manuellen Segmentierung der Zweitphasen. Interessant wäre

es beispielsweise, auch die alternativen Ansätze zur Verdichtung von GDC, die in Abschnitt 2.3.4 vorgestellt wurden, mit der korrelativen Tomographie-Methode hinsichtlich der Zweitphasenbildung zu untersuchen.

Auch könnte beispielsweise der Zusammenhang von Sinterhilfsmitteln und der Verbreiterung der GDC/YSZ-Interdiffusion neu bewertet werden. Dies wäre hilfreich für Autoren wie JUNG-HOON, die feststellen konnten, dass der ohmsche Verlustanteil infolge der Verwendung von Sinterhilfsmitteln steigt [104]. Es sollte aber stets eine ausführliche STEM/EDXS-Analyse durchgeführt werden, um auch die chemische Zusammensetzung der Materialphasen zu identifizieren.

Zusammenfassend überwiegen die Vorteile der hier entwickelten korrelativen Tomographie-Methode gegenüber den kostenintensiven alternativen Methoden, insbesondere ist die höhere Auflösung ($\leq 25 \text{ nm}^3$ Voxelgröße) bei gleichzeitig großem Rekonstruktionsvolumen ($> 10 \mu\text{m}^3$) möglich. Die zwei- und dreidimensionalen Rekonstruktionsdaten stellen einen idealen Ausgangspunkt für eine physikalisch motivierte Modellierung der Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit der Zweitphasenverteilung dar, wie sie im folgenden Kapitel durchgeführt wird.

4.4. Modellierung von Zweitphasen

Grundsätzlich bietet die Modellierung mit physikalisch motiviertem Ansatz den Vorteil, ein tiefgründiges Systemverständnis zu erlangen und deutlich mehr Möglichkeiten, sinnvolle Optimierungsmaßnahmen abzuleiten, als die mathematisch-empirische Modellierung. Das zu entwickelnde Modell sollte leicht nachvollziehbar sein, eine geringe Fehleranfälligkeit haben und eine hohe Flexibilität aufweisen. Ein Ersatzschaltbild der elektrochemischen Vorgänge, wie es bereits in Abschnitt 4.1 und 3.4.1 eingeführt wurde, ist ein Beispiel für so ein Modell.

Im validierten Ersatzschaltbildmodell (ESB) der eingesetzten anodengestützten Vollzelle (ASC) hat LEONIDE die Vorgänge an der LSCF-Kathode/GDC-Diffusionsbarriere/YSZ-Elektrolyt-Grenzfläche mit zwei ESB-Elementen beschrieben [8]. Das erste ESB-Element beschreibt die Elektrochemie der Kathode, tritt im R_{Pol} auf und ist ein *Gerischer*-Element, das die physikalischen Prozesse des Oberflächenaustausch und der Festkörperdiffusion einer mischleitenden LSCF-Kathode abbildet. In Abschnitt 4.1.1 hat sich gezeigt, dass die hier verwendete LSCF-Kathode im ungealterten *as prepared*-Zustand hingegen mit einem RQ -Element beschrieben werden sollte, weil sie exzellente Oberflächenaustauscheigenschaften aufweist (hohes k^{δ}). Das zweite ESB-Element beschreibt die Summe der ionischen Verluste in GDC, YSZ und dem Interdiffusionsbereich und ist ein ohmscher Widerstand (R_{Ω}).

Was das ESB bisher nicht berücksichtigt, sind die „neuen Prozesse“ P_{NF} , P_{HF} und P_{SNF} im R_{Pol} , die bei den Untersuchungen der Modellzellen und der technischen Vollzellen gefunden wurden (Abschnitt 4.1.3 und 4.1.2). Die elektrochemische Charakterisierung lies bereits vermuten, dass diese „neuen Prozesse“ einen eigenständigen physikalischen Ursprung haben. Die Material- und Mikrostrukturanalyse bestätigte schließlich, dass eine starke Korrelation mit der Menge an Zweitphase SrZrO_3 , die an der GDC-Diffusionsbarriere/YSZ-Elektrolyt-Grenzfläche gebildet wird, besteht (Abschnitt 4.2 und 4.3). Da weder Unterschiede in der LSCF-Stöchiometrie noch in der LSCF-Mikrostruktur gefunden wurden, lässt sich die These ableiten, dass die „neuen Prozesse“ durch SrZrO_3 hervorgerufen werden.

Das übergeordnete Ziel der Modellierung ist die vollständige Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche. Die Frage, wie die SrZrO_3 Zweitphase in Abhängigkeit von ihrer räumlichen Verteilung modelliert werden kann, um so das beobachtete Verhalten der „neuen Prozessen“ sinnvoll abzubilden, ist hierbei zu beantworten. Der größte Verlustanteil der „neuen Prozesse“ wird durch den Prozess P_{NF} verursacht, weshalb sich die Modellierung auf die Beschreibung dieses Prozesses fokussiert. P_{HF} wird im späteren Verlauf der Modellierung berücksichtigt; die Beschreibung von P_{SNF} wird ausgeklammert, weil P_{SNF} 12- bis 30-fach kleiner und damit vernachlässigbar gegenüber P_{NF} ist (siehe dazu Abschnitt 4.1.3). Das hier entwickelte Modell soll im Einklang mit den Ergebnissen aus den vorangegangenen Analysen sein, was bedeutet, dass die mikrostrukturellen Merkmale der Zweitphase SrZrO_3 und des Interdiffusionsbereichs in das Modell einfließen werden. Auch die mit den hochauflösenden Materialanalysen gefundenen Materialeigenschaften

ten, die Fremddotierung von SrZrO_3 und die unterschiedliche Zusammensetzung des Interdiffusionsbereichs sollen mit dem Modell abgebildet werden.

Hinweis: Weil unterschiedliche Zusammensetzungen im Interdiffusionsbereich gefunden wurden, die teilweise gar kein Ce enthielten, wird im Folgenden stets von Interdiffusion und Interdiffusionsbereich und nicht mehr von GDC/YSZ-Interdiffusion gesprochen.

Zu Beginn der Modellierung werden mit einem analytischen Ansatz, erste Abschätzungen zu den Materialeigenschaften der SrZrO_3 -Zweitphase und des Interdiffusionsbereichs angestellt und die zu erwartenden Verlustanteile $R_{\text{P}_{\text{O}_2}}$ und R_{Ω} simuliert (Abschnitt 4.4.1). Im Anschluss daran wird das elektrochemische Verhalten einer heterogenen Verteilung von SrZrO_3 und Interdiffusionsbereich abgeschätzt. Dabei wird die komplexere Mikrostruktur berücksichtigt, wenn „Lücken“ in der SrZrO_3 -Schicht auftreten und somit parallele Transportwege für die Sauerstoffionen in Interdiffusion und SrZrO_3 zu Verfügung stehen, die zu einer Kopplung beider Materialphasen führen können. Welchen Einfluss diese Kopplung auf das elektrochemische Verhalten hat, wird zunächst analytisch untersucht (Abschnitt 4.4.1), weil dadurch eine intuitive Interpretation zum Einfluss der „Lücken“ innerhalb der SrZrO_3 ermöglicht wird. Im zweiten Teil der Modellierung (Abschnitt 4.4.2) werden diese Erkenntnisse auf die in Abschnitt 4.3 rekonstruierten Realstrukturen der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche übertragen und es wird das elektrochemische Verhalten der SrZrO_3 -Zweitphase und des Interdiffusionsbereichs modelliert.

4.4.1. Verhalten von Modellstrukturen (analytischer Ansatz)

Es war nicht zu erwarten, dass Prozesse im Zusammenhang mit der Zweitphase SrZrO_3 im $R_{\text{P}_{\text{O}_2}}$ auftreten, weshalb zunächst geklärt werden soll, wie sich dieses Verhalten erklären lässt. In Abschnitt 2.2.3 wurde beschrieben, dass die Relaxationsfrequenz eines Prozesses entscheidet, ob der Prozess im $R_{\text{P}_{\text{O}_2}}$ (bei $f < 1$ MHz) oder im R_{Ω} (bei $f > 1$ MHz) auftritt. Wenn ein Prozess mit einem RQ -Element beschrieben werden kann, gilt nach den Gleichungen (2.13), (3.7) und (3.8), dass entweder ein hoher Widerstand oder eine hohe Kapazität dazu führen, dass die Relaxationsfrequenz des Prozesses langsamer wird. In Abschnitt 4.1.3 wurde der Prozess P_{NF} mit einem RQ -Element beschrieben und es wurden sowohl ein hoher Widerstand als aber auch, viel unerwarteter, eine sehr hohe Kapazität festgestellt. Da die Größe von P_{NF} mit dem Auftreten der Zweitphase SrZrO_3 korreliert, ist es zunächst zielführend, mögliche physikalische Ursachen für diese sehr hohe Kapazität von SrZrO_3 zu finden. Besonders geeignet sind dafür die Proben mit einer kontinuierlichen, dichten SrZrO_3 -Schicht auf einem kontinuierlichen, dichten Interdiffusionsbereich (MZ-1100 und MZ-1200); hier kann die Mikrostruktur als serielle Verschaltung von SrZrO_3 und Interdiffusion vereinfacht werden. Außerdem dominiert bei diesen Proben der Prozess P_{NF} das Impedanzspektrum, weshalb eine nahezu fehlerfreie Quantifizierung der Kapazität ($C_{\text{P}_{\text{NF}}}$) möglich ist (siehe Abschnitt 4.4.1).

Kapazität von SrZrO₃

Um ein Verständnis zu entwickeln, welche Parameter der SrZrO₃-Schicht Einfluss auf die Kapazität haben, soll zunächst beschrieben werden, wodurch bei einem Plattenkondensator eine hohe Kapazität hervorgerufen wird. Die Kapazität (C) eines Plattenkondensators ist durch die Schichtdicke d_C des zwischen den Platten befindlichen dielektrischen Mediums und dessen relative Permittivität ϵ_r sowie die Fläche des Kondensators A_C gegeben. Die Permittivität im Vakuum ϵ_0 ist eine Naturkonstante.

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A_C}{d_C} \quad (4.5)$$

Eine hohe Kapazität zeichnet sich also bei identischer Fläche entweder durch ein hohes ϵ_r oder niedriges d_C aus. Wird dies auf die SrZrO₃-Schicht übertragen, sind die relevanten Parameter die relative Permittivität von SrZrO₃ ($\leftrightarrow \epsilon_r$), also die Polarisierbarkeit, und die SrZrO₃-Schichtdicke ($\leftrightarrow d_C$). In Abbildung 4.44 (a) wurde die Kapazität von SrZrO₃ (C_{SrZrO_3}) für sehr hohe ϵ_r -Werte (10^5 bis 10^6) als Funktion der SrZrO₃-Schichtdicke mithilfe von Gleichung (4.5) berechnet. Die Fläche ist mit der Zellfläche identisch (1 cm^2) und die SrZrO₃-Schichtdicke wurde in einem Bereich gewählt, in dem sich die rekonstruierten SrZrO₃-Schichten befinden. Die rekonstruierten SrZrO₃-Schichtdicken unterliegen einer Verteilung, deren relative Häufigkeit in Abbildung 4.44 (b) gezeigt wird. Werden in Abbildung 4.44 (a) die gemessenen Kapazitätswerte von MZ-1100 und MZ-1200 eingetragen (farbige Rechtecke), wird festgestellt, dass bei den gegebenen Schichtdicken tatsächlich sehr hohe Werte der relativen Permittivität von SrZrO₃ für die hohe Kapazität der SrZrO₃-Schicht verantwortlich sein müssen.

Relative Permittivität von SrZrO₃

LSCF erreicht seine hohe Kapazität durch die Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen und freizulassen. Die Kapazität wird also direkt durch die Sauerstoff-Nicht-Stöchiometrie (δ), die Sauerstoffleerstellenkonzentration, beeinflusst [48]. SrZrO₃ ist ebenso ein Perowskit wie LSCF, weshalb die gemessenen hohen Kapazitätswerte von etwa 0.6 bis 0.7 mF cm⁻² mit der Bildung von Sauerstoffleerstellen in (Sr,A*)(Zr,B*)O_{3- δ} erklären werden könnten, die aufgrund der gefundenen Fremddotierung (A*,B* = Fe, La, Gd) hervorgerufen wird (Abschnitt 4.2.2). Allerdings ist die Konzentration der Sauerstoffleerstellen in (Sr,A*)(Zr,B*)O_{3- δ} deutlich geringer als in LSCF, was sich in der schlechten Ionenleitfähigkeit widerspiegelt. Trotzdem wurden für SrZrO₃ hohe relative Permittivitätswerte experimentell nachgewiesen. Den Experimenten von LU zufolge ist bei 400 °C mit Werten von $\epsilon_{r,\text{SrZrO}_3} \approx 27$ [264] zu rechnen. Nach der Abschätzung in Abbildung 4.44 sollte $\epsilon_{r,(\text{Sr,A}^*)(\text{Zr,B}^*)\text{O}_{3-\delta}}$ allerdings zwischen 10^5 bis 10^6 liegen. Das Auftreten von sehr hohen relativen Permittivitäten⁷ ($\epsilon_r \geq 1000$) ist in der Literatur bekannt und tritt unter der Begrifflichkeit *colossal dielectric constants* (kurz CDC) auf. LUNKENHEIMER legt in [265] dar, dass solche CDC aber keine intrinsische Materialeigenschaft darstellen, also beispielsweise von Sauerstoffleerstellen verursacht werden, sondern ein extrinsischer Effekt sind. Dabei

⁷ auch als dielektrische Konstante bezeichnet

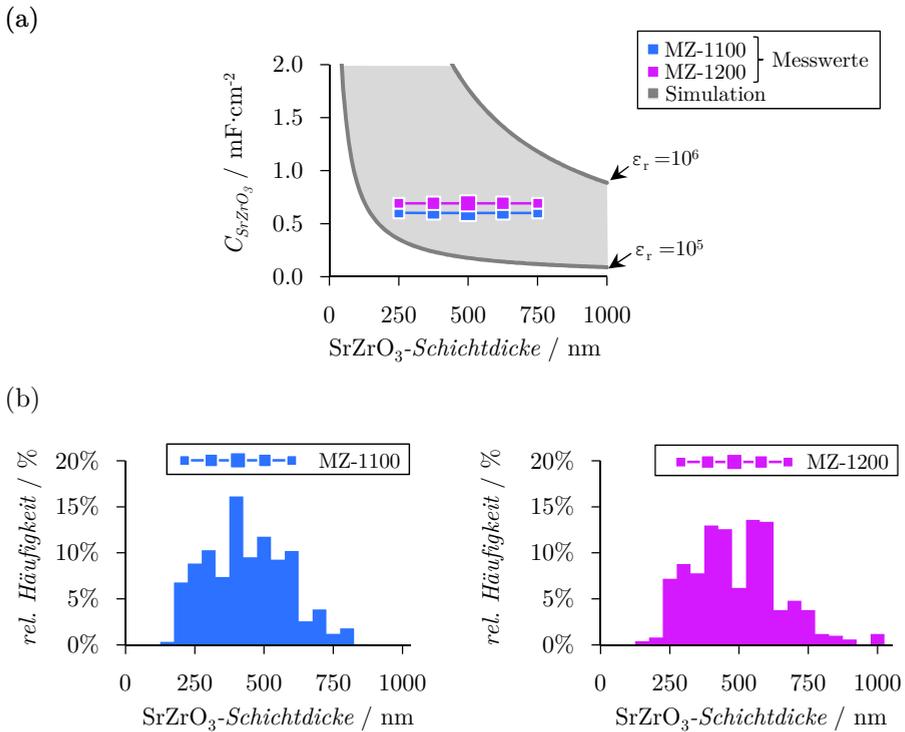


Abbildung 4.44.: Abschätzungen, welche Parameter die sehr hohe Kapazität von SrZrO₃ hervorrufen unter Berücksichtigung der SrZrO₃-Mikrostruktur.

(a) Die Kapazität von SrZrO₃ (C_{SrZrO_3}) als Funktion der SrZrO₃-Schichtdicke: simulierte Werte (grauer Bereich) für einen Plattenkondensator mit hoher relativer Permittivität ϵ_r und gemessene Werte (farbige Rechtecke), aufgetragen im Bereich der SrZrO₃-Schichtdicke die bei den Rekonstruktionen in Abschnitt 4.3.3 gefunden wurden und in (b) als relative Häufigkeitsverteilung gezeigt sind.

führen Ladungsträgeranhäufungen an der inneren Grenzfläche des dielektrischen Mediums (mesoskopisch) oder an den Elektroden (makroskopisch) zu einer sogenannten Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation [266]. In beiden Fällen führt Ladungstrennung zu einer Raumladungszone mit einer Breite, die im Vergleich zu atomaren oder ionischen Abständen deutlich größer ist, was dann in sehr hohe gemessene Permittivitäten resultiert. Er bestätigte seine Annahmen mit Perowskit-Systemen, wie LaMnO₃, und fand heraus, dass das intrinsische $\epsilon_{r,\text{LaMnO}_3}$ bei etwa 15, das extrinsische, durch Korngrenz- und Grenzflächeneffekte verursachte $\epsilon_{r,\text{extrinsisch}}$, bei jeweils 8000 und 6000 liegt. Übertragen auf das vorliegende System können Parallelen gezogen werden, denn SrZrO₃ hat zwei Grenzflächen zu den Festkörpern YSZ und GDC, die sehr gut Sauerstoffionen aber keine Elektronen leiten, sodass Elektronen im SrZrO₃ „gefangen“ sind, was ebenfalls zur Ladungsträgeranhäufung an den Grenzflächen führen kann. SrZrO₃ selbst weist eine sehr schlechte ionische Leitfähigkeit auf, weshalb sich

Sauerstoffionen an den Grenzflächen ansammeln. Besonders an der Grenzfläche zu YSZ ist nach Untersuchungen von DEVELOS-BAGARINAO ein sehr hoher Ladungsdurchtrittswiderstand für O^{2-} zu erwarten [217]. Bei dem Maxwell-Wagner-Sillar-Modell wird eine inhomogene Verteilung von dielektrischen Beiträgen in einem sehr großen $\epsilon_{r,ges}$ zusammengefasst [266]. Die Annahme, dass die beobachteten sehr hohen Werte von $\epsilon_{r,SrZrO_3}$ bzw. $\epsilon_{r,(Sr,A^*)(Zr,B^*)O_{3-\delta}}$ extrinsischer Natur sind und von Grenzflächeneffekten an den Grenzflächen von GDC/SZO und SZO/ID herrühren, ist schlussfolgernd sehr wahrscheinlich. Da eine Trennung von Intrinsischem und Extrinsischem nicht ohne weiteres möglich ist, werden beide Beiträge für die folgende Modellierung zu einer relativen Permittivität $\epsilon_{r,SrZrO_3}$ zusammengefasst.

Elektrochemisches Verhalten von $SrZrO_3$ und Interdiffusion

Nachdem geklärt ist, warum der Verlustprozess, der durch $SrZrO_3$ hervorgerufen wird, im $R_{P_{ol}}$ auftritt, werden im Folgenden erste Abschätzungen über das elektrochemische Verhalten der Zweitphase $SrZrO_3$ und des Interdiffusionsbereichs gemacht.

Dabei sollen die Fremddotierung im $SrZrO_3$ und die unterschiedliche Zusammensetzung des Interdiffusionsbereichs, die in der Materialanalyse in Abschnitt 4.2 festgestellt wurden, beachtet werden. Entsprechend werden vielfältige Möglichkeiten von Materialeigenschaften (ionische Leitfähigkeit) und Mikrostruktur (Schichtdicke und Verteilung) untersucht.

Das Verhalten einer kontinuierlichen, dichten $SrZrO_3$ -Schicht und einer nicht-kontinuierlichen, lückenhaften $SrZrO_3$ -Schicht wird im Folgenden analytisch durch eine serielle und parallele Anordnung von RC -Gliedern betrachtet.

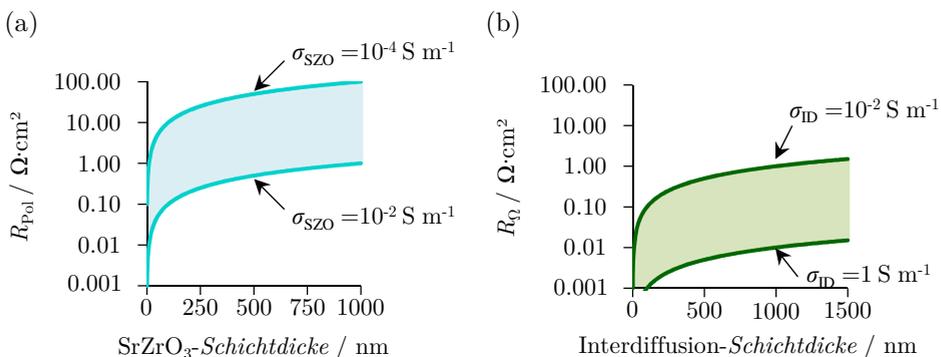


Abbildung 4.45.: Einfluss der Schichtdicken und der ionischen Leitfähigkeiten von $SrZrO_3$ (σ_{SZO}) und der Interdiffusion (σ_{ID}) auf $R_{P_{ol}}$ und R_{Ω} , bei einer seriellen Anordnung und unter Annahme von kontinuierlichen, dichten Schichten.

(a) Die $SrZrO_3$ -Schicht tritt im $R_{P_{ol}}$ auf und bewirkt deutlich höhere Verluste als (b) der Interdiffusionsbereich, der im R_{Ω} auftritt.

Kontinuierliche, dichte Schicht (seriell)

Zunächst soll der Fall untersucht werden, dass sowohl SrZrO_3 als auch der Interdiffusionsbereich als kontinuierliche, ideale Schicht vorliegen und seriell angeordnet sind. Abbildung 4.45 (a) zeigt die Simulation des Polarisationsverlusts (R_{Pol}), der durch eine kontinuierliche SrZrO_3 -Schicht als Funktion der Schichtdicke hervorgerufen werden kann. Hierfür wurde das Ohmsche Gesetz gelöst (Gleichung (2.8)). Die Ergebnisse der hochauflösenden Materialanalyse der SrZrO_3 -Schicht suggerieren starke Schwankungen der Ionenleitfähigkeit durch die Inhomogenitäten der SrZrO_3 -Dotierung, weshalb ein breites Leitfähigkeitsfenster berechnet wurde. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Zusammensetzung des Interdiffusionsbereichs auf den Ohmschen Widerstand wurden in Abbildung 4.45 (b) ebenfalls als Funktion der Schichtdicke berechnet. Zu erkennen ist, dass die zu erwartenden Verluste durch die SrZrO_3 -Schicht deutlich die Verluste der Interdiffusion übertreffen. Ein breiter Interdiffusionsbereich mit $1\ \mu\text{m}$ führt zu einer Erhöhung von R_{Ω} zwischen $10\ \text{m}\Omega\ \text{cm}^2$ und $1\ \Omega\ \text{cm}^2$, wohingegen eine lediglich $100\ \text{nm}$ dünne SrZrO_3 -Schicht den R_{Pol} um $100\ \text{m}\Omega\ \text{cm}^2$ und $10\ \Omega\ \text{cm}^2$ erhöhen kann. Dies unterstreicht die Wichtigkeit der Funktionalität der GDC-Diffusionsbarriere gegenüber der Bildung von SrZrO_3 .

Nicht-kontinuierliche, lückenhafte Schicht (parallel)

Der Fall, dass SrZrO_3 (SZO) und der Interdiffusionsbereich (ID) nicht-kontinuierlich und lückenhaft vorliegen, soll im Folgenden untersucht werden. Vereinfacht liegen dann die Transportwege für Sauerstoffionen innerhalb von SrZrO_3 und Interdiffusionsbereich parallel angeordnet vor. Beide Materialphasen koppeln elektrisch miteinander und können mit einem einzigen RC -Glied beschrieben, dass die Anteile von SrZrO_3 und Interdiffusion enthält. Bei der parallelen Anordnung addiert sich der Widerstand

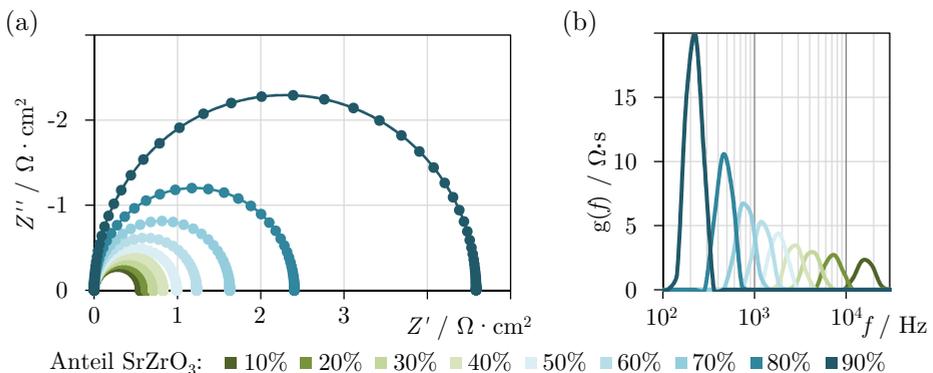


Abbildung 4.46.: Einfluss der „Lücken“ einer nicht-kontinuierlichen SrZrO_3 -Schicht auf das elektrochemische Verhalten, ausgedrückt als Funktion der SrZrO_3 -Bedeckung von 10 bis 90 %, bei einer parallelen Anordnung der Schichten.

(a) Die simulierten Impedanzspektren und die (b) dazugehörigen DRT zeigen, dass SrZrO_3 und der Interdiffusionsbereich elektrisch koppeln, sodass die Verluste beider Materialphasen vollständig im R_{Pol} auftreten. Der Interdiffusionsbereich trägt dann nicht mehr zu R_{Ω} bei.

reziprok, die Kapazität hingegen additiv. Der Gesamtwiderstand wird geringer sein im Vergleich zu der kontinuierlichen, dichten SrZrO_3 -Schicht und die Kapazität wird etwa im Bereich der Kapazität der von SrZrO_3 liegen, weil $\epsilon_{r,\text{SZO}_3}$ mit 10^5 bis 10^5 signifikant größer ist als $\epsilon_{r,\text{ID}}$, das mit etwa 10 abgeschätzt wurde, vergleichbar mit YSZ [187]. Abbildung 4.46 (a) und (b) zeigt die mit *MATLAB* simulierte EIS und die dazugehörige DRT dieser parallelen Anordnung von SrZrO_3 ($\sigma_{\text{SZO}} = 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ und $\epsilon_r = 10^5$) und dem Interdiffusionsbereich ($\sigma_{\text{ID}} = 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ und $\epsilon_r = 10$) bei einer Schichtdicke von 500 nm als Funktion der SrZrO_3 -Bedeckung von 10 bis 90%. Es tritt eine elektrische Kopplung von SrZrO_3 und Interdiffusion auf die bewirkt, dass trotz Vorhandensein einer Interdiffusionsschicht an der Grenzfläche, kein ohmscher Verlustanteil in der EIS zu erkennen ist ($R_{\Omega} = 0 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$). Die parallele Anordnung von SrZrO_3 und Interdiffusion führt dazu, dass R_{Ω} Bestandteil von R_{Pol} wird. Bemerkenswert ist auch, dass sich in Abhängigkeit der SrZrO_3 -Bedeckung, also der Anzahl an „Lücken“ innerhalb der SrZrO_3 -Schicht, die Relaxationsfrequenz des Prozesses stark verändert und sich um zwei Größenordnungen von 10^4 bei 10 % SrZrO_3 -Bedeckung auf 10^2 Hz bei 90 % SrZrO_3 -Bedeckung verändern kann.

Fazit

Die analytische vereinfachte Beschreibung der SrZrO_3 -Zweitphase und der Interdiffusion an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche hat zwei Fakten klar gemacht. Erstens kann zur Modellierung der SrZrO_3 -Schicht eine hohe relative Permittivität angenommen werden, um die beobachtete hohe Kapazität zu beschreiben. Zweitens beeinflussen die räumliche Verteilung der SrZrO_3 -Zweitphase und der Interdiffusion aufgrund deren elektrischer Kopplung entscheidend das elektrochemische Verhalten und die Leistungsfähigkeit der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche.

4.4.2. Verhalten von Realstrukturen (FEM-Modell)

Die analytische Abschätzung des elektrochemischen Verhaltens mithilfe der Modellstrukturen hat verdeutlicht, welche Verluste von SrZrO_3 und Interdiffusion in Abhängigkeit ihrer Material- und Mikrostruktureigenschaften zu erwarten sind. Es hat sich darüber hinaus gezeigt, dass das elektrochemische Verhalten entscheidend davon abhängig ist, ob SrZrO_3 und Interdiffusion seriell oder parallel angeordnet sind. Durch das kapazitive Verhalten der SrZrO_3 -Schicht ist bei einer parallelen Anordnung beider Materialphasen eine elektrische Kopplung möglich, die dazu führt, dass rein ohmsche Verlustanteile des Interdiffusionsbereichs im R_{Pol} erscheinen.

