

Florian Wankmüller

**MEHRSKALIGE CHARAKTERISIERUNG DER
HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLE
(SOFC)**

SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS
FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

BAND 99

Florian Wankmüller

**Mehrskalige Charakterisierung der
Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)**

**Schriftenreihe
des Instituts für Angewandte Materialien
*Band 99***

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Materialien (IAM)

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

Mehrskalige Charakterisierung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

von
Florian Wankmüller

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien

Mehrskalige Charakterisierung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften von der KIT-Fakultät für Physik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Florian Wankmüller, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Mai 2021
Hauptreferentin: Prof. Dr. Dagmar Gerthsen
Korreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

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 parts marked otherwise, 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 2022 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-1142-7

DOI 10.5445/KSP/1000139659

Mehrskalige Charakterisierung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Physik

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Florian Wankmüller, M.Sc.

geb. in Pforzheim

Tag der mündlichen Prüfung: 28.05.2021

Hauptreferentin:

Prof. Dr. Dagmar Gerthsen

Korreferentin:

Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen beigetragen, denen ich im Folgenden gerne danken möchte. Zunächst bedanke ich mich bei Frau Prof. Ellen Ivers-Tiffée für ihre wertvolle Anleitung, ihren Zuspruch, aber auch ihre kritische Denkweise. Ich weiß die Förderung meiner beruflichen und vor allem persönlichen Entwicklung, die Möglichkeit durch Konferenzbesuche Erfahrung zu sammeln und das ausgezeichnete Arbeitsumfeld am Institut sehr zu schätzen. Frau Prof. Dagmar Gerthsen möchte ich für die Übernahme der Betreuung, die freundliche Atmosphäre und das große Vertrauen, das in mich gesetzt wurde, danken.

Ich danke meinen Freunden und Kollegen am IAM-WET und natürlich allen Ehemaligen. Hervorheben möchte ich meine früheren Betreuer Jochen Joos und Julian Szász und meine Kollegen Niklas Russner, Sebastian Dierickx, Michael Dippon, Adrian Schmidt, Stefan Wagner und Wolfgang Menesklou für die wissenschaftliche und menschliche Begleitung und tolle Atmosphäre am Institut. Danke Sarah van den Hazel und Annette Schucker im Chemielabor, Christian Gabi und Torsten Johannsen in der Elektronikwerkstatt, Stefan Ziegler mit seinem Team in der mechanischen Werkstatt und Andrea und Marika Schäfer im Sekretariat für die Unterstützung. Ein herzlicher Dank gilt meinem Gruppenleiter André Weber für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, die kreative Denkweise und die Erfahrung, dass ein wissenschaftlicher Austausch am besten in feuchtfrohlicher Runde vorangetrieben werden kann. Danke an meine Studierenden Florian Kins, Karsten Betz, Saghar Samaei und Moritz Berner, die mit ihrer engagierten und motivierten Arbeit meinen Weg am Institut begleitet haben. Besonders die tatkräftige Unterstützung und hilfreichen Diskussionen mit Moritz Berner im späteren Verlauf meiner Promotion möchte ich hervorheben. Mein Dank gilt allen Mitarbeitern am LEM für die Hilfsbereitschaft und freundliche Atmosphäre. Matthias Meffert, Heike Störmer, Johannes Schmiege und Martin Calkovsky, ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich bedanke mich zudem bei den Forschungspartnern für die gute Zusammenarbeit, insbesondere bei Piero Lupetin, Jean-Claude Njodzefon, Norbert Menzler und Thorsten Dickel.

Meinen Freunden und meiner Familie danke ich von ganzem Herzen. Meinen Eltern, Schwiegereltern und meinem Bruder bin ich für ihre Hilfe sehr verbunden. Insbesondere ohne die Förderung und den Einsatz meiner Eltern wäre diese Arbeit nicht entstanden. Der letzte, aber besondere Dank gilt meiner Frau Jana und meinem Sohn Lukas. Ihr habt mich stetig motiviert und wart in allen Lebenslagen immer für mich da.

Florian Wankmüller
Karlsruhe, Mai 2021

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Abkürzungsverzeichnis	vii
Symbolverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle	7
2.1 Funktionsprinzip	7
2.2 Verluste im Betrieb	9
2.3 Baukonzepte	11
2.4 Zellkomponenten	13
2.4.1 Kathode	13
2.4.2 Elektrolyt	17
2.4.3 Anode	18
2.5 Alterungsmechanismen	20
2.5.1 Kathode	20
2.5.2 Elektrolyt	20
2.5.3 Anode	22
2.6 Sintern	23
2.6.1 Sintern der SOFC	24
2.6.2 Kosintern	26
2.7 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	27
2.7.1 Kramers-Kronig-Validitätstest	29
2.7.2 Basiselemente der Ersatzschaltbildmodellierung	30
2.7.3 Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten	32
2.7.4 Relative Abweichung des ESB-Fits	33
3 Grundlagen und Optimierung der experimentellen Methoden	35
3.1 Probenherstellung und -typen	35
3.1.1 Inert-substratgestützte Zelle (ISC)	35
3.1.2 Anodengestützte Zelle (ASC)	37

3.1.3	Modellzellen	39
3.2	Optische Analysemethoden	41
3.2.1	Probenpräparation	41
3.2.2	Lichtmikroskopie (LM)	43
3.2.3	Mikroröntgentomographie (μ -CT)	44
3.2.4	Elektronenmikroskopie	49
3.2.4.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	50
3.2.4.2	FIB/REM-Tomographie	55
3.2.4.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	58
3.2.5	Einsatz von μ -CT und REM zur Untersuchung der ISC	62
3.2.6	Analyse der Ni-Anbindung der ASC in LM und REM	65
3.3	Analyse der Mikrostrukturdaten	67
3.3.1	Vorverarbeitung der Bilddaten	68
3.3.2	Bestimmung der Mikrostrukturparameter	72
3.4	Elektrochemische Charakterisierung	76
3.4.1	Messung	76
3.4.2	Modellierung	77
3.4.2.1	Modell der ASC nach Leonide	77
3.4.2.2	Zweikanaliges Kettenleitermodell der Kompositkathode	80
3.4.2.3	Kettenleitermodell der mehrschichtigen Anode	86
3.4.2.4	Anpassung des Kettenleitermodells	94
3.4.2.5	Modellierung von Gasdiffusionsverlusten	96
4	Ergebnisse und Diskussion	97
4.1	Charakterisierung des Kathodengefüges der inert-gestützten Zelle (ISC)	97
4.1.1	Identifikation von Fremdphasen	98
4.1.2	Mangandiffusion	102
4.1.3	Rekonstruktion der Mikrostruktur	106
4.1.3.1	Substrat	106
4.1.3.2	Grenzfläche Substrat-Kathode	107
4.1.3.3	Kathode	109
4.1.3.4	Zusammenfassung der mehrskaligen mikrostrukturellen Charakterisierung	114
4.1.4	Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der ISC	116
4.1.4.1	Gasdiffusionsverluste	116
4.1.4.2	Elektrochemisches Verhalten der LSM/YSZ-Kathode	119
4.2	Charakterisierung des Anodengefüges der anodengestützten Zelle (ASC)	128
4.2.1	Ausgangspunkt und Zielsetzung	128
4.2.2	Elektrochemische Charakterisierung	129
4.2.3	Charakterisierung der Mikrostruktur	135
4.2.3.1	FIB/REM-Tomographie der Anoden	136
4.2.3.2	Anteil an elektrisch isoliertem Nickel	143

4.2.4	Elektrochemische Modellierung	151
4.2.4.1	Berechnung der Anodenpolarisation mittels 3CTLM	151
4.2.4.2	Berechnung der Anodenpolarisation im angepassten mehrschichtigen Kettenleitermodell (x3CTLM)	153
5	Zusammenfassung und Fazit	159
A	Appendix	165
A.1	Elektrische Leitfähigkeit von LSM	165
A.2	FIB-Schliff des Querschnittes der ISC	166
A.3	Gasdiffusionsverluste in symmetrischen LSCF-Kathodenmodellzellen	167
A.4	Rekonstruktion der LSM/YSZ-Kathodenmodellzelle	168
A.5	Grenzen des μ -CT	170
A.6	2D-Untersuchung der ASC	172
A.7	Probenliste	176
A.8	Betreute studentische Arbeiten	178
A.9	Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge	178
	Literaturverzeichnis	185

Abkürzungsverzeichnis

2CTLM	2-kanaliges TLM (engl. <i>two-channeled TLM</i>)
3CTLM	zwei gekoppelte 3-kanalige TLMs (engl. <i>three-channeled TLM</i>) zur Modellierung von AFL und Substrat
8YSZ	ZrO ₂ dotiert mit 8 mol% Y ₂ O ₃ (Y _{0.16} Zr _{0.84} O _{2-δ})
ADF-Detektor	Dunkelfelddetektor (engl. <i>annular dark-field</i>)
AFL	Anodenfunktionsschicht (engl. <i>anode functional layer</i>)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i>)
ASC	anodengestützter Zellaufbau der SOFC (engl. <i>anode supported cell</i>)
ASR	flächenspezifischer Widerstand (engl. <i>area specific resistance</i>)
BF-Detektor	Hellfelddetektor (engl. <i>bright-field</i>)
BSE	Rückstreuungselektronen (engl. <i>back-scattered electrons</i>)
Cermet	Verbundwerkstoffe aus keramischer und metallischer Phase (engl. <i>ceramic and metal</i>)
CNLS	nichtlineare komplexe Fehlerquadrate (engl. <i>complex non-linear least square</i>)
CPE	Konstantphasenelement (engl. <i>constant phase element</i>)
ct	Ladungstransfer (engl. <i>charge transfer</i>)
DRT	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. <i>distribution function of relaxation times</i>)
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESB	Ersatzschaltbild
ESC	elektrolytgestützter Zellaufbau (engl. <i>electrolyte supported cell</i>)
ETD	Everhart-Thornley-Detektor
FBP	gefilterte Rückprojektion (engl. <i>filtered back projection</i>)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. <i>focused ion beam</i>)
FRA	Frequenzgenerator (engl. <i>frequency response analyser</i>)
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GDC	Gadolinium-dotiertes Ceroxid
HAADF-Detektor	Großwinkel-Dunkelfelddetektor (engl. <i>high-angle annular dark-field</i>)

IAM-WET	Institut für angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik
ISC	inert-substratgestützte Zelle (engl. <i>inert-substrate supported cell</i>)
IWE	Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (heute IAM-WET)
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KMZ	Kathodenmodellzelle
LEM	Laboratorium für Elektronenmikroskopie
LFZ	Leitfähigkeitszelle
LM	Lichtmikroskopie/Lasermikroskopie
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 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, in dieser Arbeit $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_{3-\delta}$)
LSR	linienspezifischer Widerstand (engl. <i>line specific resistance</i>)
LZO	Lanthan-Zirkonat ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)
μ -CT	Mikro-Röntgentomographie oder Computertomographie
MFC	Massenflussregler (engl. <i>mass flow controller</i>)
MIEC	gemischt-ionisch-elektronisch-leitend (engl. <i>mixed ionic electro-nic conducting</i>)
Ni	Nickel
OCV	Leerlaufspannung (engl. <i>open circuit voltage</i>)
OP-S	Kolloidale Siliziumdioxid-Suspension zum Endpolieren
PEMFC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. <i>proton exchange membrane fuel cell</i>)
R	Widerstand (engl. <i>resistance</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAED	Feinbereichselektronenbeugung (engl. <i>selected area electron diffraction</i>)
SE	Sekundärelektronen
SOFC	Hochtemperatur-Brennstoffzelle (engl. <i>solid oxide fuel cell</i>)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>scanning transmission electron microscopy</i>)
sv	Feststoff-Poren-Grenzfläche (engl. <i>solid-vapor</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TLM	Kettenleitermodell (engl. <i>transmission line model</i>)
TPB	Dreiphasengrenze (engl. <i>triple phase boundary</i>)
VOI	zu untersuchendes Volumen (engl. <i>volume of interest</i>)
Voxel	volumetrisches Pixel
x3CTLM	erweitertes 3CTLM (x von <i>extended</i>)
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (ZrO_2 dotiert mit Y_2O_3)
ZMO	Fremdphase ZnMn_2O_4

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a	spezifische Oberfläche	μm^{-1}
a_i	Aktivität der Spezies i	-
A_{Aktiv}	aktive Zellfläche	m^2
$A_{\text{Ni/YSZ}}$	spezifische Kontaktfläche zwischen Nickel und YSZ	μm^{-1}
A_s	Gesamtoberfläche	m^2
ASC_{dl}	flächenspezifische Doppelschichtkapazität	F m^{-2}
ASR	flächenspezifischer Widerstand	$\Omega \text{ m}^2$
A_{ss}	Kornrenzfläche oder Festkörper-Festkörper-Grenzflächen (engl. <i>solid-solid area</i>)	m^2
A_{sv}	Festkörper-Poren-Grenzflächen (engl. <i>solid-vapor area</i>)	m^2
b	Schichtbreite (der Funktionsschicht bei Leitfähigkeitsmessung)	m
C	Kapazität	F
c	Grenzflächenkapazität der Ladungstransferreaktion	F m^{-1}
c_{ct}	Ladungstransferkapazität	F m^{-1}
c_{diff}	differentielle Kapazität der Gasdiffusion	F m^{-1}
c_{dl}	Doppelschichtkapazität	F m^{-1}
d_i	Dicke der Schicht i / Porendurchmesser der Phase i	m
d_{min}	minimal auflösbarer Objektstand	m
D^{δ}	chemischer Festkörperdiffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_{\text{K},i}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_{i,j}$	molarer Diffusionskoeffizient eines Stoffsystems, bestehend aus den Gaskomponenten i und j	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
e	Elementarladung eines Elektrons	C
$E_{\text{akt},n}$	Aktivierungsenergie des Prozesses n	eV
f	Frequenz	Hz
$f_{0,\text{RC}}$	charakteristische Frequenz des RC-Gliedes	Hz
F	Faraday-Konstante	A s mol^{-1}
G	freie Enthalpie	J mol^{-1}
G_0	freie Standardenthalpie	J mol^{-1}
$g(f)$	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten	$\Omega \text{ s}$

h	Plank'sches Wirkungsquantum	J s
$I(\eta)$	Strahlungsintensität	$W \cdot m^{-2}$
j	Stromdichte	$A \cdot m^{-2}$
K	Oberflächenkrümmung	-
k^δ	chemischer Oberflächenaustauschkoeffizient	$m \cdot s^{-1}$
L	Schichtdicke	m
l_{TPB}	volumenspezifische Dreiphasengrenzlänge	m^{-2}
LSC_{ct}	linienspezifische Ladungstransferkapazität	$F \cdot m^{-1}$
LSR_{ct}	linienspezifischer Ladungstransferwiderstand	$\Omega \cdot m$
m	Masse	kg
M_i	molare Masse der Spezies i	$kg \cdot mol^{-1}$
n	Ladungsträgeranzahl	-
n_B	Brechungsindex	-
NA	Numerische Apertur	-
OCV	Leerlaufspannung	V
p_0	Gesamtdruck des Systems	Pa
p_i	Partialdruck der Gaskomponente i	atm
p_{ref}	Referenzdampfdruck für flache Oberflächen	Pa
p_{vap}	Dampfdruck	Pa
P_i	elektrochemischer Prozess i , welcher im Ersatzschaltbild berücksichtigt wird	-
R	universelle Gaskonstante	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot mol \cdot K$
R_0	ohmscher Widerstand	$\Omega \cdot cm^2$
R_{pol}	Polarisationswiderstand	$\Omega \cdot cm^2$
r_{ct}	differentieller Widerstand der Ladungstransferreaktion	$\Omega \cdot m$
r_{el}	differentieller Widerstand des Elektronentransports	$\Omega \cdot m^{-1}$
r_{ion}	differentieller Widerstand des Ionentransports	$\Omega \cdot m^{-1}$
R_g	universelle Gaskonstante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S	Entropie	$J \cdot K^{-1}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
U	Spannung	V
U_A	Arbeitsspannung	V
U_{Nernst}	Nernstspannung	V
U_{th}	theoretische Zellspannung	V
v	Elektronengeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
V	Volumen	m^3
X	Bulk-Transportparameter	-
X_{eff}	effektiver Transportparameter	-
Z	komplexe Impedanz	Ω
Z'	Realteil der Impedanz Z	$\Omega \cdot cm^2$
Z''	Imaginärteil der Impedanz Z	$\Omega \cdot cm^2$

Griechische Symbole

α	Absorptionskoeffizient	m^{-1}
δ	Konzentration der Sauerstoffleerstellen	-
δ_1	Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient der SE1	-
δ_2	Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient der SE2	-
δ_T	Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient aller SE	-
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante (Dielektrizitätskonstante)	$CV^{-1}m^{-1}$
ϵ_i	Volumenanteil der Phase i	-
η	Überspannung	V
η_{conc}	Konzentrationsüberspannung	V
η_e	Elektronen-Rückstreukoeffizient	-
γ	kontinuierliche Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten	-
γ_{ss}	Spezifische Oberflächenenergie der Festkörper-Festkörper-Grenzfläche	$J m^{-2}$
γ_{sv}	Spezifische Oberflächenenergie der Festkörper-Poren-Grenzfläche	$J m^{-2}$
λ	Wellenlänge	m
λ_{TLM}	Eindringtiefe	m
$\mu(\eta)$	mediumspezifischer Dämpfungskoeffizient	m^{-1}
μ_i	chemische Potential der Spezies i	$J mol^{-1}$
Ω	Volumen eines Gitterplatzes	m^3
ω	Kreisfrequenz	Hz
$\omega_{0,RC}$	charakteristische Kreisfrequenz des RC-Gliedes	Hz
$\sigma_{el,eff,i}$	effektive elektronische Leitfähigkeit der porösen Phase i	$S m^{-1}$
$\sigma_{el,i}$	elektronische Festkörperleitfähigkeit der Phase i	$S m^{-1}$
$\sigma_{ion,i}$	ionische Festkörperleitfähigkeit der Phase i	$S m^{-1}$
$\sigma_{ion,eff,i}$	effektive ionische Leitfähigkeit der porösen Phase i	$S m^{-1}$
τ_i	Tortuosität der Phase i	-
θ	Streuwinkel	rad

1 Einleitung

Angesichts des weltweiten Klimawandels ist die Umstellung auf klimafreundliche Technologien Teil der Klimastrategie der Bundesregierung bis 2050 [BMU16]. Nachhaltig erzeugter Wasserstoff als vielfältig einsetzbarer Energieträger kann dabei helfen, das Ziel des Kopenhagener Klimaabkommens zu erreichen, den weltweiten Temperaturanstieg bis 2050 auf 2 °C zu begrenzen [And11]. Vor diesem Hintergrund kommt der emissionsfreien Brennstoffzelle eine Schlüsselrolle zu. Im mobilen Anwendungsbereich wird dabei vermehrt auf die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (engl. *proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC) gesetzt. Für stationäre Anlagen hingegen besitzt die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades (über 80 % Gesamtwirkungsgrad bei Kraft-Wärme-Kopplung) und ihrer ausgezeichneten Flexibilität hinsichtlich des zu verwendenden Brenngases ein exzellentes Anwendungspotential [Dod15]. Schon vor der Verabschiedung einer nationalen Wasserstoffstrategie¹ durch die Bundesregierung wandten sich deutsche Technologieunternehmen den Wasserstofftechnologien zu. Ein Vorreiter ist die Robert Bosch GmbH. Der weltgrößte Automobilzulieferer leistet sowohl im mobilen als auch im stationären Brennstoffzellenbereich seit Jahren Entwicklungsarbeit. Dazu wurden Kooperationen mit dem schwedischen Zellhersteller PowerCell AB² im mobilen Bereich (PEMFC) und mit dem britischen Zellhersteller Ceres Power³ im stationären Bereich (SOFC) geschlossen. Die Daimler Truck AG⁴ als Weltmarktführer im Schwerlast-LKW-Segment setzt ebenfalls auf die PEMFC: ein Serienstart ist für die zweite Hälfte dieses Jahrzehnts geplant.

Damit sich Brennstoffzellen am Markt etablieren, stehen als vorrangige Entwicklungsziele die Verbesserung der Lebensdauer und die Verringerung der Systemkosten im Mittelpunkt. Hier besteht vor allem im Bereich der in der SOFC verwendeten Komponenten (vgl. Abschnitt 2.4) ein großes Entwicklungspotential. Forschungsarbeiten der zurückliegenden Jahre am Institut für angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET) haben gezeigt, dass – abhängig vom jeweiligen Zellkonzept – die werkstoffliche Weiterentwicklung der (porösen)

¹ Pressemitteilung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie vom 10.06.2020: <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/die-nationale-wasserstoffstrategie.html> (15.09.2020).

² Bosch Pressemitteilung vom 29.04.2019: <https://www.bosch-presse.de/pressportal/de/de/bosch-steigt-in-die-serienfertigung-von-brennstoffzellen-fuer-lkw-und-pkw-ein-188480.html> (15.09.2020).

³ Bosch Pressemitteilung vom 22.01.2020: <https://www.bosch-presse.de/pressportal/de/de/bosch-staerkt-strategische-kooperation-und-erhoeht-seinen-anteil-am-brennstoffzellen-experten-ceres-power-206400.html> (15.09.2020).

⁴ Daimler Pressemitteilung vom 16.09.2020: <https://media.daimler.com/marsMediaSite/de/instance/ko/Daimler-Trucks-praesentiert-Technologiestrategie-fuer-Elektrifizierung-Weltpremiere-des-Mercedes-Benz-Brennstoffzellen-Konzept-Lkw.xhtml?oid=47453560> (30.09.2020).

Elektroden, des (dichten) Elektrolyten und des Substrats maßgeblich zur Leistungssteigerung und somit zur Erreichung der obigen Ziele beitragen können [Web02, Mül04, Hen06, ES10, Hay12, Szál8a].

In den porösen Elektroden (und dem ggf. angrenzenden Substrat) laufen elektrochemische Vorgänge auf unterschiedlichen Längenskalen ab. Durch das poröse Substratgefüge, welches sowohl bei inert-substratgestützten als auch bei anodengestützten Zellkonzepten die mechanische Stabilität der Zelle sicherstellt, diffundieren die Betriebsgase. Um Gasdiffusionsverluste zu reduzieren, sind daher große Poren vorteilhaft. Die Strukturgrößen liegen üblicherweise im Millimeter- bis Mikrometerbereich. In den Elektroden findet die jeweilige elektrochemische Reaktion statt; es wird daher eine große elektrochemisch aktive Oberfläche (Grenzfläche Gasphase/Feststoff) benötigt, was fertigungstechnisch durch Strukturgrößen im Mikro- bis Nanometerbereich erreicht wird.

Die genaue Kenntnis darüber, wie sich die Herstellungsbedingungen auf die Mikrostruktur und die Materialeigenschaften auswirken, ist wichtig, um eine individuelle Optimierung der Zellkomponenten zu ermöglichen. Hierbei sollte zudem die Bildung von unerwünschten Sekundärphasen, welche das elektrochemische Verhalten beeinflussen und zusätzliche Verluste verursachen können, sowohl während der Herstellung als auch im Betrieb (Alterungsphänomene) vermieden werden. Für ein umfassendes Zellverständnis ist daher ein fundiertes Wissen über das Zusammenspiel und die Wechselwirkung der einzelnen Zellkomponenten – und dabei insbesondere die Identifikation verlustbehafteter Vorgänge – im übergreifenden Größenordnungsbereich unerlässlich.