Die räumliche Verteilung von SrZrO_3 und Interdiffusion in realen Zellen weist nun stets eine heterogene Mikrostruktur auf. Die Transportwege der Sauerstoffionen sind deshalb meist eine Mischung aus parallel und seriell angeordneten Pfaden und das elektrochemische Verhalten ist entsprechend komplex. Die Strukturinformationen dieser heterogenen Mikrostruktur können dann nicht mehr sinnvoll analytisch modelliert werden, weshalb im Folgenden eine alternative Methode zur Modellierung des elektrochemischen Verhaltens vorgeschlagen wird. Ausgangspunkt dafür sind die in Abschnitt 4.3.3 präsentierten, hochaufgelösten Bilddaten der rekonstruierten

Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen, einschließlich Primär- und Zweitphasenverteilung. Ausschnitte dieser, im Folgenden als „Realstrukturen“ bezeichneten Rekonstruktionen, sind in Abbildung 4.47 dargestellt. Diese Ausschnitte dienen als Grundlage für die weitere Modellierung und sind dafür als Rechengemetrie in ein FEM-Modell (engl. *finite element method*, FEM) implementiert. Das FEM-Prinzip, der Aufbau des FEM-Modells einschließlich der Erstellung der Rechengemetrie und Informationen zur Simulation von Potentialverläufen und Impedanzen wurden in Abschnitt 3.4.2 beschrieben.

Das hier entwickelte FEM-Modell beschreibt das elektrochemische Verhalten von Zweitphasen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche und nicht die Elektrochemie der porösen LSCF-Kathode. Es wird ausschließlich der Sauerstoffionentransport im Elektrolyt-Festkörper modelliert, weshalb sich die vorgestellten Simulationsergebnisse, die mit $R_{\text{Pol,FEM}}$ und $R_{\Omega,\text{FEM}}$ bezeichnet werden sollen, ausschließlich auf die GDC-Diffusionsbarriere, die SrZrO_3 -Zweitphase, den Interdiffusionsbereich und die Randbereiche des YSZ-Elektrolyten beziehen. Um die simulierten Werte

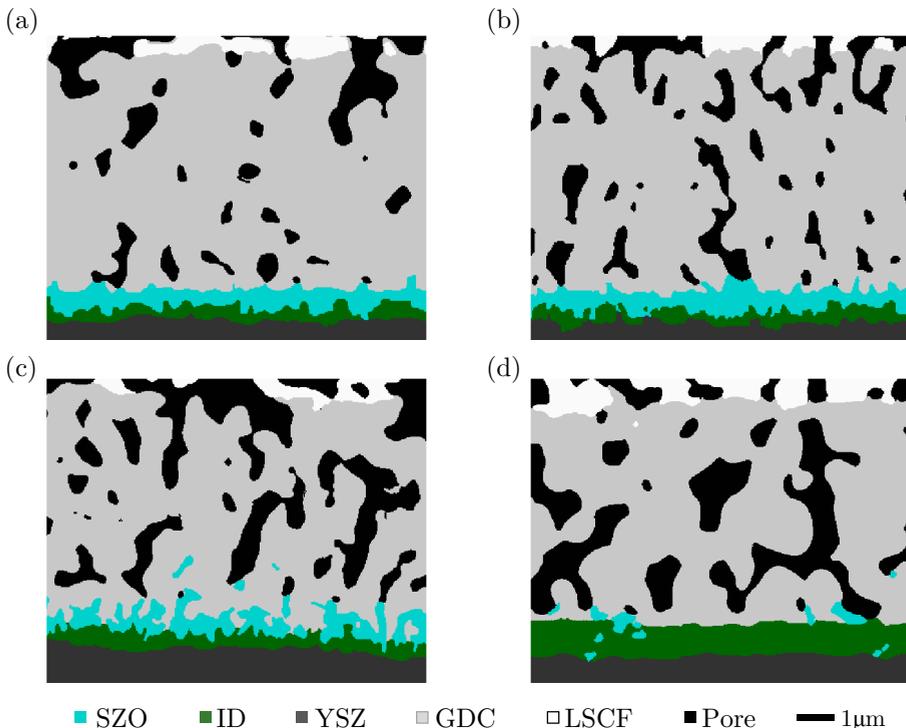


Abbildung 4.47.: Ausschnitte der rekonstruierten Realstrukturen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, die für die Modellierung verwendet wurden.

(a) MZ-1100 und (b) MZ-1200 mit kontinuierlicher SrZrO_3 -Schicht, (c) MZ-1300 mit nicht-kontinuierlicher, lückenhafter SrZrO_3 -Schicht und (d) MZ-1400, mit breitem Interdiffusionsbereich.

$R_{\text{Pol,FEM}}$ mit den gemessenen Werten R_{Pol} vergleichen zu können, muss Folgendes bedacht werden. Der gemessene R_{Pol} der Modellzellen setzt sich zusammen aus drei Beiträgen: R_{Kat} – der Elektrochemie an der LSCF/GDC-Grenzfläche, R_{Gas} – den Gasdiffusionsverlusten in den Gaskanälen und $R_{\text{Pol,nP}}$. Die Bezeichnung $R_{\text{Pol,nP}}$ wird hier eingeführt und stellt die Verluste aufgrund der „neuen Prozesse“ (P_{NF} , P_{HF} und P_{SNF}) dar, die durch Zweitphasen hervorgerufen werden. Bei den im Weiteren untersuchten Betriebsbedingungen 800 °C und $p_{\text{O}_2} = 0.21$ atm ergibt sich $R_{\text{Pol,nP}}$ wie folgt.

$$R_{\text{Pol,nP}} = R_{\text{Pol}} - R_{\text{Kat}} (\approx 7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2) - R_{\text{Gas}} (\approx 20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad (4.6)$$

Da $R_{\text{Pol,FEM}}$ die „neuen Prozesse“ P_{NF} und P_{HF} modelliert, muss $R_{\text{Pol,FEM}} = R_{\text{nP}}$ gelten. Dafür wird angenommen, dass P_{SNF} gegenüber P_{NF} und P_{HF} vernachlässigbar klein ist, so wie es in Abschnitt 4.1.3 gezeigt wurde. R_{Kat} wird als identisch für alle Proben angenommen, weil keine Veränderung der LSCF-Stöchiometrie und der LSCF-Mikrostruktur bei der Material- und Mikrostrukturanalyse der LSCF-Kathode gefunden wurde (Abschnitt 4.2 und 4.3). P_{Gas} ist ebenfalls identisch für alle Proben und ist der in Abschnitt 4.1.1 identifizierte Gasdiffusionsverlust in den Gaskanälen.

Parametervariation und Parametrisierung der Materialeigenschaften

Die Ergebnisse der hochauflösenden Materialanalyse suggerieren, dass die Materialeigenschaften der Zweitphase SrZrO_3 und des Interdiffusionsbereichs nicht ohne weiteres Modellexperimenten in der Literatur entnommen werden können. Die für SrZrO_3 gefundene Fremddotierung weist auf eine erhebliche Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit hin, die berücksichtigt werden muss (Abschnitt 4.2). Wie bereits erwähnt, liegen auch, je nach verwendeter GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur, unterschiedliche Zusammensetzungen des Interdiffusionsbereichs vor, die einen erheblichen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit haben (Abschnitt 4.2). Demnach ist die Parametrisierung der Messdaten ein wesentliches Ziel der Modellierung, weil daraus die tatsächlichen Materialeigenschaften von Zweitphase SrZrO_3 und Interdiffusionsbereich abgeleitet werden können.

Für die Parametrisierung wurde eine Parametervariation durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 4.48 (a) bis (d) gezeigt wird. Um das kapazitive Verhalten von SrZrO_3 zu beschreiben, wurde nach den Vorüberlegungen im vorherigen Abschnitt 4.4.1, zunächst eine hohe relative Permittivität für SrZrO_3 mit $\epsilon_r = 10^6$ verwendet. SrZrO_3 , mit einer möglichen ionischen Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-4} S m^{-1} tritt dann analog zu den Messungen garantiert im Polarisationsanteil ($R_{\text{Pol,FEM}}$) auf. Dem Interdiffusionsbereich wurde eine geringe relative Permittivität von $\epsilon_r = 10$ zugeordnet; ein Wert, der für Fluoritstrukturen wie YSZ und GDC als sinnvoll erachtet wird [187]. Damit wird eine dichte Interdiffusionsschicht eine Relaxationsfrequenz von etwa 10^{10} Hz aufweisen und im ohmschen Anteil auftreten. In der heterogenen Mikrostruktur von SrZrO_3 und Interdiffusion der Realstrukturen wird es jedoch eine Vielzahl an Transportwegen für Sauerstoffionen geben, die wenigstens auf einem schmalen Bereich parallel angeordnet sind und deshalb elektrisch koppeln. Dann wird, wie im vorangegangenen Abschnitt 4.4.1 gezeigt, auch der ohmsche Anteil des Interdiffusionsbereichs im Polarisationsverlust erscheinen.

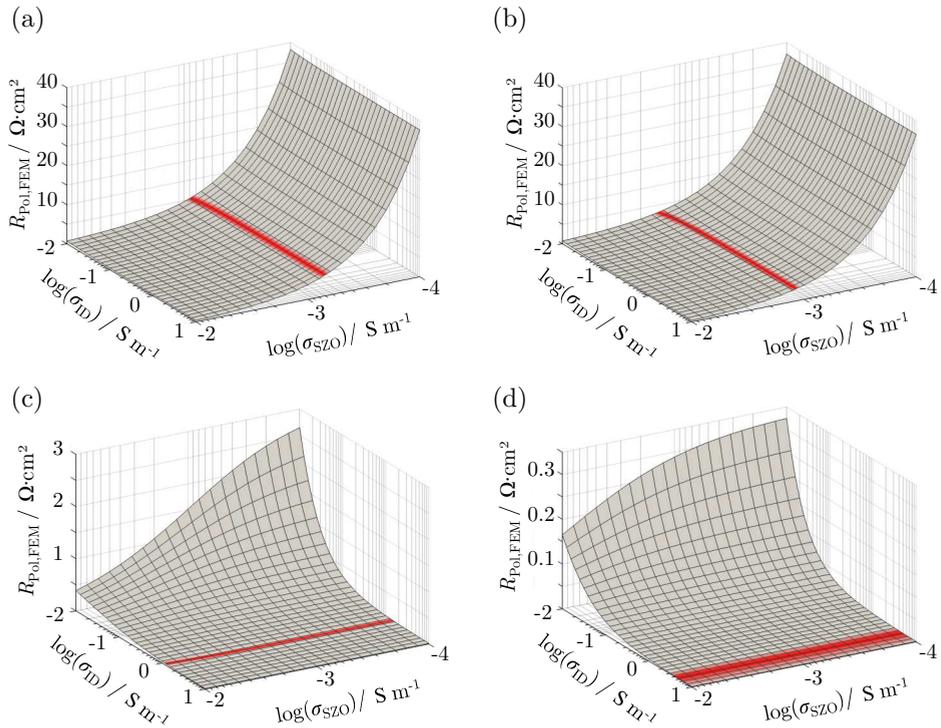


Abbildung 4.48.: Simulationsergebnisse des Polarisationsverlust ($R_{\text{Pol,FEM}}$) der Realstrukturen: Parametervariation von σ_{SZO} und σ_{ID} zur Parametrisierung der Materialeigenschaften sowie zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Mikrostruktur. Die Simulation und die Messdaten stellen die Verluste durch Zweitphasen einer Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche dar. Der rote Bereich markiert den gemessenen Polarisationsverlust ($R_{\text{Pol,nP}}$) bei einer Betriebstemperatur von 800°C und $p\text{O}_2 = 0.21\text{ atm}$.

(a) MZ-1100 und (b) MZ-1200 mit kontinuierlicher SrZrO_3 -Schicht, (c) MZ-1300 mit nicht-kontinuierlicher, lückenhafter SrZrO_3 -Schicht und (d) MZ-1400, mit breitem Interdiffusionsbereich (siehe Abbildung 3.18).

Durch geringe Simulationszeiten ($\leq 30\text{ s}$) lässt sich eine umfassende Parametervariation durchführen und $R_{\text{Pol,FEM}}$ für vielfältige Kombinationen der Leitfähigkeit von SrZrO_3 und Interdiffusion berechnen. Ausgewertet wird dazu die simulierte Impedanz an den Frequenzpunkten 10^6 und 0.01 Hz . Der Polarisationsverlust $R_{\text{Pol,FEM}}$ wird dann zwischen $Z'(0.01\text{ Hz})$ und $Z'(10^6\text{ Hz})$, der ohmsche Verlust $R_{\Omega,\text{FEM}}$ bei $Z'(10^6\text{ Hz})$ bestimmt. Durch Vergleich von simulierten Werten für $R_{\text{Pol,FEM}}$ mit den gemessenen Werten $R_{\text{Pol,nP}}$ lassen sich die tatsächlichen ionischen Leitfähigkeiten der SrZrO_3 -Zweitphase und des Interdiffusionsbereichs ermitteln. Das FEM-Modell ist ein erster Vorschlag, die Zweitphasen zu modellieren, weshalb angemerkt wird, dass gerade bei dem *fit*-Prozess noch Potential besteht die Genauigkeit der Ergebnisse zu verbessern. Trotz des Wissens, dass die Genauigkeit der Herstellung der Modellzellen, der Rekonstruktion der Zweitphasen und der Messung

der Impedanzen gewissen Schwankungen unterliegt, versprechen die Simulationsergebnisse eine ausreichend hohe Zuverlässigkeit. Der Grund, warum anhand von $R_{\text{Pol,FEM}}$ die Materialeigenschaften von SrZrO_3 und Interdiffusionsbereich ermittelt werden können, ist die erwähnte starke elektrische Kopplung. Welchen Einfluss jedoch die hier ermittelte Leitfähigkeit des Interdiffusionsbereichs auf den ohmschen Verlust hat, wird am Ende dieses Abschnitts evaluiert.

Interpretation der Parametervariation

Abbildung 4.48 (a) bis (d) zeigt die Simulationsergebnisse der Parametervariation für den $R_{\text{Pol,FEM}}$ der Realstrukturen MZ-1100 bis MZ-1400 als Funktion der ionischen Leitfähigkeiten (σ_i mit $i = \text{SrZrO}_3$ (SZO) und Interdiffusionsbereich (ID)). Der rote Bereich markiert jeweils den gemessenen $R_{\text{Pol,nP}}$ in einem Bereich $\pm 10\%$. Bei MZ-1400 ist der Beitrag von Zweitphasen weniger als $2\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$, weshalb hier ein Bereich von 1 bis $2\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ markiert wurde. Es ist zu erkennen, dass theoretisch eine Vielzahl an Kombinationen von σ_{SZO} und σ_{ID} möglich ist, um den gemessenen $R_{\text{Pol,nP}}$ zu beschreiben. Die Sensitivitäten von σ_{SZO} und σ_{ID} auf $R_{\text{Pol,FEM}}$ sind sehr hoch, weshalb geringfügige Abweichungen bereits zu deutlichen Abweichungen vom gemessenen $R_{\text{Pol,nP}}$ führen. Die räumliche Verteilung von SrZrO_3 spielt dabei eine entscheidende Rolle:

Bei einer **kontinuierlichen, dichten SrZrO_3 -Schicht** in Abbildung 4.48 (a) für MZ-1100 und (b) für MZ-1200 wird der $R_{\text{Pol,FEM}}$ maßgeblich durch σ_{SZO} bestimmt. Nur ein sehr schmaler Wertebereich von σ_{SZO} deckt sich mit dem rot markierten Bereich, in dem die gemessenen Werte von $R_{\text{Pol,nP}}$ liegen. σ_{SZO} lässt sich folglich mit Hilfe von MZ-1100 und MZ-1200, den kontinuierlichen SrZrO_3 -Schichten, zuverlässig bestimmen. Aufgrund der gewählten Achsenskalierung für $R_{\text{Pol,FEM}}$ ist für MZ-1100 und MZ-1200 schwer zu erkennen, dass auch σ_{ID} einen Einfluss auf den $R_{\text{Pol,FEM}}$ hat. Da aber ebenfalls nur ein schmaler Wertebereich von σ_{ID} dazu führt, dass sich $R_{\text{Pol,FEM}}$ mit den Messwerten $R_{\text{Pol,nP}}$ deckt, ist auch die Ermittlung von σ_{ID} möglich.

Bei einer **nicht-kontinuierlichen, lückenhaften SrZrO_3 -Schicht** in Abbildung 4.48 (c) für MZ-1300 und (d) für MZ-1400 ist der $R_{\text{Pol,FEM}}$ für $\sigma_{\text{ID}} \geq 10^{-1}\text{ S m}^{-1}$ unabhängig von σ_{SZO} und wird stattdessen von σ_{ID} bestimmt. Anders gesagt, kann eine Vielzahl von σ_{SZO} -Werten den $R_{\text{Pol,nP}}$ korrekt wiedergeben, weshalb σ_{SZO} nicht eindeutig bestimmt werden kann. Im Folgenden wird deshalb der ermittelte Wert σ_{SZO} von MZ-1200 für MZ-1300 und MZ-1400 verwendet. Hingegen ist die Ermittlung von σ_{ID} zuverlässig, weil nur ein schmaler Bereich von σ_{ID} die rot markierten gemessenen Werte von $R_{\text{Pol,nP}}$ beschreibt.

Tabelle 4.7 fasst die mit dem FEM-Modell ermittelten ionischen Leitfähigkeiten für die unterschiedlichen Modellzellen zusammen. Diese geben mit $< 1\%$ den gemessenen $R_{\text{Pol,nP}}$ wieder.

Fazit

Es ist festzuhalten, dass der ermittelte Wert für σ_{SZO} eine Größenordnung geringer ist als der Literaturwert von undotiertem SrZrO_3 [86], sich jedoch im Bereich der Werte

Tabelle 4.7.: Materialeigenschaften für die ionische Leitfähigkeit von SrZrO_3 (SZO) und Interdiffusionsbereich (ID) bei 800°C , ermittelt mit dem FEM-Modell, durch Parametrisierung von den gemessenen Polarisationsverlusten ($R_{\text{Pol,nP}}$) mit den simulierten ($R_{\text{Pol,FEM}}$) der Realstrukturen.

	ionische Leitfähigkeit / S m^{-1}		Polarisationsverluste / Ωcm^2	
	σ_{SZO}	σ_{ID}	$R_{\text{Pol,nP}}$	$R_{\text{Pol,FEM}}$
MZ-1100	0.80×10^{-3}	0.0085	5.323	5.321
MZ-1200	1.40×10^{-3}	0.01	3.093	3.010
MZ-1300	1.40×10^{-3}	1.5	0.031	0.0307
MZ-1400	1.40×10^{-3}	3.1	≤ 0.002	0.002

befindet, die für dotiertes SrZrO_3 veröffentlicht wurden [119, 210]. Für MZ-1100 wurde ein geringfügig niedrigerer σ_{SZO} -Wert als für die sonstigen Proben ermittelt, was durch eine geringere Konzentration von Fremdotierung im SrZrO_3 im Vergleich zu MZ-1200 erklärt werden könnte (siehe Tabelle 4.5). Der Wert für σ_{ID} variiert um drei Größenordnungen zwischen den verschiedenen Proben, was die deutlich unterschiedlichen Zusammensetzungen des Interdiffusionsbereichs unterstreicht (siehe Tabelle 4.6).

Elektrochemisches Verhalten von Zweitphasen (Impedanzsimulation)

Ein weiteres Ziel der Modellierung ist, das beobachtete elektrochemische Verhalten wiedergegeben zu können, also eine Impedanz von SrZrO_3 -Zweitphase und Interdiffusionsbereich in Abhängigkeit ihrer räumlichen Verteilung zu simulieren. Deshalb wird nun der gesamte Frequenzbereich von 3×10^5 bis 0.03 Hz simuliert, sodass das Frequenzverhalten im Imaginärteil (Z'') untersucht werden kann. Das Frequenzverhalten wird maßgeblich durch die Kapazität von SrZrO_3 bestimmt, die durch die relative Permittivität ϵ_r im FEM-Modell umgesetzt ist. Wird ein Wert von $\epsilon_r = 3 \times 10^5$ für MZ-1100, MZ-1200 und MZ-1400 und $\epsilon_r = 1 \times 10^5$ für MZ-1300 gewählt, lässt sich das Frequenzverhalten von P_{NF} gut abbilden. Dieser Wertebereich deckt sich mit den gefundenen Kapazitäten für P_{NF} und den Abschätzungen anhand der Modellstrukturen in Abschnitt 4.4.1.

Abbildung 4.49 (a) bis (d) zeigt die simulierten und gemessenen Impedanzen und die dazugehörigen DRT bei einer Betriebstemperatur von 800°C in ruhender Luft ($p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$). Die mit dem FEM-Modell simulierten Impedanzen der Zweitphasen und die dazugehörigen DRT in Grün bilden die „neuen Prozesse“ P_{NF} und P_{HF} ab und zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit gemessenen Impedanzen der Modellzellen MZ-1100 bis MZ-1400. Dabei muss, wie eingangs erwähnt, berücksichtigt werden, dass bei den simulierten Impedanzen weder P_{SNF} noch die „bekannten Prozesse“ P_{Kat} ($= P_{\text{chem}}, P_{\text{Int},1}$ und $P_{\text{Int},2}$) und P_{Gas} enthalten sind (siehe Abschnitt 4.1.1). Die Impedanzen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit bei $3 \times 10^5 \text{ Hz}$ auf $Z' = 0 \Omega \text{cm}^2$ normiert, der ohmsche Anteil, der oberhalb dieser Frequenzen liegt, wird an späterer Stelle diskutiert. Wie bereits in Abschnitt 4.4.1 besprochen, spielt der Einfluss der Zweitphasen auf den R_{Ω} gegenüber R_{Pol} eine untergeordnete Rolle zu.

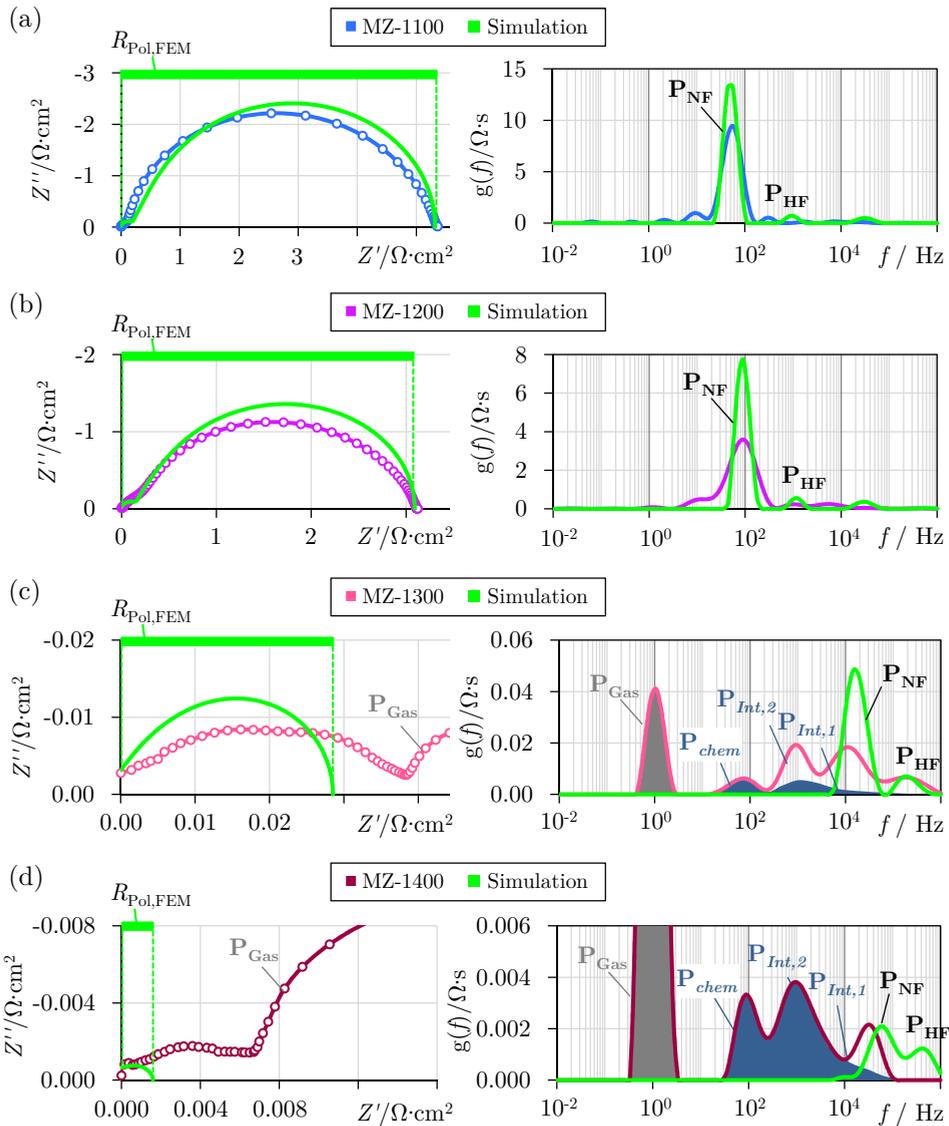


Abbildung 4.49.: Elektrochemisches Verhalten der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche in Abhängigkeit von der räumlichen Verteilung der Zweitphasen $SrZrO_3$ und des Interdiffusionsbereichs. Auf $Z' = 0 \Omega \cdot cm^2$ normierte Impedanzen, bei einer Betriebstemperatur von $800 \text{ }^\circ C$ und $pO_2 = 0.21 \text{ atm}$, für eine Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche. Die simulierten Impedanzen beschreiben die „neuen Prozesse“ P_{NF} und P_{HF} ($=R_{Pol,FEM}$), die gemessenen Impedanzen zusätzlich auch die „bekannten Prozesse“ P_{Kat} ($=P_{chem}, P_{Int,1}, P_{Int,2}$) und P_{Gas} (siehe Abschnitt 4.1.1). (a) MZ-1100 und (b) MZ-1200 mit kontinuierlicher $SrZrO_3$ -Schicht, (c) MZ-1300 mit nicht-kontinuierlicher, lückenhafter $SrZrO_3$ -Schicht und (d) MZ-1400 mit breitem Interdiffusionsbereich (siehe Abbildung 3.18).

Die simulierten Impedanzen zeigen keine Halbkreisform, wie es von einem einzelnen RQ -Element erwartet wird. Stattdessen erinnert die Impedanz an das Kettenleitermodell oder an ein *Gerischer*-Element (siehe Abschnitt 2.2 und 3.4.1). Beim Kettenleitermodell (oder dem *Gerischer*-Element) entsteht diese besondere Form durch den Ladungstransfer von Gas- zur Materialphase entlang einer endlichen Strecke in der porösen Mikrostruktur (vgl. Eindringtiefe der Elektrochemie). In der DRT äußert sich das insofern, als dass neben einem Hauptpeak (gekennzeichnet durch P_{NF}) auch hochfrequente Nebenpeaks auftreten. Übertragen auf die Vorgänge an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche unterstreicht diese Impedanzform, dass der Ladungstransfer zwischen $SrZrO_3$ und Interdiffusion gekoppelt ist. Weiter bedeutet es, dass der in Abschnitt 4.1.3 beobachtete Prozess P_{HF} lediglich ein Nebenpeak von P_{NF} darstellt und keinen eigenständigen physikalischen Ursprung hat.

Es fällt weiter auf, dass Simulation und Messung von MZ-1300 und MZ-1400 (Abbildung 4.49 (c) und (d)) im sehr hochfrequenten Teil des Impedanzspektrums nicht die Z' -Achse schneiden. Der Grund dafür ist jetzt klar, denn offensichtlich liegt der Prozess P_{HF} bei diesen Proben bei etwa 1 MHz liegt und damit an der Grenze zum noch messtechnisch auflösbaren. Sind hingegen keine $SrZrO_3$ -Zweitphase und Interdiffusion vorhanden, wie bei der idealen Modellzelle (iMZ) der Fall ist, schneidet das Impedanzspektrum bei etwa 1 MHz die Z' -Achse, sodass die ohmschen Verluste (R_{Ω}) eindeutig von den Polarisationsprozessen (R_{Pol}) getrennt werden können (siehe dazu Abbildung 4.3).