Ausgangspunkt und Zielsetzung

Am IAM-WET existiert aufgrund der langjährigen Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Brennstoffzelle eine große Expertise, insbesondere die elektrochemische Charakterisierung betreffend. Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) lassen sich das elektrochemische Verhalten der Zellkomponenten untersuchen und verlustbehaftete Prozesse quantifizieren [Web02]. Üblicherweise ist die Unterscheidung einzelner Verlustprozesse, wie beispielsweise Anoden- und Kathodenbeiträge, aufgrund von Überlagerungen im Impedanzspektrum schwierig. Eine Transformation in den Frequenzbereich, wie sie die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. *distribution function of relaxation times*, DRT) ermöglicht, vereinfacht die Unterscheidung der Prozesse [Sch02]. Um ein valides Ersatzschaltbildmodell (ESB-Modell) aufzustellen, ist ein umfassendes Verständnis der physikalischen Vorgänge nötig. Leonide integrierte alle relevanten Teilprozesse der untersuchten anodengestützten Testzelle des Forschungszentrums Jülich in ein 0D-Kennlinienmodell [Leo08, Leo10]. Auf Brenngasseite wurde dabei zwischen Gasdiffusion im Anodensubstrat und Prozessen in der Anodenfunktionsschicht unterschieden. Letztere werden semi-empirisch über den Butler-Volmer-Ansatz beschrieben. Über einen breiten Temperaturbereich von 620 - 920 °C konnte abhängig von der Gaszusammensetzung an Anode und Kathode die Strom-/Spannungs-Kennlinie und somit das Leistungs-

verhalten vorhergesagt werden. Dierickx erlaubte eine präzisere Beschreibung der Vorgänge in der Anode in seinem 1D-Kettenleitermodell, in dem er das elektrochemische Verhalten der mehrschichtigen Brenngaselektrode detailliert abbildete [Die19a]. Einzelne Prozesse, welche in der mehrschichtigen Elektrode ablaufen, wie die Gasdiffusion durch die poröse Struktur, die Sauerstoffionendiffusion und der Elektronentransport konnten so separiert und dadurch individuell untersucht werden.

Neben elektrochemischen Analysetechniken wurde in der jüngeren Vergangenheit zudem ein breites Spektrum an optischen Methoden zur Elektrodencharakterisierung eingesetzt. Joos [Joo17] analysierte die Mikrostruktureigenschaften von Brennstoffzellenelektroden im Rasterelektronenmikroskop (REM). Die hierdurch umfassende Bestimmung charakteristischer mikrostruktureller Parameter ermöglichte eine modellhafte Abbildung der komplexen Mikrostruktur in homogenisierten Zellmodellen. Butz [But09] gelang es in transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Untersuchungen an keramischen SOFC-Elektrolyten, eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften auf den Kontakt zu den Elektroden im Sinterprozess zurückzuführen. Szász [Szá18a] korrelierte REM- und TEM-Analysen mit EIS-Ergebnissen und ermittelte so den Einfluss der lokalen Verteilung der SrZrO_3 -Fremdphase, die überwiegend bei falschen Herstellungsbedingungen entsteht, auf das elektrochemische Verhalten der SOFC. Die Ergebnisse ermöglichen ein tiefgreifendes Verständnis der mikrostrukturellen Vorgänge und dienen zudem der Parametrierung der zuvor genannten Modellierungsansätze.

Aufbauend auf den umfangreichen Vorarbeiten definiert sich die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit: mikrostrukturelle Veränderungen, die während der Zellherstellung und im Betrieb (Alterungsverlauf) auftreten, sollen durch den Einsatz mehrskaliger Untersuchungsmethoden identifiziert werden. Diese Methoden umfassen die Mikrostruktur- und Materialcharakterisierung mit Laser-, Elektronenmikroskopie und Mikroröntgentomographie und wurden im Rahmen dieser Arbeit optimiert. Durch ergänzende elektrische bzw. elektrochemische Methoden wie elektrochemische Impedanzspektroskopie und elektrische Leitfähigkeitsmessungen lassen sich die mikrostrukturellen Eigenschaften und das elektrochemische Verhalten modellgestützt korrelieren.

Anhand einer inert-substratgestützten Testzelle (engl. *inert-substrate supported cell*, ISC), welche sich durch das komplexe Herstellungsverfahren (Kosintern) unter Verwendung eines inerten Trägermaterials von etablierten Zellkonzepten unterscheidet, wird das Auftreten von Fremdphasen bei der Herstellung untersucht und deren Auswirkung auf das elektrochemische Verhalten demonstriert. Die Einflüsse einer herstellungsbegleitenden Wechselwirkung zwischen Substrat und Elektrode auf die elektrochemischen Verluste innerhalb der Zelle sollen ermittelt werden. Dazu werden anhand von Mikrostrukturdaten, die bislang in diesem neuartigen, komplex aufgebauten Zelltyp noch nicht ermittelt wurden, die Gasdiffusionsverluste bestimmt und der Einfluss der Vergiftung von elektrochemisch aktiven Zellkomponenten bei der Herstellung untersucht.

An einem anodengestützten Zellkonzept (engl. *anode supported cell*, ASC) wird das Alterungsverhalten der elektronisch leitenden Nickelphase in der Anode veranschaulicht. Im Fokus steht dabei die zeitliche Veränderung der Anodenfunktionsschicht und des Anodensubstrats, welche beide aus Nickel und YSZ⁵ bestehen. Obwohl es sich um ein ausgereiftes Zellkonzept des Forschungszentrums Jülich handelt, welches in zahlreichen Studien sowohl strukturell als auch leistungsspezifisch untersucht wurde [Die19a, Leo10, GB19, Blu13, Blu07, Szá18a], sind dominierende Alterungsprozesse, insbesondere die Kopplung der Nickel-Agglomeration mit dem Alterungsverhalten, bisher nicht quantitativ untersucht worden. Deren zeitlicher Verlauf lässt sich mit Hilfe des ESB-Modells der mehrschichtigen Anode, welches Mikrostruktur- und Materialparameter enthält, nachvollziehen. Erstmals wird dabei der Einfluss der Perkolation von Nickel auf das elektrochemische Verhalten der Anode modellgestützt durch die Korrelation von Ergebnissen aus Mikrostruktur- und EIS-Untersuchungen quantifiziert.

Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 werden die zum Verständnis der Arbeit nötigen Grundlagen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle erläutert. Die einzelnen Baukonzepte und ihre Zellkomponenten werden ebenso vorgestellt wie die in ihnen ablaufenden elektrochemischen Prozesse. Die auftretenden Alterungsmechanismen – Prozesse, die im Betrieb die Leistungsfähigkeit verringern – werden diskutiert. Zudem wird das Sintern als wichtiges Herstellungsverfahren der keramische SOFC beleuchtet und die elektrochemische Impedanzspektroskopie als grundlegende experimentelle Methode zur Charakterisierung des dynamischen Verhaltens ausführlich erläutert.

In Kapitel 3 werden neben den untersuchten Probenotypen und deren Herstellung die zum Einsatz gelangten optischen Analysemethoden vorgestellt. Dabei werden auch die für die SOFC relevanten Optimierungsansätze, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, diskutiert. Abschnitt 3.3 beschreibt die Analyse der aus der Tomographie resultierenden Mikrostrukturdaten. Dies beinhaltet Bildverarbeitungsschritte und die Bestimmung der gefügebeschreibenden Mikrostrukturparameter. In Abschnitt 3.4 werden die experimentellen Messungen zur elektrochemischen Charakterisierung vorgestellt, ebenso wie die verwendeten Modellierungsansätze.

In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit diskutiert. Das Kapitel unterteilt sich in zwei Abschnitte. In Abschnitt 4.1 werden die mikrostrukturellen Eigenschaften der ISC untersucht. Nach der Bestimmung der auftretenden Fremdphasen in Unterabschnitt 4.1.1 und speziell dem Nachweis von Mangan (als flüchtiges Element während der Herstellung) in verschiedenen Zellbereichen wird die Mikrostruktur der ISC in Unterabschnitt 4.1.3 rekonstruiert. Die Ergebnisse ermöglichen die Abschätzung des Einflusses von Fremdphasen auf die Polarisationsverluste in Unterabschnitt 4.1.4. Neben den Auswirkungen auf Gasdiffusionsver-

⁵ YSZ: Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (ZrO_2 dotiert mit Y_2O_3)

luste in Unterunterabschnitt 4.1.4.1 wird das elektrochemische Verhalten nach Vergiftung in Unterunterabschnitt 4.1.4.2 betrachtet.

In Abschnitt 4.2 wird die Anodenalterung einer *state-of-the-art* ASC untersucht. Aufbauend auf Vorarbeiten wird die strukturelle Anodenalterung mit EIS-Spektren korreliert. Nach der Diskussion des Alterungsverlaufs in Unterabschnitt 4.2.2 wird in Unterabschnitt 4.2.3 die Mikrostruktur und insbesondere der Anteil des elektrisch isolierten Nickels bei unterschiedlich gealterten Proben bestimmt. Die mikrostrukturgestützte elektrochemische Modellierung in Unterabschnitt 4.2.4 greift die davor vorgestellten Ergebnisse auf und erlaubt so die Bewertung des Alterungsverlaufs. Auf diese Weise wird der dominierende Einfluss der Nickelperkolatation auf die Verluste innerhalb der Anoden demonstriert.

Abschließend werden in Kapitel 5 die wesentlichen Erkenntnisse zusammengefasst und bewertet.

Der Appendix enthält ergänzende Versuche und Auswertungen, die dem interessierten Leser/der interessierten Leserin weitere Einblicke liefern. Zudem werden die betreuten studentischen Arbeiten und im Rahmen der Arbeit entstandene wissenschaftliche Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge aufgeführt.

2 Grundlagen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Das folgende Kapitel behandelt die zum Verständnis dieser Arbeit nötigen Grundlagen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Neben der allgemeinen Funktionsweise werden die Verluste im Betrieb erläutert. Im Anschluss werden verschiedene SOFC-Baukonzepte diskutiert und die Zellkomponenten und die wichtigsten Alterungsmechanismen vorgestellt. Abschnitt 2.6 behandelt die Herstellung der SOFC, das Sintern.¹ Zum Abschluss werden die Grundlagen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie erläutert.

2.1 Funktionsprinzip

Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle wandelt chemische in elektrische Energie um. Die chemische Energie ist im Gegensatz zur Batterie nicht lokal gespeichert, vielmehr wird die SOFC kontinuierlich mit Reaktanden in Gasform versorgt. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Wird keine interne Reformierung durchgeführt, verwendet man als Brenngas an der Anode Wasserstoff, als Oxidationsmittel an der Kathode Sauerstoff (oder Luft). Das Reaktionsprodukt ist Wasserdampf:



Die Redoxreaktion findet durch den gasdichten Elektrolyten örtlich getrennt statt. An der Kathode wird Sauerstoff adsorbiert, dissoziiert, reduziert und in den Elektrolyten eingebaut:



Aufgrund der unterschiedlichen Gasatmosphären an Kathode und Anode stellt sich eine chemische Potentialdifferenz ein, welche als Triebkraft für die Zellreaktion fungiert. Die Sauerstoffionen diffundieren durch den Elektrolyten getrieben vom Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} zwischen Anode und Kathode. Ein Ausgleich des Konzentrationsunterschieds des Brenngases zwischen Anode und Kathode wird durch den rein sauerstoffionenleitenden Elektrolyten

¹ Sintern bezeichnet allgemein ein Fertigungsverfahren, bei dem ein sogenannter Grünkörper in eine Keramik überführt wird.

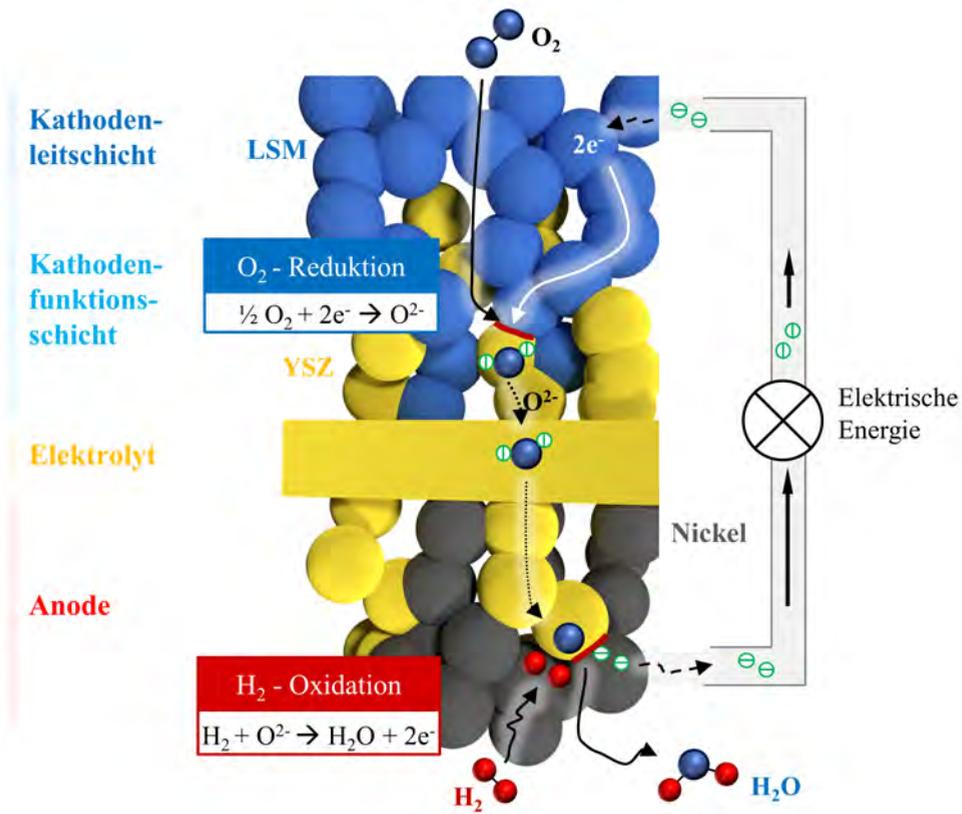
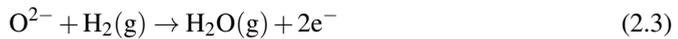


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (mit LSM/YSZ-Kompositkathode) im Betrieb mit Wasserstoff (H_2) als Brenngas und Sauerstoff (O_2) als Oxidationsmittel.

verhindert. An der Anode findet die Elektrooxidation des Wasserstoffs statt. Dieser wird adsorbiert, dissoziiert und oxidiert, wobei zwei Elektronen frei werden:



Nach der Reaktion mit den Sauerstoffionen zu Wasserdampf wird dieser aus dem Anodengasraum abgeführt. Die bei der Reaktion frei werdenden Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis zur Kathode geführt, wodurch sie für einen elektrischen Verbraucher nutzbar sind. Da auf der Kathode Sauerstoff reduziert wird, werden Elektronen entzogen und die Kathode lädt sich positiv auf. Die Anode hingegen lädt sich aufgrund des Elektronenüberschusses negativ auf. Die resultierende elektrische Spannung wirkt der chemischen Potentialdifferenz entgegen. Ohne Belastung stellt sich ein Gleichgewicht ein, man erhält die theoretische Zellspannung

$$U_{th} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (2.4)$$

mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG (Gleichung 2.1), der Anzahl n beteiligter Ladungsträger (zwei Elektronen) und der Faraday-Konstanten F . Die Leerlaufspannung (engl. *open circuit voltage*, OCV) ist die Spannung, die ohne elektrische Belastung zwischen den Elektroden gemessen wird. Sie kann unter der theoretischen Zellspannung liegen, falls nicht ideale Bedingungen vorliegen: so können Zellaufbau oder Elektrolyt nicht richtig gasdicht oder der Elektrolyt geringfügig elektronenleitend sein, was die Zellspannung herabsetzt.

2.2 Verluste im Betrieb

Im Betrieb unter elektrischer Belastung verringert sich die Zellspannung. Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Leistungskennlinie der SOFC. Mit steigender Stromdichte nimmt der **Gasumsatz** zu. Da dabei Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode transportiert werden, verändert sich der Sauerstoffpartialdruck an Kathode ($pO_{2,Kat}$) und Anode ($pO_{2,An}$). Die Abnahme des Sauerstoffpartialdruckgradienten verringert die Zellspannung, was mit der Nernstspannung ausgedrückt werden kann [Ner89]:

$$U_{Nernst} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{pO_{2,Kat}}}{\sqrt{pO_{2,An}}} \right) \quad (2.5)$$

mit universeller Gaskonstante R , Temperatur T , Faraday-Konstante F und Sauerstoffpartialdruck pO_2 .

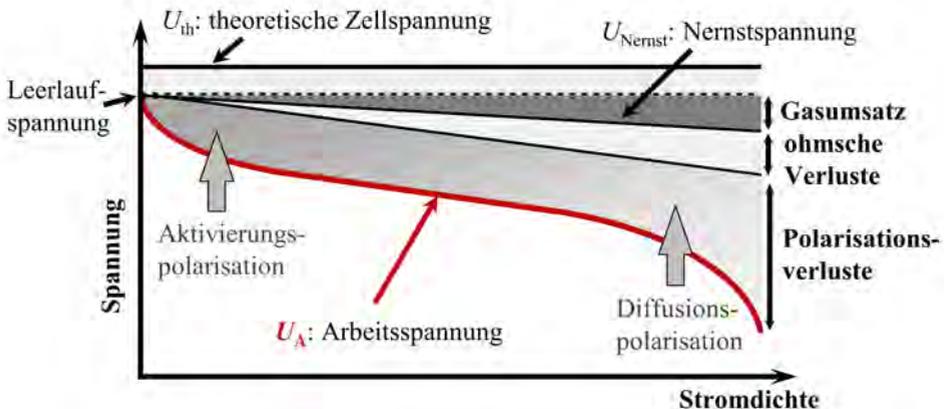


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Leistungskennlinie der SOFC (nach [Ive03]). Die Arbeitsspannung U_A liegt unterhalb der theoretischen Zellspannung U_{th} , da diese abhängig von der Stromdichte durch Überspannungen, Gasumsatz, ohmsche Verluste und Polarisationsverluste verringert wird.

Bezieht man das Massenwirkungsgesetz mit ein, kann Gleichung 2.5 umgeformt werden zu [IT17]:

$$U_{Nernst} = -\frac{\Delta G_0}{2 \cdot F} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{pO_{2,Kat} \cdot pH_{2,An}}}{\sqrt{pH_2 O_{An}}} \right) \quad (2.6)$$

mit freier Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen ΔG_0 . Mit Gleichung 2.6 kann die Zellspannung in Abhängigkeit von der zugeführten Gasspezies ausgedrückt werden, was die Anwendbarkeit vereinfacht.

Unter Last (Stromdichte $j > 0 \text{ Acm}^{-2}$) tritt am Innenwiderstand ein Spannungsabfall auf, da die in der Zelle auftretenden Transport- und Reaktionsschritte verlustbehaftet sind. **Ohmsche Verluste**, welche beim Transport von Ladungsträgern auftreten, zeigen ein lineares Verhalten, weswegen die Zellspannung linear mit steigender Stromdichte abnimmt. Hinzu kommen **Polarisationsverluste**, die kein lineares Verhalten aufweisen. Sie unterteilen sich in Aktivierungspolarisation und Diffusionspolarisation.

Im Leerlauf bilden sich an den Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt aufgrund von Ladungsträgeransammlungen Helmholtz-Doppelschichten aus. Diese Doppelschichten müssen unter Last beim Ein- und Ausbau der Sauerstoffionen initial überwunden werden. Dies führt zu starken Verlusten und einem Abfall der Arbeitsspannung bei niedrigen Stromdichten, der sogenannten **Aktivierungspolarisation**. Mit steigender Stromdichte werden die Doppelschichten abgebaut, die Reaktionen können ungehemmter ablaufen.

Die **Diffusionspolarisation** nimmt mit steigender Stromdichte zu. Grund ist eine Limitierung in der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsedukte und -produkte im engen Porenraum der Elektroden. Der Umsatz über den Ladungstransfer erfolgt somit schneller als die Zuführung neuer Reaktanden. Die Verwendung von dünnen Elektroden einer hohen Porosität verringert die Diffusionspolarisationsverluste, da so der Konzentrationsgradient wegen des besseren Gasflusses verringert wird.

Der flächenspezifische Widerstand ASR_{Zelle} dient als Maß für die zellintern auftretenden Verluste. Er enthält alle Widerstandsbeiträge der Teilprozesse, die Arbeitsspannung ergibt sich zu:

$$U_A = U_{Nernst} - j \cdot ASR_{Zelle} = U_{Nernst} - j \cdot \sum_i ASR_i \quad (2.7)$$

Zur Ermittlung der Widerstandsbeiträge eignen sich besonders Laborzellen, da hier gezielt auf kleiner Zellfläche konstante Betriebsbedingungen eingestellt werden können. Beispiele solcher SOFCs, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, sind die ASC des Forschungszentrums Jülich [Blu13] und eine ISC, welche im Verlauf des BMWi-Projektes KerSOLife100 (Förderkennzeichen 03ET6101B) analysiert wurde. In Kapitel 3 werden die vorliegenden Zellkonzepte genauer vorgestellt.

2.3 Baukonzepte

Jede SOFC hat eine stützende Komponente, die die mechanische Festigkeit sicherstellt. Je nachdem, welche Schicht diese tragende Komponente darstellt, unterscheidet man verschiedene Ausführungen. Etablierte Bauformen sind anodengestützte (engl. *anode supported cell*, ASC) und elektrolytgestützte (engl. *electrolyte supported cell*, ESC) Zellkonzepte (siehe Abb. 2.3 (a) und (b)). Bei ASCs [Ber17, Blu13, Men10, Bor11] dient das Anodensubstrat, welches für

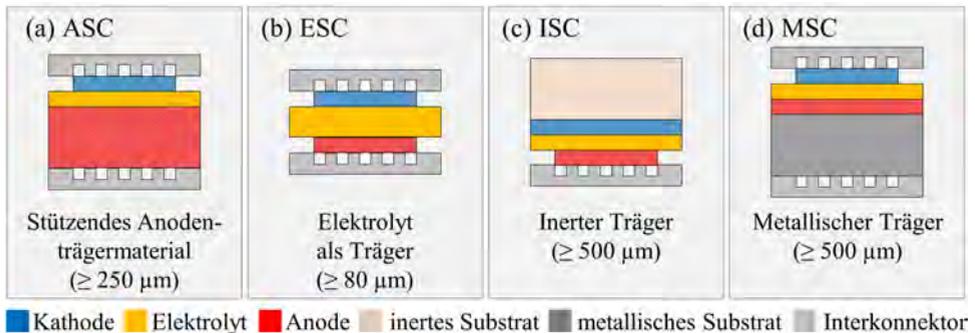


Abbildung 2.3: Übersicht der gängigsten planaren SOFC-Bauformen: (a) anodengestütztes Zellkonzept (ASC), (b) elektrolytgestütztes Zellkonzept (ESC), (c) inert-substratgestütztes Zellkonzept (ISC) und (d) metallgestütztes Zellkonzept (MSC). Bei schraffierten Zellbereichen (Kathode, Anode, Substrat) handelt es sich um poröse Schichten. Der dichte Elektrolyt trennt die Gasräume von Kathode und Anode.

gewöhnlich aus den gleichen Materialien besteht wie die Anodenfunktionsschicht, mit einer Dicke von $250 \mu\text{m}$ bis $1500 \mu\text{m}$ als mechanischer Träger. Der Elektrolyt ist mit $10 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$ sehr dünn ausgeführt. Diese dünnen Elektrolyte ermöglichen selbst bei niedrigen bis mittleren Betriebstemperaturen ($600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$) moderate ohmsche Verlustbeiträge.² Abbildung 2.4 zeigt beispielhaft die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte ASC des Forschungszentrums Jülich. Hinsichtlich der Leistungsfähigkeit handelt es sich bei der ASC aus den genannten Gründen um das vielversprechendste Baukonzept. Die Herstellung ist in Unterabschnitt 3.1.2 beschrieben. Bei ESCs ([Voi05, IT90, Sch20], siehe Abb. 2.3 (b)) sorgt der Elektrolyt aus Yttrium-, Ytterbium- oder Scandium-dotiertem Zirkonoxid ($80 \mu\text{m}$ bis $150 \mu\text{m}$ Dicke) für die nötige mechanische Festigkeit. Da die Elektroden keine stützende Funktion haben, sind diese in der Regel dünner als $50 \mu\text{m}$. Aufgrund der hohen ohmschen Verluste³ im dicker ausgeführten Elektrolyten erfordert dieser Aufbau mittlere bis hohe Betriebstemperaturen ($750 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$), da der Elektrolyt in diesem Temperaturbereich eine höhere ionische Leitfähigkeit aufweist. Das ESC-Konzept bietet Vorteile aufgrund des einfacheren Herstellungsprozesses (einphasiges, ebenes Substrat) und der größeren mechanischen Beständigkeit während Reoxidationszyklen.

² Der ohmsche Verlustbeitrag eines $1 \mu\text{m}$ -dicken 8YSZ-Elektrolyten liegt bei $16 - 2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ($T = 600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma_{\text{ion,8YSZ}} = 0.63 - 5.62 \text{ S m}^{-1}$ [Sim06]).

³ Bei $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Elektrolytdicke von $150 \mu\text{m}$ lägen die ohmschen Verluste für den 8YSZ-Elektrolyten bei $2.4 \Omega\text{cm}^2$.

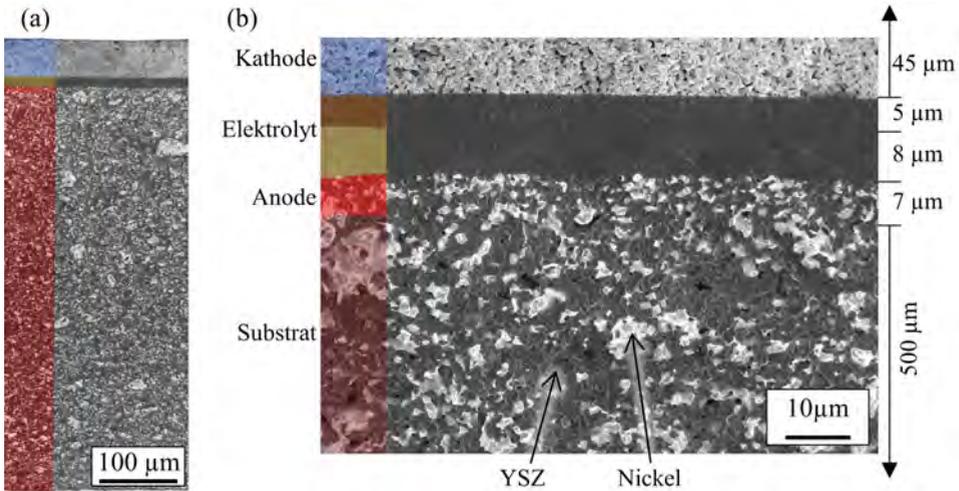


Abbildung 2.4: Aufbau der untersuchten ASC des Forschungszentrums Jülich: (a) REM-Querschnitt des gesamten Schichtaufbaus. (b) Vergrößerter Ausschnitt des Bereiches der Funktionsschichten. Bei hellen Bereichen in der Anode handelt es sich um Nickel, dunkle Bereiche sind YSZ/Pore.

Es gibt weitere, weniger verbreitete Konzepte, wie z.B. inert-substratgestützte SOFCs (engl. *inert supported cell*, *ISC*, siehe Abb. 2.3 (c)), bei denen Keramiken, wie z.B. poröses Zirkondioxid oder Magnesiumsilikat, als inerte, elektrochemisch inaktive Stützstruktur verwendet werden [Geo98, Gar00, Yok11, Mat19]. Das Substrat (Dicke $\geq 500 \mu\text{m}$) gibt der Zelle Stabilität und stellt durch eine hohe Porosität die Gasversorgung der Elektrode sicher. Da dieses nicht elektrisch leitfähig ist, erfolgt die Kontaktierung der Elektrode entweder außen oder beispielsweise durch spezielle Bohrungen im Substrat. Um ohmsche Verluste aufgrund des für den Stromfluss geringen Elektrodenquerschnittes zu minimieren, muss auf eine gute Leitfähigkeit der Elektrode geachtet werden. Die ISC stellt hinsichtlich der Herstellungskosten eine interessante Alternative zu den erläuterten konkurrierenden Konzepten (ASC und ESC) dar. Da das Substrat elektrochemisch inaktiv ist, können kostengünstigere Rohstoffe verwendet werden. Zudem bietet der hohe Anteil an keramischen Ausgangsmaterialien die Möglichkeit, Herstellungsschritte einzusparen. Dabei werden die Zellen mittels Kosinterung aus den Zellgrünkörpern in einem einzigen Sinterschritt gefertigt (siehe Abschnitt 2.6 und 3.1).

Daneben sind Konzepte auf Basis metallgestützter SOFCs (engl. *metal supported cell*, *MSC*, siehe Abb. 2.3 (d)) in der Entwicklung [Bra04, Tuc17, Ble11, Yam13, Roe15, Fra13]. Im Gegensatz zur ISC erfolgt die Kontaktierung über das Metallsubstrat, was in einer homogenen Stromverteilung und kurzen Strompfaden resultiert. Durch die Umsetzung von dünneren Schichten und einem mischleitenden Elektrolytmaterial in der Anode ist das Ziel eine Herabsetzung der Betriebstemperatur auf 500 - 600 °C.

2.4 Zellkomponenten

2.4.1 Kathode

An der Kathode findet im Brennstoffzellenbetrieb die in Gleichung 2.2 aufgeführte Sauerstoffreduktionsreaktion statt. Daraus ergeben sich folgende Anforderungen an die verwendeten Materialien: eine hohe elektronische (und ggf. ionische) Leitfähigkeit, eine hohe katalytische Aktivität und chemische Stabilität bei hohen Temperaturen unter oxidierenden Atmosphären. Gebräuchliche Kathodenmaterialien sind die Metalloxide Lanthan-Strontium-Ferrit-Kobaltat $((\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3)$, LSCF) und Lanthan-Strontium-Manganat $((\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3)$, LSM). Es handelt sich bei betriebsrelevanten Temperaturen ($600\text{ °C} < T < 900\text{ °C}$) um Perowskite mit kubischer Kristallstruktur ABO_3 . Dabei besetzen La^{3+} und Sr^{2+} als A-Kationen die Ecken, $\text{Co}^{3+/4+}$ und $\text{Fe}^{3+/4+}$ (LSCF) bzw. $\text{Mn}^{3+/4+}$ (LSM) als kleinere B-Kationen das Zentrum der Einheitszelle. LSM ist im Allgemeinen thermodynamisch stabiler, was daran liegt, dass es im Gegensatz zu LSCF kein Kobalt oder Eisen enthält [Miz91]. Mangan im LSM ist schwerer reduzierbar als andere Übergangsmetalle (wie Kobalt oder Eisen), was die chemische Ausdehnung und somit thermisch induzierte mechanische Spannungen reduziert [Atk00, Adl01].

LSCF-Kathode

Bei LSCF ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$), welches in der ASC zum Einsatz kommt, handelt es sich um eine mischleitende Kathode, die sowohl eine hohe elektronische als auch ionische Leitfähigkeit aufweist. Die Sauerstoffreduktion findet an der LSCF-Oberfläche im elektrochemisch aktiven Bereich nahe des Elektrolyten statt (Oberflächen austausch). Sauerstoffionen diffundieren im Anschluss durch das LSCF hin zum Elektrolyten (Festkörperdiffusion). Zur modellhaften Beschreibung der elektrochemischen Eigenschaften dienen materialspezifische Koeffizienten für den Oberflächen austausch k^δ und die Festkörperdiffusion D^δ von Sauerstoff [Adl96].

Da sich bei der Herstellung bei direktem Kontakt zwischen LSCF und einem Elektrolyten auf Basis von Zirkonoxid die Fremdphase Strontiumzirkonat (SrZrO_3) bildet, wird eine Diffusionsbarriere (in der Regel aus Gadolinium-dotiertem Ceroxid, GDC) zwischen Kathode und Elektrolyt eingefügt. Dabei ist genau auf eine optimale Herstellungstemperatur beim Sintern der Diffusionsbarriere zu achten [Wan17, Szál8a], da sonst das Auftreten von Strontiumzirkonat nur bedingt unterdrückt wird. Szász *et al.* zeigen, dass bei einer Betriebstemperatur von 800 °C die Leistungsdichte der in Abbildung 2.4 dargestellten ASC um den Faktor 20 geringer ist, wenn die GDC-Diffusionsbarriere bei 1100 °C (Leistungsdichte: 77 mW cm^{-2}) anstatt 1400 °C (1582 mW cm^{-2}) gesintert wurde [Szál8b]. Grund ist eine dichte, leistungsverschlechternde SrZrO_3 -Schicht zwischen GDC und Elektrolyt nach der Sinterung bei 1100 °C im Vergleich zu wenigen SrZrO_3 -Präzipitaten nach der Sinterung bei 1400 °C , welche keinen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit haben. Wird auf die Funktionalität der Diffusionsbarriere geachtet, ist

eine gute Lebensdauer gewährleistet. Endler-Schuck *et al.* untersuchten die Alterungsrate des Polarisationswiderstandes (siehe Abschnitt 2.7) der LSCF-Kathode über einen Zeitraum von 1000 h. Bei $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ (Oxidationsmittel: Luft) liegt diese bei durchschnittlich 0.038 % pro Stunde [ES10].

Da die LSCF-Kathode in dieser Arbeit nicht näher behandelt wird, wird für ein tieferes Verständnis der elektrochemischen Transportvorgänge und des zeitlichen Alterungsverlaufs auf andere Arbeiten verwiesen [Sz18a, Joo17, Hay12, ES10].

LSM-Kathode

Elektronische Leitfähigkeit

Unter regulären Bedingungen (außer bei sehr niedrigem pO_2) handelt es sich bei LSM um einen reinen Elektronenleiter. Schon undotiertes Lanthanmanganat ist ein p-Halbleiter. Es erfolgt ein Polaronen-Hopping, bei dem Defektelektronen (Löcher) durch einen Wechsel der Wertigkeit der Mangankationen ausgetauscht werden ($Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$). Die Substitution des hohierwertigen La^{3+} durch Sr^{2+} auf dem A-Platz führt zu einer Ladungskompensation auf dem B-Platz, wobei Mn^{3+} zu Mn^{4+} oxidiert wird. Dadurch werden zusätzlich Löcher erzeugt, was die elektronische Leitfähigkeit erhöhet [Hen06, Sit02, Mai04, Sz18a]. Bis zu einem Anteil von $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ nimmt die Leitfähigkeit von LSM mit steigendem Sr-Gehalt zu [Miz00a]. Typischerweise liegt sie bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ in Luft über 100 S cm^{-1} [Web02]. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte bei tieferen Temperaturen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.1: Ermittelte elektronische Leitfähigkeit $\sigma_{el,LSM}$ von $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_{3-\delta}$ in Laborluft (siehe Anhang A.1).

T / $^\circ\text{C}$	elektronische Leitfähigkeit / S cm^{-1}
850	95
800	93
750	91
700	88
650	85

Sauerstoffpartialdruck

Das elektrochemische Verhalten der LSM-Kathode hängt zudem vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 ab, da je nach Gasatmosphäre Sauerstoff vom LSM abgegeben oder aufgenommen wird. Ein hoher pO_2 resultiert in einem Einbau von Sauerstoff ins LSM-Gitter. Dies wird mit der Ausbildung von Kationenleerstellen auf dem A- und B-Platz und der Oxidation von Mn^{3+} zu Mn^{4+} kompensiert. LSM liegt dann als reiner Elektronenleiter vor [Hen06]. Bei niedrigem pO_2 hingegen wird Sauerstoff vom LSM abgegeben, es entstehen Sauerstoffleerstellen. Die Kationenleerstellen hingegen werden abgebaut. Dadurch wird die elektronische Leitfähigkeit verringert, es bildet sich eine geringe Ionenleitfähigkeit aus. Dieser Sauerstoffaustausch wird von vielen

Gruppen untersucht. In den Arbeiten von Yokokawa *et al.* [Kaw92b, Hor00b, Hor00a], Brichzin *et al.* [Bri00, Bri02] und Hammouche *et al.* [Ham89] wird der Sauerstoffeinbau näher betrachtet. Den Einfluss der Defektchemie untersuchten unter anderen Poulsen [Pou00], Mizusaki *et al.* [Kam95, Miz96, Miz00b, Yas01], Tofield *et al.* [Tof74], Anderson *et al.* [And89], van Roosmalen *et al.* [vR94a, Van94b, vR94b, Van94a] und Grundy *et al.* [Gru05]. Einen guten Überblick liefert Adler in [Adl04].

Dreiphasengrenzlänge

Die Sauerstoffreduktionsreaktion findet an der Grenzfläche zwischen LSM, dem Ionenleiter (z.B. Y_2O_3 stabilisiertes Zirkondioxid, engl. *yttria stabilized zirconia*, YSZ) und dem Porenraum statt. Dieser Bereich wird Dreiphasengrenze (engl. *triple phase boundary*, TPB) genannt. Die Dreiphasengrenzlänge (l_{TPB}) entscheidet also maßgeblich über die Performance einer LSM-Kathode (siehe Unterunterabschnitt 3.4.2.2). Je höher die l_{TPB} , desto mehr Reaktionsplätze stehen zur Verfügung. Im einfachsten Fall wird eine LSM-Schicht auf den YSZ-Elektrolyten gedruckt. Hier können Dreiphasengrenzen nur an der 2D-Grenzfläche zwischen LSM und Elektrolyt vorkommen, was die l_{TPB} und somit die Leistungsfähigkeit limitiert. Aus diesem Grund wird der Kathodenpaste YSZ beigemischt. So entsteht ein LSM/YSZ-Komposit, der sowohl eine elektronische (LSM-) Phase als auch eine ionische (YSZ-) Phase aufweist (siehe auch Abb. 2.1). Im Vergleich zur reinen LSM-Kathode liegt nun eine dreidimensionale Grenzfläche LSM-YSZ-Pore vor, was deutlich höhere l_{TPB} ermöglicht. Prozesstechnisch kann dies durch Veränderung des Materialanteils von LSM oder YSZ und einer Änderung der Ausgangspartikelgrößen sowie des Sinterprogramms beeinflusst werden.

Fremdphasen

Die Bildung von Fremdphasen an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt muss bei LSM-Kathoden durch die Wahl der richtigen Zusammensetzung und Herstellungsroutine unterdrückt werden. Bildet sich die Fremdphase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) mit einer geringen elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma(800^\circ\text{C}) = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [Lee96] an der Grenzfläche zum YSZ, hemmt dies die Transportvorgänge an den Dreiphasengrenzen und erhöht somit die Verluste.⁴ Zur Vermeidung sind Sintertemperaturen unterhalb von 1200°C einzuhalten [Lev10]. Die Begrenzung des Strontiumanteils sowie zusätzliche Unterstöchiometrie auf dem A-Platz verhindert zudem eine Bildung von LZO und SrZrO_3 [Yok92, Mit98, Web04]. Van Roosmalen *et al.* definieren einen Sr-Gehalt von unter 30 %, der nötig ist, um eine Fremdphasenbildung zu unterbinden [vR92]. Weber *et al.* vergleichen thermodynamische Berechnungen mit elektrochemischen und elektronenoptischen Messungen. Für $u > 0.06$ in $\text{La}_{0.8-u}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ wird die Bildung von LZO erfolgreich unterdrückt [Web04].

Speziell Unterstöchiometrie auf dem A-Platz erhöht aber wiederum wegen eines Überangebots der auf dem B-Platz befindlichen Mangankationen die Mangandiffusion während der Sinterung [Hen06, Kaw92a, Yok91]. Mittendorfer *et al.* [Mit98] stellen keine Mn-Diffusion in YSZ bei

⁴ Zum Vergleich: das in der ISC verwendete $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_{3-\delta}$ weist bei 800°C (Laborluft) eine elektronischen Leitfähigkeit von 93 S/cm auf (siehe Tabelle 2.1).

B-Platz-unterstöchiometrischem LSM wie $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.98}\text{O}_3$, jedoch eine starke Diffusion von Mn in YSZ bei A-Platz-unterstöchiometrischem LSM wie $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{1.02}\text{O}_3$ fest. Heneka [Hen06] untersucht die Leistungsfähigkeit von A-Platz-unterstöchiometrischem LSM und stellt ebenfalls eine hohe Mangandiffusion fest. Diese ändert zum einen die Stöchiometrie des LSM, beeinflusst aber auch die ionische Leitfähigkeit des YSZ (siehe Unterabschnitt 2.4.2) oder weitere Zellbereiche (siehe Unterabschnitt 4.1.2).

Aktivierung

Das elektrochemische Verhalten von LSM verbessert sich durch den Betrieb unter elektrischer Last (kathodischer Polarisation) [Hen06, Adl04, Oes93, Jia01, McI04, Jia03]. Ivers-Tiffée *et al.* verfolgen die Aktivierung von $\text{La}_{0.8-u}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ mit $u = 0 - 0.1$ bei Erhöhung der Last (bis $j = 270 \text{ mA cm}^{-2}$) in einem Zeitraum von 25 h (Oxidationsmittel: Luft) [IT04]. Anfänglich ($t = 10 \text{ min}$) werden große Unterschiede im Polarisationswiderstand ($ASR_{\text{pol}} = 8.1 \Omega \text{ cm}^2 - 1.6 \Omega \text{ cm}^2$ ($u = 0 - 0.1$)) festgestellt. Nach der Aktivierung unter Last ($t = 25 \text{ h}$) liegt der Polarisationswiderstand für alle Zellen unabhängig von der Stöchiometrie unterhalb von $0.5 \Omega \text{ cm}^2$.

Bei der Aktivierung wird zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen unterschieden:

- *Reversible Aktivierung*: Reversible Aktivierungsprozesse unter Last werden einer Verbesserung der Oberflächenkinetik von LSM zugeschrieben. Grund ist die Reduktion von oberflächennahem Mangan, was die Anzahl an Sauerstoffleerstellen erhöht [Hai09, Gru05, Van08, Miz96]. Dies verbessert den Sauerstoffionentransport hin zu den Dreiphasengrenzen. Quantifiziert wird dies beispielsweise von Lee *et al.*, die mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie eine Manganreduktion im elektrochemisch aktiven Bereich nachweisen [Lee95].
- *Irreversible Aktivierung*: Gründe für irreversible Aktivierungsprozesse, welche auch nach der kathodischen Polarisation noch vorliegen, sind die Verringerung der Oberflächenbelegung durch Fremdphasen und die Bildung von Nanoporen im LSM. Jiang *et al.* stellen einen Abbau von Passivierungsschichten wie SrO und MnO_x bei einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} ($T = 900 \text{ °C}$) fest [Jia01]. Weber, Ivers-Tiffée *et al.* korrelieren die Aktivierung von LSM mit dem Abbau von Fremdphasen wie $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bei der ersten elektrischen Belastung [IT04, Web04].

Nanoporen entstehen im LSM unter Polarisation aufgrund einer Entmischung von LSM und Kationendiffusion. Triebkraft ist der Gradienten im Sauerstoffpotential [Mon91, Mon94, Hen06]. Durch den Gasumsatz unter elektrischer Belastung ist der lokale Sauerstoffpartialdruck an den Dreiphasengrenzen geringer als im Rest der Kathode. Bei moderaten Stromdichten beginnt dabei die Ausbildung einer feinen Porosität an der Grenzfläche aufgrund der Oberflächendiffusion von Kationen (hin zum hohen pO_2) im Gradienten des chemischen Sauerstoffpotentials. Bei höheren Überspannungen nimmt die Festkörperdiffusion der Kationen in Richtung des hohen Sauerstoffpotentials zu, wodurch zusätzliche Poren im Volumen der LSM-Körner entstehen [Hen06]. Dies hat eine Vergrößerung der Dreiphasengrenzlänge und somit eine Steigerung der Leistungsfähigkeit zur Folge.

2.4.2 Elektrolyt

Neben der Trennung der Gasräume von Kathode und Anode sind die Anforderungen an den Elektrolyten eine gute ionische und schlechte elektronische Leitfähigkeit. Dies ermöglicht den Sauerstoffionentransport, verhindert aber einen Zellkurzschluss. Da der Elektrolyt bei ASCs und ISCs kein tragendes Element darstellt, ist die mechanische Festigkeit eher untergeordnet. Wichtig ist aber die Stabilität in reduzierenden und oxidierenden Atmosphären.

Das am weitesten verbreitete Elektrolytmaterial ist YSZ. Der Hauptbestandteil ZrO_2 kann in verschiedenen Strukturen vorkommen [Bad92]: bei Raumtemperatur tritt monoklines $m\text{-ZrO}_2$ auf. Zwischen 1170°C und 2370°C ist der tetragonale Zustand stabil, bei höheren Temperaturen liegt kubisches $c\text{-ZrO}_2$ (Fluoritstruktur) vor. Durch Dotierung mit Metalloxiden (wie z.B. Y_2O_3) wird ein Mischkristall (engl. *solid solution*) gebildet, was zu einer Stabilisierung der kubischen Phase bei niedrigeren Temperaturen führt (siehe Abb. 2.5 (a)). Dabei nehmen die

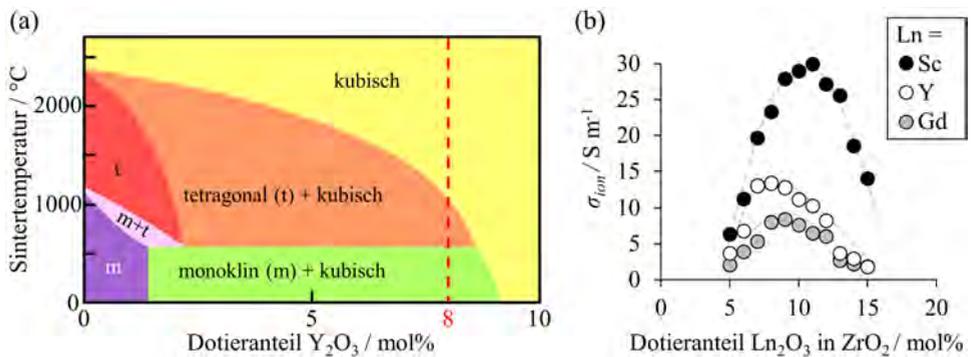


Abbildung 2.5: (a) Phasendiagramm des YSZ in Abhängigkeit von Y_2O_3 -Dotierung und Sinter Temperatur (in Anlehnung an [Sco75, Wit07]). (b) Ionische Leitfähigkeit als Funktion des Dotieranteils von Sc_2O_3 , Y_2O_3 und Gd_2O_3 , gemessen bei 1000°C in Luft ([Szál8a] nach [Yam98]).