Unterschiede in der Höhe der Peaks in der DRT zwischen den simulierten und gemessenen Impedanzen lassen sich durch die „idealen Bedingungen“ einer Simulation erklären. Dabei sei betont, dass die Fläche unterhalb eines Peaks für den Widerstand eines Verlustprozesses entscheidend ist und dass die Breite des Peaks lediglich Informationen über die Verteilung der Relaxationszeiten enthält. Je schmaler ein Peak in der DRT, desto schmaler ist die Verteilung der Relaxationszeiten. Die gemessene Impedanz ist real und damit nicht-ideal, was zu einer breiteren Verteilung der Relaxationszeiten und einer Abflachung der Impedanz im Imaginärteil führt. Übertragen auf die berechnete DRT bedeutet nicht-ideales Verhalten eine Verbreiterung des Peaks, wie in Abbildung 4.49 zu sehen ist. Dies wird mathematisch durch einen Exponent $n_r < 1$ des Konstantphasen-Elements ausgedrückt (siehe dazu Abschnitt 3.2.4). Physikalisch könnte dies dadurch erklärt werden, dass im realen System eine gewisse Häufigkeitsverteilung um einen ϵ_r -Wert existiert, die sich aufgrund von Inhomogenitäten im Material einstellt. Die simulierte Impedanz hingegen ist ideal, weil nur ein einzelnes ϵ_r verwendet wird, und kann entsprechend die Realität nicht vollständig abbilden. Entscheidend aber für die Leistungsfähigkeit ist der Realteil (Z') der Impedanz, bzw. die Fläche unterhalb der Peaks in der DRT, die korrekt wiedergegeben werden kann.

Fazit

Das elektrochemische Verhalten der Zweitphase $SrZrO_3$ und des Interdiffusionsbereichs in Abhängigkeit von deren räumlicher Verteilung an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche ist mithilfe der FEM-Modellierung abgebildet worden. Nach der Er-

mittlung der tatsächlichen Materialeigenschaften für die ionischen Leitfähigkeiten von SrZrO_3 und Interdiffusion kann nun auch das Frequenzverhalten abgebildet und eine Impedanz simuliert werden. Das FEM-Modell vereinfacht an bestimmten Stellen experimentelle Beobachtungen, weshalb Potenzial für weitere Optimierungen vorhanden ist. Das betrifft vor allem die inhomogene Verteilung von Fremddotierung durch La, Fe und Gd in SrZrO_3 und/oder Grenzflächeneffekte von SrZrO_3 und den angrenzenden Materialphasen GDC und Interdiffusion. Diese sind bisher nicht berücksichtigt worden und würden ϵ_r und σ_{SZO} beeinflussen und dazu führen, dass die simulierten Impedanzen abflachen und sich den gemessenen angleichen.

Ortsaufgelöste Potentialverteilung

Mit dem FEM-Modell kann die Potentialverteilung in der Realstruktur bei beliebiger Stromdichte berechnet und ortsaufgelöst visualisiert werden. Damit können, im Gegensatz zur Impedanz, Informationen über die Überspannung η bzw. den Potentialabfall gewonnen werden und Bereiche in der Mikrostruktur identifiziert

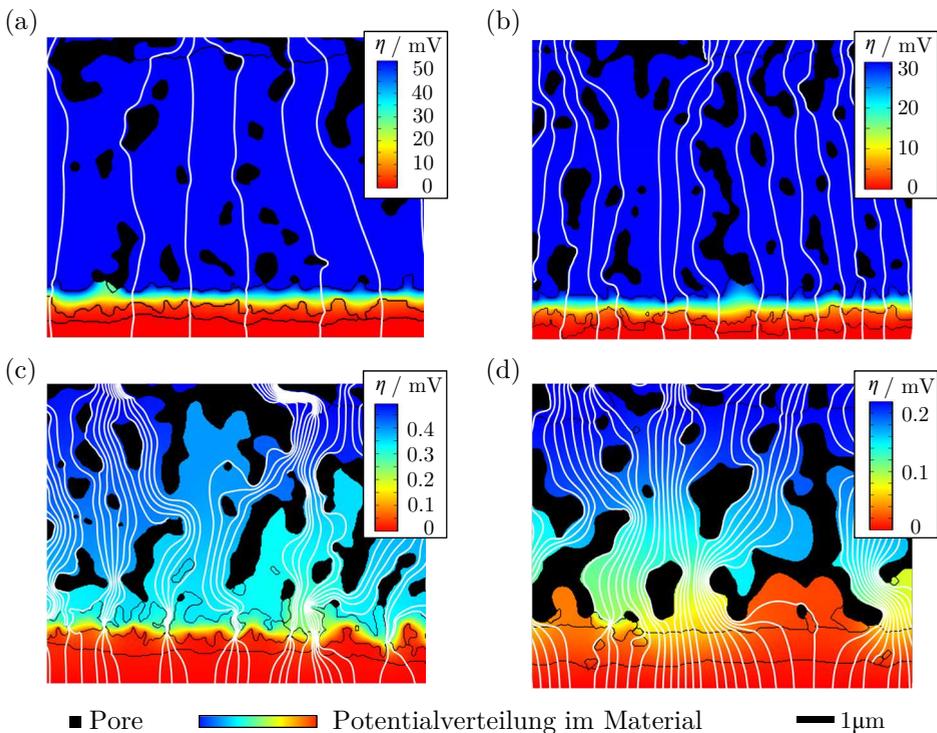


Abbildung 4.50.: Potentialverteilung im Material, die die ortsaufgelöste Visualisierung der Überspannung bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt. Die weißen Linien stellen die bevorzugten Sauerstoffionentransportpfade dar.

(a) MZ-1100 und (b) MZ-1200 mit kontinuierlicher SrZrO_3 -Schicht und (c) MZ-1300 und (d) MZ-1400 mit nicht-kontinuierlicher SrZrO_3 -Schicht und erhöhtem Anteil des Interdiffusionsbereichs.

werden, in denen die Sauerstoffionenleitung behindert ist und die maßgeblich zur Widerstandserhöhung beitragen. Abbildung 4.50 (a) bis (d) zeigt die Potentialverteilung im Material für die Proben MZ-1100 bis MZ-1400 bei einer angelegten Stromdichte J von 10 mA cm^{-2} . Die weißen Linien stellen die von den Sauerstoffionen bevorzugten Transportwege dar.

Um die Einflüsse durch die mikrostrukturellen Merkmale von SrZrO_3 und Interdiffusionsbereich bewerten zu können, wird zusätzlich in Abbildung 4.51 eine Darstellung gewählt, die versucht, Mikrostruktur und Potentialverteilung zu vereinen. Die in Abbildung 4.50 gezeigten bevorzugten Transportwege der Sauerstoffionen sind darin nicht mehr als weiße Linien dargestellt, sondern enthalten als Farbinformation die simulierte Potentialverteilung. Mit dieser Darstellung lässt sich der Einfluss von SrZrO_3 und Interdiffusionsbereich ortsaufgelöst identifizieren und bewerten.

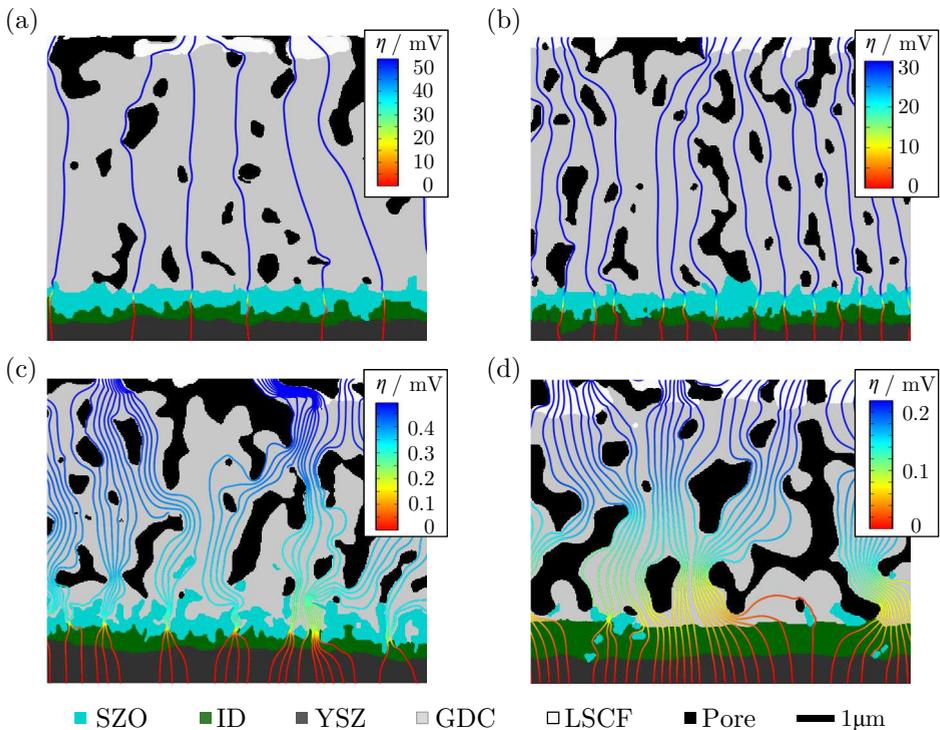


Abbildung 4.51.: Rekonstruierte Realstrukturen der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche mit Linien, die die bevorzugten Sauerstoffionentransportpfade darstellen. Die Farbkodierung entlang der Linien zeigt die Potentialverteilung bzw. die resultierende Überspannung aus Abbildung 4.50 bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} und 800°C .

(a) MZ-1100 und (b) MZ-1200 mit kontinuierlicher SrZrO_3 -Schicht und (c) MZ-1300 und (d) MZ-1400 mit nicht-kontinuierlicher SrZrO_3 -Schicht und erhöhtem Anteil des Interdiffusionsbereichs.

Für die Potentialverteilung wurde das Simulationsergebnis bei $f = 0.01$ Hz verwendet, was bedeutet, dass alle Verlustprozesse voll aufgeklungen sind und zum Verlust beitragen. Zur Berechnung wurden die in Tabelle 4.7 bestimmten Materialparameter verwendet. Da sich die Überspannung η aus dem Produkt von Stromdichte und Widerstand ($J \cdot R$) ergibt, ist im Bereich eines schnellen Farbwechsels ein hoher Widerstand vorhanden.

Bei **kontinuierlicher SrZrO₃-Schicht** in den Abbildungen 4.50 (a) und (b) fällt das Potential in einem sehr schmalen Bereich von seinem maximalen auf seinen minimalen Wert ab. Das ist genau in der Bereich, in dem sich die SrZrO₃-Schicht befindet. Dass bei MZ-1100 (Abbildung 4.50 (a)) bei einer geringen Stromdichte von 10 mA cm^{-2} in diesem Bereich $\approx 50 \text{ mV}$ Überspannung abfallen, unterstreicht, wie hoch der Widerstand der SrZrO₃-Schicht ist. Übertragen auf eine technische Vollzelle bedeutet das unter der Annahme von linearem Verhalten, dass bei 800°C und einer nutzbaren Leerlaufspannung von maximal etwa 1.2 V , bereits eine Stromdichte von 120 mA cm^{-2} die Zellspannung auf die untere Betriebsgrenze von 0.6 V absenken würde. Bei MZ-1200 (Abbildung 4.50 (b)) fallen $\approx 30 \text{ mV}$ Überspannung ab, was bedeutet, dass eine Stromdichte von 200 mA cm^{-2} benötigt würde, um die Zellspannung auf 0.6 V abzusenken.

Bei **nicht-kontinuierlicher, lückenhafter SrZrO₃-Schicht** nutzen die Sauerstoffionen bevorzugt die Lücken um zum YSZ-Elektrolyten zu gelangen, wie bei MZ-1300 in Abbildung 4.50 (c) anhand der weißen Linien visualisiert ist. Hier ist zu erkennen, dass das Potential über einen breiteren Bereich abfällt, der bis in die poröse GDC-Diffusionsbarriere hineinreicht. Die Überspannung sinkt bei MZ-1300 gegenüber MZ-1100 und MZ-1200 um zwei Größenordnungen auf $\approx 0.45 \text{ mV}$, was im Einklang mit der Verringerung des Polarisationsverlusts ist. Bei genauerer Betrachtung im Bereich der SrZrO₃-Schicht fällt auf, dass das Potential besonders im unterem Bereich der SrZrO₃-Schicht an der Grenze zum Interdiffusionsbereich abfällt, in dem die „Lücken“ in der SrZrO₃ sehr schmal werden. Dies ist genau der Bereich, in dem die Transportwege der Sauerstoffionen in SrZrO₃ und Interdiffusion parallel angeordnet sind, und ist ein Hinweis darauf, dass hier SrZrO₃ und Interdiffusion elektrisch koppeln.

Bei einem **dichten Interdiffusionsbereich**, wie bei MZ-1400 in Abbildung 4.50 (d), fällt das Potential im Interdiffusionsbereich um wenige mV ($\approx 0.2 \text{ mV}$), die damit verbundenen Verluste sind entsprechend gering. Es sind nur vereinzelt SrZrO₃-Körner zu erkennen, die nahezu keinen Einfluss auf den R_{Pol} haben. Der größte Anteil der Überspannung entsteht im Bereich der porösen GDC-Schicht und ist den ohmschen Verlusten (R_{Ω}) zuzuordnen.

Simulation mit 3D-Tomographiedaten

Die Belastbarkeit der Simulationsergebnisse kann durch mehrere Verfahren bestätigt werden. Einerseits ist eine ausreichend große Bildausschnittsfläche der Realstrukturen zu wählen, die die mikrostrukturellen Kenngrößen wie Korn-, Porengrößen und idealerweise Schichtdicken übersteigt. Die geringen Korngrößen und die dünne

Schichtdicke von SrZrO_3 und Interdiffusion ($< 1.2 \mu\text{m}$) im Vergleich zur gesamten Bildausschnittsfläche von $> 10 \mu\text{m}$ rechtfertigen die Aussage, die rekonstruierten Daten als repräsentativ zu bezeichnen. Darüber hinaus wurden von den Tomographiedaten der 3D-Rekonstruktion aus Abschnitt 4.3.3 mehrere Bildausschnittsflächen ausgewertet und vergleichbare Simulationsergebnisse erzielt. Die Simulation einer Impedanz des 3D-Volumens mittels der Tomographiedaten konnte aufgrund von Limitierungen an Rechenleistung und Speicherkapazität nicht durchgeführt werden. Mittels hochgerüsteter Workstations und einem erheblichen Mehraufwand, wären aber Simulationen denkbar, wie sie etwa CARRARO und JOOS in [195] durchgeführt haben, um die Sauerstoffionenkonzentration innerhalb der porösen Mikrostruktur der LSCF-Kathode zu simulieren. Wird allerdings das zu simulierende Volumenelement auf den Bereich der GDC/YSZ-Grenzfläche reduziert, das heißt auf den Bereich, wo sich SrZrO_3 und Interdiffusionsbereich befinden, und wird die Breite verringert, ist es dennoch möglich, eine Simulation des Potentials bei konstanter Stromdichte durchzuführen. Das Simulationsergebnis für MZ-1300-3D wird für 10 mA cm^{-2} in

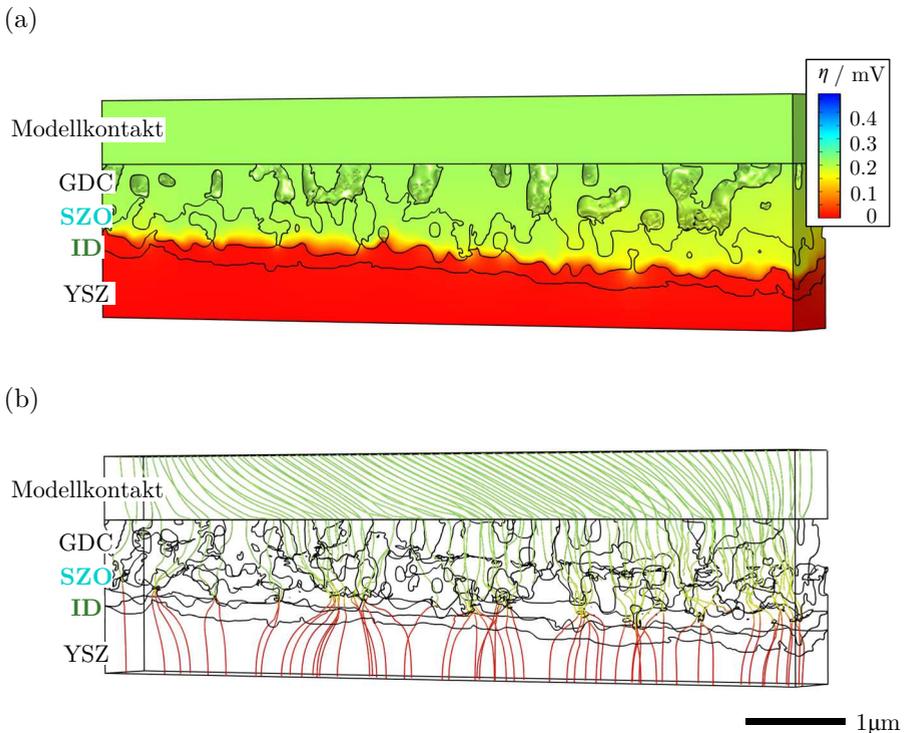


Abbildung 4.52.: Potentialverteilung im Material der 3D-Rekonstruktion an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Probe MZ-1300-3D mit nicht-kontinuierlicher SrZrO_3 -Schicht. Gezeigt wird die ortsauflöste Visualisierung der Überspannung η bei konstanter Stromdichte von 10 mA cm^{-2} und 800°C .

(a) Potentialverteilung im Material (b) Sauerstoffionentransportpfade entlang der schwarzen Linien.

Abbildung 4.52 zeigt, wobei die Materialeigenschaften aus Tabelle 4.7 verwendet wurden. Die Rechenzeit beträgt etwa 6 h.

Die Potentialverteilung im Material der 3D-Rekonstruktion zeigt die gleichen Merkmale wie die 2D-Bildausschnittfläche aus Abbildung 4.50 (c) und unterstützt damit die Aussagekraft der 2D-Simulationen. Bei nicht-kontinuierlicher, lückenhafter SrZrO_3 -Schicht fällt die Überspannung im unteren Bereich der SrZrO_3 -Schicht an der Grenze zum Interdiffusionsbereich ab, dort wo die elektrische Kopplung von beider Materialien passiert. Der mit dem 3D-FEM-Modell berechnete Verlust von $21 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ spiegelt maßgeblich die Verluste durch die Zweitphase SrZrO_3 und Interdiffusion wider. Im Vergleich dazu zeigte das 2D-FEM-Modell einen Verlust von $30 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Abbildung 4.52 (b) zeigt die bevorzugten Sauerstoffionentransportpfade entlang der Linien, die die Farbinformationen der Potentialverteilung enthalten und mit Hilfe derer deutlich zu erkennen ist, dass die Lücken in der SrZrO_3 beim Ladungstransport bevorzugt werden.

Ohmscher Widerstand

Die zuvor durchgeführten Impedanzsimulationen der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche beinhalten immer einen ohmschen Verlustanteil, der in der bisherigen Diskussion außer Acht gelassen wurde. Die messtechnisch akkurate Ermittlung an den Modellzellen ist herausfordernd, denn bereits geringfügige Unterschiede der tatsächlichen YSZ-Elektrolytdicke, der YSZ-Leitfähigkeit oder bei der Kontaktierung können zu Ungenauigkeiten der gemessenen Werte für R_Ω führen. Im FEM-Modell hingegen wird ausschließlich der in Abbildung 3.18 gezeigte Bereich zwischen LSCF-Kathode und YSZ-Elektrolyt modelliert, sodass der Einfluss von SrZrO_3 und Interdiffusionsbereich auf den R_Ω unabhängig von den oben erwähnten Ungenauigkeiten analysiert werden kann. Der mit dem FEM-Modell simulierte $R_{\Omega,\text{FEM}}$ bietet weiterhin auch

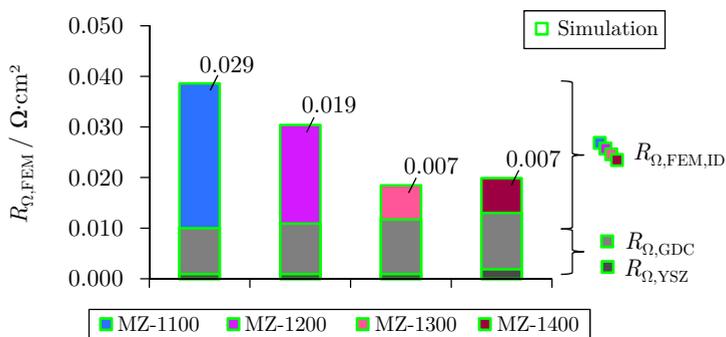


Abbildung 4.53.: Simulationsergebnisse der ohmschen Verluste ($R_{\Omega,\text{FEM}}$), einschließlich der ionischen Verlustanteile der porösen GDC-Diffusionsbarriere ($R_{\Omega,\text{GDC}}$), der Randbereiche des YSZ-Elektrolyten ($R_{\Omega,\text{YSZ}}$) und des Interdiffusionsbereichs ($R_{\Omega,\text{FEM,ID}}$) für die Realstrukturen von MZ-1100, MZ-1200, MZ-1300 und MZ-1400, bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

ideale Voraussetzungen, um Veränderungen der Materialeigenschaften der GDC-Diffusionsbarriere, wie die bei der Materialanalyse gefundene Umverteilung von Gd innerhalb der GDC-Schicht, zu untersuchen. $R_{\Omega, \text{FEM}}$ beinhaltet also maßgeblich die Verluste der Sauerstoffionenleitung innerhalb der porösen GDC-Struktur und in den Bereichen der Interdiffusion, die seriell zu SrZrO_3 angeordnet sind und deshalb nicht im $R_{\text{Pol}, \text{FEM}}$ zu finden sind (siehe dazu Abschnitt 4.4.1).

Die Simulationsergebnisse von $R_{\Omega, \text{FEM}}$ der Realstrukturen MZ-1100 bis MZ-1400 werden in Abbildung 4.53 bei einer Betriebstemperatur von 800°C gezeigt. Zu erkennen ist eine Abnahme von $R_{\Omega, \text{FEM}}$ bei höheren GDC/YSZ-Co-Sinterertemperaturen. Der Anteil davon, der durch die GDC-Diffusionsbarriere verursacht wird, bezeichnet mit $R_{\Omega, \text{GDC}}$, kann mit den Ergebnissen der quantifizierten Mikrostrukturrekonstruktion in Abschnitt 4.3 mit Gleichung (4.7) berechnet werden. Randbereiche des YSZ-Elektrolyten ($R_{\Omega, \text{YSZ}}$) machen je nach Realstruktur 1 bis $2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ aus, wenn von dichtem YSZ ($\epsilon_{\text{Pore}} = 0$ und $\tau_{\text{YSZ}} = 1$) und 5.4 S m^{-1} bei 800°C ausgegangen wird [106].

$$R_{\Omega, \text{GDC}} = \frac{1}{\sigma_{\text{GDC}}} \cdot \frac{\tau_{\text{GDC}}}{(1 - \epsilon_{\text{Pore}})} \cdot d_{\text{GDC}} \quad [\Omega \cdot \text{cm}^2] \quad (4.7)$$

Neben den Mikrostrukturparametern für die Porosität ϵ_{Pore} und die Schichtdicke d_{GDC} , die aus Abbildung 4.40 entnommen wurden sowie der ionischen Leitfähigkeit (σ_{GDC}) von 8.7 S m^{-1} bei 800°C aus [106], kann mit dem Mikrostrukturgenerator⁸ von JOOS aus [38] die Tortuosität τ_{GDC} abgeschätzt werden. Zur Berechnung wird eine an die mit dem Mikrostrukturgenerator extrahierten Mikrostrukturparameter angepasste Funktion $\tau_{\text{GDC}}(\epsilon_{\text{Pore}}) = a \cdot \exp(b \cdot \epsilon_{\text{Pore}}) + c \cdot \exp(d \cdot \epsilon_{\text{Pore}})$, mit den Parametern $a = 1.042$, $b = 0.8615$, $c = 7941e - 4$ und $d = 11.86$ verwendet (95 % Konfidenzintervall). Das Ergebnis davon ist in Tabelle 4.8 dargestellt.

Tabelle 4.8.: Berechnung des ohmschen Verlustanteils $R_{\Omega, \text{GDC}}$ bei 800°C , der durch die poröse GDC-Diffusionsbarriere verursacht wird.

	$R_{\Omega, \text{GDC}} / \text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$d_{\text{GDC}} / \mu\text{m}$	ϵ_{Pore}	τ_{GDC}
MZ-1100	9	5.40	0.17	1.21
MZ-1200	10	5.70	0.19	1.24
MZ-1300	11	5.50	0.24	1.30
MZ-1400	11	5.30	0.27	1.33

Somit kann der Anteil des ohmschen Widerstands extrahiert werden, der auf den Interdiffusionsbereich (ID) zurückzuführen ist $R_{\Omega, \text{FEM}, \text{ID}}$. In der vergrößerten Ansicht der rekonstruierten Zweitphasen in Abbildung 4.38 ist zu erkennen, dass der Interdiffusionsbereich bei MZ-1400 deutlich breiter als bei MZ-1100 ist; $R_{\Omega, \text{FEM}, \text{ID}}$ jedoch nach den Simulationsergebnissen in Abbildung 4.53 einen entgegengesetzten Trend zeigt. Der Grund dafür sind die unterschiedlichen ionischen Leitfähigkeiten

⁸entwickelt für LSCF-Kathoden mit ähnlicher Mikrostruktur wie die von GDC

des Interdiffusionsbereichs (siehe Tabelle 4.7), die die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen widerspiegeln, die in der Materialanalyse in Abschnitt 4.2 gefunden wurden. Für MZ-1400 ergibt sich entsprechend ein ohmscher Verlustanteil, der dem Interdiffusionsbereich zugeordnet werden kann von etwa $7 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, was sich gut mit dem Wertebereich von 4 bis $9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ überschneidet, der in Abschnitt 4.2.2 für den Verlustbeitrag des Interdiffusionsbereichs von MZ-1400 abgeschätzt wurde.

Oxide innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere

Die als Oxide bezeichneten CoO- und FeGdO_3 -Körner, die innerhalb der GDC-Schicht gefunden wurden, sind im FEM-Modell der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche bisher nicht berücksichtigt. Die Segmentierung dieser Oxide stellt eine große Herausforderung dar, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben wurde. Für die Modellzelle MZ-1200 konnte dennoch ein zufriedenstellender Kontrast zwischen den Grauwerten von GDC und den Oxiden erzielt, eine Segmentierung durchgeführt und eine FEM-Modellgeometrie erzeugt werden.

Im Folgenden soll anhand dieser Modellzelle der Einfluss der Oxide auf die Leistungsfähigkeit der Grenzfläche abgeschätzt werden. Für die Materialeigenschaften der Oxide wurde eine ionische Leitfähigkeit von 10^{-4} S m^{-1} angesetzt und eine relative Permittivität $\epsilon_r = 10$, analog zu YSZ und GDC. Prinzipiell ist aber nicht auszuschließen, dass auch der Perowskit FeGdO_3 einen kapazitiven Verhalten zeigt und die relative Permittivität erhöht, so wie es beim fremddotierten SrZrO_3 der Fall ist. Dann wäre es möglich, dass auch die Oxide elektrisch mit der GDC-Materialphase koppeln, weil die Transportwege der Sauerstoffionen parallel angeordnet sind.

In Abbildung 4.54 (a) wird die Potentialverteilung an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} gezeigt. Wird die rekonstruierte

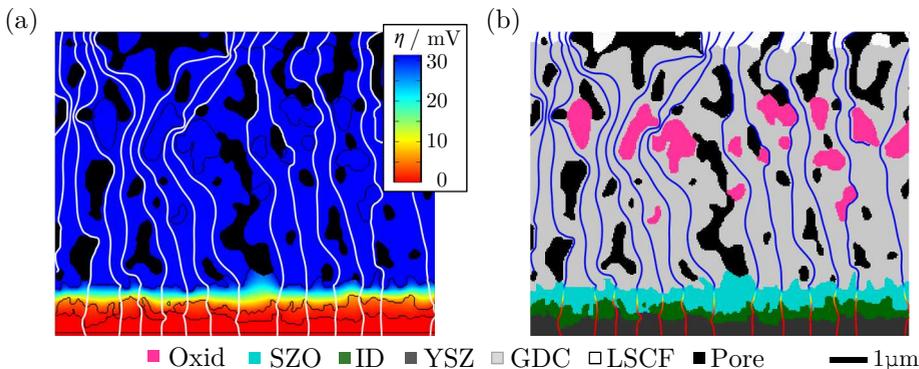


Abbildung 4.54.: Einfluss von Oxid-Körnern innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere, repräsentativ an MZ-1200, bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} und $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

(a) Potentialverteilung im Material, wobei die weißen Linien die bevorzugten Transportwege für die Sauerstoffionen darstellen. (b) Realstruktur der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, in der die Linien die bevorzugten Transportwege der Sauerstoffionen beschreiben und mit einer Farbkodierung, die die Potentialverteilung in (a) wiedergibt.