Dotierkationen den Gitterplatz der Zr^{4+} -Kationen ein und schaffen aufgrund der geringeren Valenz (Y^{3+}) Sauerstoffleerstellen, da die Ladung kompensiert und die Elektroneutralität erhalten werden müssen. Dies ermöglicht die für die SOFC nötige Sauerstoffionenleitung, welche über den Sauerstoffleerstellen-Hopping-Mechanismus erfolgt. Hier springen an das Gitter gebundene Sauerstoffionen auf einen freien Gitterplatz innerhalb der Kristallstruktur, was einer entgegengesetzten Bewegung der Leerstellen entspricht. Die ionische Leitfähigkeit kann mit folgendem empirischen Ansatz, der ein Arrhenius-Verhalten [Arr89] aufweist, ausgedrückt werden:

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{akt,ion}}}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.8)$$

mit Präexponentialfaktor A , Temperatur T in Kelvin, Boltzmannkonstante k_B und Aktivierungsenergie $E_{\text{akt,ion}}$. Die Aktivierungsenergie, die beim Platzwechsel der Sauerstoffionen überwunden werden muss, setzt sich aus der Migrationsenthalpie (Ion springt vom Gitterplatz zum nächsten) und der Assoziationsenthalpie zusammen [She16]. Die Assoziationsenthalpie ist

nötig, um benachbarte Leerstellen, welche ein Assoziat bilden, aufzuspalten. Diese Assoziat- oder auch Clusterbildung [Luo04, Wei92] nimmt bei Erhöhung der Leerstellenkonzentration zu, was dazu führt, dass ab einem bestimmten Dotierungsgrad bei weiterer Erhöhung des Dotieranteils die Leitfähigkeit wieder abnimmt [Yam98, Che04]. Im Falle von YSZ liegt die höchste ionische Leitfähigkeit bei einer Dotierung mit 8 mol% Y_2O_3 (8YSZ, siehe Abbildung 2.5 (b)).

Weitere Dotierung (z.B. ausgelöst durch Diffusion von Mangan oder Nickeloxid während der Sinterung) kann die Eigenschaften beeinflussen. So liegt beispielsweise die Löslichkeit von Mangan in 8YSZ zwischen 15 mol% und 5 mol% bei Temperaturen zwischen 1500 °C und 1000 °C. Kawada *et al.* setzen die Mn-Dotierung in Relation zur Leerstellenkonzentration [Kaw92a]. Unter Annahme von Mn^{3+} entspricht 2 mol% Mangan in 8YSZ der Sauerstoffleerstellenkonzentration einer Dotierung von ZrO_2 mit 9.8 mol% Y_2O_3 . Bei Mn^{2+} entsprechen 2 mol% Mangan in 8YSZ 11.6 mol% Y_2O_3 in ZrO_2 . Grund ist die Assoziatbildung zwischen Mangan und Sauerstoffleerstellen, welche die Leitfähigkeit herabsetzt. Das Phasengleichgewicht wird durch die höhere Dotierung jedoch stärker Richtung kubischer Phase (analog zu 10YSZ im Vergleich zu 8YSZ, siehe Abb. 2.5 (a)) verschoben, was eine Umwandlung von kubisch zu tetragonal verhindert. Diese zwei konkurrierenden Effekte haben Auswirkung auf das elektrochemische Verhalten und die Alterung des Ionenleiters (siehe Abschnitt 2.5). Die Löslichkeit von La und Sr in YSZ ist hingegen geringer, sie wird mit < 2 cat% (prozentualer Kationenanteil) für Lanthan und ~ 0 cat% für Sr bei $T < 1500$ °C angegeben [Che09].

2.4.3 Anode

An der Anode findet im Brennstoffzellenbetrieb die Elektrooxidation von Wasserstoff zu Wasser statt (Gleichung 2.3). Die poröse Mikrostruktur erlaubt die Diffusion von Brenngas hin zum elektrochemisch aktiven Bereich und den Abtransport des Produktwasserdampfes. Anodenwerkstoffe müssen daher in stark reduzierenden Atmosphären (10^{-10} atm $< p_{O_2} < 10^{-25}$ atm) stabil sein und gleichzeitig eine hohe katalytische Aktivität aufweisen [Fou05]. Eine hohe Brenngasausnutzung von bis zu 80 % sorgt zudem für einen hohen Wasserdampfgehalt im Anodengas, was eine hohe Anforderung an die Materialien bedeutet. Der am häufigsten eingesetzte Anodenwerkstoff, der die genannten Bedingungen erfüllt, ist Nickel. Die gute elektronische Leitfähigkeit sichert zudem die elektrische Anbindung. Aufgrund des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird dem Nickel ein keramischer Ionenleiter wie YSZ beigemischt (siehe Abbildung 2.6), um Delamination zwischen Elektrolyt und Anode zu verhindern. Dies erhöht zudem die Leistungsfähigkeit aufgrund der vergrößerten Dreiphasengrenzfläche (analog zum LSM/YSZ-Komposit). Der keramisch-metallische Verbundwerkstoff (auch Cermet genannt) aus Ni und YSZ findet in den meisten SOFC-Anoden Verwendung [Atk10]. Die Mikrostruktur des Cermets muss so gewählt sein, dass sowohl die elektronische als auch ionische Leitfähigkeit groß genug ist und ausreichend Reaktionszentren (l_{TPB}) vorhanden sind. Elektronen müssen durch einen durchgängigen Nickelpfad vom Ort des Ladungstransfers hin zum Stromsammler transportiert werden können. Isolierte Nickelpartikel, die keinen Kontakt zum Stromsammler aufweisen, bleiben inaktiv und sind daher zu vermeiden (siehe Abb. 2.7).

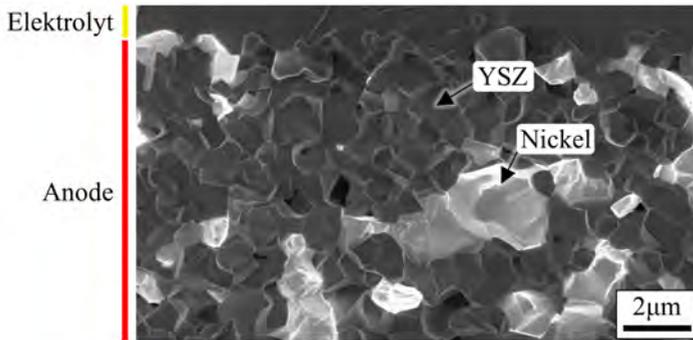


Abbildung 2.6: REM-Aufnahme eines Ausschnittes der Ni/YSZ-Anode der in Unterabschnitt 3.1.2 vorgestellten ASC, angebondenes Nickel erscheint hell, YSZ dunkel (Inlens-SE-Detektor, 1.3 keV, Probe Z9_172).

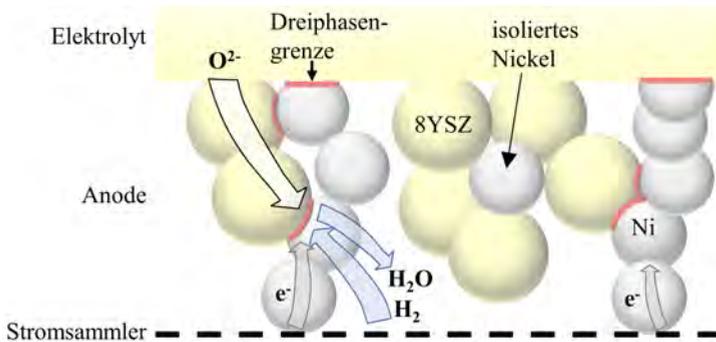


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Elektrooxidation von Wasserstoff in der Anode. Isolierte Nickelpartikel weisen keine aktiven Dreiphasengrenzen auf, eine Elektrooxidation findet dort nicht statt.

In der ASC werden zweischichtige Anoden, bestehend aus Anodenfunktionsschicht (engl. *anode functional layer*, AFL) und Anodensubstrat, eingesetzt, da sich die Anforderungen räumlich unterscheiden: (i) In der Anodenfunktionsschicht findet die Ladungstransferreaktion statt. Hier ist eine hohe Anzahl an Dreiphasengrenzen und ein verlustarmer Ionentransport zum Elektrolyten bei gegebener elektronischer Anbindung wichtig. Die Mikrostruktureigenschaften sind dahingehend optimiert. (ii) Im Anodensubstrat steht die Gasversorgung der AFL im Vordergrund. Die Porenstruktur ist dementsprechend angepasst, dass Gasdiffusionsverluste bei ausreichender Stabilität der Zelle minimiert werden. Zudem ist ein perkolierender Nickelpfad nötig, um die elektrische Anbindung zu gewährleisten (siehe Abb. 2.7). Isolierte Bereiche sind elektrochemisch inaktiv. Da die Leitfähigkeit von Nickel im Vergleich zu YSZ sehr hoch ist ($> 10^5 \cdot \sigma_{\text{ion,YSZ}}$ [Pow65, Die19b]), wird die Bedeutung der Nickelperkolation leicht unterschätzt. In Abschnitt 2.5 und 4.2 werden die Auswirkungen der Anodenalterung auf die Anbindung des Nickels näher beleuchtet.

2.5 Alterungsmechanismen

2.5.1 Kathode

Unter Alterung von Elektroden versteht man Prozesse, die im Betrieb die Leistungsfähigkeit verringern. Da die Alterung der LSM-Kathode nicht Schwerpunkt dieser Arbeit ist, werden diese Mechanismen nur kurz vorgestellt. Folgende Effekte können bei der Alterung unterschieden werden: (i) Die Vergiftung über die Gasphase, z.B. durch Chrom aus dem Interkonnektor im Stack [Hil96]. (ii) Degradation nach thermischer Zyklierung, da sich die LSM-Kathode ablöst (unpassende thermische Ausdehnungskoeffizienten) [Atk07, Her01]. (iii) Zersetzung von LSM und Bildung von Fremdphasen wie LZO im Betrieb [vR92, Liu09]. Analytisch ist es aber sehr schwierig, Lanthanzirkonate in kleinen Mengen (z.B. als Nanofilm) in der LSM-Kathode zu detektieren. Lau und Singhal finden LZO im $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3/10\text{YSZ}$ -System nach Auslagerung für 1700 h bei Temperaturen über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ in Luft [Lau85]. Ein Manganüberschuss wiederum verhindert die Bildung von LZO in $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_3$ [Cla94]. Mori *et al.* untersuchen die Fremdphasenbildung an Pellets aus $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_3$ und 8YSZ [Mor99]. Aufgrund der höheren Löslichkeit von Mangan im Gegensatz zu Lanthan diffundiert im zeitlichen Verlauf mehr Mangan ins 8YSZ. Dadurch wird aus dem $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_3$ zuerst stöchiometrisches LaMnO_3 . Durch weitere Diffusion von Mn entsteht freies La_2O_3 , welches mit dem Zirkon zu LZO reagiert. Grübmeier findet durch die Untersuchung mit einer Mikrosonde (WDX) schon nach 95 h bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ SZO-Fremdphasen zwischen $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ und 8YSZ [Grü95]. Nach 400 h Auslagerung bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ hat sich bei $\text{La}_{0,95}\text{MnO}_3$ (in Kontakt mit 8YSZ) Lanthanzirkonat gebildet, bei $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ (in Kontakt mit 8YSZ) durch die Dotierung mit Strontium hingegen nicht. (iv) Eine Verdichtung der Kathode wird von Jorgensen bei einem 2000 h-Test bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $j = 300\text{ mA cm}^{-2}$ festgestellt [Jor00]. Ohne Last wird in einem Vergleichstest keine Veränderung der Kathode ermittelt. Als Grund für die Verdichtung wird ein Nachsintern durch Joule'sche Wärmeentwicklung unter Last genannt.

2.5.2 Elektrolyt

Während der Alterung des Elektrolyten nimmt die ionische Leitfähigkeit im zeitlichen Verlauf ab. Dies wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht [But06, Vla87, Bad92, Nom00, Yam95, Kon98a, Kon98b, Kon98c, Mül03, Hat04]. Für YSZ hat der Dotierungsgrad einen wesentlichen Einfluss auf die Langzeitstabilität. In Abbildung 2.5 (a) ist gezeigt, dass 8YSZ neben der kubischen Phase ($> 1100\text{ }^\circ\text{C}$) auch in tetragonal und kubischer bzw. monoklin und kubischer Phase vorliegen kann. Trotz der Sinterung über $1100\text{ }^\circ\text{C}$ findet während der Alterung ($T = 700\text{ - }900\text{ }^\circ\text{C}$) langsam eine Umwandlung von kubischem in tetragonales YSZ statt, wodurch die ionische Leitfähigkeit abnimmt. Die kubische Phase ist erst bei einer Dotierung mit mehr als 10 mol% Y_2O_3 vollständig stabilisiert [But06].

Nach einem Alterungszeitraum von 1300 h bei 950 °C nimmt die ionische Leitfähigkeit um 20 - 35 % ab [But06, Mül03, Sim06, Hat04]. Der Unterschied der Leitfähigkeit mit und ohne Strombelastung ist dabei für moderate Stromdichten vernachlässigbar. Für 750 °C wurden am IAM-WET Untersuchungen durchgeführt, die über einen Zeitraum von 1300 h eine Verringerung der ionischen Leitfähigkeit von 12 % ermitteln. Bei der niedrigen Temperatur findet die Alterung somit langsamer statt.

Die zuvor genannten Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden an reinen 8YSZ-Proben durchgeführt. In der SOFC kann durch den Kontakt zur Anode während der Sinterung Nickeloxid ins YSZ diffundieren. Linderoth *et al.* stellen eine irreversible Abnahme der Leitfähigkeit von 8YSZ nach der Eindiffusion von NiO, welches sich in reduzierender Atmosphäre zu Nickel umwandelt, fest [Lin01]. Bereits 0.75 mol% Nickel genügen, um eine Abnahme der Leitfähigkeit von mehr als 30 % in einem Zeitraum von weniger als 50 h zu verursachen. Shimonosono *et al.* stellen mittels Kombination aus Impedanz- und Ramanspektroskopie einen örtlichen Zusammenhang zwischen Sauerstoffpartialdruck und ionischer Leitfähigkeit von 8YSZ her. Ein niedriger pO_2 im Brenngas führt zur Reduktion des im 8YSZ gelösten NiO, was eine Phasenumwandlung des 8YSZ (kubisch zu tetragonal) verursacht [Shi12]. Müller findet während der Alterung keine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten, jedoch einen um 30 % höheren ohmschen Ausgangswiderstand [Mül04]. Dies wird auch mit einer Eindiffusion von NiO und somit einer bei der Reduktion initialen Verschlechterung der ionischen Leitfähigkeit erklärt. Lefarth *et al.* stellen bei 950 °C innerhalb von 100 h eine Abnahme der Leitfähigkeit von YSZ innerhalb der Cermet-Anode in reduzierenden Atmosphären um 24 % fest [Lef11]. Hochauflösende Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop zeigen sowohl 5 - 10 nm große Nickelausscheidungen im YSZ, als auch ein Anwachsen von Bereichen der metastabilen t'' -Phase des YSZ, welche über eine schlechte ionische Leitfähigkeit im Vergleich zum kubischen YSZ verfügt. Hier wird gezeigt, dass diese t'' -Ausscheidungen unter der Anwesenheit von Nickel viel schneller agglomerieren, also das YSZ viel schneller altert als im YSZ-Volumen ohne Nickel. Dies geht mit einer Umwandlung der kubischen Phase einher. Folgender Alterungsmechanismus wird präsentiert: NiO (Ni^{2+} , Radius $r_{Ni^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$) diffundiert während des Sinterns in oxidierenden Atmosphären in das YSZ-Gitter. Unter Wasserstoffatmosphäre wird während der Reduktionsphase das NiO zu metallischem Nickel reduziert (Ni^{2+} zu Ni^0). Aufgrund des höheren Atomradius von Nickel ($r_{Ni^0} = 1.25 \text{ \AA}$) wird das YSZ-Gitter verzerrt ($r_{Zr^{4+}} = 0.84 \text{ \AA}$, $r_{Y^{3+}} = 1.02 \text{ \AA}$), der Gitterparameter somit erhöht. Dies erleichtert die Ausbildung der t'' -YSZ-Ausscheidungen durch beschleunigte Kationen-Diffusion von Y^{3+} und Zr^{4+} .

Speziell für den Elektrolyten im Anoden-Cermet und nahe der Anode kann also davon ausgegangen werden, dass die Verringerung der ionischen Leitfähigkeit unter Anwesenheit von Nickel überwiegend initial stattfindet und auf folgenden zwei Prozessen beruht: zum einen findet eine Clusterbildung zwischen Leerstelle und Dotierkationen statt. Bei 8YSZ ist aus den in Unterabschnitt 2.4.2 genannten Gründen der Effekt größer als beispielsweise bei 10YSZ, wo diese Clusterbildung bereits vorliegt [Mül04, But09]. Zudem wandelt sich kubisches 8YSZ in die tetragonale t'' -Phase um [But06] und es findet ein Wachstum dieser Ausscheidungen (sub-nm auf einige Nanometer) statt. Eine Phasenumwandlung der tetragonalen t'' -Mikrodomänen ist aufgrund der geringen Größe oft nur in hochaufgelösten TEM-Untersuchungen (und nicht mittels

XRD) nachweisbar [But09]. Eine Segregation und Diffusion von Yttrium an die Korngrenzen als möglicher Alterungsgrund wird von Müller widerlegt [Mül04]. Weitere Zweitphasen oder Verunreinigungen an den Korngrenzen werden aufgrund der Reinheit der Materialien nicht erwartet. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TEM-Untersuchungen bestätigen dies und sehen die Bildung der tetragonalen t'' -Phasen im YSZ als einzigen nachweisbaren Alterungsgrund.

2.5.3 Anode

Für die SOFC-Lebensdauer spielt speziell die Alterung der Anode im Langzeitbetrieb eine wichtige Rolle. Neben der in Unterabschnitt 2.5.2 diskutierten Alterung des Elektrolyten, welcher auch im Anoden-Cermet vorkommt, verändert sich im zeitlichen Alterungsverlauf die räumliche Verteilung der Nickelphase. Yokokawa *et al.* sehen in diesen Mikrostrukturveränderungen den Hauptbeitrag zur Anodenalterung [Yok08].⁵ Dabei spielen drei Alterungsmechanismen eine entscheidende Rolle: (i) thermomechanische Effekte, (ii) Mechanismen, die zu inaktiven Zellbereichen führen und (iii) Effekte verursacht durch Materialtransport. Dies wurde in einer Vielzahl an Studien theoretisch [Ios97, Ios99, Vaß01, Tan09, Hof20] wie experimentell [Hag06, Yok08, Sim00, Lee02, Mül04, Tu04, Koc06, Hen06, Bec06, Cro11, Hol11b, Hol11a, Iwa12] untersucht.

Bei konstanter Brenngasversorgung und ohne thermische Zyklierung der Zellen spielen thermomechanische Effekte, die Spannungen, vereinzelte Delamination und Rissbildung zur Folge haben, keine Rolle [Pri00]. Kritisch sind starke Undichtigkeiten oder ein plötzlicher Ausfall der Brenngasversorgung im Betrieb, was zu einer Oxidation des Nickels verbunden mit einer Volumenzunahme von über 30 % führt und dadurch die Zelle schädigt [Bec06].

Inaktive Zellbereiche (speziell inaktive Dreiphasengrenzen) werden häufig durch Verunreinigungen wie Schwefel [Mat00, Web13, Pap16, Die19a], Silizium [Utz11a, Liu03] oder Aufkohlung [Tim08] verursacht. Da weniger reaktive Zellfläche vorhanden ist, steigt der Polarisationswiderstand. Durch die Wahl reiner Zellausgangsmaterialien und Betriebsgase können Verunreinigungen ausgeschlossen werden, ein Betrieb mit Wasserstoff als Brenngas verhindert die Aufkohlung.

Während das keramische YSZ-Gerüst, welches bei einer höheren Temperatur als die Betriebstemperatur gesintert wurde, keine zeitliche Mikrostrukturveränderung aufweist [Sim00], verändert sich die räumliche Verteilung des Nickels bei hohen Temperaturen [Hag06, Iwa12], hohen Stromdichten [Iwa96, Hag06] und vor allem hoher Brenngasbefeuchtung [Koc06]. Relevant sind insbesondere (i) Veränderungen der Ni-Oberfläche und (ii) ein Anstieg der Nickelpartikelgröße [Yok08, Mül04, Ito95, Iwa96]. Angetrieben durch das Ziel der Reduzierung der freien Oberflächenenergie unterliegen Nickelatome dabei Verdampfungs-, Kondensations- und Diffusionsvorgängen. Diese Prozesse hängen stark von den Betriebsbedingungen ab. Untersuchungen

⁵ Für stationäre Anwendungen wird eine Degradationsrate der Arbeitsspannung kleiner als 1 $\mu\text{V/h}$, für mobile Anwendungen kleiner als 10 $\mu\text{V/h}$ angestrebt [Fou05].

zeigen, dass hohe Temperaturen, Stromdichten und ein hoher Wasserdampfgehalt im Brenngas die Veränderungen beschleunigen [Hag06, Mül04]. So kann Nickel beispielsweise in Form von Nickelhydroxid (gasförmig bei Betriebstemperaturen der SOFC) aus der Zelle befördert werden. Dies erkennt man an metallischen Abscheidungen im Bereich des Gasauslasses des Messstandes und an einer Abnahme des Materialanteils von Nickel bei gealterten Zellen (siehe Abschnitt 4.2). Nahe der Dreiphasengrenzen kommt es im Betrieb zudem aufgrund der exothermen Reaktion lokal zu hohen Temperaturen und einem hohen Wasserdampfgehalt. Müller stellt fest, dass dies örtlich zu einer Oxidation von Nickel zu Nickeloxid führt. Die Volumenvergrößerung verursacht ein Zusammenwachsen der Nickelpartikel. Bei höherem Brenngasanteil wird das NiO wieder reduziert, die zuvor verwachsenen Partikel aber nicht wieder getrennt, was zu einer Vergrößerung des Nickels führt [Mül04]. Durch diese Vergrößerung der Oberfläche und dem Anwachsen der Ni-Partikel im Betrieb wird die katalytisch aktive Fläche und somit die Dreiphasengrenzlänge verringert, was den Polarisationswiderstand erhöht.

Bei stärkerer Agglomeration kann zudem der Kontakt zwischen einzelnen Ni-Partikeln des zuvor vollständig perkolierenden Netzwerkes abreißen, da die Kontakthälse unterbrochen werden. Im ersten Schritt, bei ausreichender Nickel-Perkolation, werden so die ohmschen Verluste durch den längeren elektronischen Leitungspfad erhöht. Aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit von Nickel ist dieser Effekt jedoch gering. Nimmt die Agglomeration von Nickel im Alterungsverlauf weiter zu, werden immer mehr Nickelpfade unterbrochen. Durch die schlechte Ni-Anbindung werden ganze Zellbereiche elektrisch isoliert und somit inaktiv (siehe Abb. 2.7). Die Leistungsfähigkeit nimmt deutlich ab. Untersuchungen dazu werden in Abschnitt 4.2 durchgeführt.

2.6 Sintern

Sintern bezeichnet allgemein ein Fertigungsverfahren, bei dem ein sogenannter Grünkörper in eine Keramik überführt wird. Die Randbedingungen werden so gewählt, dass sich kontrollierte Gefügeeigenschaften wie beispielsweise ein definierter Porenanteil einstellen [Ban12]. Dabei findet eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den Pulverpartikeln durch den Transport von Spezies statt. Wichtig sind definierte Bedingungen wie Temperatur, Atmosphäre, Druck und Sinterdauer. Triebkraft ist der Zustand der geringsten freien Enthalpie G , der beispielsweise durch Vergrößerung der einzelnen Körner und somit Verringerung der Oberfläche entsteht [Wal55]. Bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T gilt für die Änderung der freien Enthalpie:

$$dG = dU - TdS + pdV \quad (2.9)$$

mit innerer Energie U , Entropie S und Volumen V . Die Sinterung findet in einem geschlossenen System nur dann statt, wenn die freie Enthalpie sinkt ($\Delta G < 0$). Wachsen zwei Partikel

zusammen, verringert sich die Oberfläche und somit die Oberflächenenergie. Die Veränderung der Freien Enthalpie des sinternden Systems ΔG_s kann ausgedrückt werden als [Ban12]:

$$\Delta G_s = \int \gamma_{sv} dA_{sv} + \int \gamma_{ss} dA_{ss} \quad (2.10)$$

mit der Festkörper-Poren-Grenzflächen (engl. *solid-vapor area*, A_{sv}), der Korngrenzfläche oder Festkörper-Festkörper-Grenzflächen (engl. *solid-solid area*, A_{ss}), der spezifischen Oberflächenenergie der Festkörper-Poren-Grenzfläche γ_{sv} und der Festkörper-Festkörper-Grenzfläche γ_{ss} . Der erste Term von Gleichung 2.10 ist beim Sintern negativ, da A_{sv} aufgrund der Verringerung der Porosität abnimmt. Der zweite Term kann entweder positiv oder negativ sein. Die Verringerung von A_{sv} erhöht A_{ss} . Es findet jedoch häufig ebenfalls ein Kornwachstum statt, wodurch wiederum die Korngrenzfläche A_{ss} abnimmt.