Realstruktur in Abbildung 4.54 (b) betrachtet, wird festgestellt, dass eine Vielzahl an Oxidkörnern innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere existiert, die die Transportwege der Sauerstoffionen einschnüren. Diese Transportwege sind als Linien dargestellt und enthalten als Farbinformation den Potentialverlauf aus Abbildung 4.54 (a). Der Potentialabfall ähnelt stark dem Ergebnis von MZ-1200 ohne Oxide in Abbildungen 4.50 und 4.51 (b), was bedeutet, dass der Einfluss der Oxide im Vergleich zum Verlustbeitrag durch die kontinuierliche SrZrO_3 -Schicht sehr gering ist. Die Simulationsergebnisse zeigen einen Anstieg der ohmschen Verluste ($\Delta R_{\Omega, \text{FEM}}$) um $6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Erheblich stärker würden die Oxide die Leistungsfähigkeit der Proben MZ-1300 und MZ-1400 beeinflussen, bei denen SrZrO_3 keine signifikante Rolle mehr spielt.

Umverteilung von Gd innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere

Die Bildung der zuvor beschriebenen Oxide suggeriert, dass die Dotierkonzentration innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere umverteilt wird (siehe dazu auch Abschnitt 4.2.2). Um die gefundene Umverteilung von $-8 \text{ at}\%$ bis $+7 \text{ at}\%$ Gd zu beurteilen, wurden Simulationen mit der Realstruktur von MZ-1200 einschließlich der Oxide (siehe Abbildung 4.54) durchgeführt, bei denen die ionische Leitfähigkeit von dem ursprünglichen 20GDC ($\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) verändert wurde.

Dazu wurden ionische Leitfähigkeitswerte von GDC verwendet, die TIANSHU und KILNER et al. in [76] bzw. TSOGA in [106] publiziert haben (siehe Tabelle 4.9). Für die Simulation wurden Abweichungen der Gd-Dotierkonzentration von maximal $\pm 10 \text{ at}\%$ berücksichtigt, also entsprechend $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ im Falle eines Gd-Verlusts und entsprechend $\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$ im Falle einer Gd-Erhöhung.

Tabelle 4.9.: Umverteilung der Gd-Dotierkonzentration in der GDC-Diffusionsbarriere. Ionische Leitfähigkeitswerte aus [76, 106], die für die Simulation verwendet wurden.

Anteil Gd in GDC / at%	10	15	20	25	30
ionische Leitfähigkeit / S m^{-1}	5.8	7.4	8.7	6.7	4.6
Abweichung vom Anteil Gd in 20GDC / at%	-10	-5	0	+5	+10

Die Simulationsergebnisse in Abbildung 4.55 stellen wiederum den Anstieg der ohmschen Verluste $\Delta R_{\Omega, \text{FEM}}$ dar und zeigen, dass die Gd-Umverteilung zu einem Anstieg um insgesamt bis zu $19 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ führen kann. $6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ davon werden durch die Oxide verursacht, wie zuvor beschrieben wurde. Selbst Schwankungen der Gd-Konzentration im Bereich von $\pm 5 \text{ at}\%$ und führen bereits zu einem Anstieg von insgesamt 9 bis $11 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$.

Fazit

Der ohmsche Verlustanteil erhöht sich durch den Interdiffusionsbereich in Abhängigkeit von der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur um 7 bis $29 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Oxide innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere führen zu Stromeinschnürungen der Transportwege von Sauerstoffionen innerhalb der GDC-Schicht und erhöhen den ohmschen Verlustanteil zusätzlich um $6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Wird davon ausgegangen, dass gleichzeitig eine Umverteilung der Gd-Dotierkonzentration von $\pm 5 \text{ at}\%$ innerhalb der

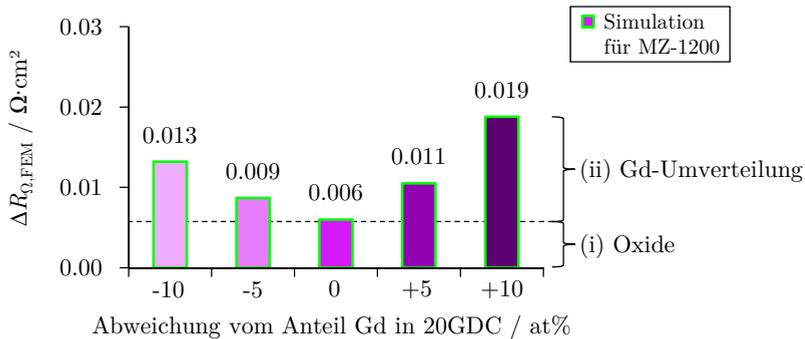


Abbildung 4.55.: Simulationsergebnisse des Anstiegs der ohmschen Verluste ($\Delta R_{\Omega, \text{FEM}}$) die hervorgerufen werden durch (i) die Oxide FeGdO_3 und CoO innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere und (ii) durch die Umverteilung des Gd-Anteils und die daraus resultierende Abweichung vom Anteil Gd in 20GDC ($\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$), repräsentativ an der Realstruktur von MZ-1200 bei 800 °C.

GDC-Diffusionsbarriere stattfindet (siehe Abschnitt 4.2.3), ist eine weitere Erhöhung der ohmschen Verluste von 3 bis 5 $\text{m}\Omega \text{cm}^2$ möglich.

In Summe machen diese zusätzlichen, durch die GDC/YSZ-Co-Sinter Temperatur beeinflussten Veränderungen, entsprechend 16 bis 40 $\text{m}\Omega \text{cm}^2$ aus. Dies sind im Vergleich zu den theoretischen ohmschen Verlusten einer technischen Vollzelle mit poröser GDC-Diffusionsbarriere (10 bis 11 $\text{m}\Omega \text{cm}^2$) und dichtem YSZ-Elektrolyt (19 $\text{m}\Omega \text{cm}^2$) deutliche Verlustanstiege von 53 % bis 133 %.

4.4.3. Diskussion

Nachdem die räumliche Verteilung der Zweitphase SrZrO_3 und des Interdiffusionsbereichs mit der korrelativen Tomographie-Methode aus Abschnitt 4.3 erfasst wurde, konnte ein Zusammenhang zur gemessenen Zelleistung hergestellt werden. Darüber hinaus konnten die mit der SrZrO_3 Zweitphase assoziierten neuen Prozesse modelliert werden und so das elektrochemische Verhalten einer SOFC besser verstanden werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Herstellung der Modellzellen, die Rekonstruktion der Zweitphasen und die Messung der Impedanzen gewissen statistischen und experimentellen Ungenauigkeiten unterliegen, sind, obwohl die ermittelten Simulationsergebnisse mit hoher Zuverlässigkeit die gemessenen Werte wiedergeben, die Simulationsergebnisse als richtungsweisende Werte und weniger als allgemeingültige Werte zu verstehen.

Die Modellierung des elektrochemischen Verhaltens von Zweitphasen zeigt, dass es eine elektrische Kopplung von SrZrO_3 und Interdiffusion aufgrund von parallel angeordneten Transportwegen der Sauerstoffionen gibt, die einen nicht unerheblichen Einfluss hat. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die auftretenden Zweitphasen nicht mit vereinfachten Modellvorstellungen beschrieben werden können, wie dies

anhand der Modellstrukturen aus Abschnitt 4.4.1 gezeigt wurde. Eine serielle Anordnung von kontinuierlicher SrZrO_3 -Schicht und des Interdiffusionsbereichs führt dazu, dass SrZrO_3 im R_{Poi} , der Interdiffusionsbereich im R_{Ω} auftritt, wohingegen eine parallele Anordnung stets darin resultiert, dass beide Phasen elektrisch koppeln und zusammen im R_{Poi} erscheinen. Die heterogene Mikrostruktur der Zweitphasen erfordert jedoch die Modellierung mithilfe von realen Mikrostrukturen und führt dazu, dass das elektrochemische Verhalten stets sehr komplex ist. Gerade wegen dieser Komplexität ist aber die Betrachtung von Modellstrukturen sinnvoll, denn nur so lässt sich eine intuitive Vorstellung darüber entwickeln welche mikrostrukturellen Merkmale einen Einfluss auf das Verhalten haben. Besonders deutlich wird dies bei nicht-kontinuierlichen SrZrO_3 -Schichten, wie bei Probe MZ-1300 in Abbildung 3.18 und 4.48, jeweils (c). Der R_{Poi} ist dann stark von σ_{ID} abhängig und es wird ein Anstieg um den Faktor 6 von 41 auf $300 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei Abnahme von σ_{ID} von 1 S m^{-1} auf 0.1 S m^{-1} und 800°C beobachtet. Das heißt auch, dass die Materialeigenschaften des Interdiffusionsbereichs mit zunehmendem räumlichen Anteil an Bedeutung gewinnen und unterstreicht die Wichtigkeit einer hochauflösenden Materialanalyse, wie sie in Abschnitt 4.2 durchgeführt wurde. Dass gleichzeitig aber niedrige R_{Poi} -Werte gemessen werden, zeigt, dass das Auftreten von SrZrO_3 *per se* akzeptabel zu sein scheint. Voraussetzung dafür sind allerdings ausreichende viele „Lücken“ in einer nicht-kontinuierlichen SrZrO_3 -Schicht, in Kombination mit einer ausreichend hohen ionischen Leitfähigkeit des Interdiffusionsbereichs (idealerweise $\geq 1 \text{ S m}^{-1}$), weil dieser sich innerhalb der „Lücken“ befindet. Probe MZ-1400 zeigt in besonderem Maße, dass das Auftreten von SrZrO_3 akzeptiert werden kann, wenn gleichzeitig die ionische Leitfähigkeit des Interdiffusionsbereichs ausreichend hoch ist ($\sigma_{\text{ID}} = 3.1 \text{ S m}^{-1}$, mit dem FEM-Modell ermittelt). Bei MZ-1400 tritt SrZrO_3 nur sehr vereinzelt innerhalb von Poren und entlang von Korngrenzen innerhalb des Interdiffusionsbereichs auf, mit der Folge, dass nahezu keine Verlustanteile mehr durch SrZrO_3 im Spektrum enthalten sind und der ermittelte R_{Poi} nahezu dem der idealen Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche (iMZ) entspricht ($7 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, bei 800°C).

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit des hier entwickelten FEM-Modells ist, durch Abgleich mit den Impedanzen die tatsächlichen ionischen Leitfähigkeiten der Zweitphasen σ_{SZO} und σ_{ID} zu ermitteln. Dies ist deshalb von Interesse, weil die synthetische Herstellung von Proben zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit niemals die exakt nachgewiesenen chemischen Zusammensetzungen und ihre inhomogene Verteilung replizieren kann [208]. Die ermittelten ionischen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 4.7 aufgeführt und zeigen, dass σ_{SZO} für alle Proben etwa gleichbleibend ist (0.8×10^{-3} bis $1.4 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ bei 800°C), allerdings ist dieser Wert eine Größenordnung besser als der Literaturwert für undotiertes SrZrO_3 ($1.87 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ bei 800°C , [86]). Dies war im Zusammenhang mit der hochauflösenden Materialanalyse in Abschnitt 4.2 zu erwarten, wurde aber in der Literatur bisher nicht diskutiert. Erklären lassen sich diese Verbesserungen durch die gefundene Fremddotierung im SrZrO_3 , die zu Sauerstoffleerstellen führt, welche erst die Sauerstoffionenleitung ermöglichen [210, 119].

Für den Interdiffusionsbereich wurden bei der hochauflösenden Materialanalyse deutliche Unterschiede der Zusammensetzung nachgewiesen (Abschnitt 4.2), die die deutlich unterschiedlichen ionischen Leitfähigkeiten erklären, die mit dem FEM-Modell ermittelt wurden. σ_{ID} variiert demzufolge in Abhängigkeit von der verwendeten GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur um nahezu drei Größenordnungen von 0.0085 bis 3.1 S m^{-1} bei 800°C (siehe Tabelle 4.7). Allerdings ist anzumerken, dass die hier ermittelte Leitfähigkeit σ_{ID} für den Interdiffusionsbereich von MZ-1100 und MZ-1200 mit 0.0085 und 0.01 S m^{-1} geringer ist als die von MATSUI für eine vergleichbare chemische Zusammensetzung gefundene Leitfähigkeit von 0.09 bis 0.43 S m^{-1} [247]. Es ist nicht auszuschließen, dass sich diese Unterschiede dadurch erklären lassen, dass MATSUI synthetisch hergestellte Proben untersucht hat, sich bei den Modellzellen aber die chemische Zusammensetzung als Produkt einer Festkörperreaktion eingestellt hat und deshalb lokal, beispielsweise an Korngrenzen, signifikant abweichende Materialeigenschaften aufweist.

Die für SrZrO_3 gefundene hohe Kapazität lässt sich in Form einer hohen relativen Permittivität in das Modell integrieren und kann somit die gemessene Impedanz und entsprechend das Frequenzverhalten der neu auftretenden Prozesse P_{NF} und P_{HF} im R_{Pol} beschreiben. P_{NF} und P_{HF} sind damit hauptsächlich der Zweitphase SrZrO_3 zugeordnet; durch die elektrische Kopplung mit dem Interdiffusionsbereich hat aber auch dieser einen Einfluss auf die Prozesse. Dies ist insofern ein bemerkenswertes Ergebnis, weil zu Beginn dieser Arbeit die Vorstellung herrschte, dass die Verluste, die durch SrZrO_3 und Interdiffusion hervorgerufen werden, stets im ohmschen Verlustanteil (R_{Ω}) auftreten. Hintergrund war die Vorstellung, dass die sehr geringe ionische Leitfähigkeit von SrZrO_3 bei einer nicht-kontinuierlichen, lückenhaften Schicht zu Stromeinschnürungen der Sauerstoffionentransportwege im Elektrolytfestkörper führt. Stromeinschnürungen sind ein bekanntes Phänomen für poröse Strukturen, wie der GDC-Diffusionsbarriere, die die effektive Leitfähigkeit verringern und so den ohmschen Verlustanteil erhöhen (siehe auch Gleichung (4.7)). Da von den sauerstoffionenleitenden Elektrolytmaterialien GDC und YSZ bekannt ist, dass die Ionenleitung ausschließlich mit hochfrequenten Relaxationsfrequenzen oberhalb von 1 MHz einhergeht, müssten die erwähnten Stromeinschnürungen also zu einer Erhöhung von R_{Ω} führen. Insbesondere bei den Transportwegen der Sauerstoffionen in Abbildung 4.51 (b), MZ-1300 ist man dazu verleitet, dieses Phänomen fälschlicherweise zu übertragen. Es hat sich aber gezeigt, dass diese Vorstellung korrigiert werden muss, denn durch die hohe Kapazität von SrZrO_3 und deren elektrische Kopplung mit dem Interdiffusionsbereich tritt nur dann eine Erhöhung von R_{Ω} auf, wenn der Interdiffusionsbereich seriell zur SrZrO_3 -Schicht angeordnet ist. Ein nicht unerheblicher Anteil von SrZrO_3 ist aber parallel zum Interdiffusionsbereich angeordnet und erscheint somit im R_{Pol} .

Relevant wird der Einfluss von R_{Ω} bei höheren Co-Sintertemperaturen (ab MZ-1300), wenn die Verluste durch SrZrO_3 deutlich geringer sind. Werden zusätzlich die chemischen Veränderungen innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere, die Oxide FeGdO_3 und CoO und die damit einhergehende Umverteilung der Gd-Dotierkonzentration von GDC berücksichtigt, summiert sich der Anteil auftretender ohmscher Verluste

auf zusätzliche 16 bis $40 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (bei 800°C). Bei einer technischen Vollzelle hätte dies einen erheblichen Anstieg von bis zu +133 % zur Folge. Die gemessenen Werte für MZ-1100 von R_Ω in Abschnitt 4.1.2 bestätigen, dass dieser Anstieg sogar noch stärker sein kann. Insgesamt ist die Verschlechterung durch den Interdiffusionsbereich von R_Ω mit 7 bis $29 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (bei 800°C) weitaus weniger gravierend als der Anstieg von R_{Pol} durch SrZrO_3 um bis zu drei Größenordnungen. Deshalb sind bei Berücksichtigung von ohmschen und Polarisationsverlusten höhere GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen, die deutlich über 1250°C liegen, zu bevorzugen, weil hier die Summe von R_Ω und R_{Pol} am geringsten ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und Ausblick sowie Vorschläge für weiterführende Arbeiten abgeleitet. Im Vordergrund stand das Vorhaben, die Natur und Funktionalität von Kathoden/Elektrolyt-Grenzflächen die aus LSCF-Kathode, GDC-Diffusionsbarriere und YSZ-Elektrolyten bestehen, besser zu verstehen. Dabei soll erstmals der Einfluss der räumlichen Verteilung der Zweitphase SrZrO_3 (SZO) und des Interdiffusionsbereichs von GDC und YSZ (ID) berücksichtigt werden, die beide den Sauerstoffionentransport über die Grenzfläche behindern. Dazu wurden das elektrochemische Verhalten von für die Industrie relevanten SOFC charakterisiert, die Materialien und deren Wechselwirkungen hochaufgelöst analysiert, die Mikrostruktur mit neuentwickelten Methoden rekonstruiert und schließlich das komplexe Verhalten modelliert.

Elektrochemisches Verhalten

Eine verschiedenartige räumliche Verteilung von SZO und ID wurde in Vollzellen und symmetrischen Modellzellen erfolgreich durch eine modifizierte Herstellung der siebgedruckten GDC-Diffusionsbarriere umgesetzt, indem die GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur systematisch variiert wurde. Die Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie ermöglichte die Identifikation von neuen Verlustprozessen, die bisher weder messtechnisch erfasst noch systematisch untersucht wurden.

Die Untersuchungen an anodengestützten Vollzellen, die zu den leistungsfähigsten SOFC zählen, zeigte, dass eine Erhöhung der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur von 1100 auf 1300 °C die Leistungsdichte um etwa den Faktor 20 auf 0.94 W cm^{-2} erhöht¹ (Abschnitt 4.1.2). Unterhalb einer GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur von 1200 °C führen neue Verlustprozesse zu einem Anstieg der Polarisationsverluste um den Faktor 36, oberhalb davon verringern sich diese neuen Verlustprozesse, bis sie nicht mehr von den Anodenprozessen unterscheidbar sind. Den weiteren Leistungsanstieg bis 1300 °C GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur bestimmen abnehmende ohmsche Verluste.

Die Charakterisierung von symmetrischen LSCF/GDC/YSZ-Modellzellen, bei denen GDC von 1100 bis 1400 °C mit YSZ co-gesintert wurde, ermöglichte erstmals die eindeutige Identifikation von insgesamt drei neuen Verlustprozessen im Impedanzspektrum (Abschnitt 4.1.3). Der erste Prozess steht im direkten Zusammenhang mit der räumlichen Verteilung von SZO und ID. Er erhöht die Verluste um bis zu drei Größenordnungen, ist niederfrequent und zeichnet sich entsprechend durch eine hohe Kapazität aus, die aufgrund von Fremddotierung von SZO und Grenzflä-

¹ $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Betrieb bei 5.5 % Feuchte, 800 mV und 750 °C

cheneffekten hervorgerufen wird. Der zweite neue Prozess ist deutlich verlustärmer, hochfrequenter und aufgrund einer elektrischen Kopplung von SZO und ID dem ersten neuen Prozess zuzuordnen. Der dritte neue Prozess macht bei hohen GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur nur einen Bruchteil der Verluste aus. Er ist sehr niederfrequent und durch eine geringfügig verschlechterte Sauerstoffaustauschkinetik erklärbar, die sehr sensitiv gegenüber Luftverunreinigungen ist. Weil die Langlebigkeit für den Erfolg der SOFC-Technologie entscheidend ist, wird empfohlen das Alterungsverhalten von diesem dritten Prozess in weiteren Arbeiten systematisch zu untersuchen.

Im Zuge der Prozessidentifikation wurde auch die ideale Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche ohne SZO und ID charakterisiert. Dabei wurde festgestellt, dass entgegen der Erwartung die mischleitende LSCF-Kathode im Neuzustand kein gekoppeltes oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrolliertes Verhalten aufweist, das typischerweise mit einem *Gerischer*-Element modelliert wird (Abschnitt 4.1.1). Stattdessen bestimmt ausschließlich der Oberflächenaustausch, ausgedrückt durch den Sauerstoffaustauschkoeffizient k^{δ} , das Verhalten. Dieses Verhalten tritt bei Kathodenmaterialien mit exzellenter Sauerstoffeinbaukinetik auf und muss mit einem *RQ*-Element modelliert werden. Durch Adaption einer bekannten Berechnungsmethode von k^{δ} , von nanometergroßen auf mikrometergroße Kathodenpartikel, konnte für das verwendete LSCF im Neuzustand ein etwa 10-fach höherer k^{δ} -Wert gegenüber dem gealterten Zustand bestätigt werden. Neben einem erweiterten Verständnis der elektrochemischen Verlustprozesse steht mit dieser Arbeit auch eine Berechnungsmethode zur Verfügung, um die Sauerstoffeinbaukinetik von hochleistungsfähigen SOFC-Kathodenmaterialien im Neuzustand zu charakterisieren, die auf bekannte und zukünftige Kathodenmaterialien angewendet werden kann.

Zusammenfassend sind entgegen der gängigen Meinung hohe Co-Sintertemperaturen der GDC-Diffusionsbarriere von mehr als 1250 °C zu bevorzugen, um die Leistungsfähigkeit einer SOFC mit LSCF-Kathode und YSZ-Elektrolyt zu maximieren. Diese Empfehlung hält stand, auch wenn dadurch eine erhöhte Interdiffusion von GDC und YSZ auftritt.

Materialanalyse

STEM/EDXS-Mappings ermöglichten es erstmals, die Materialwechselwirkungen während dem Herstellungsprozess hochaufgelöst zu untersuchen (Abschnitt 4.2). In Abhängigkeit von der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur ließen sich damit die Bildungsmechanismen von SZO und ID ableiten.

SZO bildet sich nur vereinzelt in Porenräumen an der GDC/YSZ-Grenzfläche und entlang von Korngrenzen im Interdiffusionsbereich, wenn ein breiter Interdiffusionsbereich vorhanden ist, d.h. wenn GDC/YSZ bei hohen Sintertemperaturen co-gesintert wurde (1400 °C). Entscheidend für die gehemmte Bildung von SZO ist die chemische Zusammensetzung des 1.1 µm bis stellenweise 2 µm breiten Interdiffusionsbereichs, der in Richtung der GDC-Diffusionsbarriere eine dem GDC ähnliche Zusammensetzung aufweisen muss. An den Kontaktstellen zu den Poren wirkt diese Zusammensetzung schützend gegenüber dem hochreaktiven gasförmigen $\text{Sr}(\text{OH})_2$, das sich beim

LSCF-Sintern innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere befindet. Nach einem weniger als 100 nm breiten Übergangsbereich mit einem GDC/YSZ-Mischungsverhältnis von etwa 50:50, ändert sich die Zusammensetzung des ID-Bereichs wieder zu dem eines chemisch unveränderten YSZ-Elektrolyten. Insgesamt können diesem breiten Interdiffusionsbereich 11 % bis 35 % der gemessenen ohmschen Verluste einer technischen Vollzelle zugeordnet werden.

SZO bildet sich kontinuierlich an der gesamten YSZ-Grenzfläche, wenn kein Interdiffusionsbereich vorhanden ist, d.h. wenn GDC/YSZ bei niedrigen Sintertemperaturen co-gesintert wurde (1100 °C). Die Poren haben dann direkten Kontakt zur YSZ-Elektrolyt-Grenzfläche, sodass sich eine im Mittel 500 nm breite SZO-Schicht bilden kann. Infolge dieser Festkörperreaktion wurde ein 300 nm breiter Interdiffusionsbereich gefunden, dessen chemische Zusammensetzung einem hoch Gd-dotierten YSZ gleicht und sich damit deutlich von dem Interdiffusionsbereich unterscheidet, der bei hohen GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen auftritt.

Dass GDC als Material für die Diffusionsbarriere eingesetzt wird, weil es nicht mit der LSCF-Kathode wechselwirkt, sollte aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit überdacht werden. Es wurde ein „Nachsintereffekt“ beim LSCF-Sintern beobachtet, der eine nachträgliche Verdichtung von besonders feinkörnigen GDC-Diffusionsbarrieren antreibt und sich mit hoher Wahrscheinlichkeit dadurch begründet, dass gasförmige Co-, Fe- und Sr-Spezies als Sinterhilfe wirken. Dieser Effekt führt jedoch nachweislich zu einer lokalen Umverteilung von bis zu 40 % der nominalen Gd-Dotierkonzentration und zusätzlich zur Bildung von zahlreichen, schlecht leitfähigen FeGdO₃- und CoO-Oxidpartikeln innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere. Beides sind Effekte, die in der Literatur bisher keine Beachtung gefunden haben, aber zusammen mit dem Interdiffusionsbereich die ohmschen Verluste einer technischen Vollzelle um bis zu 133 % erhöhen können.

In dieser Arbeit wurde außerdem erstmals gezielt die Fremddotierung von La, Fe und Gd innerhalb von SZO quantifiziert, die unabhängig von den Herstellungsparametern auftritt und bis zu 11 at% ausmacht. Dadurch bilden sich zwar Fehlstellen, die die ionische Leitfähigkeit von SZO signifikant verbessern, die eingesetzten Elektrolytmaterialien YSZ und GDC weisen aber eine 4000 bis 6000-fach höhere ionische Leitfähigkeit auf. Daher wird es nicht als zielführend erachtet, durch gezielte Fremddotierung von SZO die Verluste zu minimieren.

Mikrostrukturanalyse

Die Entwicklung einer neuen korrelativen Tomographie-Methode ermöglichte erstmals die zwei- und dreidimensionale Erfassung und Rekonstruktion von SZO und ID (Abschnitt 4.3.3). Durch optimierte FIB/REM-Einstellungen (ET und InLens-Detektor mit EHT = 1.3 und 4 keV) ist es möglich, zusätzliche Grauwertinformationen von SZO und ID zu gewinnen. Diese werden mit den Elementinformationen der STEM/EDXS-Mappings korreliert und ermöglichen damit eine hochaufgelöste Darstellung von 25 µm³ Voxelgröße bei gleichzeitig hohem Rekonstruktionsvolumen (> 10 µm³). Dies stellt einen idealen Ausgangspunkt für die Quantifizierung und die physikalisch

motivierter Modellierung von Zweitphasen dar, der auch auf andere Materialsysteme mit funktionellen Festoxidmaterialien übertragen werden kann. Die Methode erfordert jedoch noch einen nicht unerheblichen Zeitaufwand während des manuellen Segmentierungsprozesses, weshalb hier ein starkes Interesse der Entwicklung von auf Algorithmen basierter Automatisierung besteht. Sie bietet aber die Möglichkeit, mit materialanalytischen Geräten angewendet werden zu können, die in Forschung und Industrie bereits weit verbreitet sind. Der Mehrgewinn dieser Methode überwiegt insgesamt mit seinen Vorteilen gegenüber den alternativen Methoden, die zwar auch großflächig Mikrostrukturinformationen aufnehmen können, allerdings kostenintensiv sind und eine schlechtere Auflösung von bestenfalls 100 nm^3 ermöglichen.

Die Ergebnisse der großflächigen Erfassung von SZO und ID ermöglichen, die bei der Materialanalyse gefundenen mikrostrukturellen Merkmale statistisch abgesichert zu identifizieren und die Leistungsfähigkeit der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche mit den elektrochemischen Messungen zu korrelieren. Die Bedeutsamkeit der hohen Auflösung der Methode wird dadurch unterstrichen, dass bereits nanometergroße „Lücken“ innerhalb der SZO-Schicht auftreten. In ihnen befinden sich die Materialphasen GDC und ID, die einen verlustarmen Sauerstoffionentransport über die Grenzfläche ermöglichen.