Ist zudem γ_{sv} geringer als γ_{ss} (gültig für kristalline Festkörper), kann im frühen Sinterstadium die Gesamtenergie des Systems durch den Transport von Atomen aus dem Kontaktbereich in die Pore gesenkt werden ($A_{sv} \downarrow$, $A_{ss} \uparrow$). Da das Porenvolumen abnimmt, führt dies zu einer Verdichtung (engl. *densification*). Ein konkurrierender Prozess ist die Vergrößerung (engl. *coarsening*). Diese tritt auf, wenn mehrere kleine Poren zu großen Poren zusammenwachsen oder wenn Material von einer Stelle einer Pore zu einer anderen Stelle der gleichen Pore transportiert wird (z.B. bei Veränderung der Porenkrümmung). Bei der Vergrößerung verändert sich die Porenoberfläche, Porenvolumen und A_{ss} bleiben jedoch unbeeinflusst [Ban12].

2.6.1 Sintern der SOFC

Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle wird üblicherweise bei Temperaturen über 1000 °C gesintert. Auf diese Weise wird eine mechanische Verbindung der (siebgedruckten) Schichten, aber auch der einzelnen Partikel innerhalb der Schichten erreicht. Es entsteht eine leistungsfähige Mikrostruktur. Da jede Schicht eine optimale Sintertemperatur besitzt, werden typischerweise nicht alle Schichten in einem gemeinsamen Schritt kogesintert. Vielmehr wird die Herstellungsroutine so angepasst, dass mehrere Sinterschritte bei absteigender Sintertemperatur (nach Druck der jeweils zu der Temperatur passenden Schicht) durchgeführt werden (siehe Abschnitt 3.1). Die wichtigsten Mechanismen des Stofftransports werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Diffusion im Festkörper

Die Diffusion im Festkörper ist thermisch aktiviert. Sie erfolgt über freie Gitterplätze, Platzwechsel und Zwischengitterplätze [Meh07]. An Oberflächen weist das Gitter in der Regel die meisten Defekte auf, wegen der hohen Leerstellenkonzentration können die Ionen hier am schnellsten diffundieren. An Korngrenzen ist die Energiebarriere für eine Bewegung im Gitter ebenfalls geringer als im Volumen. Steigt die Temperatur beim Sintern, findet daher zunächst eine Diffusion an Oberflächen, gefolgt von Korngrenzen und als letztes im Gitter des Volumens statt [Rah07].

Interdiffusion zweier Phasen

Bei direktem Kontakt zwischen zwei Materialien (wie z.B. an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt) findet beim Sintern eine Diffusion der Atome in das jeweils andere Material statt. Triebkraft ist der Konzentrationsgradient. Der Festkörperdiffusionskoeffizient D^δ in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ beschreibt die Geschwindigkeit dieses Vorgangs [Gro12]:

$$D^\delta = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Akt,Diff}}}{R \cdot T}\right) \quad (2.11)$$

Die Energiebarriere, die bei einem Platzwechsel überwunden werden muss, entspricht der Aktivierungsenergie $E_{\text{Akt,Diff}}$. Die Diffusionskonstante D_0 enthält die Konzentration der freien Gitterplätze und den Gitterabstand.

Für das Kathodenmaterial LSM in Kontakt mit YSZ wird beispielsweise eine Diffusion der Manganspezies aus der Kathode in den Elektrolyten beobachtet [Kaw92b, Mor99, Tai92, Kaw92a, Grü95, Arg00]. Dabei weisen Manganionen die höchste Diffusivität im Vergleich zu Lanthan- und Strontiumionen auf [Mah12, Pal07]. Bei direktem Kontakt von LSM mit YSZ fungiert der Kationen-Konzentrationsunterschied als Triebkraft (chemische Potentialdifferenz) für die Interdiffusion [Hen06]. Die Löslichkeit von Mangan in YSZ ist deutlich höher als beispielsweise von La und Sr ([Mor99, Kaw92a], siehe auch Unterabschnitt 2.4.2). Yang *et al.* bestimmen einen Diffusionskoeffizienten von Mangan in 8YSZ ($T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$, Luft) von $D^\delta = 1.5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [Yan04]. Taimatsu *et al.* ermitteln für einkristallines 10.5YSZ bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ einen Wert von $D^\delta = 4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Mangan (und $2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für Lanthan) [Tai92]. Kawashima *et al.* bestimmen den Diffusionskoeffizienten von Mangan in polykristallinem 3YSZ bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ zu $D^\delta = 2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [Kaw98]. Die Diffusion von Spezies wie Mangan birgt Risiken. Malzbender *et al.* beobachten ein Stackversagen nach 19 000 Betriebsstunden aufgrund eines Elektrolytbruchs. Mangananreicherung an den Korngrenzen und nachfolgendes Risswachstum entlang dieser Grenzen wurde als mögliche Ursache für das Versagen identifiziert [Mal12].

Je nach Löslichkeit kann ein Material unterschiedlich viele Atome eines anderen Materials aufnehmen.⁶ Wichtige Parameter hierbei sind der Ionenradius und die Valenz [Yok93]. Liegt die Konzentration über der Löslichkeitsgrenze, entsteht eine neue Phase (Sekundärphase oder Änderung der Kristallstruktur).

Sekundärphasen bzw. Fremdphasen

Sekundärphasen bilden sich an Grenzflächen zwischen Materialien oder an Oberflächen mit Kontakt zur Gasphase. Das chemische Potential (μ_i) ist ein Maß dafür, ob die Spezies i im Material an der chemischen Reaktion teilnimmt. Ziel ist ein Gleichgewicht des chemischen Potentials, abhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck gilt [Eng06]:

$$\mu_i(T, pO_2) = \mu_{i,0} + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \quad (2.12)$$

⁶ Die Löslichkeit von Mangan in YSZ wird in Unterabschnitt 2.4.2 diskutiert.

dabei entspricht $\mu_{i,0}$ dem chemischen Potential unter Standardbedingungen von $T = 25\text{ °C}$ und $p = 101.3\text{ kPa}$, und a_i der Aktivität der Spezies i .

Da Diffusionsgeschwindigkeit und chemisches Potential (Gleichung 2.11 und 2.12) temperaturabhängig sind, findet die Bildung von Sekundärphasen überwiegend bei hohen Temperaturen statt. Demnach bilden sich während des Sinterns bei Temperaturen über 1000 °C mehr Fremdphasen als im Betrieb der SOFC bei $600 - 800\text{ °C}$.

Diffusion über die Gasphase

Ob eine Materialphase in die Gasphase übergeht, kann aus den Zustandsgrößen der Thermodynamik abgeleitet werden. Verdampft eine Spezies, steigt dessen Dampfdruck. Die Kelvin-Gleichung beschreibt diesen Dampfdruck p_{vap} an Oberflächen mit Krümmung K :

$$p_{\text{vap}} = p_{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{\gamma_{\text{sv}} \Omega K}{kT}\right) \quad (2.13)$$

mit dem Referenzdruck für flache Oberflächen p_{ref} und dem Volumen eines Gitterplatzes Ω . Der Krümmungsfaktor K ist für konkave Oberflächen negativ und für konvexe positiv.

Grenzt ein Bereich an den Porenraum an, besteht also die Möglichkeit eines Übergangs in die Gasphase (speziell bei hohem $p_{\text{H}_2\text{O}}$). Dieser Vorgang ist bei vielen Elementen wie Silizium ($\text{Si(OH)}_4\text{ (g)}$) [Hau07], Strontium ($\text{Sr(OH)}_2\text{ (g)}$) [Tie08] und Mangan ($\text{Mn(OH)}_2\text{ (g)}$) [Nie11, Hen06, Kus95] bekannt. Da das in der ISC verwendete LSM durch seine A-Platz-Unterstöchiometrie einen Manganüberschuss aufweist, ist hier die Mangandiffusion während des Sinterns besonders begünstigt (siehe Unterabschnitt 2.4.1). Auch das im Substrat der ISC vorkommende Zink diffundiert über die Gasphase. Tomlins *et al.* stellen speziell in feuchter Atmosphäre bei Temperaturen über 990 °C ein starkes Verdampfen von Zinkoxid fest [Tom00]. Die abgedampften Spezies können in weit entfernte Zellbereiche transportiert werden, wo sie sich niederschlagen oder mit einem Reaktionspartner reagieren. Ein mögliches Reaktionsprodukt zwischen Mangan und Zink ist das Spinell ZnMn_2O_4 , welches bereits 1966 von Driessens und Rieck untersucht wurde [Dri66]. Im Bereich der SOFC ist dieses Materialsystem aber eher unbekannt, da in den Komponenten in der Regel kein Zink verwendet wird. In dieser Arbeit wird dies in Abschnitt 4.1 näher untersucht.

2.6.2 Kosintern

Beim Kosintern werden alle Schichten der SOFC in einem Schritt gemeinsam gesintert. Unterschiede in Materialzusammensetzung und Mikrostrukturparametern (z.B. grobporiges Substrat und feinporige Funktionsschichten) beeinflussen das Schrumpfungsverhalten, was die Ausbildung eines homogenen, rissfreien Schichtsystems erschwert. Zudem muss die Bildung von Fremdphasen vermieden werden. Die Sintereigenschaften können beeinflusst werden durch:

- (i) die geschickte Wahl der verwendeten Materialkombinationen.

- (ii) die Veränderung der Eigenschaften der Ausgangspasten (Partikelgrößen, Binderanteil, usw.).
- (iii) das Beimischen von Porenbildner.
- (iv) eine Veränderung der Elektrolytsintertemperatur durch den Einsatz von Sinterhilfsmitteln. Zur Ausbildung eines dichten Elektrolyten werden in der Regel Sintertemperaturen oberhalb von 1300 °C benötigt [Ohr98]. Flegler *et al.* zeigten, dass eine Beimischung von Fe, Mn und Zn in YSZ als Sinterhilfe dient, ohne die kubische YSZ-Struktur zu destabilisieren [Fle14]. So kann die Sintertemperatur von YSZ herabgesetzt werden. Wang *et al.* stellten fest, dass durch den Einsatz von Fe₂O₃ als Sinterhilfe die Sintertemperatur von YSZ von 1300 auf 1250 °C gesenkt werden kann [Wan16]. Der Einsatz von Strontium hingegen würde die Sintertemperatur von YSZ erhöhen [Fle14].

Durch das komplexe Zusammenspiel der genannten Einflussfaktoren ist eine Abstimmung des Sinterprogramms sowie der maximalen Sintertemperatur für die Herstellung einer leistungsfähigen SOFC unabdingbar. Aufgrund des Stoffaustauschs mittels Gasdiffusion und Interdiffusion (Korn- und Korngrenzdiffusion) bilden sich insbesondere an Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten häufig Fremdphasen aus. Die Verwendung eines siliziumhaltigen Trägermaterials beispielsweise birgt die Gefahr der Si-Vergiftung der Funktionsschichten. Eine Glasphasenbildung im elektrochemisch aktiven Bereich (sowohl Kathode [Sch11], als auch Anode [Liu05]) verringert die Zelleistung. Die mit dem Kosintern verbundenen Besonderheiten und Herausforderungen werden in Abschnitt 4.1 diskutiert und näher beleuchtet.

2.7 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) handelt es sich um eine Methode, welche die Charakterisierung des dynamischen Verhaltens eines elektrochemischen Systems wie der SOFC ermöglicht. Erste Anwendung findet die EIS Ende des 19. Jahrhunderts durch die Physiker Walther Nernst [Ner94] und Emil Warburg [War99]. Man nutzt dabei aus, dass elektrochemische Prozesse, obwohl sie gekoppelt sind, in unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen und sich daher durch ihre charakteristische Frequenz auftrennen lassen. Abbildung 2.8 veranschaulicht alle relevanten elektrochemischen Vorgänge einer anodengestützten SOFC und ordnet sie gemäß ihrer charakteristische Zeitkonstanten bzw. Frequenz. Um den Einfluss eines bestimmten Prozesses auf das elektrochemische Verhalten des Systems zu ermitteln, muss es im zugehörigen Frequenzbereich angeregt werden.

Das dynamische Verhalten der SOFC wird somit genutzt, um den frequenzabhängigen, komplexen Widerstand zu bestimmen [Bar05]. Dazu wird das System mit einem sinusförmigen Strom- bzw. Spannungssignal mit einer definierten Kreisfrequenz ω angeregt, während das phasenverschobene Antwortsignal aufgezeichnet wird. Bei galvanostatischer Anregung (Anregung mit

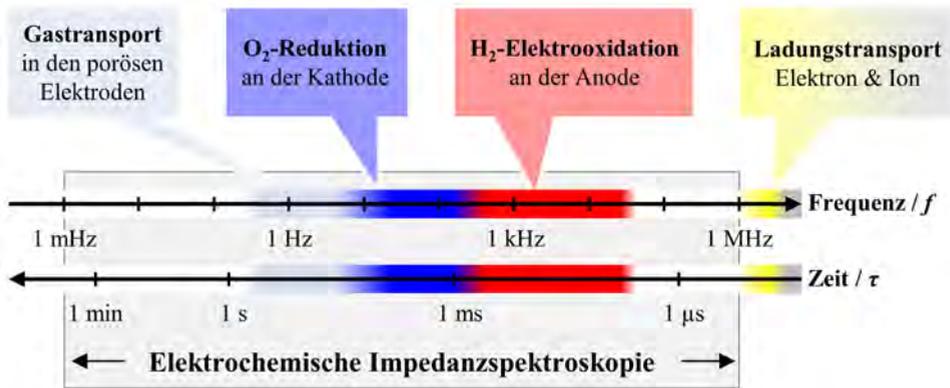


Abbildung 2.8: Einsatz der elektrochemischen Impedanzspektroskopie im Bereich der charakteristische Relaxationsfrequenzen f und Zeitkonstanten τ der Transport- und Reaktionsprozesse einer anodengestützten SOFC (nach [Die19a]).

Stromsignal) mit kleiner Amplitude \hat{i} und Anregungsfrequenz $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ (siehe Abb. 2.9 (a)) gilt für das Stromsignal:

$$i(t) = \hat{i} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2.14)$$

Die Spannungsantwort, welche je nach Anregungsfrequenz eine Phasenverschiebung $\varphi(\omega)$

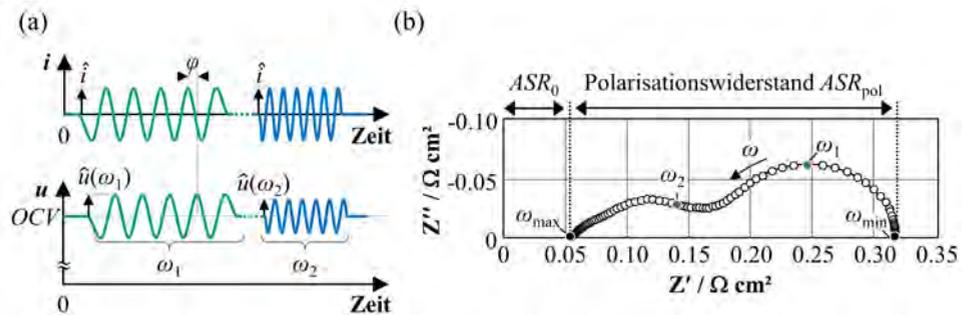


Abbildung 2.9: (a) Schema des zeitlichen Ablaufs einer Impedanzmessung mit galvanostatischer Anregung. Oben ist die sinusförmige Stromanregung exemplarisch anhand von zwei ansteigenden Frequenzen ω_1 und ω_2 gezeigt, unten die zugehörige phasenverschobene Spannungsantwort. (b) Nyquist-Plot eines typischen Impedanzspektrums einer ASC [Die19a].

und Veränderung der Amplitude $\hat{u}(\omega)$ erfährt, wird gemessen. Für sie gilt:

$$u(t) = \hat{u}(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi(\omega)) \quad (2.15)$$

Die komplexe Impedanz $Z(\omega)$ wird aus den Anregungs- und Antwortsignalen berechnet:

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{\hat{u}(\omega)}{\hat{i}} \cdot e^{j\varphi(\omega)} = |Z(\omega)| \cdot e^{j\varphi(\omega)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2.16)$$

Dabei wird die Anregungsfrequenz ω des Wechselstroms variiert. Trägt man alle bestimmten Impedanzen unterschiedlicher Frequenz auf, erhält man das Impedanzspektrum. Wird ein hinreichend großer Frequenzbereich untersucht (siehe Abb. 2.8), so deckt das Impedanzspektrum alle relevanten elektrochemischen Prozesse ab. Abbildung 2.9 (b) zeigt ein solches Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm. Hier ist der negative Imaginärteil $Z''(\omega)$ über den Realteil $Z'(\omega)$ aufgetragen. Ein üblicher Messbereich liegt zwischen 1 mHz und 1 MHz (siehe Abb. 2.8). Die flächenspezifischen Polarisationsverluste ASR_{pol} mit imaginärem Anteil (siehe Abb. 2.9 (b)) enthalten Verluste von Kathode, Anode und Gasdiffusion. Der Abschnitt zwischen dem Ursprung und dem hochfrequenten Schnittpunkt der Impedanzkurve mit der reellen Achse wird ohmscher Widerstand (ASR_0) genannt. Für das Impedanzspektrum ergibt sich:

$$Z(\omega) = ASR_0 + ASR_{\text{pol}}(\omega) \quad (2.17)$$

Hauptbeitrag zum ASR_0 sind Verluste, die aus der Diffusion von Sauerstoffionen durch den Elektrolyten resultieren. Da diese Prozesse bei SOFC-Betriebstemperaturen zu schnell sind, um messtechnisch erfasst zu werden (> 1 MHz), sind sie nicht im Polarisationswiderstand des Nyquist-Plots aufgelöst. Um die Widerstandsbeiträge im Elektrolyten (Korn- und Korngrenzbeiträge) mittels EIS aufzulösen, muss das System bei einer geringeren Temperatur von 200 – 400 °C angeregt werden. Die Prozesse sind dann langsam genug, um als separate Halbkreise im Impedanzspektrum dargestellt werden zu können (siehe auch [Pet08]).

2.7.1 Kramers-Kronig-Validitätstest

Damit das Impedanzspektrum die elektrochemischen Vorgänge eines Systems sinnvoll abbildet, müssen folgende Kriterien erfüllt sein [Bou93, Sch14b, Bar05]:

- **Linearität:** Unabhängig von der Anregungsamplitude (bei galvanostatischer Anregung \hat{i}) muss ein linearer Zusammenhang zwischen Anregungs- und Antwortsignal vorliegen.
- **Zeitinvarianz:** Das System darf sich im zeitlichen Verlauf der Impedanzmessung nicht verändern. Vor und nach der Messung muss somit der gleiche Zustand vorliegen.
- **Kausalität:** Es gibt keine Störeinflüsse, die die Messung beeinflussen. Das phasenverschobene Antwortsignal entsteht einzig aufgrund der durchgeführten Anregung.

Nur wenn die genannten Bedingungen erfüllt sind, können sinnvolle weitere Untersuchungen an den Spektren durchgeführt werden. Dies kann mit dem Kramers-Kronig-Validitätstest

untersucht werden. Grundlage sind die Kramers-Kronig-Beziehungen [Kra29, Kro26], welche den mathematischen Zusammenhang zwischen Real- (Z') und Imaginärteil (Z'') wiedergeben:

$$Z'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot Z''(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.18)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot Z'(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.19)$$

Sind die Anforderungen an Linearität, Zeitinvarianz und Kausalität erfüllt, lässt sich mit den Integralgleichungen 2.18 und 2.19 der Realteil eines Impedanzspektrums aus dem Imaginärteil berechnen und umgekehrt. Bei nicht idealen Messwerten liegen immer kleine Abweichungen vor, die sogenannten Kramers-Kronig-Residuen. Ein Impedanzspektrum ist dann gültig, wenn die zugehörigen Kramers-Kronig-Residuen im gemessenen Frequenzbereich keine systematische Abweichung aufweisen und lediglich mit geringem Fehler um den Ursprung oszillieren. Der hier eingesetzte Kramers-Kronig-Validitätstest, mit dem stets alle Messdaten auf ihre Gültigkeit überprüft werden, basiert auf dem Verfahren nach [Bou95, Sch14b].

2.7.2 Basiselemente der Ersatzschaltbildmodellierung

Zur quantitativen Auswertung des Impedanzspektrums muss dieses mit einem Ersatzschaltbild (ESB) nachgebildet werden. Möchte man einen physikalischen Bezug erreichen, muss jedem physikalischen Prozess ein eigenes Ersatzschaltbildelement zugeordnet werden. Aufgrund der Komplexität der Prozesse setzt sich ein ESB-Element häufig aus mehreren Grundelementen zusammen. Die Summe der Teilimpedanzen ergibt den Impedanzverlauf des betrachteten Systems. Im Folgenden werden die für die Modellierung der SOFC wichtigsten Impedanzelemente vorgestellt. Eine Verknüpfung dieser ESB-Elemente zur modellhaften Beschreibung der SOFC erfolgt in Unterabschnitt 3.4.2.

Ohmscher Widerstand

Der ohmsche Widerstand R_0 ist ein frequenzunabhängiges, reales ESB-Element folgender Impedanz:

$$Z_R(\omega) = R_0 \quad (2.20)$$

Im Nyquist-Diagramm entspricht der ohmsche Widerstand einem Punkt auf der reellen Achse mit Abstand R_0 zum Ursprung (siehe Abb. 3.23 (b)). Bei der ASC besteht der R_0 hauptsächlich aus Verlusten bedingt durch Sauerstoffionentransport durch den 8YSZ-Elektrolyten und die Diffusionsbarriere. Mit Gleichung 2.8 und Schichtdicke d_i der Schicht i lässt sich der flächenspezifische ohmsche Widerstandsbeitrag ermitteln über $ASR_{0,i} = d_i \cdot \sigma_{\text{ion},i}^{-1}$.

Ein Widerstand wird zudem genutzt, um kombiniert mit anderen ESB-Elementen die Verluste von Reaktions- und Transportprozessen zu modellieren [Bar05]. Beispiele sind der unten aufgeführte Ladungstransferwiderstand in einem RC-/RQ-Element oder der Diffusionswiderstand in einem Warburg-Element.