Die Untersuchung der einzelnen Schritte der Präparationsroutine in (i) Co-Sinterung der GDC-Diffusionsbarriere auf YSZ und (ii) Sinterung der LSCF-Kathode ermöglicht, die Funktionalität von siebgedruckten GDC-Diffusionsbarrieren neu zu bewerten. Es hat sich entgegen der Erwartung gezeigt, dass unabhängig von der GDC/YSZ-Co-Sintertemperatur die siebgedruckten und co-gesinterten GDC-Diffusionsbarrieren eine offene Porosität mit Kontakt zum darüberliegenden Gasraum aufweisen, sodass beim LSCF-Sintern stets gasförmiges $\text{Sr}(\text{OH})_2$ zur YSZ-Grenzfläche diffundieren kann, um dort SZO zu bilden. Der zu Beginn der Arbeit motivierte Ansatz, dass eine dichte GDC-Diffusionsbarriere die beste Funktionalität gegenüber der Bildung von SZO an der YSZ-Grenzfläche hat, muss deshalb erweitert werden: Wichtiger als eine dichte GDC-Diffusionsbarriere ist das Vorhandensein eines breiten Interdiffusionsbereichs von GDC und YSZ, der an den Kontaktstellen zu den Poren signifikant mehr Ce enthält als Zr. Es hat sich gezeigt, dass selbst ein breiter Interdiffusionsbereich deutlich geringere Verluste verursacht als eine dichte und kontinuierliche SZO-Schicht, die bei niedrigen GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen entsteht. Dies unterstreicht nochmals die Empfehlung, höhere GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen zu verwenden oder falls diese prozesstechnisch nicht umsetzbar sind, zumindest die Wahl der Co-Sintertemperatur sorgfältig zu prüfen.

Modellierung

Die zwei- und dreidimensionale Rekonstruktion von SZO und ID wurde als Grundlage für die FEM-Simulation des elektrochemischen Verhaltens verwendet, um die räumliche Verteilung von SZO und ID mit dem gemessenen elektrochemischen Verhalten zu korrelieren (Abschnitt 4.4). Durch die stark heterogene Mikrostruktur der Grenzfläche war die Finite Elemente Methode notwendig, weil die alternative

Ersatzschaltbildmodellierung mit homogenisierten Mikrostrukturparametern arbeitet und deshalb versagt.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass sowohl die ionische Leitfähigkeit von SZO als auch die von ID die Polarisationsverluste beeinflussen. Der Grund dafür ist die kapazitive Eigenschaft der SZO-Schicht, die dort zu einer elektrischen Kopplung von SZO und ID führt, wo beide parallel angeordnet sind. Die Leitfähigkeit der ID durch eine Modifikation der chemischen Zusammensetzung der Diffusionsbarriere zu beeinflussen, ist ein interessanter Ansatzpunkt für mögliche Optimierungsstrategien.

Die Impedanzsimulation ermöglichte eine direkte Parametrisierung der Materialeigenschaften anhand der Impedanzmessungen und bestätigt die Ergebnisse der Materialanalyse: SZO weist aufgrund der gefundenen Fremddotierung, eine um etwa eine Größenordnung höhere ionische Leitfähigkeit (0.8 bis $1.4 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ bei 800°C) als undotiertes SZO auf. Die ionische Leitfähigkeit der ID variiert aufgrund der gefundenen unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen um etwa zwei Größenordnungen (8.5×10^{-3} bis 3.1 S m^{-1} bei 800°C).

Das FEM-Modell beschreibt den Sauerstoffionentransport im Festkörper und ermöglicht damit zusätzlich die Bewertung der gefundenen schlecht leitfähigen Oxidpartikel und die Umverteilung der Gd-Konzentration innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere. Auf dieser Basis wäre die Einbindung der Kathodenelektrochemie in das Modell wünschenswert, um das Verhalten der gesamten Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche mit einer Simulation vollständig simulieren zu können.

Fazit

Die Zielsetzung dieser Arbeit konnte durch die Verknüpfung von vier komplexen Themengebieten erreicht werden: (i) die Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens von LSCF/GDC/YSZ-Grenzflächen mit Berücksichtigung der räumlichen Verteilung von SZO und ID, (ii) die Durchführung einer hochauflösenden Materialanalyse, (iii) die Neuentwicklung einer korrelativen Tomographie-Methode zur Visualisierung von SZO und ID sowie (iv) die Simulation des elektrochemischen Verhaltens. Die Summe der gewonnenen Erkenntnisse in dieser Form zusammenzutragen ist einzigartig, aber unabdingbar, um bestehende und zukünftige Konzepte mit funktionellen Festoxidmaterialien vollständig zu verstehen. Der fundamentale Charakter dieser Arbeit kann von Wissenschaft und Industrie fortan angewandt werden, um nachhaltig und kostengünstig leistungsfähigere Systeme in großem Maßstab zu entwickeln.

6. Appendix

A. Ergänzende Erklärungen und Versuche

A.1. Grundlagen zur Anode

In der Anode findet die Elektrooxidation von Wasserstoff entlang der Dreiphasengrenze (engl. *triple phase boundary*, TPB) von Ni (el. Phase), YSZ (ion. Phase) und Pore (gasf. Phase) statt. In Abbildung A.1 (a) wird die Reaktion schematisch gezeigt, in Abbildung A.1 (b) dazugehörig eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Anode/Elektrolyt-Grenzfläche. Die TPB-Länge kann durch einen Komposit aus ionenleitender Festoxid (Keramik) und elektronenleitendem Metall (engl. *ceramic metal*, Cermet) verlängert werden, was die Polarisationsverluste minimiert. Je feiner die Mikrostruktur ist, desto länger ist die TPB, weshalb Partikelgrößen im Sub-Mikrometerbereich (500 bis 800 nm, [176]) oder Nanometerbereich (10 bis 50 nm [267]) eingesetzt werden. Durch die Kompositstruktur wird die elektrochemische Reaktion in den ersten 3 bis 22 μm der Anode ausgedehnt [8, 268]. Dieser Bereich wird als Anodenfunktionsschicht (engl. *anode functional layer*, AFL) bezeichnet. Damit die beteiligten Ladungsträger e^- und O^{2-} zur TPB gelangen können, müssen die Strukturen eine ausreichende Konnektivität aufweisen. Für eine optimale Brenngasversorgung muss die Anode offen-porös strukturiert sein. Über einen Gaskanal wird dazu kontinuierlich Wasserstoff zugeführt und es herrscht eine stark reduzierende Atmosphäre ($p\text{O}_2=10^{-13} \dots 10^{-27}$ atm, je nach Temperatur und Wasseranteil im Brenngas, der Brenngasbefeuchtung) [11]. Die hier verwendete SOFC ist vom anodengestützten Typ ASC, was bedeutet, dass sie ihre mechanische Stabilität durch ein Substrat erhält. Das Substrat besteht ebenfalls aus Ni/YSZ, weist aber deutlich größere Poren auf, damit die AFL optimal mit Brenngas versorgt wird und keine erhöhten Diffusionspolarisationsverlusten entstehen.

Als elektronenleitende Phase hat sich Nickel etabliert. Nickel liegt bei reduzierenden Bedingungen in metallischer Form vor und weist eine hohe katalytische Aktivität sowie eine hohe elektrische Leitfähigkeit ($2.4 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ bei 750°C [269]) auf und ist zudem ein kostengünstiges Metall¹. Nickel eignet sich insbesondere auch deshalb, weil die SOFC mit kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen betrieben werden kann und Nickel dafür als idealer Katalysator für die Reformation dient. So kann an der Nickeloberfläche im Substrat CH_4 intern zu C, CO_2 , H und H_2O umgesetzt werden. Für die ionenleitende Phase ist ein Y-dotiertes Zirkoniumdioxid (ZrO_2) das

¹Ni Preis 15.4 USD kg^{-1} , Quelle: www.finanzen.net/rohstoffe/nickelpreis, Stand 06/2018

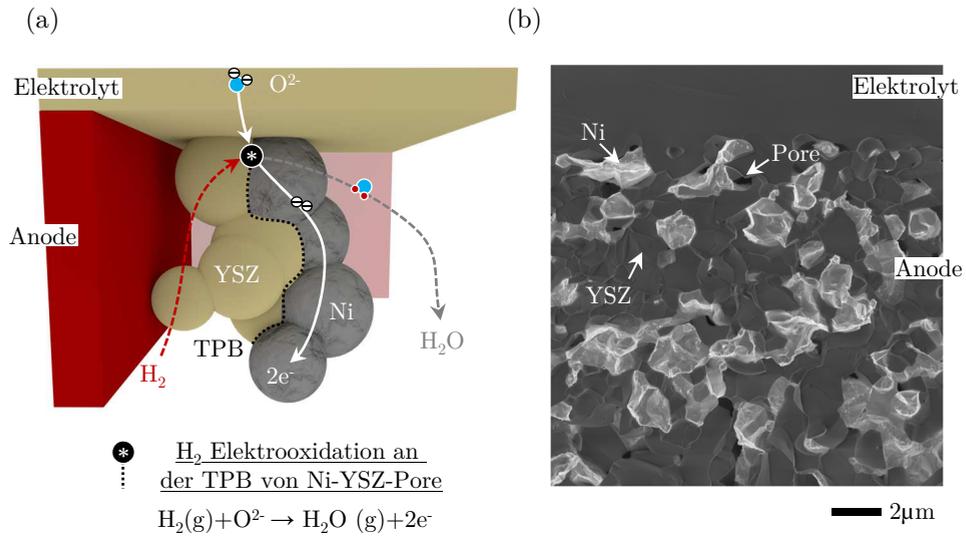


Abbildung A.1.: Die Anode der SOFC: (a) schematische Darstellung der Elektrooxidation von Wasserstoff im Bereich der Dreiphasengrenze (TPB) einer Cermet-Anode, bestehend aus den Phasen Ni (el.), YSZ (ion.) und Poren (gasf.). (b) REM-Aufnahme einer Bruchfläche mit Blick auf den elektrochemischen aktiven Teil der Anode, der Anodenfunktionsschicht (AFL) und der verwendeten SOFC vom Forschungszentrum Jülich vom Typ ASC.

weitestverbreiteteste Material mit einer ionischen Leitfähigkeit von 3.4 S m^{-1} bei 750°C [270]. Der Vorteil ist, dass ZrO_2 auch den reduzierenden Atmosphären bis $p\text{O}_2 = 10^{-55} \text{ atm}$ standhält, bevor es zu Zr reduziert [267]. In dieser Arbeit wurde 8 mol% Y_2O_3 -dotiertes ZrO_2 eingesetzt (kurz 8YSZ oder YSZ), dessen Sauerstoffionen-Leitungsmechanismus im Zusammenhang mit dem Elektrolyten in Abschnitt 2.3.2 näher beschrieben wird. Der komplexe Reaktionsmechanismus der H_2 -Elektrooxidation wurde an Modell-Ni/YSZ-Strukturen von UTZ und BESSLER in [271] eingängig untersucht. Dabei wurde als ratenlimitierender Schritt der Reaktion der H-Spillover von der Nickeloberfläche zum Hydroxidion (OH^-) auf der YSZ-Oberfläche aufgedeckt.

A.2. Passivierung des Oberflächenaustauschs

In Abschnitt 4.1.1 wurde gezeigt, dass der Sauerstoffaustausch der verwendeten LSCF-Kathode im *as prepared*-Zustand sehr gut ist und ein oberflächenaustauschkontrolliertes Verhalten vorweist (*RQ*-Verhalten). Um zu beweisen, dass eine gleiche, aber gealterte LSCF-Oberfläche ein gekoppeltes oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrolliertes Verhalten zeigt (*Gerischer*-Verhalten), wurde die Sauerstoffaustauschkinetik in dem hier gezeigten Modellversuch verschlechtert. Die Impedanz einer idealen Modellzelle (iMZ-3) im *as prepared*-Zustand und die dazugehörige DRT sind in Abbildung A.2 dargestellt und zeigen das in Abschnitt 4.1.1 beschriebene Verhalten, bei dem die Elektrochemie der Kathode mit einem *RQ*-Element beschrieben werden muss. In dem Modellversuch wird nun für 2.5 h die LSCF-Oberfläche mit 10 ppm SO₂ bei 750 °C passiviert [272, 273, 274, 275, 276], um einen gealterten Zustand der LSCF-Oberfläche zu simulieren. Im Anschluss an

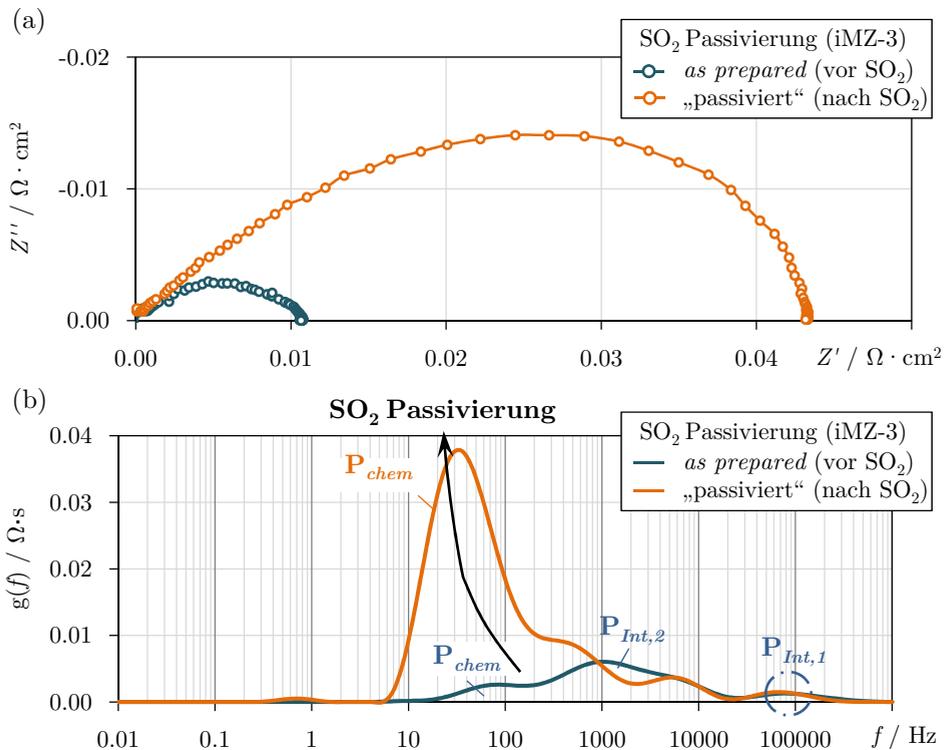


Abbildung A.2.: Modellversuch mit einer idealen Modellzelle (iMZ-3), repräsentativ bei einer Betriebstemperatur von 750 °C und $p_{\text{O}_2} = 1.00 \text{ atm}$.

Die (a) Impedanzspektren und (b) dazugehörigen DRT zeigen, dass das hier verwendete LSCF im *as prepared*-Neuzustand (vor SO₂) ein *RQ*-Verhalten und im gealterten oder „passivierten“ Zustand (nach SO₂) ein *Gerischer*-Verhalten zeigt. Die Messdaten sind halbiert und stellen eine Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche dar.

eine 7 h dauernde Regenerationsphase bei $p_{\text{O}_2} = 1.00 \text{ atm}$ wird wieder eine Impedanz aufgenommen (Abbildung A.2, bezeichnet mit „passiviert“ (nach SO_2)). Es ist zu erkennen, dass nun ein gekoppeltes oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrolliertes Verhalten vorliegt, denn die Impedanz zeigt die Form eines *Gerischer*-Elements (siehe dazu Abbildung 4.1). Mit dem Ansatz, der in Abschnitt 3.4.1 vorgestellt wurde, kann für 750°C ein k^δ -Wert von $2.35 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ und ein D^δ von $5.07 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ extrahiert werden. Diese Werte decken sich mit denen von von BOUWMEESTER ($k^\delta = 1.2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ und $D^\delta = 4.40 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in [198]), von ENDLER-SCHÜCK ($k^\delta = 1.62 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ und $D^\delta = 7.59 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in [49]) und von SOGAARD ($D^\delta = 2.51 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in [27]) publizierten Werten. Dies zeigt, dass die Passivierung der LSCF-Oberfläche mit der SO_2 -Behandlung eine gealterte LSCF-Oberfläche simulieren kann und belegt gleichzeitig, dass sich dann ein gekoppeltes oberflächenaustausch- und festkörperdiffusionskontrolliertes Verhalten einstellt, das mit einem *Gerischer*-Element beschrieben wird.

A.3. Inhomogenitäten in der Kathode

Die REM-Aufnahme in Abbildung A.3 (a) zeigt einen repräsentativen Ausschnitt der Bruchfläche der hier untersuchten Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche, in dem eine Vielzahl an kleinsten Partikeln ($< 100 \text{ nm}$) auf der LSCF-Oberfläche sichtbar sind (Pfeile), die auf Inhomogenitäten der LSCF-Phase hindeuten. Mit dem gezeigten STEM/EDXS-Mappings in Abbildung A.3 (b) können diese kleinsten Partikel La- und Co-haltigen Ausscheidungen an der LSCF-Oberfläche zugeordnet werden, die möglicherweise mit dafür verantwortlich sind, dass das eingesetzte LSCF ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) im *as prepared*-Neuzustand eine exzellente Sauerstoffeinbaukinetik aufweist (siehe Abschnitt 4.1.1). Es hat sich bei weiteren Untersuchungen

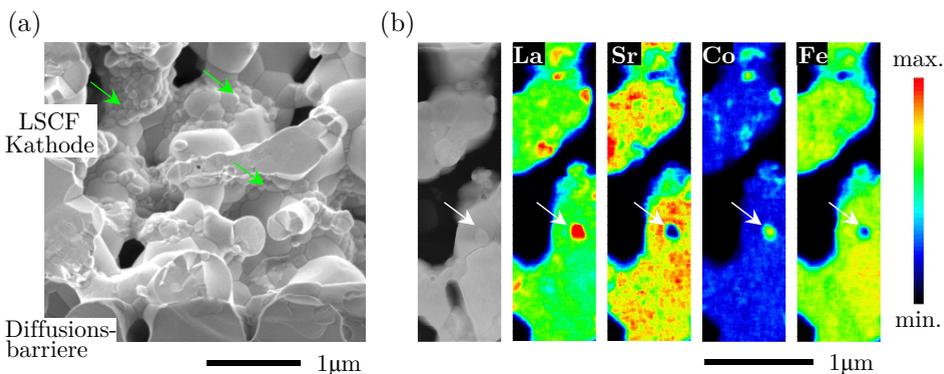


Abbildung A.3.: Inhomogenitäten auf der LSCF-Oberfläche innerhalb der Kathode, repräsentativ an Probenotyp TZ-1300 in (a) und an Probe iMZ-1250 in (b).

Die (a) REM-Aufnahme der Bruchfläche an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche zeigt kleinste Partikel an der LSCF-Oberfläche (grüne Pfeile), die mit dem (b) HAADF-Bild und dem STEM/EDXS-Mapping als La- und Co-haltige Ausscheidungen (weiße Pfeile) identifiziert werden können.

gezeigt, dass diese Inhomogenitäten nicht durch die in Abschnitt 3.1 vorgestellte Präparationsroutine verursacht werden, sondern wahrscheinlich bei der Pulversynthese entstehen. Die dargestellte Materialanalyse wurde am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) von Frau Dr. Störmer durchgeführt.

A.4. LSCF/GDC-Interdiffusion

Der nachfolgend aufgeführte Modellversuch zeigt, dass die gegenseitige Interdiffusion von Kationen an der Grenzfläche LSCF zu GDC bei den verwendeten Sintertemperaturen der Kathode (1080 °C, 3 h) keinen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit hat. Insbesondere wurde in Abschnitt 2.3.4 und 4.1.3 die Bedenken von LI und UHLEN-

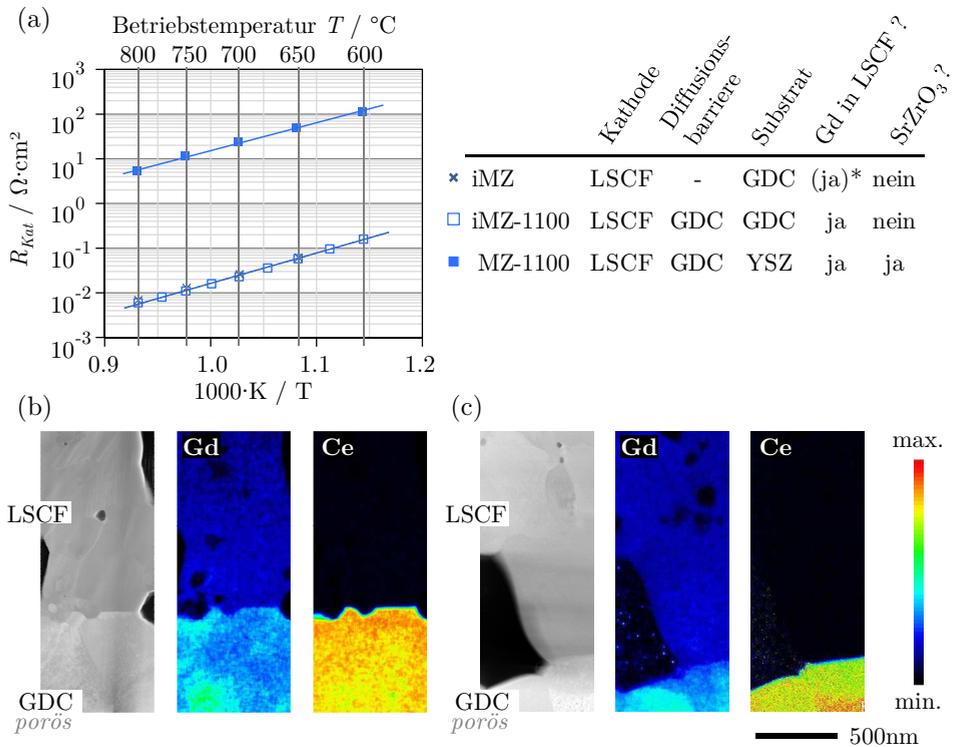


Abbildung A.4.: Modellversuch zur Bewertung des Einflusses von Gd im LSCF-Gitter.

Vergleich der symmetrischen Modellzelle iMZ-1100, bei der die LSCF/GDC-Grenzfläche zwar identisch zu MZ-1100 hergestellt wurde, jedoch ein GDC-Elektrolytsubstrat verwendet wurde, gegenübergestellt einer ideale Modellzelle iMZ-2 ohne SrZrO₃ und MZ-1100 mit SrZrO₃. (a) R_{Kat} , bei $pO_2 = 0.21$ atm und die HAADF-Bilder und STEM/EDXS-Mappings (Farbtafel: Quantifizierung) von der LSCF/GDC-Grenzfläche von (b) iMZ-1100 und (c) MZ-1100, zeigen, dass stets Gd in die LSCF-Kathode diffundiert, dies aber keine Auswirkung auf R_{Kat} hat, im Gegensatz zur SrZrO₃.

BRUCK diskutiert, dass Gd^{3+} -Ion grenzflächennah in das LSCF-Gitter diffundiert und damit die elektrochemischen Eigenschaften negativ beeinflusst [110, 112].

In dem Modellversuch wurde die LSCF/GDC-Grenzfläche von MZ-1100 nachgebildet. MZ-1100 ist die Modellzelle, bei der das Phänomen am deutlichsten auftreten sollte. Dazu wurde GDC siebgedruckt und bei $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ co-gesintert, jedoch wurde das YSZ-Substrat durch ein GDC-Substrat ersetzt, um auszuschließen, dass SrZrO_3 und damit verbundene Verluste auftreten. Es wurde die Probenbezeichnung iMZ-1100, analog zu den idealen Modellzellen gewählt. Abbildung A.4 (a) zeigt, dass der R_{Kat} von iMZ-1100 über den gesamten Betriebstemperaturbereich identisch mit der idealen Modellzelle iMZ ist und damit um drei Größenordnungen geringer als der R_{Kat} von MZ-1100. Die Übersicht in Abbildung A.4 (a) rechts fasst die STEM/EDXS-Analyse in Abbildung A.4 (b) zusammen. Die exakte Quantifizierung ist durch die in den ersten $2\text{ }\mu\text{m}$ stark abfallende Gd-Konzentration ($< 3\text{ at}\%$) nicht verlässlich, jedoch ist festzuhalten, dass in beiden Proben iMZ-1100 und MZ-1100 ein Gd-Signal innerhalb von LSCF gefunden wurde. Von iMZ ist kein STEM/EDXS-Mapping vorhanden, da jedoch in allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben Gd in LSCF gefunden wurde, ist davon auszugehen, dass dies auch für iMZ der Fall ist (angedeutet durch (ja)*). Der Modellversuch beweist somit, dass nicht Gd im LSCF-Gitter für die hohen Polarisationsverluste bei niedrigen GDC/YSZ-Co-Sintertemperaturen verantwortlich ist, sondern die Zweitphase SrZrO_3 , in Kombination mit der Interdiffusion von GDC und YSZ.

A.5. 3D-Rekonstruktion von MZ-1400 ohne LSCF

Die zweidimensionale Rekonstruktion von Probe MZ-1400 nach dem Co-sintern von GDC und YSZ (ohne LSCF-Kathode) in Abbildung 4.36 (d) hatte den Eindruck vermittelt, es bestünde keine Verbindung der Poren innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere zum darüberliegenden Gasraum. Das hätte bedeutet, dass beim LSCF-Sintern keine gasförmige $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Spezies in die Porenräume der GDC-Diffusionsbarriere diffundieren können und wäre eine Erklärung dafür gewesen, warum bei MZ-1400 am wenigsten SrZrO_3 gefunden wurde. Die dreidimensionale FIB/REM-Tomographie² der GDC/YSZ-Grenzfläche und die Oberflächenaufnahme von MZ-1400 nach dem Co-sintern von GDC und YSZ (ohne LSCF) in Abbildung A.5 (a) und (b) widerlegen diese These jedoch. Die Poren innerhalb der GDC-Diffusionsbarriere haben nachweislich eine Verbindung zu dem darüber liegenden Gasraum und sind zusätzlich untereinander verbunden, sodass sicher ist, dass gasförmiges $\text{Sr}(\text{OH})_2$ in den Poren zur Elektrolyt-Grenzfläche diffundieren kann. Dass allerdings nur vereinzelt SrZrO_3 gebildet wird (siehe Abbildung 4.21 (c) und Abbildung 4.37 (d)), ist demnach ausschließlich der Funktionalität einer breiten GDC/YSZ-Interdiffusion geschuldet, die im Kontaktbereich zur Pore eine chemische Zusammensetzung wie GDC aufweist (siehe dazu Abschnitt 4.2.2, Abbildung 4.24).

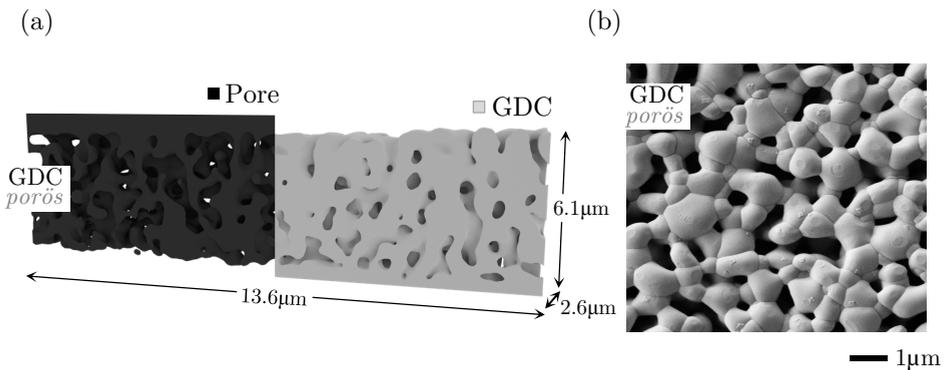


Abbildung A.5.: Mikrostrukturanalyse der GDC-Diffusionsbarriere von Modellzelle MZ-1400 nach dem Co-sintern (ohne LSCF).

Die (a) 3D-Rekonstruktion der Poren (links) und der GDC-Diffusionsbarriere (rechts) zeigt ein verbundenes Porennetzwerk, das eine Verbindung zum darüberliegenden Gasraum hat. Die (b) Aufsicht auf die Oberfläche der GDC-Diffusionsbarriere, bestätigt dies.

²erstellt mit *ScanIP* und *Blender* mit vergrößerter 50 nm Voxelgröße

B. Probenliste, Symbole und Akronyme

B.1. Probenliste

Die Zahlen nach TZ- bzw. MZ- geben die Co-Sintertemperatur von GDC an. Informationen zur Probenpräparation sind in Abschnitt 3.1 beschrieben.

Tabelle B.1.: Technische Vollzellen (TZ) mit LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche auf Ni/YSZ-Anode und Ni/YSZ-Substrat.

Bezeichnung	ID: Intern	ID: Messung	ID: JÜLICH
TZ-PVD	GC-070	Z1-344	III-0620-2
TZ-1100	GC-092	Z1-347	III-0602-4
TZ-1150	GC-091	Z1-345	III-0602-4
TZ-1200	GC-098	Z1-346	III-0569-4
TZ-1250	GC-089	Z1-348	III-0603-2
TZ-1300	GC-108	Z1-275	III-0568-1

Tabelle B.2.: Symmetrische Modellzellen (MZ) mit LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche.