RC-Element

Ein häufig genutztes ESB-Element ist das RC-Element. Dabei handelt es sich um eine Parallelschaltung eines Widerstandes und einer idealen Kapazität. Ausgedrückt werden kann das RC-Element über:

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega \cdot \tau_{RC}} \quad (2.21)$$

Der Impedanzverlauf entspricht einem idealen Halbkreis (siehe Abb. 2.10 (a1)) mit Durchmesser R . Hohe Frequenzen sind im Ursprung zu finden und Frequenzen mit $\omega \rightarrow 0$ im Abstand R auf der Realachse. Das Maximum des Halbkreises liegt bei der charakteristischen Frequenz $f_{0,RC}$:

$$f_{0,RC} = \frac{\omega_{0,RC}}{2 \cdot \pi} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \tau_{RC}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot C} \quad (2.22)$$

RQ-Element

Beim RQ-Element handelt es sich um eine Parallelschaltung aus Widerstand und Konstantphasenelement (engl. *constant phase element*, CPE), welches im Vergleich zum RC-Glied nicht ideale Prozesse wiedergeben kann. Das RQ-Element kann dazu genutzt werden, um das dynamische Verhalten der Ladungstransferreaktion in einer SOFC-Elektrode abzubilden. Das CPE deckt Inhomogenitäten der Mikrostruktur, nicht-einheitliche Betriebsbedingungen und Materialparameter ab. Diese führen dazu, dass die Elektrodenprozesse keine einheitliche Zeitkonstante besitzen und nicht mit dem idealen RC-Glied beschrieben werden können. Im Impedanzspektrum führt dies zu einer Abflachung des Halbkreises im Vergleich zum RC-Glied. Das Impedanzspektrum des RQ-Gliedes wird beschrieben durch:

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega \cdot \tau_{RQ})^n} \quad (2.23)$$

mit Homogenitätsfaktor des RQ-Elements n ($0 \leq n \leq 1$). Für $n = 1$ entspricht das Impedanzspektrum dem RC-Element.

Gerischer-Element

Das Gerischer-Element wird genutzt, um das Impedanzspektrum von porösen Kathoden aus mischleitenden Materialien wie LSCF auszudrücken. Grundlage ist das physikalisch motivierte Modell von Adler, Lane und Steele [Adl96], welches die Sauerstoffreduktion an der Grenzfläche Porenraum/Mischleiter mit der O^{2-} -Diffusion durch den Mischleiter koppelt. Die Eigenschaften des Mischleiters werden dabei über materialspezifische Größen (Oberflächenaustauschkoeffizient k^δ und Festkörperdiffusionskoeffizient D^δ) beschrieben, welche im Gerischer-Element in den Größen R und der Zeitkonstanten $\tau_{Gerischer}$ enthalten sind:

$$Z_{Gerischer}(\omega) = \frac{R}{\sqrt{1 + j\omega \cdot \tau_{Gerischer}}} \quad (2.24)$$

Für hohe Frequenzen zeigt sich ein linearer Verlauf der Impedanzkurve Richtung Ursprung (Winkel 45° , siehe Abb. 3.23 (b)). Dies ist typisch für einen Diffusionsprozess (siehe auch

Warburg-Element unten) und kann der Festkörperdiffusion im Mischleiter zugeordnet werden. Bei niedrigen Frequenzen $\omega \rightarrow 0$ entspricht der Impedanzverlauf dem eines gestauchten RC-Gliedes.

Warburg-Element

Das Warburg-Element wird aus dem Fick'schen Gesetz abgeleitet und repräsentiert allgemein den Gastransport durch eine poröse Elektrode. Dies ist bei einem eindimensionalen Diffusionsprozess bei endlicher Diffusionslänge L (engl. *finite length*) möglich [Bar05]. Das Impedanzspektrum des verallgemeinerte FLW (engl. *generalized finite length Warburg-element*, *GFLW*), welche die reale Elektrodenstruktur berücksichtigt, lässt sich ausdrücken über:

$$Z_{\text{Warburg}}(\omega) = R \cdot \frac{\tanh(j\omega \cdot \tau_{\text{Warburg}})^n}{(j\omega \cdot \tau_{\text{Warburg}})^n} \quad (2.25)$$

mit Homogenitätsfaktor n ($0 \leq n \leq 0.5$) und Zeitkonstanten τ_{Warburg} , welche Elektrodenparameter wie Porosität und Diffusionslänge sowie diffundierende Gasspezies enthält.

2.7.3 Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten

Das Verfahren der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. *distribution function of relaxation times*, DRT) bietet gegenüber dem Nyquist-Plot eine weitere Darstellungform des Impedanzspektrums. Mittels mathematischer Transformation in den Zeitbereich können einzelne Prozesse einfacher separiert werden. So erkennt man den Zusammenhang zwischen Intensität und charakteristischer Zeitkonstanten (oder Frequenz) eines Prozesses. Ursprünglich wird die DRT von Wagner und von Schweidler für die Anwendung an Kondensatoren und Dielektrika entwickelt [Wag13, vS07]. Schichlein etabliert die Methodik im Rahmen seiner Dissertation am IAM-WET (damals Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE)) im Bereich der Hochtemperatur-Brennstoffzelle [Sch02, Sch03]. Die DRT-Methodik bereitet die Grundlage für zahlreiche Untersuchungen der Verlustmechanismen und elektrochemischen Zusammenhänge der SOFC [Son08b, ES10, Leo10, Hay12, Kor12, Klo12, Kro13, Szá18a, Die19a] und ermöglicht zudem die Entwicklung von physikalisch motivierten Ersatzschaltbildmodellen für die anodengestützte SOFC [Leo08, Die18a, Die19b].

Jedes Impedanzspektrum kann durch eine Serie von N RC-Gliedern dargestellt werden, jedes mit einer charakteristischen Relaxationszeit $\tau = R \cdot C$ [Bar05]. Ausgedrückt mit der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten $\gamma(\tau)$ ergibt sich in diskreter, approximierter Form [Die19a, Tik95]:

$$Z(\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \cdot \sum_{n=1}^N \frac{\gamma_n}{1 + j\omega \cdot \tau_n}, \quad \text{mit} \quad \sum_{n=1}^N \gamma_n = 1 \quad (2.26)$$

Im DRT-Plot wird die Verteilungsfunktion üblicherweise logarithmisch im Frequenzbereich und multipliziert mit dem Polarisationswiderstand dargestellt. Die Einheit der DRT ist in

diesem Fall Ω s. Das Impedanzspektrum eines RC-Gliedes, welches einen idealen Halbkreis im Nyquist-Diagramm darstellt (siehe Abb. 2.10 (a1) und (a2)), entspricht im DRT-Plot einem Dirac-Impuls an der Stelle der charakteristischen Frequenz des RC-Gliedes (a3). Da das in

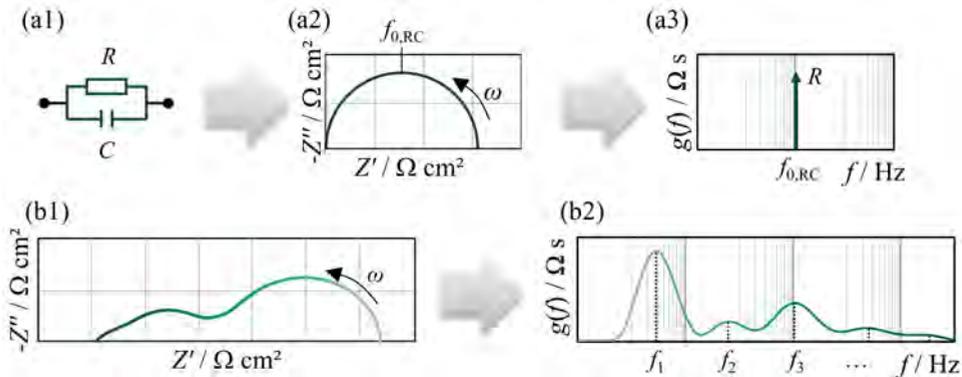


Abbildung 2.10: RC-Glied (a1), zugehöriges Impedanzspektrum (a2), welches einen idealen Halbkreis aufweist, und DRT des RC-Gliedes (a3), welche einem Dirac-Impuls entspricht. (b1) Gemessenes Impedanzspektrum einer ASC. (b2) Zugehöriges berechnetes kontinuierliches DRT-Spektrum (nach [Die19a]).

Abbildung 2.10 (b1) gezeigte Impedanzspektrum, wie zuvor beschrieben, keinem idealen Prozess entspricht, wird es mit N RC-Gliedern gemäß Gleichung 2.26 wiedergegeben. Es ergibt sich ein kontinuierliches Spektrum für den DRT-Plot in (b2). Die Fläche unter der Kurve entspricht dabei dem Polarisationswiderstand.

2.7.4 Relative Abweichung des ESB-Fits

Die Güte des ESB-basierten Fits der Messdaten kann anhand der relativen Abweichung bzw. des relativen Fehlers zwischen Fit- und Messgröße in jedem Frequenzwert ausgewertet werden. Es wird dabei eine Normierung auf die Amplitude der Messgröße durchgeführt. Die relativen Abweichungen $\Delta_{\text{rel},i}$ für Realteil Z' und Imaginärteil Z'' eines Impedanzspektrums ergeben sich zu [Klo12, Die19a]:

$$\Delta_{\text{rel},Z'}(\omega) = \frac{Z'_{\text{fit}}(\omega) - Z'_{\text{mess}}(\omega)}{|Z_{\text{mess}}(\omega)|} \cdot 100\% \quad (2.27)$$

$$\Delta_{\text{rel},Z''}(\omega) = \frac{Z''_{\text{fit}}(\omega) - Z''_{\text{mess}}(\omega)}{|Z_{\text{mess}}(\omega)|} \cdot 100\% \quad (2.28)$$

3 Grundlagen und Optimierung der experimentellen Methoden

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die zur Charakterisierung der SOFC eingesetzt werden. Zudem werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Optimierungsansätze, welche einen gezielten Einsatz der Methoden im Bereich der SOFC erlauben, diskutiert und erläutert. Zuerst folgt eine Beschreibung der Probenpräparation und eine Vorstellung der Probentypen (Abschnitt 3.1). In Abschnitt 3.2 werden die verwendeten optischen Analysemethoden vorgestellt und bewertet. Abschnitt 3.3 beschreibt die Auswertung der Mikrostrukturdaten, die mit tomographischen Methoden gewonnen werden und die Bestimmung charakteristischer Mikrostrukturparameter. Zuletzt werden in Abschnitt 3.4 der EIS-Messplatz und die für die Arbeit wichtigen Modellierungsansätze erläutert.

3.1 Probenherstellung und -typen

In diesem Abschnitt werden die in Kapitel 4 behandelten Probentypen vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Probentypen untersucht. Es handelt sich sowohl um technisch relevante Vollzellen (ASC und ISC, bestehend aus Kathode, Elektrolyt, Anode und Substrat) als auch um Modellzellen (enthalten nicht alle Bestandteile der Vollzelle). Der genaue Aufbau und die Herstellungsweise werden im Folgenden diskutiert.

3.1.1 Inert-substratgestützte Zelle (ISC)

Die inert-substratgestützte Testzelle, welche in Abbildung 2.3 (c) vorgestellt wurde, wird in Abschnitt 4.1 im Detail untersucht. Der Aufbau ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 3.1 gezeigt. Die ISC besteht aus einem Forsterit-Substrat, einer Kathodenleitschicht (KLS) aus LSM¹, einer LSM/YSZ²-Kathodenfunktionsschicht (KFS), einem YSZ-Elektrolyten und einer Nickel/YSZ-Anode. Nähere Angaben zu den verwendeten Materialien werden in Abschnitt 2.4 genannt. Die genauen Probenmaße sind in Abbildung 3.5 (a) gezeigt. Die aktive Zellfläche liegt

¹ Zusammensetzung LSM: $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,98}\text{MnO}_{3-\delta}$

² Zusammensetzung YSZ: $\text{Y}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_{2-\delta}$

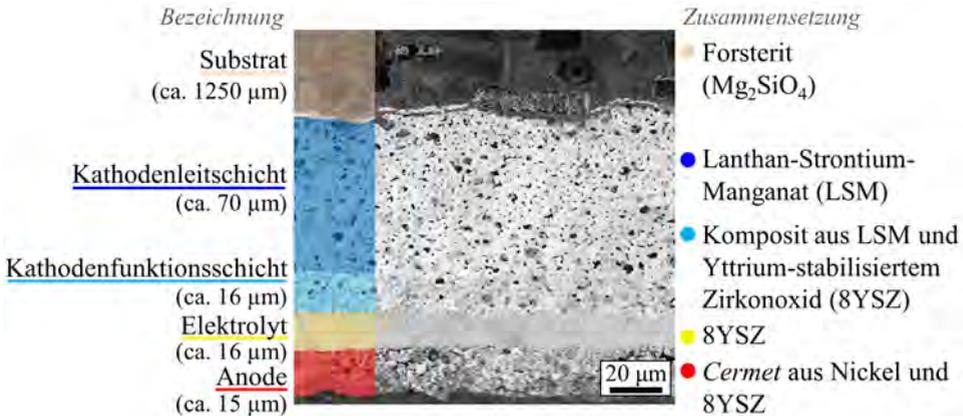


Abbildung 3.1: Die REM-Aufnahme der Bruchfläche (Inlens-SE-Detektor, 1.3 keV) zeigt den Aufbau der inert-gestützten Zelle (ISC). Das Substrat ist unvollständig abgebildet. Angegeben sind Schichtdicken und Schichtzusammensetzungen der ISC.

mit einem Anodendurchmesser von 0.8 cm bei $A = 0.52 \text{ cm}^2$. Die Dicke der Probe beträgt etwa 1.4 mm, wobei das Substrat mit 1.25 mm für die nötige Stabilität sorgt. Die kathodenseitige elektrische Kontaktierung im Messplatz findet an der KLS statt.

Die hier untersuchte ISC wurde im Rahmen des BMWi-Projektes KerSOLife100 (Förderkennzeichen 03ET6101B) von der Robert Bosch GmbH gefertigt. Eine erste Veröffentlichungen dazu stammt aus dem Jahr 2016 [Mat16]. Im Projektverlauf entstanden weitere Beiträge [Njo18b, Njo18a, Wan18, Mat19, Wan19, Wan20]. Im ersten Herstellungsschritt wird gemäß Abbildung 3.2 (a) die nach der Herstellung 15 μm -dicke Nickel/YSZ-Anode per Siebdruckverfahren auf ein Transfersubstrat gedruckt. Der YSZ-Elektrolyt (16 μm), die LSM/YSZ-Kathodenfunktionsschicht (16 μm) und die LSM-Kathodenleitschicht (70 μm) werden ebenfalls nach und nach auf die zuvor gedruckten Schichten mittels Siebdruckverfahren aufgebracht (siehe Abb. 3.2 (b)-(d)). Dieser Schichtverbund wird mittels *In-Mould-Labeling* auf den 1250 μm -dicken Forsteritsubstratgrünling laminiert (Abb. 3.2 (e)). Dem Substratgrünling sind Faserstrukturen beigemischt, welche beim Sintern verbrennen und so eine Porenbildung verursachen. Beim Trocknen des Grünlings vor der Weiterverarbeitung ordnet sich dieser Faserverbund planar (parallel zu den späteren Funktionsschichten) an, was in einer Vorzugsrichtung der Poren des Substrats resultiert (siehe Abschnitt 4.1). Die gesamte Zelle wird in einem gemeinsamen Sinterprozess bei etwa 1200 °C kogesintert.

Ziel dieses Zellkonzeptes ist es, Prozessierungs- und Materialkosten zu optimieren. Das teure Ni/YSZ-Substrat, das man beispielsweise in der ASC einsetzt, wird durch ein kostengünstigeres, inertes Material, hier Forsterit, ersetzt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substrate unterscheiden sich in einem zentralen Punkt: bei der ASC findet die elektrische Kontaktierung über das Anodensubstrat statt, wohingegen bei der ISC aufgrund des isolierenden Substrats der elektrische Strom horizontal in der Ebene der Kathodenleitschicht fließt. Der inerte Träger muss große Porenvolumina und -durchmesser zur Gasversorgung der Kathode bieten und die

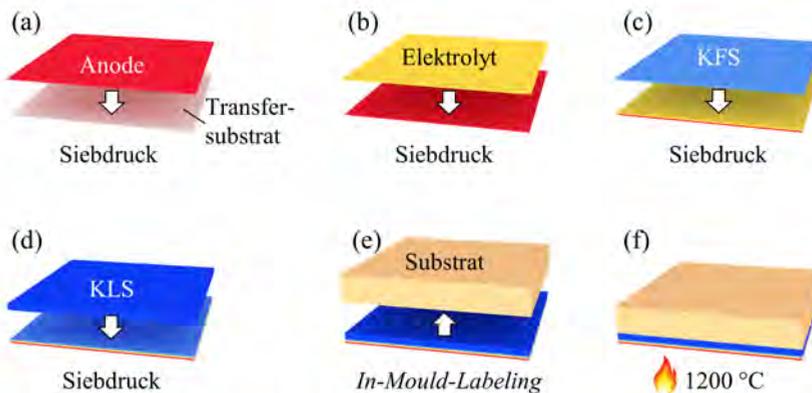


Abbildung 3.2: Herstellungsverfahren der inert-substratgestützten Zelle bei der Robert Bosch GmbH (in Anlehnung an [Mat18]).

mechanische Festigkeit gewährleisten. Da sich die angrenzende Kathodenleitschicht in der Zusammensetzung vom Substrat unterscheidet, spielen Sinterverhalten und chemische Kompatibilität bei der Wahl von Kathode und Substrat eine große Rolle.

Beim verwendeten Forsterit handelt es sich um ein Magnesiumsilikat mit der Grundformel Mg_2SiO_4 , welches mit Zink und Kalzium dotiert ist und in der Olivinstruktur vorliegt. Ungewöhnlich ist die Verwendung eines Si-haltigen Trägermaterials, da bekannt ist, dass Silizium speziell durch die Bildung von Glasphasen einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der SOFC nehmen kann [Utz11a, Sch11, Liu03]. Die Auswirkungen werden in Abschnitt 4.1 eingehend untersucht.

3.1.2 Anodengestützte Zelle (ASC)

Bei den in Abschnitt 4.2 untersuchten ASCs handelt es sich um ein *state-of-the-art* Zellkonzept des Forschungszentrums Jülich (FZJ), das kürzlich eine Lebensdauer von 34 000 h unter Beweis gestellt hat [GB19]. Im Rahmen dieser Arbeit werden Laborzellen gleichen Aufbaus aber kleinerer Zellfläche von $A = 1 \text{ cm}^2$ charakterisiert. Diese weisen ebenso wie die Zellen mit großer Zellfläche, welche im Stack eingesetzt werden, eine gute Reproduzierbarkeit und Leistungsfähigkeit auf, was bereits eingehend untersucht wurde [Bec06, Leo10, Die19a]. Bei einer elektrischen Belastung von $j = 1 \text{ Acm}^{-2}$ liefert die hier untersuchte ASC eine Zellspannung von 0.89 V ($T = 800 \text{ °C}$, Oxidationsmittel: syn. Luft, Brenngas: Wasserstoff mit 5.5 % H_2O). Der Zellquerschnitt und die Zusammensetzung der Schichten sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Probenmaße werden in Abbildung 3.5 (b) gezeigt. Hier kommen ein Anodensubstrat

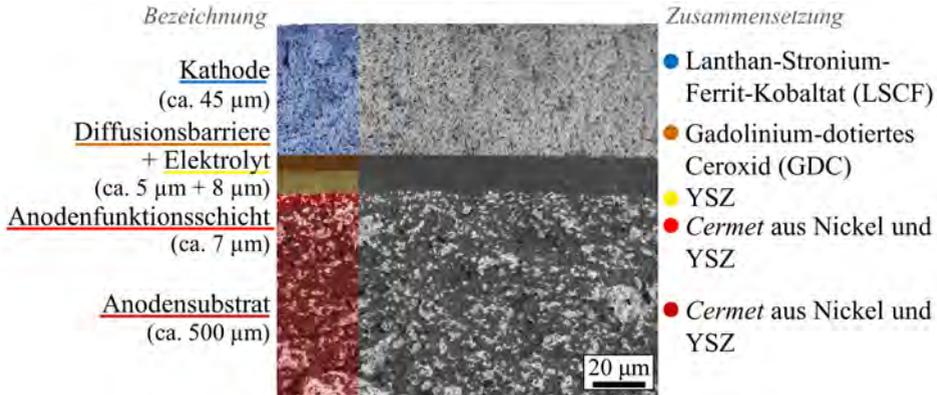


Abbildung 3.3: Die REM-Aufnahme der Bruchfläche (Inlens-SE-Detektor, 1.3 keV) zeigt den Aufbau der anodengestützten Zelle (ASC). Das Substrat ist unvollständig abgebildet. Angegeben sind Schichtdicken und Schichtzusammensetzungen der ASC.

aus Ni/YSZ³, eine Ni/YSZ-Anodenfunktionsschicht (engl. *anode functional layer*, AFL), ein YSZ-Elektrolyt, eine GDC⁴-Diffusionsbarriere und eine LSCF⁵-Kathode zum Einsatz. Die Zellherstellung wird im Folgenden erläutert.

Im ersten Schritt wird das Substrat, welches als tragendes Element mit 500 μm die dickste Schicht bildet, mittels Foliengießen hergestellt. Dazu wird das Coat-Mix[®]-Verfahren genutzt [Luh97]. NiO- und YSZ-Pulver einer Korngröße von 1-5 μm werden gemischt. Das Pulver wird im Anschluss mit einem organischen Bindemittel überzogen, gepresst und bei 1285 °C gesintert (siehe Abbildung 3.4 (a)). Der Binder verbrennt, es bilden sich erste Poren im Substrat. Die eigentliche Porosität entsteht allerdings erst im initialen Zellbetrieb, wenn Nickeloxid unter einem Volumenverlust von 42 % zu Nickel reduziert wird. Nach dem Sintern des Substrats werden die später 7 μm -dicke Anodenfunktionsschicht (siehe Abb. 3.4 (b)) und der 8 μm -dicke YSZ-Elektrolyt (siehe Abb. 3.4 (c)) per Siebdruckverfahren aufgebracht. Im Gegensatz zum Substrat liegen die Partikelgrößen der AFL unter einem halben Mikrometer. Im Anschluss wird die Halbzelle bei 1400 °C gesintert. Die Herstellung der Halbzelle findet am Forschungszentrum Jülich statt, die nun folgenden Schritte wurden am IAM-WET durchgeführt. Die 5 μm -dicke GDC-Diffusionsbarriere wird ebenfalls per Siebdruckverfahren aufgebracht und bei 1300 °C gesintert (siehe Abb. 3.4 (e)). Diese verhindert die Bildung von Fremdphasen bei direktem Kontakt von Kathode und Elektrolyt (siehe Unterabschnitt 2.4.1). Im letzten Siebdruckschritt wird die 45 μm -dicke LSCF-Kathode aufgebracht, dann wird die Zelle bei 1080 °C gesintert (siehe Abb. 3.4 (g)). Die absteigende Sintertemperatur der letzten drei Sinterschritte unterdrückt eine Interdiffusion zwischen der neu aufbrachten und der zuvor gesinterten Schicht (siehe [Szál8a]). Detaillierte Informationen zur Zellherstellung der ASC werden in [Sch14a, Stö03, Die19a] gegeben.

³ Zusammensetzung YSZ: $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{2-\delta}$

⁴ Zusammensetzung GDC: $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$

⁵ Zusammensetzung LSCF: $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

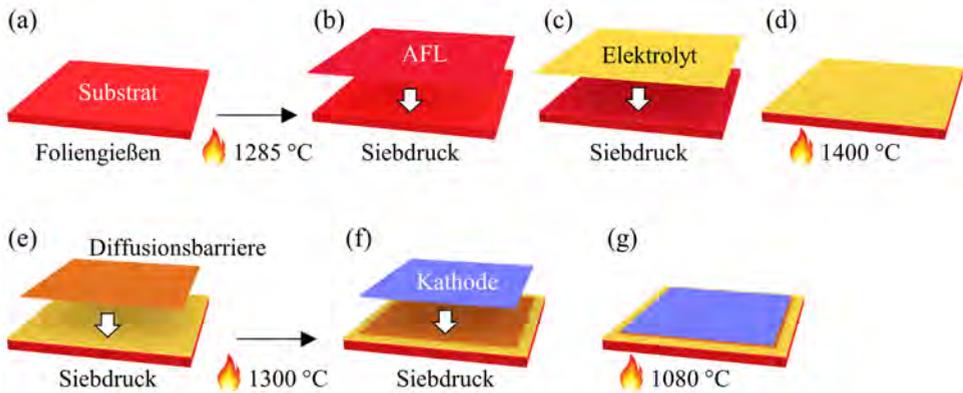


Abbildung 3.4: Herstellungsverfahren der anodengestützten Zelle des Forschungszentrums Jülich (in Anlehnung an [Sch14a, Stö03]).

Das Substrat der ASC des Forschungszentrums Jülich besteht, wie zuvor erwähnt, aus einem Ni/YSZ-Cermet. Der Stromfluss findet entlang des Zellquerschnittes statt, was eine kurze Wegstrecke, homogene Strompfade und somit geringe Verluste bedeutet. Dadurch, dass das gleiche Ausgangsmaterial wie in der angrenzenden AFL verwendet wird, ist eine hohe Kompatibilität sichergestellt. Eine Sekundärphasenbildung zwischen Substrat und Anode ist ausgeschlossen und thermische Ausdehnungskoeffizienten sind kompatibel. Diese unterscheiden sich lediglich aufgrund geänderter Material- und Binderanteile bzw. Partikelgrößen. Da die Gasversorgung der Anode mit dem Reaktanden H_2 sichergestellt sein muss, wird eine im Vergleich zur Anode höhere Porosität gewählt. Zudem ist zur Kontaktierung wichtig, dass ein perkolierendes Nickelnetzwerk vorliegt (siehe Abschnitt 2.5). Da eine ASC darauf optimiert ist, dass kein Ladungstransfer im Substrat sondern in der AFL stattfindet, sind die für das elektrochemische Verhalten der Anode wichtigen Mikrostruktureigenschaften wie Dreiphasengrenzlänge oder Tortuosität des YSZ im Substrat untergeordnet. Dadurch ist das Substrat meist gröber als die Anode ausgeführt.

3.1.3 Modellzellen

Modellzellen können dazu genutzt werden, gezielt elektrochemische Vorgänge innerhalb einer Elektrode (hier Kathode) zu betrachten. Sie enthalten im vorliegenden Fall kein Substrat (Ausführung in elektrolytgestützter Bauform) und keine Anodenschicht. An beiden Elektroden kommen somit Kathodenmaterialien zum Einsatz. In Abbildung 3.5 (c1)-(c3) und (d) sind elektrolytgestützte Kathodenmodellzellen (KMZ) abgebildet, die in Abschnitt 4.1 betrachtet werden. Die aktive Zellfläche beträgt $A = 1.00 \text{ cm}^2$. In der symmetrischen Ausführung (c2) handelt es sich um identische LSM-Elektroden (LSM/YSZ-KFS und LSM-KLS). Im Vergleich zur ISC unterscheidet sich die Herstellung: im Siebdruckverfahren werden die KFS

(Schichtdicke: $27\ \mu\text{m}$) und die KLS (Schichtdicke: $50\ \mu\text{m}$) nacheinander auf ein $200\ \mu\text{m}$ -dickes 8YSZ-Elektrolytsubstrat (ITOCHU Ceratech Corporation, Japan) aufgebracht. Die symmetrische Modellzelle wird anschließend analog zur ISC bei etwa $1200\ ^\circ\text{C}$ gesintert.

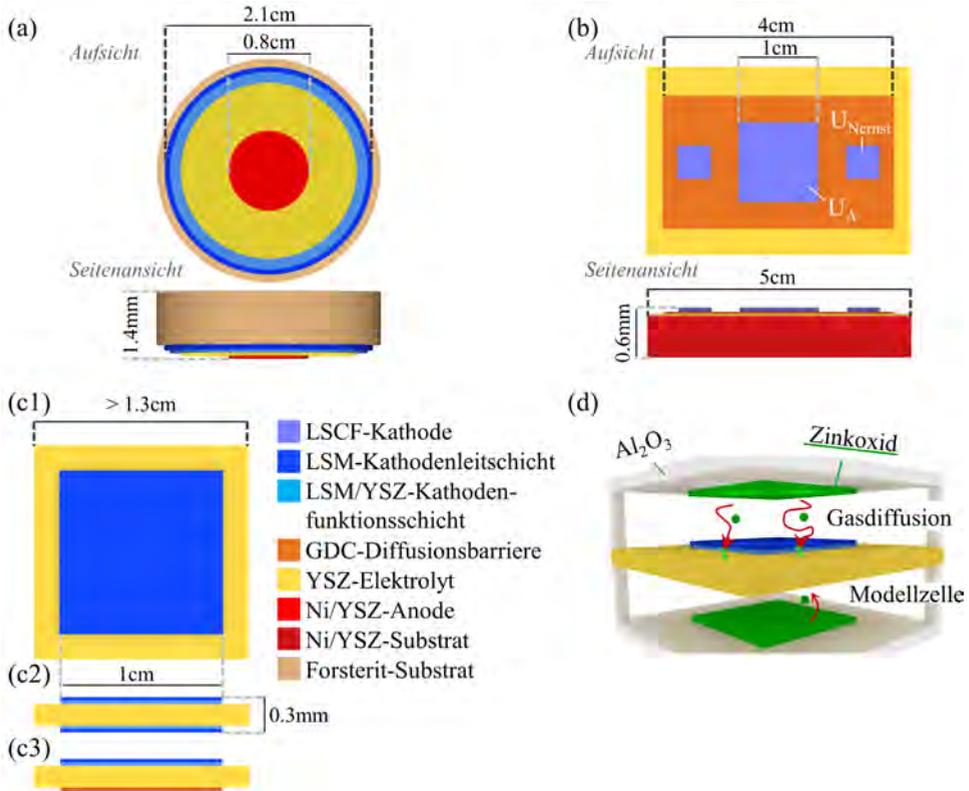


Abbildung 3.5: Aufbau und Dimensionen der in dieser Arbeit untersuchten Proben: (a) inert-substratgestützte Testzelle (siehe Abb. 3.1), (b) anodengestützte Testzelle (siehe Abb. 3.3); (c) Kathodenmodellzelle, welche je nach Ausführung zwei LSM/YSZ Elektroden (mit LSM Leitschicht) oder eine LSM- und eine LSCF-Elektrode (mit LSM Leitschicht, respektive GDC-Diffusionsbarriere) enthält. (d) Aufbau zur Vergiftung der Kathodenmodellzellen (aus (c)) während des Sinters. Zink kann über die Gasphase in die Funktionsschichten gelangen.

Die Herstellung der in Abbildung 3.5 (c3) gezeigten pseudosymmetrischen Zelle ist aufwendiger. Aufgrund der verschiedenen Sinteranforderungen wird im ersten Schritt die GDC-Diffusionsbarriere auf das $200\ \mu\text{m}$ -dicke 8YSZ-Elektrolytsubstrat (ITOCHU Ceratech Corporation, Japan) im Siebdruckverfahren aufgebracht. Im Anschluss folgt ein Sinterschritt bei $1300\ ^\circ\text{C}$. Danach werden LSM/YSZ-KFS und LSM-KLS auf die gegenüberliegende Elektrolytseite gedruckt (siehe Abb. 3.5 (c3)) und bei etwa $1200\ ^\circ\text{C}$ gesintert. Im letzten Schritt wird die LSCF-Schicht auf die GDC-Diffusionsbarriere gedruckt und die Probe bei $1080\ ^\circ\text{C}$ final gesintert. Aufgrund der geringeren Verluste der LSCF-Elektrode im Vergleich zur LSM-Gegenelektrode dominieren bei elektrischer Belastung die Verluste der LSM-Kathode. Auf diese Weise können Kathodenprozesse der LSM/YSZ-Kathode ohne Überlagerung der Anoden-

prozesse einer Vollzelle analysiert werden (siehe Unterabschnitt 4.1.4).

In Abbildung 3.5 (d) ist der Sinteraufbau zur Zinkvergiftung der in (c) dargestellten Proben abgebildet. Anhand dieser Modellzellen kann die Zinkvergiftung, wie sie beim Kosintern der ISC (Interdiffusion der Kationen des Substrats in die Kathode) auftritt, modellhaft nachempfunden und separiert untersucht werden. Beim Sintern der LSM/YSZ-Kathode wird dabei eine Zinkoxidschicht⁶ nahe der LSM/YSZ-Kathode platziert (kein direkter Kontakt). Zink kann dadurch über die Gasphase bei hohen Temperaturen in die Elektroden diffundieren und diese vergiften.

3.2 Optische Analysemethoden

Zur hochaufgelösten Strukturanalyse der SOFC stehen im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Methoden zur Verfügung, welche sich sowohl in der erzielbaren Auflösung als auch im Aufwand der Versuchsdurchführung unterscheiden. Die Techniken werden in diesem Kapitel behandelt. Ein Augenmerk liegt zudem auf der Probenpräparation. Diese bildet den Grundstein für erfolgreiche nachfolgende Untersuchungen.

3.2.1 Probenpräparation

Die Präparation der SOFC-Proben für die Analytik stellt einen wichtigen Arbeitsschritt dar. Für jede Anwendung und Fragestellung muss entschieden werden, welche Präparationsschritte zum idealen Ergebnis führen. Der im Folgenden erläuterte schematische Ablauf der Probenpräparation wird in Abbildung 3.6 veranschaulicht. Im ersten Schritt wird die Probe gebrochen. Dazu wird diese auf einer Al_2O_3 -Platte auf einem kleinen Innensechskant platziert. Drückt man mit einer scharfkantigen zweiten Al_2O_3 -Platte auf die frei schwebende Probenfläche, kann man eine gut definierte Bruchkante erreichen. So ist es möglich, ohne Kontamination der porösen Struktur kleine Probenstücke zu präparieren, welche alle relevanten Zellbereiche enthalten. Dieser Schritt ist für alle Proben gleich. Ohne Infiltration der Proben kann im LM und REM die Bruchfläche untersucht werden. Aufgrund der guten Tiefenschärfe erlaubt die Abbildung der Bruchfläche im REM einen Blick in den Porenraum der porösen Elektroden. Das optionale Bedampfen mit Kohlenstoff verringert Aufladungen. Zudem kann ein CT-Scan bei geringer Vergößerung (je nach Probe Pixelgröße $> 1 - 10 \mu\text{m}$) durchgeführt werden.

Infiltriert wird die Probe unter Vakuum mit einem Epoxidharz (EpoFix, Struers GmbH, Willich, Deutschland). Durch das Füllen der Poren wird eine topographiefreie Untersuchung nach Schliff oder nach Präparation mit dem Ionenstrahl (FIB) ermöglicht. Zudem wird bei dünnen Proben die nötige Stabilität gewährleistet. Nach der Infiltration wird die Probe mit SiC-Schleifpapier an

⁶ Eine Zinkoxidpaste wird im Siebdruckverfahren auf ein inertes Aluminiumoxidsubstrat (Al_2O_3) gedruckt. Abstandshalter aus Al_2O_3 sorgen beim Sintern dafür, dass das Zinkoxid die Modellzelle nicht direkt berührt.

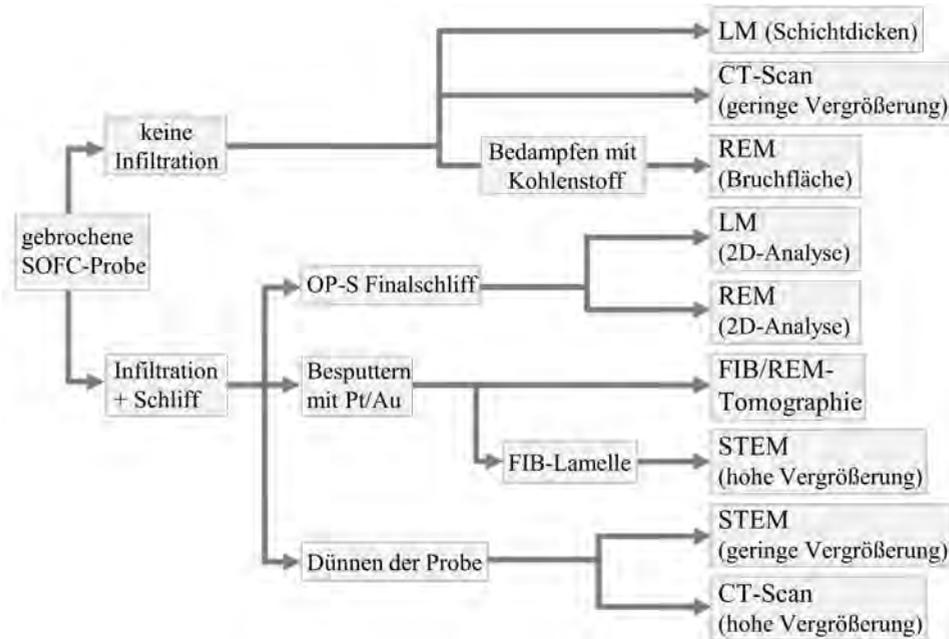


Abbildung 3.6: Schematischer Ablauf der Probenpräparation.

einer rotierenden Schleifmaschine geschliffen. Kleine Proben werden dazu mit Wachs (*Mounting Wax*, Allied High Tex Products, Rancho Dominguez, USA) auf dem Probenträger befestigt. Da das Wachs bereits bei 50 °C schmilzt und acetonlöslich ist, kann es eingesetzt werden, ohne das Epoxidharz oder die Probe zu schädigen. Die Körnung des Schleifpapiers wird von grob (1200) hin zu fein (4000) variiert. Der Anpressdruck wird dabei immer weiter verringert, die Schleifdauer hingegen erhöht. Werden besonders glatte Oberflächen zu Analysen im REM/LM benötigt, wird zudem im Anschluss mit einer kolloidalen Siliziumdioxid-Suspension (OP-S, Körnung: 20 nm) auf einer rotierenden Filzunterlage mehrere Minuten lang poliert. Die Probe wird im Anschluss mit destilliertem Wasser gespült, da die Suspension das Epoxidharz anätzt. Für die FIB/REM-Tomographie wird die Probe zur guten Kontaktierung mit Silberleitlack auf einen Probenhalter geklebt und mit Platin oder Gold besputtert, was Aufladungen minimiert. Dies verringert den Drift der Probe und verbessert die Tomographiequalität. In der Regel wird zudem das im REM verbaute Gasinjektionssystem (engl. *gas injection system*, GIS) dazu genutzt, um mit dem Ionenstrahl eine zusätzliche Platinschicht auf der Probenoberfläche abzuscheiden.

Für den Fall, dass die Probe bei der Analyse durchstrahlt wird, muss das Probenvolumen nach der Infiltration weiter verringert werden. Elektronentransparente Querschnittsproben für das Transmissionselektronenmikroskop (TEM-Lamellen) werden durch FIB-basierte Techniken und durch konventionelle mechanische Probenpräparation hergestellt. Die Präparation von FIB-Lamellen ist aufwendiger. Diese sind aber dünner, wodurch eine höhere Auflösung erzielt

werden kann. Bei Abbildung mit geringerer Auflösung im STEM (mehrere hundert Nanometer) oder hoher Auflösung im CT (je nach Probe $< 1 - 10 \mu\text{m}$) erfolgt das Dünnen der Probe (siehe Abbildung 3.6) durch konventionelles Schleifen, Schleifen im Dimple-Schleifsystem oder Ionendünnen mittels Argon-Ionenstrahlen.

3.2.2 Lichtmikroskopie (LM)

Im Rahmen der Arbeit wird meist ein Keyence VK-9710 3D-Laserscan-Farbmikroskop (Keyence Corporation, Osaka, Japan) verwendet. Es bietet eine kurzwellige violette Laserlichtquelle und eine weiße Lichtquelle (Halogenlampe) zur Beleuchtung. Die maximale Auflösung bzw. der minimal auflösbare Objektastand d_{\min} des Lichtmikroskops bei schiefem Lichteinfall ist gegeben durch die Abbe'sche Formel [Gro14, Mas20]:

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2 \cdot n_B \cdot \sin\theta} = \frac{\lambda}{2 \cdot NA} \quad (3.1)$$

mit Wellenlänge λ , Brechungsindex n_B des Materials zwischen Objektiv und Fokus, halbem Öffnungswinkel θ und numerischer Apertur NA . Das verwendete Mikroskop ($\lambda = 409 \text{ nm}$, $NA = 0.95$) erreicht somit eine Auflösung von etwa $d_{\min} = 215 \text{ nm}$.

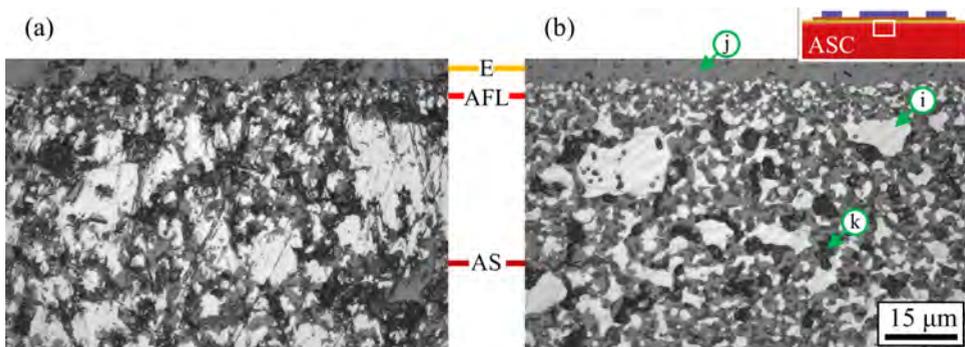


Abbildung 3.7: Einfluss der Topographie im LM: (a) Unebenheiten verhindern die Unterscheidung der Materialphasen der ASC (E: Elektrolyt, AFL: Anodenfunktionsschicht, AS: Anodensubstrat). (b) Die glatte Oberfläche ermöglicht die Unterscheidung von Nickel (i), YSZ (j) und z.T. auch Pore (k). Weitere Informationen werden in Unterabschnitt 3.2.6 gegeben.

Zur Erzielung guter Ergebnisse ist eine glatte Probenoberfläche wichtig, weswegen der im vorigen Kapitel erläuterte aufwendige Schleifprozess angewandt wird. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 3.7 (a) der Elektrolyt-AFL-Substrat-Ausschnitt einer ASC gezeigt (Keyence VK-9710, 150x Objektiv), welche lediglich mit SiC-Papier (4000er Körnung) geschliffen wurde. Aufgrund der Topographie sind Nickel-, Poren- und YSZ-Phase nicht zu unterscheiden. In Abbildung 3.7 (b) wurde die Probe zusätzlich mit der kolloidalen Siliziumdioxid-Suspension (OP-S) poliert. Aufgrund der glatten Oberfläche kann hier zwischen Nickel (i), YSZ (j) und

z.T. auch Pore (k) unterschieden werden. Die Anwendung im Rahmen dieser Arbeit wird in Unterabschnitt 3.2.6 diskutiert.

3.2.3 Mikroröntgentomographie (μ -CT)

Bei der Mikro-Computertomographie (μ -CT) oder Mikroröntgentomographie handelt es sich um eine nicht-destruktive Analyseverfahren, welche auf der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie basiert. Abhängig vom Material findet beim Durchgang durch ein Objekt eine unterschiedliche Abschwächung der Röntgenstrahlung, welche absorbiert wird, statt. Liegen unterschiedliche Absorptionskoeffizienten vor, können Materialphasen unterschieden werden. Hierbei kann eine große Bandbreite an Probenotypen (Größe, Material, Form und Aggregatzustand) abgedeckt werden. Die Tomographieergebnisse werden jedoch stark von Röntgenenergie, Probenzusammensetzung, -größe, Detektorwahl, Auflösung und Probenvolumen beeinflusst. Je höher die gewünschte Auflösung und je mehr relevante Materialphasen abgebildet werden sollen, desto stärker spielen die zuvor genannten Faktoren eine Rolle. Zum Einsatz kommt ein Bruker SkyScan 2211-System (Bruker Corporation, Billerica, USA). Dieses μ -CT-System ist mit einer X-RAY WorX TCNF-Röntgenquelle (X-RAY WorX GmbH, Garbsen, Deutschland) mit einer minimalen Spotgröße von $0.5 \mu\text{m}$ und einer maximalen Beschleunigungsspannung von 190 kV ausgestattet.

Erzeugung von Röntgenstrahlung

Unter dem Begriff Röntgenstrahlung versteht man elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge λ zwischen 10^{-8} und 10^{-13} m. Diese liegt somit unterhalb des ultravioletten Bereichs. Zur Erzeugung werden an einer Glühkathode mittels thermischer Emission ($T \approx 2400 \text{ K}$) Elektronen emittiert. Diese werden nach Fokussierung in einem Wehneltzylinder⁷ durch ein elektrisches Feld (Spannung U_a) zur Anode beschleunigt. Treffen die Elektronen auf die Anode, werden:

- (i) sie im Coulombfeld der Atome des Anodenmaterials abgebremst. Die dabei ausgesendeten Photonen heißen Bremsstrahlung, sie haben ein kontinuierliches Spektrum. Die maximale Photonenenergie (siehe Abb. 3.8) kann mit dem plankschen Wirkungsquantum h und der Frequenz ν des Lichts wie folgt berechnet werden:

$$E_{max} = eU_a = h\nu_{max} \quad (3.2)$$

⁷ Der Wehneltzylinder ist gegenüber der Kathode negativ geladen, was die Elektronen zur Strahlachse hin fokussiert. Durch eine kleine Öffnung werden die Elektronen auf einen kleinen Brennpunkt auf der Anode gelenkt.

- (ii) Elektronen des Anodenmaterials von den eintreffenden Elektronen ausgeschlagen (Elektronenstoß). Elektronen einer höheren Schale fallen in das erzeugte Loch und emittieren dabei charakteristische Röntgenstrahlung (siehe Abb. 3.8). Die Energie ist diskret (Linienspektrum) und entspricht der Energiedifferenz der beteiligten Elektronenschalen.

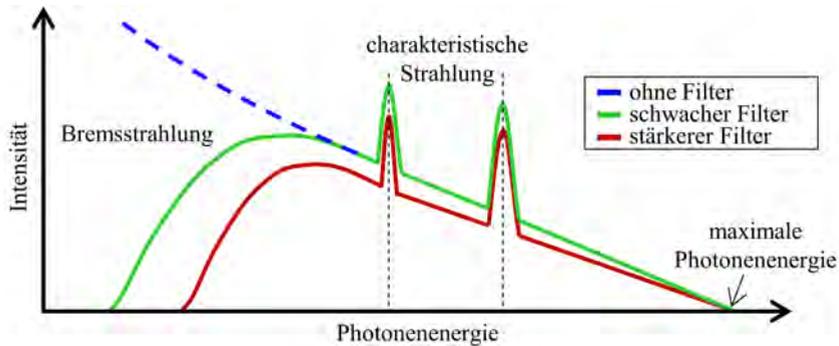


Abbildung 3.8: Schema eines typischen Röntgenspektrums. Eingebaute Filter filtern hauptsächlich niederenergetische Quanten und beeinflussen damit die Intensitätsverteilung des Spektrums (in Anlehnung an [Buz08, Doe18]).

Das resultierende Intensitätsspektrum der Röntgenstrahlen ist in Abbildung 3.8 aufgeführt. Je nach Filter (siehe Abschnitt 3.2.3) werden niederenergetische Photonen stärker unterdrückt. Einen tiefgründigen Einblick in die Theorie der Erzeugung von Röntgenstrahlung liefern [Buz08, Doe18, Tip09].