Bezeichnung	ID: Intern	ID: Messung
MZ-1100	Bk305 / (Bk259)	Z3-260 / (ohne LSCF)
MZ-1100-L1 / (L2)	Bk124 / (Bk258)	- / (ohne LSCF)
MZ-1150	Bk105	Z3-186
MZ-1200	Bk088 / (Bk090a)	Z3-178 / (ohne LSCF)
MZ-1250	Bk108	Z3-179
MZ-1250-L1	Bk133	-
MZ-1300	Bk096 / (Bk091a)	Z3-190 / (ohne LSCF)
MZ-1300-3D	Bk094	-
MZ-1350	Bk110	Z3-196
MZ-1400	Bk102 / (Bk100a)	Z3-189 / (ohne LSCF)
MZ-1400-L1 / (L2)	Bk269 / (Bk128)	- / (ohne LSCF)

Tabelle B.3.: Symmetrische ideale Modellzellen (iMZ) mit LSCF/GDC-Grenzfläche.

Bezeichnung	ID: Intern	ID: Messung
iMZ	Bk324	Z2-272
iMZ-2	Bk327	Z3-324
iMZ-3	Bk325	Z6-199
iMZ-1100	Bk244	Z3-231

B.2. Symbole

α	Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen im Gitter [\AA]
α_i	Durchtrittsfaktor in der Butler-Volmer-Gleichung für Elektrode i [-]
$\alpha_{TEC,i}$	thermischen Ausdehnungskoeffiziente von Material i [K^{-1}]
α_W	Parameter der ein-dimensionale Diffusion des Warbugelements [-]
a	volumenspezifische Oberfläche der Kathode [m m^{-3}]
a_i	Aktivität der Spezies i [-]
A	Präexponentialfaktor [-]
A_i	Fläche von Komponente i [m^2]
C_i	Kapazität von Komponente oder Prozess i [F m^{-2}]
c_i	Konzentration der Spezies i (mol-basiert) [mol m^{-3}]
c_L	Konz. freier Gitterplätze (Kationen) [mol m^{-3}]
c_{mc}	Konz. der maximal verfügbaren Sauerstoffplätze im Gitter [mol m^{-3}]
c_o	Konz. der Sauerstoffionen im Gitter [mol m^{-3}]
c_v	Konz. der Sauerstoffleerstellen ($c_{mc} - c_o$) [mol m^{-3}]
d_i	Dicke einer Schicht oder Zellkomponente i [m]
δ	Nicht-Stöchiometrie des Sauerstoffs [-]
δ_R	Sekundärelektronenausbeute [-]
δ_R^m	Maximum der Sekundärelektronenausbeute [-]
D_0	Diffusionskonstante [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
D_i	Festkörperdiffusionskoeffizient der Spezies i [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
D^δ	Festkörperdiffusionskoeffizient von O^{2-} [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
ϵ_i	Anteil von i (Pore \rightarrow Porosität, Material \rightarrow rel. Dichte) [%]
ϵ_0	relative Permittivität im Vakuum ($8.854\,187 \text{ As V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
$\epsilon_{r,i}$	relative Permittivität von Material i [-]
η_i	Überspannung von Prozess i [V]
η_R	Rückstreukoeffizient [-]
$E_{\text{Akt},i}$	Aktivierungsenergie für den Prozess i [eV]
f_i	charakteristische Relaxationsfrequenz von Prozess i [s^{-1}]
f_K	Korrelationsfaktor [-]
F	Faraday-Konstante ($96\,485.3 \text{ A s mol}^{-1}$)
ΔG_M	Gibbs-Migrationsenergie [J]
$\Delta_R G$	freien Reaktionsenthalpie [kJ mol^{-1}]
ΔH_M	Migrationsenthalpie [J]
I	Strom [A]
I_Z	Ionisierungsenergie für Element mit Ordnungszahl Z [kJ mol^{-1}]
j	imaginäre Einheit [-]
J, \vec{J}	Stromdichte [A cm^{-2}]
J_0	Austauschstromdichte in der Butler-Volmer-Gleichung [A m^2]
J_i	Diffusionsfluss der Atome i [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
J_n	normale Stromdichte im FEM-Modell [A]
k^δ	Oberflächenaustauschkoeffizient von O_2/O^{2-} [m s^{-1}]
k_B	Boltzmann-Konstante ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

l_δ	charakteristische Eindringtiefe der Elektrochemie [m]
μ	Beweglichkeit der Sauerstoffionen [$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
$\mu_{i,0}$	chemische Standardpotential der Spezies i [$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
n	Anzahl Ladungsträger [mol^{-1}]
\vec{n}	Normalenvektor im FEM-Modell
n_r	Parameter für den Exponent des RQ-Elements [-]
N_i	Anzahl i = SE, PE, BSE bzw. Voxelanzahl i = Pore, Material
P	Partikelgröße [m]
P_{el}	elektrische Leistung [W cm^{-2}]
P_i	Verlustbehafteter elektrochemischer Prozess i
P_{1A}	Gasdiffusionsverluste in der Anode einer ASC
P_{1C}	Gasdiffusionsverlust in der Kathode einer ASC
$P_{2A,3A}$	Elektrochemie der Anode (Elektro-Oxidation von H_2) einer ASC
P_{2C}	Elektrochemie der Kathode (Sauerstoffreduktion von O_2) einer ASC
P_{chem}	Elektrochemie der Kathode (Sauerstoffreduktion von O_2)
P_{Gas}	Gasdiffusionsverluste
$P_{Int,1}$	Ladungsübertritt von e- (Kontaktnetz/Kathode)
$P_{Int,2}$	Ladungsübertritt von O_2 - (Kathode/Elektrolyt)
P_{HF}	Prozess im hochfrequenten Bereich
P_{NF}	Prozess im niederfrequenten Bereich
P_{SNF}	Prozess im sehr niederfrequenten Bereich
P_{nP}	Prozess assoziiert mit „neuen Prozessen“ von Zweitphasen
p_i	Druck eines Gases i (i= O_2 , H_2O , H_2) [atm]
$p\text{O}_2$	Sauerstoffpartialdruck [atm]
q	die Ladung, mit der Elementarladung ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)
Q	Konstant-Phasen Element [F m^{-2}]
r_i	Ionenradius von Element i [m]
R	universelle Gaskonstante ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_i	Widerstand von i, bezogen auf die Fläche 1 cm^2 [$\Omega \text{ cm}^2$]
R_W	Diffusionswiderstand vom Warburg-Element [$\Omega \text{ cm}^2$]
R_{Pol}	Polarisationswiderstand [$\Omega \text{ cm}^2$]
R_{Kat}	R_i aller Prozesse an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche [$\Omega \text{ cm}^2$]
R_Ω	ohmscher Widerstand [$\Omega \text{ cm}^2$]
R_0	ohmscher Widerstand einer ASC [$\Omega \text{ cm}^2$]
ΔR_Ω	zusätzliche ohmschen Verluste [$\Omega \text{ cm}^2$]
$R_{i,FEM}$	Widerstand berechnet mit dem FEM-Modell [$\Omega \text{ cm}^2$]
$R_{Pol,nP}$	Polarisationswiderstand der „neuen Prozesse“ [$\Omega \text{ cm}^2$]
σ_i	Leitfähigkeit von Ladungsspezies i [S m^{-1}]
ΔS_M	Entropie der Migration [J K^{-1}]
τ	Tortuosität oder Umwegfaktor [-]
τ_i	charakteristische Zeitkonstante von Prozess i [s^{-1}]
t_{chem}	charakteristische Zeitkonstante der Elektrochemie [s^{-1}]
t_G	Goldschmidtscher Toleranzfaktor [-]
T	Betriebstemperatur [$^\circ\text{C}$]
T_W	charakteristische Zeitkonstante des Warburg-Elements [s^{-1}]

U_0	Standardgleichgewichtspotential (bei 1 atm und 25 °C) [V]
U_A	Arbeitsspannung [V]
U_{OCV}	Leerlaufspannung [V]
U_{th}	theoretische Zellspannung [V]
U_{Nernst}	Nernstspannung [V]
γ	thermodynamischer Faktor (bezogen auf c_o) [-]
ν_0	Sprungfrequenz der Atome im Gitter [s^{-1}]
ω	Kreisfrequenz [s^{-1}]
z	die Anzahl gleicher, nächster Nachbarn [-]
$Z(\omega)$	Impedanz mit Realteil $Z'(\omega)$ und Imaginärteil $Z''(\omega)$ [Ωcm^2]
Z	Ordnungszahl [-]

B.3. Akronyme

AE	Augerelektronen
AFL	Anodenfunktionsschicht
ASC	anoden-gestützter Zellaufbau der SOFC
ASR	flächenspezifischer Widerstand
BF	Hell-Feld Detektor
BSE	Rückstreuelektronen
Cermet	<i>engl. ceramic metal</i>
CDC	<i>engl. colossal dielectric constant</i>
CNLS	<i>engl. complex nonlinear least square</i>
CNT	Röntgenstrahl Nano-Tomographie
CPE	Konstant-Phasen Element
DF	Dunkel-Feld
DRT	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten
ECC	Orientierungskontrast
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlust Spektroskopie
EHT	Beschleunigungsspannung
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMF	elektromotorische Kraft
ESB	Ersatzschaltbildmodell
EsB	energie-selektiver Rückstreudetektor
ESC	elektrolyt-gestützter Zellaufbau
ET	Everhart-Thorley Detektor
FEM	Finie Elemente Methode
FIB	fokussierter Ionenstrahl
FRA	Frequenzgenerator
GDC	Gadolinium dotiertes Ceroxid, in dieser Arbeit 20GDC
	10GDC - $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$
	20GDC - $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$
HAADF	Weitwinkel Dunkel-Feld

HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
IAM-WET	Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik
iMZ	ideale Modellzelle, symmetrisch (LSCF/GDC-Substrat)
ID	Interdiffusion, in dieser Arbeit von Gd und Ce in YSZ
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KL	Kathodolumineszenz
KK	Kramers-Kronig
LEIS	niederenergetische Ionenstreupektroskopie
LEM	Laboratorium für Elektronenmikroskopie
LSC	Lanthan-Strontium-Kobaltat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$)
LSCF	Lanthan-Strontium-Ferrit-Kobaltat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$) in dieser Arbeit $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
LSM	Lanthan-Strontium-Manganat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$)
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LZO	Lanthanzirkonat ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)
MIEC	gemischt-ionisch-elektronisch-leitend
MFC	Massenflussregler
MZ	Modellzelle, symmetrisch (LSCF/GDC/YSZ-Substrat)
OCV	Leerlaufspannung
PE	Primärelektronen
PLD	Laserabscheidung
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ScSZ	Scandiumoxid dotiertes Zirkondioxid $10\text{ScSZ} - \text{Sc}_{0.20}\text{Zr}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$
SAED	Feinbereichsbeugung
SD	<i>engl. silicon drift</i>
SDC	Samarium dotiertes Ceroxid
SE	Sekundärelektronen
SIMS	Sekundärionen Massenspektrometrie
SOFC	Hochtemperatur-Brennstoffzelle vom Typ Festoxid
STEM	Rastertransmissionsmikroskopie
SZO	Strontiumzirkonat (SrZrO_3)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TLM	Kettenleitermodell
ToF	<i>engl. time of flight</i>
TZ	technische Vollzelle (siehe ASC)
TPB	Dreiphasengrenze
UI	Leistungskennlinie (Spannung über Strom)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
WD	Arbeitsabstand
XRD	Röntgenbeugung
XRF	Röntgenfluoreszenzspektren
YSZ	Yttriumoxid dotiertes Zirkonoxid, in dieser Arbeit 8YSZ $8\text{YSZ} - \text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{2-\delta}$

C. Betreute Arbeiten, Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

Betreute Arbeiten

- Tom Bausch, „Einfluss von Fremdphasen an der Kathoden/Elektrolyt Grenzfläche – Untersuchung und Modellentwicklung mittels FIB-Tomographie“, Bachelorarbeit, 01.08.2013 - 01.02.2014.
- Syrine Mejri, „Planar solid oxide fuel cells: Overview and current status of the global market for components, stacks and systems“, Seminararbeit, 01.01.2014 - 01.03.2014.
- Juliane Stahl, „Reaktionskinetik an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt bei Variation der Gaszusammensetzung“, Diplomarbeit, 01.03.2014 - 01.09.2014.
- Kazuki Miyahara, „Characterization of sulphur tolerant Ni/GDC composite anodes“, Praktikum (Betreuung zusammen mit T. Dickel), 21.03.2016 - 29.04.2016.
- Florian Wankmüller, „Fremdphasen an der Kathoden-/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)“, Masterarbeit (Betreuung zusammen mit Dr. J. Joos), 01.05.2014 - 01.05.2015.
- Virginia Wilde, „Mikrostrukturuntersuchungen an $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) - $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) - $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) Kathode-Elektrolyt-Grenzflächen in Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFCs)“, Masterarbeit (Hauptbetreuung erfolgte durch Prof. D. Gerthsen und Dr. H. Störmer am LEM), 01.05.2014 - 01.05.2015.

Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

- D. Klotz, J. Szász, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Nano-Structuring of SOFC Anodes by Reverse Current Treatment“, *ECS Trans.*, Bd. 45, Nr. 1, S. 241–249, 2012.
- K. Asano, D. Klotz, J. Hayd, J. Szász, E. Ivers-Tiffée, „Electrochemical Analysis of Nanoscaled $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Thin-Film Cathodes“, *ECS Trans.*, Bd. 57, Nr. 1, S. 2065–2073, 2013.
- J. Szász, D. Klotz, H. Störmer, D. Gerthsen, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Nano-structured Ni/YSZ Anodes: Fabrication and Performance Analysis“, *ECS Trans.*, Bd. 57, Nr. 1, S. 1469–1478, 2013.
- K. Asano, D. Klotz, J. Hayd, J. Szász, E. Ivers-Tiffée, „Electrochemical Analysis of Nanoscaled $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Thin-Film Cathodes“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 161, Nr. 9, S. F940–F943, 2014.
- D. Klotz, J. Hayd, J. Szász, N. H. Menzler, E. Ivers-Tiffée, „Nano-Scaled Mixed Conductors for High Performance SOFCs at $\leq 600^\circ\text{C}$ “, *ECS Trans.*, Bd. 61, Nr. 1, S. 23–29, 2014.

- D. Klotz, J. Hayd, J. Szász, N. H. Menzler, E. Ivers-Tiffée, „Nanoscaling SOFC Electrodes – Boosting the Performance of Anode Supported Cells”, *Proceedings of the 11th European Fuel Cell Forum*, S. B0507, 2014.
- J. Szász, D. Klotz, N. H. Menzler, E. Ivers-Tiffée, „Towards large-scale / industrial Fabrication of Anode-Supported Cells – Detailed Performance Study of Different Coating Techniques for Anode and Electrolyte”, *Proceedings of the 11th European Fuel Cell Forum*, S. A1101, 2014.
- J. Szász, F. Wankmüller, V. Wilde, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, „Nature and Functionality of Oxygen/Cathode/Electrolyte-Interfaces in SOFCs”, *ECS Trans.*, Bd. 66, Nr. 2, S. 79–87, 2015.
- J. Szász, F. Wankmüller, V. Wilde, H. Störmer, D. Gerthsen, N. H. Menzler, E. Ivers-Tiffée, „High-Performance Cathode/Electrolyte Interfaces for SOFC”, *ECS Trans.*, Bd. 68, Nr. 1, S. 763–771, 2015.
- A. Weber, J. Szász, S. Dierickx, C. Endler-Schuck, E. Ivers-Tiffée, „Accelerated Lifetime Tests for SOFCs”, *ECS Trans.*, Bd. 68, Nr. 1, S. 1953–1960, 2015.
- V. Wilde, H. Störmer, J. Szász, F. Wankmüller, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, „Effect of $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ Sintering Temperature on Formation of a SrZrO_3 blocking Layer between $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$, $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ and $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ”, *ECS Trans.*, Bd. 66, Nr. 2, S. 103–107, 2015.
- L. Almar, J. Szász, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Determining the Oxygen Transport Kinetics of BSCF by a Detailed Electrochemical Study”, *Proceedings of the 12th European Fuel Cell Forum*, B1207, 2016.
- J. Szász, F. Wankmüller, V. Wilde, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, „High-Performance Cathode/Electrolyte Interfaces for SOFC”, *Proceedings of the 12th European Fuel Cell Forum*, B1502, 2016.
- F. Wankmüller, J. Szász, J. Joos, V. Wilde, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, „Understanding performance limiting impacts in SOFCs - visualizing the nature of cathode/electrolyte interfaces using advanced FIB-SEM tomography techniques”, *Proceedings of the 12th European Fuel Cell Forum*, B1203, 2016.
- L. Almar, J. Szász, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Oxygen Transport Kinetics of Mixed Ionic-Electronic Conductors by Coupling Focused Ion Beam Tomography and Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 164, Nr. 4, S. 289–297, 2017.
- J. Szász, S. Seils, D. Klotz, H. Störmer, M. Heilmaier, D. Gerthsen, H. Yokokawa, E. Ivers-Tiffée, „High-Resolution Studies on Nanoscaled Ni/YSZ Anodes”, *Chem. Mater.*, Bd. 29, Nr. 12, S. 5113–5123, 2017.
- J. Szász, F. Wankmüller, J. Joos, V. Wilde, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, „Correlating cathode/electrolyte interface characteristics to SOFC performance”, *ECS Trans.*, Bd. 77, Nr. 10, S. 27–34, 2017.

- F. Wankmüller, J. Szász, J. Joos, V. Wilde, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, „Correlative tomography at the cathode/electrolyte interfaces of solid oxide fuel cells”, *J. Power Sources*, Bd. 360, S. 399–408, 2017.
- E. Ivers-Tiffée, L. Almar, J. Szász, M. Meffert, H. Störmer, D. Gerthsen, „Enhancing Phase Stability and CO₂ Tolerance of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}”, *ECS Trans.*, Bd. 80, Nr. 9, S. 13–19, 2017.
- L. Almar, H. Störmer, M. Meffert, J. Szász, F. Wankmüller, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, „Improved Phase Stability and CO₂ Poisoning Robustness of Y-Doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} SOFC Cathodes at Intermediate Temperatures”, *ACS Appl. Energy Mater.*, Bd. 1, Nr. 3, S. 1316–1327, 2018.
- V. Wilde, H. Störmer, J. Szász, F. Wankmüller, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, „Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂ Diffusion Barrier Layer between (La_{0.58}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-δ} Cathode and Y_{0.16}Zr_{0.84}O₂ Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells: Effect of Barrier Layer Sintering Temperature on Microstructure”, *ACS Appl. Energy Mater.*, Bd. 1, S. 6790–6800, 2018.
- J. Szász, F. Wankmüller, V. Wilde, H. Störmer, D. Gerthsen, N. H. Menzler, E. Ivers-Tiffée, „Nature and Functionality of La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} / Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} / Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{2-δ} Interfaces in SOFCs”, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 10, Nr. 165, S. F898–F906, 2018.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Sterner I. Stadler, „Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration“, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [2] M. Schlesinger, D. Lindenberger, C. Lutz, „Endbericht: Entwicklung der Energiemärkte – Energiereferenzprognose“, Prognos AG, EWI und GWS im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Basel/Köln/Osnabrück, 2014.
- [3] T. Klaus, C. Vollmer, K. Werner, H. Lehmann, K. Müschen, „Energieziel 2050: 100% Strom aus erneuerbaren Quellen“, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2010.
- [4] J. Nitsch, T. Pregger, T. Naegler, D. Heide, D. L. de Tena, F. Trieb, Y. Scholz, K. Nienhaus, N. Gerhardt, M. Sterner, T. Trost, A. von Oehsen, R. Schwinn, C. Pape, H. Hahn, M. Wickert, B. Wenzel, „Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland bei Berücksichtigung der Entwicklung in Europa und global“, DLR-TT, 2012.
- [5] G. Volk, „Vortrag: Das Gasnetz als universeller Speicher – Chancen und Grenzen“, Bundesnetzagentur, Birkenfeld, 2013.
- [6] H. Ammermann, P. Hoff, M. Atanasio, J. Aylor, M. Kaufmann, O. Tisler, „Stationary fuel cells in distributed generation: A study for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking“, EU publications, 2015.
- [7] J. Mitzel A. K. Friedrich, „Wasserstoff und Brennstoffzellen“, *BWK Magazin*, Bd. 69, Nr. 5, S. 124 – 134, 2017.
- [8] A. Leonide, „SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy“, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2010.
- [9] W. Grove, „XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum“, *Philosophical Magazine Series 3*, Bd. 14, Nr. 86-87, S. 127–130, 1839.
- [10] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 1, S. B36–B41, 2008.
- [11] E. Ivers-Tiffée, „Vorlesungsskript: Batterien und Brennstoffzellen“, 2017.

- [12] L. Blum, P. Batfalsky, Q. Fang, L. G. J. de Haart, J. Malzbender, N. Margaritis, N. H. Menzler, R. Peters, „SOFC Stack and System Development at Forschungszentrum Jülich”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 162, Nr. 10, S. F1199–F1205, 2015.
- [13] W. Nernst, „Über Wasserstoffentwicklung”, *Zeitschrift für Elektrochemie*, Bd. 6, Nr. 2, S. 37–41, 1899.
- [14] S. Koch, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, Y.-L. Liu, N. Dekker, B. Rietveld, B. de Haart, F. Tietz, „Solid Oxide Fuel Cell Performance under Severe Operating Conditions”, *Fuel Cells*, Bd. 6, Nr. 2, S. 130–136, 2006.
- [15] M. Kornely, „Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks”, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2012.
- [16] A. Weber, „Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Komponenten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC”, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2002.
- [17] A. J. Bard L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [18] J. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, New York: Wiley Interscience, 1987.
- [19] M. Gerstl, E. Navickas, G. Friedbacher, F. Kubel, M. Ahrens, J. Fleig, „The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers”, *Solid State Ionics*, Bd. 185, Nr. 1, S. 32–41, 2011.
- [20] V. Sonn E. Ivers-Tiffée, „Degradation in Ionic Conductivity of Ni/YSZ Anode Cermets”, *Proceedings of the 8th European Fuel Cell Forum*, S. B1005, 2008.
- [21] S. Dierickx, J. Joos, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Advanced impedance modelling of Ni/8YSZ cermet anodes”, *Electrochimica Acta*, Bd. 265, S. 736–750, 2018.
- [22] S. P. S. Badwal, „Stability of solid oxide fuel cell components”, *Solid State Ionics*, Bd. 143, Nr. 1, S. 39–46, 2001.
- [23] E. Ivers-Tiffée, J. Hayd, D. Klotz, A. Leonide, F. Han, A. Weber, „Performance Analysis and Development Strategies for Solid Oxide Fuel Cells”, *ECS Transactions*, Bd. 35, Nr. 1, S. 1965–1973, 2011.
- [24] J. Hayd, „Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen”, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2012.
- [25] A. Mai, „Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)”, Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2004.
- [26] W. Sitte, E. Bucher, W. Preis, „Nonstoichiometry and Transport Properties of Strontium-Substituted Lanthanum Cobaltites”, *Solid State Ionics*, Bd. 154-155, S. 517–522, 2002.

- [27] M. Søgaaard, P. Hendriksen, M. Mogensen, F. Poulsen, E. Skou, „Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum cobaltite”, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 37-38, S. 3285–3296, 2006.
- [28] M. Lankhorst, H. J. Bouwmeester, H. Verweij, „High-Temperature Coulometric Titration of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ”, *Journal of Solid State Chemistry*, Bd. 133, Nr. 2, S. 555–567, 1997.
- [29] Lankhorst M., Bouwmeester H. J. M., and Verweij H., „Use of the Rigid Band Formalism to Interpret the Relationship Between O Chemical Potential and Electron Concentration in $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ”, *Physical Review Letters*, Bd. 77, Nr. 14, S. 2989–2992, 1996.
- [30] L.-W. Tai, M. Nasrallah, H. Anderson, D. Sparlin, S. Sehlin, Tai, „Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ”, *Solid State Ionics*, Bd. 76, Nr. 94, S. 273–283, 1995.
- [31] L.-W. Tai, M. Nasrallah, H. Anderson, D. Sparlin, S. Sehlin, „Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ”, *Solid State Ionics*, Bd. 76, Nr. 94, S. 259–271, 1995.
- [32] A. Petric, P. Huang, F. Tietz, „Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O Perovskites for Solid Oxide Fuel Cells and Gas Separation Membranes”, *Solid State Ionics*, Bd. 135, Nr. 1-4, S. 719–725, 2000.
- [33] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, L. R. Pederson, W. J. Weber, „Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M = Sr, Ba, Ca)”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 143, Nr. 9, S. 2722–2729, 1996.
- [34] B. Steele, „Oxygen ion conductors and their technological applications”, *Materials Science and Engineering: B*, Bd. 13, Nr. 2, S. 79–87, 1992.
- [35] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, Bd. 4, S. 226, 1889.
- [36] J. Kilner, „Fast oxygen transport in acceptor doped oxides”, *Solid State Ionics*, Bd. 129, Nr. 1-4, S. 13–23, 2000.
- [37] J. Mizusaki, J. Tabuchi, T. Matsuura, S. Yamauchi, K. Fueki, „Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of Nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 136, Nr. 7, S. 2082–2088, 1989.
- [38] J. Joos, „Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes”, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2015.
- [39] A. Mai, V. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver, „Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells Part I. Variation of composition”, *Solid State Ionics*, Bd. 176, Nr. 15-16, S. 1341–1350, 2005.

- [40] L. Dieterle, P. Bockstaller, D. Gerthsen, J. Hayd, E. Ivers-Tiffée, U. Guntow, „Microstructure of Nanoscaled $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, *Advanced Energy Materials*, Bd. 1, Nr. 2, S. 249–258, 2011.
- [41] J. Hayd, H. Yokokawa, E. Ivers-Tiffée, „Hetero-Interfaces at Nanoscaled $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ Thin-Film Cathodes Enhancing Oxygen Surface-Exchange Properties”, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 160, Nr. 4, S. F351–F359, 2013.
- [42] J. W. Han, B. Yildiz, „Mechanism for enhanced oxygen reduction kinetics at the $(\text{La,Sr})\text{CoO}_{3-\delta}/(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_{4+\delta}$ hetero-interface”, *Energy & Environmental Science*, Bd. 5, Nr. 9, S. 8598, 2012.
- [43] F. Tietz, „Thermal Expansion of SOFC Materials”, *Ionics*, Bd. 5, Nr. 1-2, S. 129–139, 1999.
- [44] S. Bishop, „Chemical expansion of solid oxide fuel cell materials: A brief overview”, *Acta Mechanica Sinica*, Bd. 29, Nr. 3, S. 312–317, 2013.
- [45] V. Dusastre, J. A. Kilner, „Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications”, *Solid State Ionics*, Bd. 126, S. 163–174, 1999.
- [46] J. Laurencin, M. Hubert, D. F. Sanchez, S. Pylypko, M. Morales, A. Morata, B. Morel, D. Montinaro, F. Lefebvre-joud, E. Siebert, „Degradation mechanism of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} / \text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ composite electrode operated under solid oxide electrolysis and fuel cell conditions”, *Electrochimica Acta*, Bd. 241, S. 459–476, 2017.
- [47] B. Hu, Y. Wang, C. Xia, „Oxygen incorporation at the three-phase boundary of LSCF–SDC composite”, *Journal of Power Sources*, Bd. 269, S. 180–188, 2014.
- [48] S. B. Adler, J. Lane, B. Steele, „Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes”, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 143, Nr. 11, S. 3554–3564, 1996.
- [49] C. Endler-Schuck, J. Joos, C. Niedrig, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „The chemical oxygen surface exchange and bulk diffusion coefficient determined by impedance spectroscopy of porous $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathodes”, *Solid State Ionics*, Bd. 269, S. 67–79, 2015.
- [50] F. Han, R. Mücke, T. Van Gestel, A. Leonide, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer, D. Stöver, „Novel high-performance solid oxide fuel cells with bulk ionic conductance dominated thin-film electrolytes”, *Journal of Power Sources*, Bd. 218, S. 157–162, 2012.
- [51] T. Etsell S. Flengas, „The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes”, *Chem. Rev.*, Bd. 70, Nr. 3, S. 340–375, 1970.
- [52] V. Kharton, E. Naumovich, A. Vecher, „Research on the Electrochemistry of Oxygen Ion Conductors in the Former Soviet Union”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Bd. 3, S. 61–81, 1999.

- [53] P. Shewmon, *Diffusion in Solids*, 2. Auflage, Springer, 2016.
- [54] B. Ilschner, „Über die Beweglichkeit und die Beziehungen von Nernst-Einstein und von Onsager“, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Bd. 62, Nr. 9, S. 989–991, 1958.
- [55] O. Yamamoto, Y. Arachi, H. Sakai, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, T. Aichi, „Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells“, *Ionics*, Bd. 4, Nr. 5, S. 403–408, 1998.
- [56] P. Manning, J. Sirman, R. De Souza, J. Kilner, „The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol% single crystal yttria stabilised zirconia“, *Solid State Ionics*, Bd. 100, Nr. 1-2, S. 1–10, 1997.
- [57] J. Luo, D. Almond, R. Stevens, „Ionic Mobilities and Association Energies from an Analysis of Electrical Impedance of ZrO_2 - Y_2O_3 Alloys“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 83, Nr. 7, S. 1703–1708, 2000.
- [58] M. Weller H. Schubert, „Defects in ZrO_2 - Y_2O_3 Studied by Mechanical and Dielectric Loss Measurements“, *Solid State Ionics*, S. 569–574, 1992.
- [59] M. Weller, H. Schubert, P. Kountouros, „Mechanical and Dielectric Loss Measurements in Y_2O_3 - ZrO_2 and TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 Ceramics“, in *Science and Technology of Zirconia V*, S. P. S. Badwal, M. Bannister, R. Hannink. Lancaster: Technomic Publishing Company Inc., 1993, S. 546–554.
- [60] R. Chiba, F. Yoshimura, J. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa, K. Endou, „Ionic conductivity and morphology in Sc_2O_3 and Al_2O_3 doped ZrO_2 films prepared by the sol-gel method“, *Solid State Ionics*, Bd. 104, S. 259–266, 1997.
- [61] M. Inozemtsev, M. V. Perfilov, V. Gorelov, „Effect of annealing on the electrical and structural properties of electrolytes based on ZrO_2 “, *Soviet Electrochem.*, Bd. 12, S. 1128, 1976.
- [62] M. Chen, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, „Thermodynamic modeling of the ZrO_2 - $YO_{1.5}$ system“, *Solid State Ionics*, Bd. 170, Nr. 3-4, S. 255–274, 2004.
- [63] B. Butz, P. Kruse, H. Störmer, D. Gerthsen, A. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic Y_2O_3 -doped ZrO_2 “, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 37-38, S. 3275–3284, 2006.
- [64] B. Butz, R. Schneider, D. Gerthsen, M. Schowalter, A. Rosenauer, „Decomposition of 8.5mol.% Y_2O_3 -doped zirconia and its contribution to the degradation of ionic conductivity“, *Acta Materialia*, Bd. 57, Nr. 18, S. 5480–5490, 2009.
- [65] R. Ruh, H. J. Garrett, R. F. Domagala, V. A. Patel, „The System Zirconia-Scandia“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 60, Nr. 9-10, S. 399–403, 1977.
- [66] H. Mehrer, *Diffusion in Solids : Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer, 2007.

- [67] W. D. Callister D. G. Rethwisch, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: eine Einführung / Übersetzungshrg.: Michael Scheffler*, 1. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [68] H. Yokokawa, N. Sasaki, T. Kawada, M. Dokiya, „Phase Diagram Calculations for ZrO₂ Based Ceramics: Thermodynamic Regularities in Zirconate Formation and Solubilities of Transition Metal Oxides”, in *Science and Technology of Zirconia V*, S. Badwal, M. Bannister, R. Hannink. Basel, Schweiz: Technomic Publishing AG, 1993, S. 59–67.
- [69] T. Engel P. Reid, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, Pearson Studium, 2006.
- [70] H. Yokokawa, S. Yamauchi, T. Matsumoto, *CHD Manual - MALT for Windows*, Tokyo, Japan: Kagaku Gijutsu-Sha, 2002.
- [71] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, „Thermodynamic stabilities of perovskite oxides for electrodes and other electrochemical materials”, *Solid State Ionics*, Bd. 52, Nr. 1-3, S. 43–56, 1992.
- [72] V. Butler, C. Catlow, B. Fender, J. Harding, „Dopant ion radius and ionic conductivity in cerium dioxide”, *Solid State Ionics*, Bd. 8, Nr. 2, S. 109–113, 1983.
- [73] R. Gerhardt-Anderson A. Nowick, „Ionic conductivity of CeO₂ with trivalent dopants of different ionic radii”, *Solid State Ionics*, Bd. 5, S. 547–550, 1981.
- [74] J. Faber, C. Geoffroy, A. Roux, A. Sylvestre, P. Abélard, „A Systematic investigation of the dc electrical conductivity of rare-earth doped ceria”, *Applied Physics A Solids and Surfaces*, Bd. 49, Nr. 3, S. 225–232, 1989.
- [75] Y. Hidenori, K. Eguchi, H. Arai, „Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell”, *Solid State Ionics*, Bd. 36, Nr. 1-2, S. 71–75, 1989.
- [76] Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, „Ionic conductivity in the CeO₂–Gd₂O₃ system (0.05≤Gd/Ce≤0.4) prepared by oxalate coprecipitation”, *Solid State Ionics*, Bd. 148, Nr. 3-4, S. 567–573, 2002.
- [77] R. D. Shannon, „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica Section A*, Bd. 32, Nr. 5, S. 751–767, 1976.
- [78] D. A. Andersson, S. I. Simak, N. V. Skorodumova, I. A. Abrikosov, B. Johansson, „Optimization of ionic conductivity in doped ceria”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Bd. 103, Nr. 10, S. 3518–21, 2006.
- [79] S. Grieshammer, M. Nakayama, M. Martin, „Association of defects in doped non-stoichiometric ceria from first principles”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 18, Nr. 5, S. 3804–3811, 2016.

- [80] T. I. Politova J. T. Irvine, „Investigation of scandia-yttria-zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells - Influence of yttria content in system $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{11-x}(ZrO_2)_{89}$ ”, *Solid State Ionics*, Bd. 168, Nr. 1-2, S. 153–165, 2004.
- [81] J. Kilner B. Steele, „Mass Transport in Anion-Deficient Fluorite Oxides”, in *Nonstoichiometric Oxides*. Elsevier, 1981, S. 233–269.
- [82] D. Schneider, L. J. Gauckler, M. Gödickemeier, „Nonstoichiometry and Defect Chemistry of Ceria Solid Solutions”, *Journal of Electroceramics*, Bd. 1, Nr. 2, S. 165–172, 1997.
- [83] Y. Hirata, K. Matsumoto, S. Sameshima, N. Matsunaga, M. Nagamori, T. Shimonosono, „Cell performance of strontium ruthenium oxide cathode/ Gd-doped ceria (GDC) electrolyte/ nickel-GDC anode system”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Bd. 117, Nr. 1371, S. 1141–1146, 2009.
- [84] Z. Shao M. O. Tadé, *Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Reihe Green Chemistry and Sustainable Technology, Berlin, Heidelberg: Springer, 2016, Bd. 37, Nr. 8.
- [85] E. D. Wachsman, P. Jayaweera, N. Jiang, D. M. Lowe, B. G. Pound, „Stable High Conductivity Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolytes”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 144, Nr. 1, S. 233, 1997.
- [86] F. W. Poulsen N. van der Puil, „Phase relations and conductivity of Sr- and La-zirconates”, *Solid State Ionics*, Bd. 53-56, S. 777–783, 1992.
- [87] H. Yokokawa, Y. Hori, T. Shigehisa, M. Suzuki, S. Inoue, T. Suto, K. Tomida, M. Shimazu, A. Kawakami, H. Sumi, M. Ohmori, N. Mori, T. Iha, K. Yamaji, H. Kishimoto, K. Develos-Bagarinao, K. Sasaki, S. Taniguchi, T. Kawada, M. Muramatsu, K. Terada, K. Eguchi, T. Matsui, H. Iwai, M. Kishimoto, N. Shikazono, Y. Mugikura, T. Yamamoto, M. Yoshikawa, K. Yasumoto, K. Asano, Y. Matsuzaki, S. Amaha, T. Somekawa, „Recent Achievements of NEDO Durability Project with an Emphasis on Correlation Between Cathode Overpotential and Ohmic Loss”, *Fuel Cells*, Bd. 17, Nr. 4, S. 473–497, 2017.
- [88] S. Uhlenbruck, N. Jordan, D. Sebold, H. Buchkremer, V. A. C. Haanappel, D. Stöver, „Thin Film Coating Technologies of $(Ce,Gd)O_{2-\delta}$ Interlayers for Application in Ceramic High-Temperature Fuel Cells”, *Thin Solid Films*, Bd. 515, Nr. 7-8, S. 4053–4060, 2007.
- [89] N. Jordan, W. Assenmacher, S. Uhlenbruck, V. A. C. Haanappel, „Protecting layers manufactured by physical vapor deposition for IT-SOFC”, *Solid State Ionics*, Bd. 179, S. 919–923, 2008.
- [90] G. Constantin, C. Rossignol, P. Briois, A. Billard, L. Dessemond, E. Djurado, „Efficiency of a dense thin CGO buffer layer for solid oxide fuel cell operating at intermediate temperature”, *Solid State Ionics*, Bd. 249-250, S. 98–104, 2013.

- [91] F. Fonseca, S. Uhlenbruck, R. Nedélec, H. Buchkremer, „Properties of bias-assisted sputtered gadolinia-doped ceria interlayers for solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 6, S. 1599–1604, 2010.
- [92] Z. Lu, X.-D. Zhou, D. Fisher, J. Templeton, J. Stevenson, N. Wu, A. Ignatiev, „Enhanced performance of an anode-supported YSZ thin electrolyte fuel cell with a laser-deposited $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ interlayer”, *Electrochemistry Communications*, Bd. 12, Nr. 2, S. 179–182, 2010.
- [93] F. Wang, M. Nishi, M. E. Brito, H. Kishimoto, K. Yamaji, H. Yokokawa, T. Horita, „Sr and Zr Diffusion in LSCF/10GDC/8YSZ Triplets for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)”, *Journal of Power Sources*, Bd. 258, S. 281–289, 2014.
- [94] S. Sønderby, P. L. Popa, J. Lu, B. H. Christensen, K. P. Almqvist, L. P. Nielsen, P. Eklund, „Strontium diffusion in magnetron sputtered gadolinia-doped ceria thin film barrier coatings for solid oxide fuel cells”, *Advanced Energy Materials*, Bd. 3, Nr. 7, S. 923–929, 2013.
- [95] P. Plonczak, M. Joost, J. Hjelm, M. Søgaaard, M. Lundberg, P. V. Hendriksen, „A high performance ceria based interdiffusion barrier layer prepared by spin-coating”, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 3, S. 1156–1162, 2011.
- [96] A. O. Störmer, J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler, „Spray pyrolysis of electrolyte interlayers for vacuum plasma-sprayed SOFC”, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 19-25 SPEC. ISS., S. 2075–2079, 2006.
- [97] A. Mai, V. Haanappel, F. Tietz, D. Stöver, „Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells Part II. Influence of the CGO interlayer”, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 19-25, S. 2103–2107, 2006.
- [98] T. Ivas, „Ce-Gd-Co-Oxides: Phase Equilibria and Defect Chemistry in Bulk and Grain Boundaries”, Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2013.
- [99] Y. Zhou M. Rahaman, „Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO_2 powders”, *Journal of Materials Research*, Bd. 8, Nr. 07, S. 1680–1686, 1993.
- [100] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, „Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte”, *Solid State Ionics*, Bd. 86-88, Nr. PART 2, S. 1255–1258, 1996.
- [101] H. J. Choi, Y. H. Na, D. W. Seo, S. K. Woo, S. D. Kim, „Densification of gadolinia-doped ceria diffusion barriers for SOECs and IT-SOFCs by a sol-gel process”, *Ceramics International*, Bd. 42, Nr. 1, S. 545–550, 2015.
- [102] C. Nicollet, J. Waxin, T. Dupeyron, A. Flura, J.-M. Heintz, J. P. Ouweltjes, P. Piccardo, A. Rougier, J.-C. Grenier, J.-M. Bassat, „Gadolinium doped ceria interlayers for Solid Oxide Fuel Cells cathodes: Enhanced reactivity with sintering aids (Li, Cu, Zn), and improved densification by infiltration”, *Journal of Power Sources*, Bd. 372, S. 157–165, 2017.

- [103] C. Kleinlogel L. J. Gauckler, „Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions”, *Solid State Ionics*, Bd. 135, Nr. 1-4, S. 567–573, 2000.
- [104] S. Jung-Hoon, M. G. Jung, H. W. Park, H.-T. Lim, „The Effect of Fabrication Conditions for GDC Buffer Layer on Electrochemical Performance of Solid Oxide Fuel Cells”, *Nano-Micro Letters*, Bd. 5, Nr. 3, S. 151–158, 2013.
- [105] A. Tsoga, A. Naoumidis, A. Gupta, D. Stöver, „Microstructure and Interdiffusion Phenomena in YSZ-CGO Composite Electrolyte”, *Materials Science Forum*, Bd. 308-311, S. 794–799, 1999.
- [106] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, „Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology”, *Acta Materialia*, Bd. 48, Nr. 18-19, S. 4709–4714, 2000.
- [107] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya, „Revised Phase Diagram of the System ZrO_2 - CeO_2 Below $1400^\circ C$ ”, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 66, Nr. 7, S. 506–510, 1983.
- [108] D.-j. Kim, „Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility limits in Fluorite-Structure MO_2 Oxide ($M = Hf^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}$) Solid Solutions”, *Journal American Chemical Society*, Bd. 72, S. 1415–1421, 1989.
- [109] R. Kiebach, W. Zhang, M. Chen, K. Norrman, H. J. Wang, J. R. Bowen, R. Barfod, P. V. Hendriksen, W. Zhang, „Stability of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ cathodes during sintering and solid oxide fuel cell operation”, *Journal of Power Sources*, Bd. 283, Nr. July, S. 151–161, 2015.
- [110] Z.-P. Li, M. Toshiyuki, G. J. Auchterlonie, J. Zou, D. John, „Mutual Diffusion Occurring at the Interface between $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Cathode and Gd-doped Ceria Electrolyte during IT-SOFC Cell Preparation”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Bd. 3, Nr. 7, S. 2772–2778, 2011.
- [111] M. Izuki, M. E. Brito, K. Yamaji, H. Kishimoto, D.-H. Cho, T. Shimonosono, T. Horita, H. Yokokawa, „Interfacial stability and cation diffusion across the LSCF/GDC interface”, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7232–7236, 2011.
- [112] S. Uhlenbruck, T. Moskalewicz, N. Jordan, H.-J. Penkalla, H. Buchkremer, „Element interdiffusion at electrolyte–cathode interfaces in ceramic high-temperature fuel cells”, *Solid State Ionics*, Bd. 180, Nr. 4-5, S. 418–423, 2009.
- [113] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, „Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, Bd. 22, Nr. 2-3, S. 241–246, 1987.
- [114] A. Mitterdorfer L. J. Gauckler, „ $La_2Zr_2O_7$ formation and oxygen reduction kinetics of the $La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO_3, O_2(g)|YSZ$ system”, *Solid State Ionics*, Bd. 111, Nr. 3-4, S. 185–218, 1998.

- [115] J. van Roosmalen E. Cordfunke, „Chemical reactivity and interdiffusion of (La,Sr)MnO₃ and (Zr,Y)O₂, solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials”, *Solid State Ionics*, Bd. 52, Nr. 4, S. 303–312, 1992.
- [116] T. Setoguchi, T. Inoue, H. Takebe, K. Eguchi, K. Morinaga, H. Arai, „Fabrication and evaluation of flat thick film type solid oxide fuel cell”, *Solid State Ionics*, Bd. 37, Nr. 2-3, S. 217–221, 1990.
- [117] G. Kostogloudis, G. Tsiniarakis, C. Ftikos, „Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathodes and yttria stabilized zirconia”, *Solid State Ionics*, Bd. 135, Nr. 1-4, S. 529–535, 2000.
- [118] H. Yokokawa, „Thermodynamic analysis on interface between perovskite electrode and YSZ electrolyte”, *Solid State Ionics*, Bd. 40-41, S. 398–401, 1990.
- [119] J. Labrincha, J. Frade, F. Marques, „Defect structure of SrZrO₃”, *Solid State Ionics*, Bd. 61, Nr. 1-3, S. 71–75, 1993.
- [120] J. Labrincha, L.-J. Meng, M. Santos, F. Marques, J. Frade, „Evaluation of deposition techniques of cathode materials for solid oxide fuel cells”, *Materials Research Bulletin*, Bd. 28, Nr. 2, S. 101–109, 1993.
- [121] M. Gödickemeier, L. J. Gauckler, „Engineering of Solid Oxide Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 145, Nr. 2, S. 414, 1998.
- [122] H. Uchida, S.-I. Arisaka, M. Watanabe, „High Performance Electrode for Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cells La(Sr)CoO₃ Cathode with Ceria Interlayer on Zirconia Electrolyte”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Bd. 2, Nr. 9, S. 428–430, 1999.
- [123] F. S. Baumann, „Oxygen reduction kinetics on mixed conducting SOFC model cathodes”, Dissertation, Universität Stuttgart, 2006.
- [124] J. Pena-Matríguez, D. Marrero-López, C. Sánchez-Bautista, A. Dos Santos-García, J. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, P. Núñez, „Effect of a CGO buffer layer on the performance of LSCF cathode in YSZ-based SOFC”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Bd. 49, Nr. 1, S. 15–22, 2010.
- [125] D. Papurello, D. Menichini, A. Lanzini, „Distributed relaxation times technique for the determination of fuel cell losses with an equivalent circuit model to identify physicochemical processes”, *Electrochimica Acta*, Bd. 258, S. 98–109, 2017.
- [126] J. S. Hammond, G. L. Fisher, S. R. Bryan, R. Kanarbik, P. Möller, „FIB-TOF Tomography of Solid Oxide Fuel Cells”, *Microsc. Microanal.* 19, Bd. 19, Nr. 2, S. 672–673, 2013.

- [127] A. Priebe, P. Bleuet, G. Goret, J. Laurencin, D. Montinaro, J.-P. Barnes, „State-of-the-Art Three-Dimensional Chemical Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Using Focused Ion Beam Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Tomography”, *Microscopy and Microanalysis*, Bd. 22, Nr. 06, S. 1261–1269, 2016.
- [128] D. F. Sanchez, D. Grolimund, M. Hubert, „A 2D and 3D X-ray μ -diffraction and μ -fluorescence study of a mixed ionic electronic conductor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 42, S. 1203–1211, 2017.
- [129] F. Wankmüller, „Fremdphasen an der Kathoden-/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)”, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2015.
- [130] J. Szász, F. Wankmüller, V. Wilde, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, „Nature and Functionality of Oxygen/Cathode/Electrolyte-Interfaces in SOFCs”, *ECS Transactions*, Bd. 66, Nr. 2, S. 79–87, 2015.
- [131] J. Szász, F. Wankmüller, V. Wilde, H. Störmer, D. Gerthsen, N. H. Menzler, E. Ivers-Tiffée, „High-Performance Cathode/Electrolyte Interfaces for SOFC”, *ECS Transactions*, Bd. 68, Nr. 1, S. 763–771, 2015.
- [132] F. Wankmüller, J. Szász, J. Joos, V. Wilde, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, „Correlative tomography at the cathode/electrolyte interfaces of solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, Bd. 360, S. 399–408, 2017.
- [133] T. Matsui, M. Komoto, H. Muroyama, K. Kishida, H. Inui, K. Eguchi, „Degradation factors in (La,Sr)(Co,Fe)O_{3- δ} cathode/Sm₂O₃-CeO₂ interlayer/Y₂O₃-ZrO₂ electrolyte system during operation of solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, Bd. 312, S. 80–85, 2016.
- [134] F. Wang, M. E. Brito, K. Yamaji, D.-H. Cho, M. Nishi, H. Kishimoto, T. Horita, H. Yokokawa, „Effect of polarization on Sr and Zr diffusion behavior in LSCF/GDC/YSZ system”, *Solid State Ionics*, Bd. 262, S. 454–459, 2014.
- [135] J. C. De Vero, K. Develos-Bagarinao, H. Matsuda, H. Kishimoto, T. Ishiyama, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, „Sr and Zr transport in PLD-grown Gd-doped ceria interlayers”, *Solid State Ionics*, Bd. 314, Nr. October 2017, S. 165–171, 2018.
- [136] J. C. De Vero, K. Develos-Bagarinao, H. Kishimoto, T. Ishiyama, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, „Interlayer Stability and Cation Diffusion across the LSCF/GDC/YSZ Interfaces”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 13, S. 1463–1470, 2016.
- [137] M. Morales, V. Miguel-Pérez, A. Tarancón, A. Slodczyk, M. Torrell, B. Ballesteros, J. P. Ouweltjes, J. M. Bassat, D. Montinaro, A. Morata, „Multi-scale analysis of the diffusion barrier layer of gadolinia-doped ceria in a solid oxide fuel cell operated in a stack for 3000h”, *Journal of Power Sources*, Bd. 344, S. 141–151, 2017.

- [138] Z. Lu, S. Darvish, J. Hardy, J. Templeton, J. Stevenson, Y. Zhong, „SrZrO₃ Formation at the Interlayer/Electrolyte Interface during (La_{1-x}Sr_x)_{1-δ}Co_{1-y}Fe_yO₃ Cathode Sintering”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 10, S. F3097–F3103, 2017.
- [139] T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Kawada, J. Van Herle, K. Sasaki, „Ceria-zirconia composite electrolyte for solid oxide fuel cells”, *Journal of Electroceramics*, Bd. 1, Nr. 1, S. 155–164, 1997.
- [140] K. Eguchi, N. Akasaka, H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, „Process of solid state reaction between doped ceria and zirconia”, *Solid State Ionics*, Bd. 135, Nr. 1-4, S. 589–594, 2000.
- [141] X. Zhou, B. Scarfino, H. Anderson, „Electrical conductivity and stability of Gd-doped ceria/Y-doped zirconia ceramics and thin films”, *Solid State Ionics*, Bd. 175, Nr. 1-4, S. 19–22, 2004.
- [142] C. H. Lee, G. M. Choi, „Electrical conductivity of CeO₂-doped YSZ”, *Solid State Ionics*, Bd. 135, Nr. 1-4, S. 653–661, 2000.
- [143] Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Kishimoto, T. Horita, M. E. Brito, H. Yokokawa, „Electronic Conductivity of ZrO₂–CeO₂–YO_{1.5} Solid Solutions in a Wide Range of Temperature and Oxygen Partial Pressure”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 153, Nr. 12, S. A2198, 2006.
- [144] V. Rührup, H.-D. Wiemhöfer, „Ionic conductivity of Gd- and Y-doped ceria-zirconia solid solutions”, *Zeitschrift für Naturforschung. B, A journal of chemical sciences A*, Bd. 61, Nr. 7, S. 916–922, 2006.
- [145] T. L. Nguyen, K. Kobayashi, T. Honda, Y. Iimura, K. Kato, A. Neghisi, K. Nozaki, F. Tappero, K. Sasaki, H. Shirahama, K. Ota, M. Dokiya, T. Kato, „Preparation and evaluation of doped ceria interlayer on supported stabilized zirconia electrolyte SOFCs by wet ceramic processes”, *Solid State Ionics*, Bd. 174, Nr. 1-4, S. 163–174, 2004.
- [146] C. E. Banks, C. W. Foster, R. O. Kadara, *Screen-Printing Electrochemical Architectures*, Springer International Publishing, 2016.
- [147] L. C. De Jonghe M. Rahaman, „Sintering of Ceramics”, in *Handbook of Advanced Ceramics*, S. Somiya. Elsevier Inc., 2003, Kap. 4.
- [148] M. Mogensen K. V. Hansen, „Impact of impurities and interface reaction on electrochemical activity”, in *Handbook of Fuel Cells*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [149] S. D. Ebbesen, C. Graves, A. Hauch, S. H. Jensen, M. Mogensen, „Poisoning of Solid Oxide Electrolysis Cells by Impurities”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 10, S. B1419–B1429, 2010.

- [150] M. Sillassen, P. Eklund, N. Pryds, J. Bøttiger, „Effects of dopant concentration and impurities on the conductivity of magnetron-sputtered nanocrystalline yttria-stabilized zirconia”, *Solid State Ionics*, Bd. 181, Nr. 19-20, S. 864–867, 2010.
- [151] T. Andersen, K. Vels, I. Chorkendorff, M. Mogensen, „Strontium zirconate as silicon and aluminum scavenger in yttria stabilized zirconia”, *Solid State Ionics*, Bd. 190, Nr. 1, S. 82–87, 2011.
- [152] J. Oishi, J. Otomo, Y. Oshima, M. Koyama, „The effects of minor elements in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes on oxygen reduction reaction”, *Journal of Power Sources*, Bd. 277, S. 44–51, 2015.
- [153] D. Stöver, H. Buchkremer, J. Huijsmans, „MEA/Cell Preparation Methods: Europe/USA”, in *Handbook of Fuel Cells, Volume 4: Fuel Cell Technology and Applications Part 2*, W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger. Chichester, UK: Wiley, 2003, S. 1013–1031.
- [154] F. Tietz, H. Buchkremer, D. Stöver, „Components Manufacturing for Solid Oxide Fuel Cells”, *Solid State Ionics*, Bd. 153-153, S. 373–381, 2002.
- [155] M. Becker, „Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)”, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2007.
- [156] N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, Y. Xiong, H. Kishimoto, M. Brito, H. Yokokawa, „Effect of water on electrochemical oxygen reduction at the interface between fluorite-type oxide-ion conductors and various types of electrodes”, *Solid State Ionics*, Bd. 174, Nr. 1-4, S. 103–109, 2004.
- [157] S. J. Benson, „Degradation of $\text{LaSr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in Carbon Dioxide and Water Atmospheres”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Nr. 4, S. 1305, 1999.
- [158] D. Klotz, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Practical Guidelines for Reliable Electrochemical Characterization of Solid Oxide Fuel Cells”, *Electrochimica Acta*, Bd. 227, S. 110–126, 2017.
- [159] L. Blum, U. Packbier, I. C. Vinke, L. G. De Haart, „Long-term testing of SOFC stacks at Forschungszentrum Jülich”, *Fuel Cells*, Bd. 13, Nr. 4, S. 646–653, 2013.
- [160] B. A. Boukamp, „A Linear Kronig Kramers Transform Test for Immittance Data Validation”, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 142, Nr. 6, S. 1885, 1995.
- [161] M. Schönleber, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, „A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests”, *Electrochimica Acta*, Bd. 131, S. 20–27, 2014.
- [162] H. Schichlein, A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, „Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells”, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 32, Nr. 8, S. 875, 2002.

- [163] M. Schönleber E. Ivers-Tiffée, „Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis”, *Electrochemistry Communications*, Bd. 58, S. 15–19, 2015.
- [164] A. N. Tikhonov, A. V. Goncharsky, V. V. Stepanov, A. G. Yagola, *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1995.
- [165] J. Weese, „A Reliable and Fast Method for the Solution of Fredholm Integral Equations of the First Kind based on Tikhonov Regularization”, *Computer Physics Communications*, Bd. 69, Nr. 1, S. 99–111, 1992.
- [166] M. Orazem B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [167] J. Hayd, E. Ivers-Tiffée, „Detailed Electrochemical Study on Nanoscaled $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ SOFC Thin-Film Cathodes in Dry, Humid and CO_2 -Containing Atmospheres”, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 160, Nr. 11, S. F1197–F1206, 2013.
- [168] L. Reimer G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, 1977.
- [169] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, 2. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985.
- [170] H. Seiler, „Secondary electron emission in the scanning electron microscope”, *Journal of Applied Physics*, Bd. 54, Nr. 11, S. R1, 1983.
- [171] K. Thydén, Y. Liu, J. B. Bilde-Sorensen, „Microstructural characterization of SOFC Ni-YSZ anode composites by low-voltage scanning electron microscopy”, *Solid State Ionics*, Bd. 178, Nr. 39-40, S. 1984–1989, 2008.
- [172] J. Ackermann, *Manual for the SUPRA(VP) and ULTRA Scanning Electron Microscopes*, Carl Zeiss NTS GmbH, 2005.
- [173] L. Reimer, *Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy*, SPIE Press, 1993, Bd. TT12.
- [174] S. Ono K. Kanaya, „The energy dependence of secondary emission based on the range-energy retardation power formula”, *J. Phys. D*, Bd. 12, Nr. 4, S. 619–632, 1979.
- [175] M. Ender, „Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen”, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014.
- [176] J. Joos, M. Ender, I. Rotscholl, N. H. Menzler, E. Ivers-Tiffée, „Quantification of double-layer Ni/YSZ fuel cell anodes from focused ion beam tomography data”, *Journal of Power Sources*, Bd. 246, S. 819–830, 2014.
- [177] E. Hornbogen B. Skrotzki, *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.

- [178] G. Cliff G. Lorimer, „The quantitative analysis of thin specimens”, *Journal of Microscopy*, Bd. 103, Nr. 2, S. 203–207, 1975.
- [179] D. Williams C. Carter, *Transmission electron microscopy - A textbook for materials science*, 2. Auflage, New York: Springer, 2009.
- [180] J. Thomas T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie - Eine Einführung für den Praktiker*, Wien: Springer, 2013.
- [181] J. Hayd, „Stabilität der Grenzfläche Kathode-Elektrolyt im Betrieb der Hochtemperaturbrennstoffzelle”, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2005.
- [182] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, H. Schichlein, „O₂-reduction at high temperatures: SOFC”, in *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, 2. Auflage, W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003, S. 587–600.
- [183] J. Maier, „On the Correlation of Macroscopic and Microscopic Rate Constants in Solid State Chemistry”, *Solid State Chemistry*, Bd. 112, Nr. 3-4, S. 197–228, 1998.
- [184] J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion*, Reihe Teubner Studienbücher Chemie, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2000.
- [185] J. Ten Elshof, M. Lankhorst, H. Bouwmeester, „Oxygen Exchange and Diffusion Coefficients of Strontium-Doped Lanthanum Ferrites by Electrical Conductivity Relaxation”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 144, Nr. 3, S. 1060–1067, 1997.
- [186] J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamauchi, K. Fueki, H. Tagawa, „Nonstoichiometry of the Perovskite-Type Oxides La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}”, *Journal of Solid State Chemistry*, Bd. 80, Nr. 1, S. 102–111, 1989.
- [187] A. Häffelin, J. Joos, M. Ender, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Time-Dependent 3D Impedance Model of Mixed-Conducting Solid Oxide Fuel Cell Cathodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 160, Nr. 8, S. F867–F876, 2013.
- [188] S. B. Adler, „Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} electrodes”, *Solid State Ionics*, Bd. 111, S. 125–134, 1998.
- [189] E. L. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press, 1984.
- [190] D. Braess, *Finite Elemente: Theorie, schnelle Löser und Anwendungen in der Elastizitätstheorie*, Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
- [191] C. Großmann H.-J. Roos, *Numerik partieller Differentialgleichungen*, Stuttgart: Teubner, 1994.
- [192] S. Brenner R. Scott, *The mathematical theory of finite element methods*, Berlin Heidelberg, New York: Springer, 1994.

- [193] P. G. Ciarlet, *The finite element method for elliptic problems*, Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1978.
- [194] A. Ern, J.-L. Guermond, *Theory and practice of finite elements*, New York: Springer-Verlag, 2004.
- [195] T. Carraro, J. Joos, B. Ruger, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „3D finite element model for reconstructed mixed-conducting cathodes: I. Performance quantification”, *Electrochimica Acta*, Bd. 77, S. 315–323, 2012.
- [196] B. Ruger, *Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die Festelektrolyt-brennstoffzelle*, Universitatsverlag Karlsruhe, 2009.
- [197] COMSOL Inc., „COMSOL Multiphysics Reference Manual, Version 4.4”, www.comsol.com.
- [198] H. J. M. Bouwmeester, M. W. Den Otter, B. A. Boukamp, „Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Bd. 8, Nr. April 2003, S. 599–605, 2004.
- [199] Y. L. Yang, C. L. Chen, S. Y. Chen, C. W. Chu, A. J. Jacobson, „Impedance Studies of Oxygen Exchange on Dense Thin Film Electrodes of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 147, Nr. 11, S. 4001, 2000.
- [200] F. Baumann, J. Fleig, H. Habermeier, J. Maier, „Impedance spectroscopic study on well-defined $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ model electrodes”, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 11-12, S. 1071–1081, 2006.
- [201] L. Almar, J. Szász, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Oxygen Transport Kinetics of Mixed Ionic-Electronic Conductors by coupling Focused Ion Beam Tomography and Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 164, Nr. 4, S. 289–297, 2017.
- [202] A. Leonide, B. Ruger, A. Weber, W. A. Meulenbergh, E. Ivers-Tiffée, „Impedance Study of Alternative $(\text{La,Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$ and $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ MIEC Cathode Compositions”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 2, S. B234, 2010.
- [203] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, O. Yamamoto, „Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 134, Nr. 11, S. 2656, 1987.
- [204] T. Kawada, J. Suzuki, M. Sase, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, J. Mizusaki, K. Kawamura, H. Yugami, „Determination of Oxygen Vacancy Concentration in a Thin Film of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ by an Electrochemical Method”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 149, Nr. 7, S. E252, 2002.
- [205] A. Müller, „Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)”, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2004.

- [206] H. J. Avila-Paredes, K. Choi, C.-T. Chen, S. Kim, „Dopant-concentration dependence of grain-boundary conductivity in ceria: A space-charge analysis”, *Journal of Materials Chemistry*, Bd. 19, Nr. 27, S. 4837, 2009.
- [207] J. Druce, T. Ishihara, J. Kilner, „Surface composition of perovskite-type materials studied by Low Energy Ion Scattering (LEIS)”, *Solid State Ionics*, Bd. 262, S. 893–896, 2014.
- [208] C. Nivot, C. Legros, B. Lesage, M. Kilo, C. Argirusis, „Oxygen diffusion in SrZrO₃”, *Solid State Ionics*, Bd. 180, Nr. 17-19, S. 1040–1044, 2009.
- [209] K. D. Kreuer, J. Maier, S. Matsuo, M. Ishigame, J. Muller, „A conductivity and thermal gravimetric analysis of a Y-doped”, *Solid State Ionics*, Bd. 97, S. 421–427, 1997.
- [210] A. Unemoto, A. Kaimai, K. Sato, N. Kitamura, K. Yashiro, H. Matsumoto, J. Mizusaki, K. Amezawa, T. Kawada, „Electrical conduction and mass transport properties of SrZr_{0.99}Fe_{0.01}O_{3-δ}”, *Solid State Ionics*, Bd. 181, Nr. 19-20, S. 868–873, 2010.
- [211] V. Sonn, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, „Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach on the Impedance Response of Technical Ni/8YSZ Cermet Electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 7, S. B675, 2008.
- [212] S. J. Kim G. M. Choi, „Stability of LSCF electrode with GDC interlayer in YSZ-based solid oxide electrolysis cell”, *Solid State Ionics*, Bd. 262, Nr. 1, S. 303–306, 2014.
- [213] W. D. Jung, C. Kwak, S. Seo, K.-s. Moon, I.-T. Han, J. Sik, „Role of the gadolinia-doped ceria interlayer in high-performance intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, Bd. 361, S. 153–159, 2017.
- [214] M. Shiono, K. Kobayashi, T. L. Nguyen, K. Hosoda, T. Kato, K. Ota, M. Dokiya, „Effect of CeO₂ interlayer on ZrO₂ electrolyte/La(Sr)CoO₃ cathode for low-temperature SOFCs”, *Solid State Ionics*, Bd. 170, Nr. 1-2, S. 1–7, 2004.
- [215] V. Wilde, H. Störmer, J. Szász, F. Wankmüller, E. Ivers-Tiffée, D. Gerthsen, „Effect of Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂ Sintering Temperature on Formation of a SrZrO₃ blocking Layer between Y_{0.16}Zr_{0.84}O₂, Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂ and La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃”, *ECS Transactions*, Bd. 66, Nr. 2, S. 103–107, 2015.
- [216] S. Dash, D. Sood, R. Prasad, „Phase diagram and thermodynamic calculations of alkali and alkaline earth metal zirconates”, *Journal of Nuclear Materials*, Bd. 228, Nr. 1, S. 83–116, 1996.
- [217] K. Develos-Bagarinao, H. Yokokawa, H. Kishimoto, T. Ishiyama, K. Yamaji, T. Horita, „Elucidating the origin of oxide ion blocking effects at GDC / SrZr(Y)O₃ / YSZ interfaces”, *Journal of Materials Chemistry A*, Bd. 5, Nr. 18, S. 8733–8743, 2017.

- [218] M. Nishi, H. Yokokawa, H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita, „Oxygen Ion Diffusion in Dense SrZrO₃ Layer on YSZ”, *ECS Transactions*, Bd. 57, Nr. 1, S. 1957–1967, 2013.
- [219] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, M. Brito, H. Kishimoto, „Thermodynamic and kinetic considerations on degradations in solid oxide fuel cell cathodes”, *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 452, Nr. 1, S. 41–47, 2008.
- [220] M. Martin, „Materials in thermodynamic potential gradients”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, Bd. 35, Nr. 8, S. 1291–1308, 2003.
- [221] W. Lee, J. W. Han, Y. Chen, Z. Cai, B. Yildiz, „Cation Size Mismatch and Charge Interactions Drive Dopant Segregation at the Surfaces of Manganite Perovskites”, *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 135, Nr. 21, S. 7909–7925, 2013.
- [222] A. Lussier, J. Dvorak, S. Stadler, J. Holroyd, M. Liberati, E. Arenholz, S. Ogale, T. Wu, T. Venkatesan, Y. Idzerda, „Stress relaxation of La_{1/2}Sr_{1/2}MnO₃ and La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ at solid oxide fuel cell interfaces”, *Thin Solid Films*, Bd. 516, Nr. 6, S. 880–884, 2008.
- [223] W. C. Chueh, S. M. Haile, „Electrochemistry of Mixed Oxygen Ion and Electron Conducting Electrodes in Solid Electrolyte Cells”, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, Bd. 3, Nr. 1, S. 313–341, 2012.
- [224] N. Tsvetkov, Q. Lu, B. Yildiz, „Improved electrochemical stability at the surface of La_{0.2}Sr_{0.2}CoO₃ achieved by surface chemical modification”, *Faraday Discussions*, Bd. 182, S. 257–269, 2015.
- [225] E. Bucher, W. Sitte, „Long-term stability of the oxygen exchange properties of (La,Sr)_{1-z}(Co,Fe)O_{3-δ} in dry and wet atmospheres”, *Solid State Ionics*, Bd. 192, Nr. 1, S. 480–482, 2011.
- [226] J. Fleig, „Solid oxide fuel cell cathodes: Polarization Mechanisms and Modeling of the Electrochemical Performance”, *Annual Review of Materials Research*, Bd. 33, Nr. 1, S. 361–382, 2003.
- [227] D. Oh, D. Gostovic, E. D. Wachsman, „Mechanism of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathode degradation”, *Journal of Materials Research*, Bd. 27, Nr. 15, S. 1992–1999, 2012.
- [228] X. Yin, L. Bencze, V. Motalov, R. Spatschek, L. Singheiser, „Thermodynamic perspective of Sr-related degradation issues in SOFCs”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Bd. 2, S. 17–19, 2017.
- [229] F. Tietz, A. Mai, D. Stöver, „From powder properties to fuel cell performance – A holistic approach for SOFC cathode development”, *Solid State Ionics*, Bd. 179, Nr. 27–32, S. 1509–1515, 2008.
- [230] V. M. Goldschmidt, „Die Gesetze der Krystallochemie”, *Naturwissenschaften*, Bd. 14, Nr. 21, S. 477–485, 1926.

- [231] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, L. J. Gauckler, „Materials design for perovskite SOFC cathodes”, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, Bd. 140, Nr. 9, S. 985–999, 2009.
- [232] C. Peters, „Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)”, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 2009.
- [233] A. N. Petrov, O. F. Kononchuk, A. V. Andreev, V. A. Cherepanov, P. Kofstad, „Crystal Structure, Electrical and Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ”, *Solid State Ionics*, Bd. 80, Nr. 3-4, S. 189–199, 1995.
- [234] G. H. Jonker J. H. van Santen, „Magnetic Compounds With Perovskite Structure III. Ferromagnetic Compounds of Cobalt”, *Physica*, Bd. 19, Nr. 1-12, S. 120–130, 1953.
- [235] N. Trofimenko, H. Ullmann, „Transition metal doped lanthanum gallates”, *Solid State Ionics*, Bd. 118, Nr. 3-4, S. 215–227, 1999.
- [236] G. C. Kostogloudis C. Ftikos, „Properties of A-Site-Deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Based Perovskite Oxides”, *Solid State Ionics*, Bd. 126, Nr. 1-2, S. 143–151, 1999.
- [237] D. Waller, J. Lane, J. Kilner, B. Steele, „The Structure of and Reaction of A-Site Deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ”, *Material Letters*, Bd. 27, Nr. 4-5, S. 225–228, 1996.
- [238] S. Darvish, S. Gopalan, Y. Zhong, „Thermodynamic stability maps for the fuel cells”, *Journal of Power Sources*, Bd. 336, S. 351–359, 2016.
- [239] H. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, „ $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, Bd. 117, Nr. 3-4, S. 277–281, 1999.
- [240] V. Grover, S. N. Achary, A. K. Tyagi, „Structural analysis of excess-anion C-type rare earth oxide: a case study with $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1.5+x/2}$ ($x = 0.20$ and 0.40)”, *Journal of Applied Crystallography*, Bd. 36, Nr. 4, S. 1082–1084, 2003.
- [241] V. Wilde, „Mikrostrukturuntersuchungen an $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) - $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) - $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) Kathode-Elektrolyt-Grenzflächen in Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFCs)”, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2015.
- [242] F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, J. Zou, G. Auchterlonie, J. Drennan, „Compositional and structural characteristics of nano-sized domains in gadolinium-doped ceria”, *Solid State Ionics*, Bd. 179, Nr. 21-26, S. 827–831, 2008.
- [243] M. Hillert, G. R. Purdy, „Chemically induced grain boundary migration”, *Acta Metallurgica*, Bd. 26, Nr. 2, S. 333–340, 1978.

- [244] F. den Broeder, „Diffusion-induced grain boundary migration and recrystallization, exemplified by the system CuZn”, *Thin Solid Films*, Bd. 124, Nr. 2, S. 135–148, 1985.
- [245] G. Lewis, „Effect of Co addition on the lattice parameter, electrical conductivity and sintering of gadolinia-doped ceria”, *Solid State Ionics*, Bd. 152-153, S. 567–573, 2002.
- [246] A. Martínez-Amesti, A. Larrañaga, L. M. Rodríguez-Martínez, M. L. Nó, J. L. Pizarro, A. Laresgoiti, M. I. Arriortua, „Chemical compatibility between YSZ and SDC sintered at different atmospheres for SOFC applications”, *Journal of Power Sources*, Bd. 192, Nr. 1, S. 151–157, 2009.
- [247] T. Matsui, S. Li, H. Muroyama, K. Kishida, H. Inui, K. Eguchi, „Electrochemical property of solid solutions formed in (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} cathode/doped-CeO₂ interlayer/Y₂O₃-ZrO₂ electrolyte system during operation of solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, Bd. 300, S. 135–139, 2017.
- [248] M. Yashima, T. Takizawa, „Atomic Displacement Parameters of Ceria Doped with Rare-Earth Oxide Ce_{0.8}R_{0.2}O_{1.9} (R = La, Nd, Sm, Gd, Y, and Yb) and Correlation with Oxide-Ion Conductivity”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 114, Nr. 5, S. 2385–2392, 2010.
- [249] J. C. De Vero, K. Develos-Bagarinao, H. Kishimoto, T. Ishiyama, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, „Enhanced stability of solid oxide fuel cells by employing a modified cathode-interlayer interface with a dense La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} thin film”, *Journal of Power Sources*, Bd. 377, S. 128–135, 2018.
- [250] N. Sakai, H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita, M. E. Brito, H. Yokokawa, „Interface Stability of Perovskite Cathodes and Rare-Earth Doped Ceria Interlayer in SOFCs”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 154, Nr. 12, S. B1331, 2007.
- [251] A. Mai, M. Becker, W. Assenmacher, F. Tietz, D. Hathiramani, E. Ivers-Tiffée, D. Stöver, W. Mader, „Time-dependent performance of mixed-conducting SOFC cathodes”, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 19-25, S. 1965–1968, 2006.
- [252] Y. Liu, B. Chi, J. Pu, J. Li, „Performance degradation of impregnated La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃+Y₂O₃ stabilized ZrO₂ composite cathodes of intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37, Nr. 5, S. 4388–4393, 2012.
- [253] T. Horita, M. Nishi, T. Shimonosono, H. Kishimoto, K. Yamaji, M. E. Brito, H. Yokokawa, „Visualization of oxide ionic diffusion at SOFC cathode/electrolyte interfaces by isotope labeling techniques”, *Solid State Ionics*, Bd. 262, Nr. 1, S. 398–402, 2014.

- [254] Y. Zheng, S. He, L. Ge, M. Zhou, H. Chen, L. Guo, „Effect of Sr on Sm-doped ceria electrolyte”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 36, Nr. 8, S. 5128–5135, 2011.
- [255] T. Ivas, A. N. Grundy, E. Povoden, S. Zeljkovic, L. J. Gauckler, „Experimental phase diagram determination and thermodynamic assessment of the Gd_2O_3 -CoO system”, *Acta Materialia*, Bd. 58, Nr. 12, S. 4077–4087, 2010.
- [256] J. R. Wilson, A. T. Duong, M. Gameiro, H.-Y. Chen, K. Thornton, D. R. Mumm, S. A. Barnett, „Quantitative three-dimensional microstructure of a solid oxide fuel cell cathode”, *Electrochemistry Communications*, Bd. 11, Nr. 5, S. 1052–1056, 2009.
- [257] N. Vivet, S. Chupin, E. Estrade, T. Piquero, P. Pommier, D. Rochais, E. Bruneton, „3D Microstructural characterization of a solid oxide fuel cell anode reconstructed by focused ion beam tomography”, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 18, S. 7541–7549, 2011.
- [258] P. Shearing, J. Golbert, R. Chater, N. Brandon, „3D reconstruction of SOFC anodes using a focused ion beam lift-out technique”, *Chemical Engineering Science*, Bd. 64, Nr. 17, S. 3928–3933, 2009.
- [259] J. R. Wilson, W. Kobsiriphat, R. Mendoza, H.-Y. Chen, J. M. Hiller, D. J. Miller, K. Thornton, P. W. Voorhees, S. B. Adler, S. A. Barnett, „Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode”, *Nature Materials*, Bd. 5, Nr. 7, S. 541–544, 2006.
- [260] K. Chen, N. Li, N. Ai, Y. Cheng, W. D. A. Rickard, S. P. Jiang, „Polarization-Induced Interface and Sr Segregation of in Situ Assembled $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Electrodes on Y_2O_3 - ZrO_2 Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Bd. 8, Nr. 46, S. 31 729–31 737, 2016.
- [261] F. Tietz, Q. Fu, V. A. C. Haanappel, A. Mai, N. H. Menzler, S. Uhlenbruck, „Materials Development for Advanced Planar Solid Oxide Fuel Cells”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Bd. 4, Nr. 5, S. 436–445, 2007.
- [262] T. Horita, D. Cho, T. Shimonosono, H. Kishimoto, K. Yamaji, M. E. Brito, H. Yokokawa, „Imaging of Oxide Ionic Diffusion at Cathode/Interlayer/Electrolyte Interfaces in Solid Oxide Fuel Cells: Effects of Long-Term Operation”, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 8, S. F476–F481, 2012.
- [263] S. Braun, C. Yada, A. Latz, „Thermodynamically Consistent Model for Space-Charge-Layer Formation in a Solid Electrolyte”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 119, Nr. 39, S. 22 281–22 288, 2015.

- [264] X. Lu, G. Shi, J. Webb, Z. Liu, „Dielectric properties of SrZrO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition”, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Bd. 77, Nr. 3-4, S. 481–484, 2003.
- [265] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, A. Loidl, „Origin of apparent colossal dielectric constants”, *Physical Review B*, Bd. 66, Nr. 052105, 2002.
- [266] K. W. Wagner, „Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen”, *Archiv für Elektrotechnik*, Bd. 2, Nr. 9, S. 371–387, 1914.
- [267] J. Szász, S. Seils, D. Klotz, H. Störmer, M. Heilmaier, D. Gerthsen, H. Yokokawa, E. Ivers-Tiffée, „High-Resolution Studies on Nanoscaled Ni/YSZ Anodes”, *Chemistry of Materials*, Bd. 29, Nr. 12, S. 5113–5123, 2017.
- [268] S. Dierickx, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Electrochemical Analysis of Sulfur Poisoning in Ni/8YSZ Cermet Anodes”, *Proceedings of the 12th European Fuel Cell Forum*, S. B0502, 2016.
- [269] R. Powell, R. Tye, M. Hickman, „The thermal conductivity of nickel”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Bd. 8, Nr. 5, S. 679–688, 1965.
- [270] J. Simonin, „Das elektrische Betriebsverhalten der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) bei Temperaturen deutlich unterhalb der Betriebstemperatur”, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [271] W. G. Bessler, M. Vogler, H. Störmer, D. Gerthsen, A. Utz, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, „Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells”, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Bd. 12, Nr. 42, S. 13 888–903, 2010.
- [272] E. Bucher, C. Gspan, F. Hofer, W. Sitte, „Sulphur poisoning of the SOFC cathode material La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}”, *Solid State Ionics*, Bd. 238, S. 15–23, 2013.
- [273] R. R. Liu, D. J. Wang, L. Jing, „Effect of SO₂ on the Performance of LSCF Cathode”, *Advanced Materials Research*, Bd. 902, S. 41–44, 2014.
- [274] F. Wang, K. Yamaji, D.-H. Cho, T. Shimonosono, M. Nishi, H. Kishimoto, M. E. Brito, T. Horita, H. Yokokawa, „Evaluation of Sulfur Dioxide Poisoning for LSCF Cathodes”, *Fuel Cells*, Bd. 13, Nr. 4, S. 520–525, 2013.
- [275] F. Wang, H. Kishimoto, K. Develos-Bagarinao, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, „Interrelation between Sulfur Poisoning and Performance Degradation of LSCF Cathode for SOFCs”, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 8, S. F899–F904, 2016.
- [276] F. Wang, K. Yamaji, D.-H. Cho, T. Shimonosono, H. Kishimoto, M. E. Brito, T. Horita, H. Yokokawa, „Effect of strontium concentration on sulfur poisoning of LSCF cathodes”, *Solid State Ionics*, Bd. 225, S. 157–160, 2012.

Werkstoffwissenschaft @ Elektrotechnik /

Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik

- Band 1** Helge Schichlein
Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-229-2
- Band 2** Dirk Herbstritt
Entwicklung und Optimierung einer leistungsfähigen Kathodenstruktur für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-230-6
- Band 3** Frédéric Zimmermann
Steuerbare Mikrowellendielektrika aus ferroelektrischen Dickschichten. 2003
ISBN 3-86130-231-4
- Band 4** Barbara Hippauf
Kinetik von selbsttragenden, offenporösen Sauerstoffsensoren auf der Basis von Sr(Ti,Fe)O₃. 2005
ISBN 3-86130-232-2
- Band 5** Daniel Fouquet
Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2005
ISBN 3-86130-233-0
- Band 6** Volker Fischer
Nanoskalige Nioboxidschichten für den Einsatz in hochkapazitiven Niob-Elektrolytkondensatoren. 2005
ISBN 3-86130-234-9
- Band 7** Thomas Schneider
Strontiumtitanferrit-Abgassensoren. Stabilitätsgrenzen / Betriebsfelder. 2005
ISBN 3-86130-235-7
- Band 8** Markus J. Heneka
Alterung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle unter thermischen und elektrischen Lastwechseln. 2006
ISBN 3-86130-236-5

- Band 9** Thilo Hilpert
**Elektrische Charakterisierung von Wärmedämmschichten
mittels Impedanzspektroskopie.** 2007
ISBN 3-86130-237-3
- Band 10** Michael Becker
**Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von
Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC).** 2007
ISBN 3-86130-239-X
- Band 11** Jin Xu
**Nonlinear Dielectric Thin Films for Tunable Microwave
Applications.** 2007
ISBN 3-86130-238-1
- Band 12** Patrick König
**Modellgestützte Analyse und Simulation von stationären
Brennstoffzellensystemen.** 2007
ISBN 3-86130-241-1
- Band 13** Steffen Eccarius
**Approaches to Passive Operation of a Direct
Methanol Fuel Cell.** 2007
ISBN 3-86130-242-X

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik,
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 1868-1603)**

bei KIT Scientific Publishing

- Band 14** Stefan F. Wagner
Untersuchungen zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs
an modifizierten Perowskitgrenzflächen. 2009
ISBN 978-3-86644-362-4
- Band 15** Christoph Peters
Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode
Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). 2009
ISBN 978-3-86644-336-5
- Band 16** Bernd Rüger
Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die
Festelektrolytbrennstoffzelle. 2009
ISBN 978-3-86644-409-6
- Band 17** Henrik Timmermann
Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlen-
wasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC. 2010
ISBN 978-3-86644-478-2
- Band 18** André Leonide
SOFC Modelling and Parameter Identification by Means
of Impedance Spectroscopy. 2010
ISBN 978-3-86644-538-3
- Band 19** Cornelia Endler-Schuck
Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für
Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs). 2011
ISBN 978-3-86644-652-6
- Band 20** Annika Utz
The Electrochemical Oxidation of H₂ and CO at Patterned
Ni Anodes of SOFCs. 2011
ISBN 978-3-86644-686-1

- Band 21** Jan Hayd
Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen. 2012
ISBN 978-3-86644-838-4
- Band 22** Michael Kornely
Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks. 2012
ISBN 978-3-86644-833-9
- Band 23** Dino Klotz
Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques. 2012
ISBN 978-3-86644-903-9
- Band 24** Alexander Kromp
Model-based Interpretation of the Performance and Degradation of Reformate Fueled Solid Oxide Fuel Cells. 2013
ISBN 978-3-7315-0006-3
- Band 25** Jan Philipp Schmidt
Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen. 2013
ISBN 978-3-7315-0115-2
- Band 26** Moses Ender
Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen. 2014
ISBN 978-3-7315-0205-0
- Band 27** Jörg Illig
Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells. 2014
ISBN 978-3-7315-0246-3

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –
Werkstoffe der Elektrotechnik
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 2365-8029)**

bei KIT Scientific Publishing

- Band 28** Christian Niedrig
**Electrochemical Performance and Stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
for Oxygen Transport Membranes.** 2015
ISBN 978-3-7315-0437-5
- Band 29** Daniel Manka
Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie. 2016
ISBN 978-3-7315-0547-1
- Band 30** Jochen Joos
**Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation
of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes.** 2017
ISBN 978-3-7315-0625-6
- Band 31** Christian Uhlmann
**Charakterisierung und Modellierung der wässrigen
Lithium-Luft Batterie.** 2017
ISBN 978-3-7315-0671-3
- Band 32** Michael Schönleber
**Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens
von Lithium-Ionen Batterien.** 2017
ISBN 978-3-7315-0685-0
- Band 33** Janina Costard
**Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern
auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für
Lithium-Ionen Batterien.** 2018
ISBN 978-3-7315-0821-2
- Band 34** Lana-Simone Unger
**Phasenstabilisierung und Oberflächenaktivierung von
Sauerstoffseparationsmembranen aus dotiertem
 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.** 2019
ISBN 978-3-7315-0847-2

Band 35 Julian Tibor Szász
Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und
Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von
Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC). 2019
ISBN 978-3-7315-0861-8

IAM-WET

SCHRIFTEN DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN –
WERKSTOFFE DER ELEKTROTECHNIK
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT) | BAND 35

Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle vom Typ SOFC (engl. solid oxide fuel cell) wandelt die in Brenngasen gespeicherte Energie effizient und emissionsarm in Elektrizität und Wärme um. Sie wird zur dezentralen Energieerzeugung eingesetzt und kann auch als Wasserstoff-Elektrolyseur betrieben werden. Je weniger verlustbehaftet die zellinternen elektrochemischen Reaktionen ablaufen, desto höher ist der elektrische Wirkungsgrad. Entscheidend dafür sind die Wahl leistungsfähiger Materialien und eine optimierte Zellherstellung.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Leistung der Grenzfläche von Kathode (Luftelektrode) zu Elektrolyt untersucht, da hier verstärkt elektrisch isolierende Zweitphasen auftreten. Dazu wurden technische Vollzellen und Modellsysteme mit modifizierten Grenzflächen hergestellt, elektrochemisch charakterisiert und elektronenmikroskopisch analysiert. Eine in dieser Arbeit entwickelte Tomographie-Methode ermöglichte die Erfassung der Zweitphasen und ein Finite Elemente Modell die Identifikation leistungsbegrenzender Faktoren. Als Ergebnis dieser Arbeit werden optimierte Herstellungsbedingungen formuliert, um zukünftig die negativen Einflüsse der Zweitphasen zu minimieren.

ISSN 2365-8029
ISBN 978-3-7315-0861-8

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0861-8



9 783731 508618 >