Wechselwirkung mit der Probe

Röntgenstrahlung wird beim Durchgang durch Materie abgeschwächt aufgrund von Photon-Materie-Wechselwirkung. Man unterscheidet [Buz08]:

- Rayleigh/Thomson-Streuung: Bei der Rayleigh-, wie auch Thomson-Streuung handelt es sich um elastische Streuprozesse. Im CT sind sie weniger relevant, da diese Dämpfungsprozesse nur bei geringen Energien dominieren.
- Compton-Streuung: Bei der Compton-Streuung stößt ein Photon auf ein Elektron der äußeren Schale und überträgt einen Teil seiner Energie auf das ausgeschlagene Elektron. Die Zunahme der Wellenlänge des Photons durch den Energieverlust wird durch den Streuwinkel ϕ bestimmt (mit Elektronenmasse m und Lichtgeschwindigkeit c):

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc} \cdot (1 - \cos\phi) \quad (3.3)$$

- Photoelektrische Absorption: Im Gegensatz zum Compton-Effekt gibt das Photon seine gesamte Energie an ein Elektron ab. Elektronen rekombinieren und senden dabei eine

charakteristische Strahlung aus. Materialien hoher Ordnungszahl Z zeigen eine große photoelektrische Absorption. Die Absorption α ist gegeben durch:

$$\alpha \propto Z^4 \cdot \lambda^3 \quad (3.4)$$

Diese Prozesse werden in einem mediumspezifischen Dämpfungskoeffizienten $\mu(\eta)$ zusammengefasst. Allgemein wird die Strahlungsintensität $I(\eta)$ nach dem Passieren einer Strecke $\Delta\eta$ durch ein Objekt bestimmt durch [Buz08]:

$$I(\eta + \Delta\eta) = I(\eta) - \mu(\eta) \cdot I(\eta) \cdot \Delta\eta \quad (3.5)$$

Für kleine $\Delta\eta$ ergibt sich:

$$\lim_{\Delta\eta \rightarrow 0} \frac{I(\eta + \Delta\eta) - I(\eta)}{\Delta\eta} = \frac{dI}{d\eta} = -\mu(\eta) \cdot I(\eta) \quad (3.6)$$

Im einfachsten Fall eines homogenen Mediums liegt ein konstanter Dämpfungskoeffizient μ vor. Aus Gleichung 3.6 ergibt sich eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung, welche durch Separation der Variablen gelöst werden kann. Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt diese Abschwächung der Strahlungsintensität beim Durchgang durch ein homogenes Medium:

$$I(\eta) = I_0 \cdot e^{-\mu\eta} \quad (3.7)$$

mit Anfangsintensität I_0 und linearem Dämpfungskoeffizient μ als Summe der Streu- und Absorptionskoeffizienten.

Filter

Niederenergetische Strahlung mit einer hohen Wellenlänge wird bei Durchtritt durch Materie stärker abgeschwächt. Dies führt zu *Beam Hardening*: während der 3D Tomographie wird in der Probenmitte aufgrund der Verschiebung zu höheren Energien eine härtere Röntgenstrahlung detektiert. Das Zentrum des Partikels erscheint fälschlicherweise dichter als der Rand, da mehr Strahlung absorbiert wurde. Dies führt zu einem Abbildungsfehler, da trotz einphasigem Partikel eine Graustufenkontrastverteilung detektiert wird. Aus diesem Grund werden Filter eingesetzt. Abb. 3.8 zeigt den Einfluss von Filtern (z.B. Aluminium- oder Kupferplättchen) auf das Röntgenspektrum. Materialien höherer Ordnungszahl filtern mehr niederenergetische Photonen. Dies kann das zuvor erwähnte *Beam Hardening* verhindern, da das Spektrum so zuvor hinsichtlich der Probe optimiert wurde.

Detektor

Zur Detektion von Röntgenstrahlung werden Halbleiterdetektoren eingesetzt. Das verwendete μ -CT verfügt über zwei Röntgendetektoren, den Varex CMOS 1512-Detektor (Varex Imaging Corporation, Salt Lake City, USA) mit einer hohen Empfindlichkeit und einer Auflösung von bis zu $0.4 \mu\text{m}/\text{Voxel}$ und einen Ximea OnSemi KAI-11002 CCD-Detektor (XIMEA GmbH, Münster, Deutschland) für hochauflösende Bilder von bis zu $0.2 \mu\text{m}/\text{Voxel}$.

Tomographieablauf

Bei der Mikroröntgentomographie wird eine im Optimalfall rotationssymmetrische Probe mittels Röntgenquanten durchstrahlt (siehe Abb. 3.9). Hinter der Probe befindet sich ein Detektor,

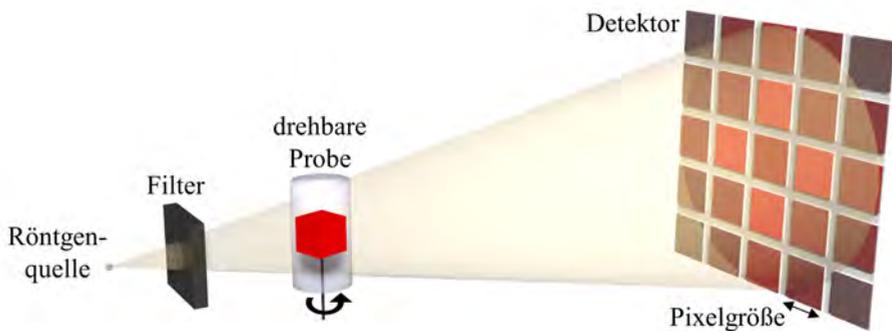


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau der Mikroröntgentomographie.

der die durch die Probe gelangten Quanten orts aufgelöst aufzeichnet. Es entsteht das Projektionsbild. Schrittweise wird die Probe um einen kleinen Drehwinkel gedreht und durchstrahlt. Aus der Serie an Projektionsbildern wird das 3D-Probenvolumen berechnet, welches als Stapel an Graustufenbildern exportiert werden kann. Dazu wird die kommerzielle Software des Geräteherstellers verwendet, welche auf Basis des Feldkamp-Standard-Algorithmus⁸ eine gefilterte Rückprojektion zur Berechnung des 3D-Volumens erzeugt [Fel84, Wil19]. Ein Projektionsbild enthält also lediglich die 2D-Intensitätsinformationen eines bestimmten Drehwinkels. Dem daraus berechneten Probenvolumen ist die orts aufgelöste Materialverteilung zu entnehmen. Da stets das ganze Probenvolumen durchstrahlt wird, sollte die Probengröße nahe an der Größe des abzubildenden Volumens liegen. Bei kleinen Probengeometrien sind so Voxelgrößen im Bereich von $\geq 0.1 - 0.2 \mu\text{m}$ möglich, was die Unterscheidung von Strukturen im niedrigen einstelligen Mikrometerbereich erlaubt. Wegen des Zusammenhangs zwischen Absorption und

⁸ Bis 2009 wurde fast ausschließlich die einfache gefilterte Rückprojektion (engl. *filtered back projection*, FBP) angewendet. Nach Verwendung eines Hochpassfilters wurde hier eine Rückprojektion berechnet. Inzwischen haben sich iterative Verfahren, welche mehr Rechenleistung benötigen, durchgesetzt [Wil19].

Ordnungszahl (siehe Gleichung 3.4) ist bei zweiphasigen Materialien ein großer Unterschied der Ordnungszahl ideal, um gute Kontraste zu erzielen. Bei mehrphasigen Materialien (> 2 Phasen) ist es jedoch nie möglich, ideale Scanergebnisse für alle Materialphasen bei stark unterschiedlichen Ordnungszahlen zu erreichen. In der Regel wird das leichteste Material aufgrund von vorgelagerten Filtern ohne nennenswerte Wechselwirkung durchstrahlt und erscheint transparent. Aus diesem Grund werden nach der Probenpositionierung (siehe Abb. 3.10 (a)) häufig mehrere Scans bei unterschiedlichen Strahlenergien und Filtern durchgeführt (siehe Abb. 3.10 (b) und (c)), welche im Anschluss kombiniert betrachtet werden können. Allgemein gilt, dass

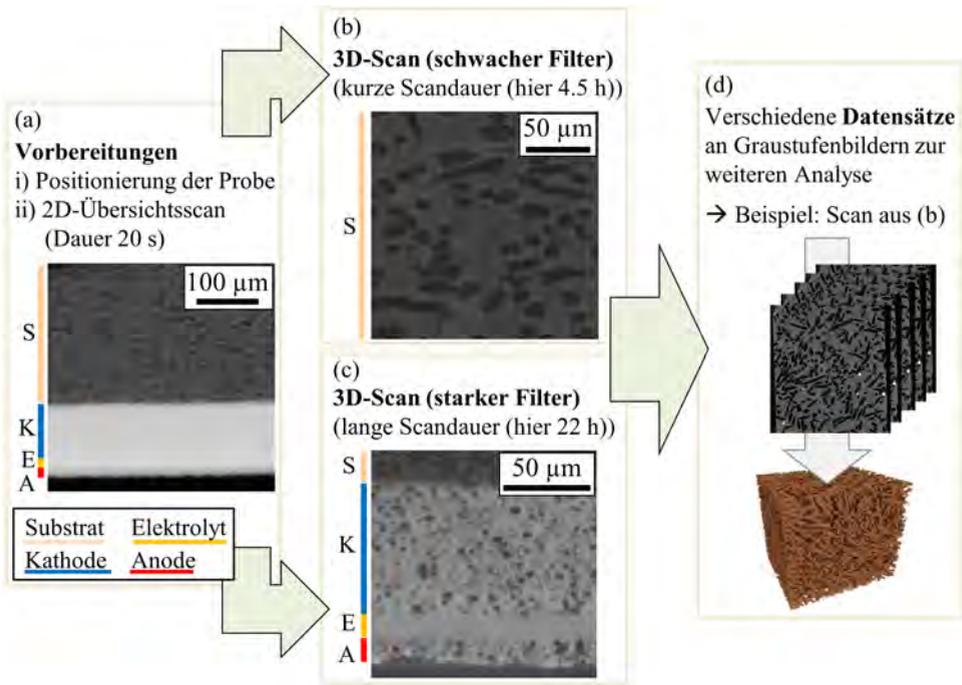


Abbildung 3.10: Ablauf einer Mikroröntgentomographie am Beispiel der ISC (Probe: C1704V1.1D_0h). (a) Ausrichten der Probe und Identifikation des relevanten Probenbereichs bei geringer Vergrößerung. (b) 3D-Scan unter Verwendung eines schwachen Filters (60 keV, LE1, 4x-Vergrößerung) zur Detektion von Materialphasen einer niedrigen mittleren Ordnungszahl. (c) Langer 3D-Scan unter Verwendung eines starken Filters (80 keV, LE6, 40x-Vergrößerung) zur Detektion von Materialphasen einer hohen mittleren Ordnungszahl. (d) Bei den resultierenden Datensätzen handelt es sich um eine Serie an Graustufenbildern, welche z.B. mit den in Abschnitt 3.3 erläuterten Methoden ausgewertet werden können.

die für eine gute Bildqualität nötige Scanzeit bei Proben hoher Ordnungszahl stark zunimmt. Die Scanzeit des in Unterunterabschnitt 4.1.3.1 vorgestellten Forsterit-Substratvolumens (Abb. 3.10 (b), mittlere Ordnungszahl Forsterit: 10 (siehe Tabelle 3.1)) der ISC betrug beispielsweise 4.5 h, wohingegen ein Scan der Kathodenfunktionsschicht (Abb. 3.10 (c), mittlere Ordnungszahl: LSM: 20.3, YSZ: 18.6) der ISC länger als 20 h dauerte. Die verschiedenen Datensätze können mit den in Abschnitt 3.3 vorgestellten Methoden ausgewertet werden. Neben Kompo-

nenten der SOFC können auf diese Weise auch beispielsweise Batterieranoden [End14b] oder weitere interessante Materialsysteme wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen-ZrAlO_x-Hybridkörper [Kim18] charakterisiert werden. Eine weitere Diskussion zum Einsatzbereich des μ -CT folgt in Unterabschnitt 3.2.5.

3.2.4 Elektronenmikroskopie

Um die in Gleichung 3.1 beschriebene Auflösungslimitierung von Mikroskopen auf Basis von sichtbarem Licht zu umgehen, wurden Elektronenmikroskope entwickelt. Grundlage hierfür sind Überlegungen von de Broglie aus dem Jahre 1924, wonach im Welle-Teilchen-Dualismus massenbehafteten Teilchen mit dem Impuls p eine Wellenlänge λ zugeordnet werden kann [Rei98]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot e \cdot U}} \quad (3.8)$$

mit planckschem Wirkungsquantum $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js, Elektronenmasse m und Elementarladung $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C. Wird das Elektron im Vakuum mit der Spannung U beschleunigt, kann der Impuls gemäß Gleichung 3.8 ausgedrückt werden. Bei Beschleunigungsenergien von bis zu mehreren 100 keV werden so Wellenlängen im einstelligen Pikometerbereich erreicht. Dies verbessert die theoretische Auflösung im Vergleich zum LM um mehrere Größenordnungen.

Zur Fokussierung des Elektronenstrahls werden elektrostatische oder magnetische Linsen eingesetzt. Bei elektrostatischen Linsen werden Elektronen im E-Feld abgelenkt und so fokussiert. Magnetische Linsen nutzen die Lorentzkraft, um Elektronen radial zur Strahlachse hin zu fokussieren. Die Brennweite ist variabel einstellbar, indem der Spulenstrom und somit die Magnetfeldstärke verändert wird. Linsenfehler verringern die tatsächlich erzielbare Auflösung. Den größten Einfluss hat die sphärische Aberration (Öffnungsfehler), welche aber seit 1997 mithilfe eines Korrekturlinsensystems minimiert werden kann [Hai98]. Diese Korrektursysteme kommen jedoch nur in höchstauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen zum Einsatz. Weitere Linsenfehler sind Astigmatismus,⁹ welcher den Brennpunkt des Strahls verschiebt, und Farbfehler.¹⁰ Letztere werden durch den Einsatz moderner Feldemissionskathoden zur Erzeugung eines monochromatischen Elektronenstrahls verringert. Dabei wird zwischen einer scharfen Spitze (Kathode) und einer ersten Anode ein Feld angelegt, wodurch die Elektronen die Potentialbarriere zwischen Spitze und Vakuum durch Quantentunneln überwinden können. An eine zweite Anode wird eine Spannung angelegt, um die Elektronen auf die gewünschte Geschwindigkeit zu beschleunigen. Mit Feldemissionskathoden erreicht man so geringe Ener-

⁹ Astigmatismus wird beispielsweise durch Feldvariationen aufgrund von Strukturunterschieden im Polschuhmaterial, Aufladungen an der Objektivblende oder der Probe ausgelöst [Mas20, Ger19]. In der Objektivlinse werden zusätzliche Spulen, sog. Stigmatoren, zur Korrektur eingebaut.

¹⁰ Da die Linsenbrennweite abhängig von der Wellenlänge der Elektronen ist, sorgen Unterschiede in der kinetischen Energie des Elektronenstrahls für eine Defokussierung. Man spricht bei diesem Farbfehler von nicht ideal monochromatischen Elektronen.

giebreiten der Verteilung der emittierten Elektronen von $\Delta E = 0.3 - 2 \text{ eV}$ [Col07]. Je nach Art des Elektronenmikroskops liegt die kinetische Energie der Elektronen im Bereich von einigen 100 eV bis zu einigen 100 keV [Wil09].

Grundsätzlich werden zwei Typen an Elektronenmikroskopen unterschieden, das Rasterelektronenmikroskop und das Transmissionselektronenmikroskop, welche im Folgenden beschrieben werden.

3.2.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Im Rasterelektronenmikroskop wird das Bild sequentiell erzeugt, indem ein fokussierter Primärelektronenstrahl (Kondensorlinsen erzeugen einen Strahldurchmesser $< 10 \text{ nm}$) zeilenweise über die Probe rastert. Elektronen dringen in das Probenvolumen ein, es findet eine Wechselwirkung mit oberflächennahen Atomen und Elektronen im Probenmaterial statt. Grundsätzlich unterscheidet man elastische (Impuls- und Energieerhaltung) und inelastische Streuprozesse. Bei elastischer Streuung findet eine Rutherford-Streuung an Kernen des Probenmaterials statt, der Energieübertrag ist dabei vernachlässigbar. Die rutherfordische Streuformel gibt hierbei den differentiellen (nicht relativistischen) Wirkungsquerschnitt, d.h. die Wahrscheinlichkeit für Streuprozesse mit Streuwinkel θ , an [Rei98]:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{e^4 \cdot Z^2}{4(4\pi \cdot \epsilon_0)^2 \cdot m^2 \cdot v^4 \cdot \sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (3.9)$$

mit Ordnungszahl Z , elektrischer Feldkonstante ϵ_0 und Elektronengeschwindigkeit v . Die Intensität der Rückstreuelektronen (engl. *backscattered electrons*, BSE) hängt somit stark von der Ordnungszahl Z der Probe ab, besitzt aber auch Beiträge der Probentopographie und von dynamischen Beugungsphänomenen.

Zusätzlich finden zahlreiche inelastische Streueignisse wie Phononen-, Plasmonenanregung und die für das REM relevante Elektron-Elektron-Streuung statt. Neben den BSE treten hier noch Sekundärelektronen (SE) und Photonen auf. Bei den SE handelt es sich nach Definition um Elektronen einer Energie von weniger als 50 eV. Aufgrund der hohen Primärenergie kann ein einfallendes Elektron mehrfach streuen, was viele angeregte Elektronen erzeugt, die wiederum selbst streuen können. Je nach Art der Emission unterscheidet sich das Wechselwirkungsvolumen (siehe Abb. 3.11 (b)). So können beispielsweise nur die niederenergetischen Sekundärelektronen die Probe verlassen, welche nah an der Oberfläche erzeugt werden. Die SE weisen daher eine gute Ortsauflösung auf. Rückstreuelektronen besitzen eine große mittlere freie Weglänge und können auch aus tieferen Bereichen der Probe entweichen. Speziell bei hohen Energien der Primärelektronen ist die Auflösung der BSE schlechter. Röntgenstrahlen (Photonen) entstehen nach inelastischen Stößen an Elektronen der inneren Schalen innerhalb der Probenatome. Beim Übergang von Elektronen einer äußeren Schale in nun unbesetzte Kernzustände werden die für jedes Element charakteristischen hochenergetischen Photonen emittiert. Ebenso wie BSE besitzen sie eine große mittlere freie Weglänge und somit ein größeres Wechselwirkungsvolumen (siehe Abb. 3.11 (b)).

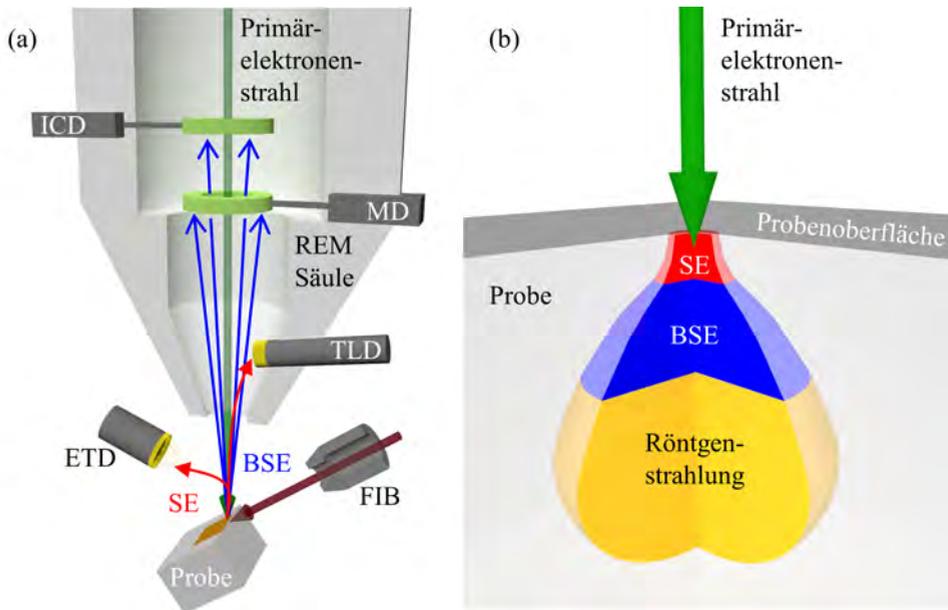


Abbildung 3.11: Rasterelektronenmikroskop: (a) Schematische Darstellung des Strahlengangs mit Veranschaulichung der Detektorpositionen. Aufgeführt sind der *in-column* Detektor (ICD), der *mirror* Detektor (MD), der *through-the-lens* Detektor und der Everhardt-Thornley-Detektor (ETD). Zudem ist der *focused ion beam* (FIB) gezeigt, der das Ionenfeinstrahlschneiden ermöglicht. (b) Skizze des Wechselwirkungsvolumens der auftreffenden Primärelektronen innerhalb der Probe. Die Größe der Anregungsbirne korreliert mit der Energie des Primärelektronenstrahls.

Sekundärelektronen (SE)

Aufgrund ihrer geringen Energie stammen SE aus den nur wenige Nanometer tiefen Bereichen nahe der Probenoberfläche. Tiefer in der Anregungsbirne erzeugte SE werden von der Probe absorbiert. Beim SE-Signal unterscheidet man drei verschiedene Typen [Thy08, Mic19, Ack04, Rei98]: SE_1 werden von Primärelektronen des einfallenden Strahls durch inelastische Streuung erzeugt. Das SE_1 -Signal ist eine Funktion des Sekundärelektronen-Emissionskoeffizienten¹¹ δ_1 des untersuchten Materials. SE_2 hingegen werden von in der Probe rückgestreuten Elektronen erzeugt, die beim Verlassen der Probe zusätzlich inelastische Stöße erfahren. Das SE_2 -Signal ist eine Funktion von δ_2 und dem Rückstreuoeffizienten η_e . Zudem gibt es SE_3 , welche bei Wechselwirkung der Rückstreuielektronen mit dem Polschuh entstehen. Diese enthalten keine Probeninformationen, sondern bewirken ein Untergrundrauschen, das die Messung stört. Das für die Abbildung relevante Gesamt-SE-Signal kann als Funktion von δ_T (T: total) ausgedrückt werden:

$$\delta_T = \delta_1 + \delta_2 \eta_e \quad (3.10)$$

¹¹ Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient δ : Anzahl an emittierten Sekundärelektronen pro einfallendem Primärelektron.

SE-Detektoren

Die emittierten Signale können in Detektoren nachgewiesen werden. Bei SE-Detektoren handelt es sich in der Regel um Szintillationsdetektoren, auch Szintillator-Photomultipliersysteme genannt. Einfallende Elektronen erzeugen im Szintillator durch Kathodolumineszenz Photonen, welche über Lichtleiter zu einem Photomultiplier außerhalb der Vakuumkammer geführt werden. Im Photomultiplier wird das Signal verstärkt und in einen Spannungsimpuls umgewandelt. Die Signalintensität bestimmt die Bildhelligkeit. Gängige SE-Detektoren sind der TLD¹² und Everhardt-Thornley-Detektor (ETD).

Der TLD ist direkt im Strahlengang angebracht (siehe Abb. 3.11 (a)) und detektiert hauptsächlich Sekundärelektronen des Typs SE₁ und SE₂. Eines der verwendeten Geräte, das ZEISS 1540XB CrossBeam REM (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Deutschland), verwendet zur Fokussierung des Elektronenstrahls trotz geringer Landungsenergie eine Nachbeschleunigung der Primärelektronen auf ihrem Weg zur Probe von 8 kV (*beam boost*-Patent der Firma Zeiss). Am Ende der Objektivlinse wird der Elektronenstrahl mittels elektrostatischer Linse wieder um 8 kV abgebremst. Diese Bremsspannung wirkt für die Sekundärelektronen entgegengesetzt. Die entstehenden SE₁ und SE₂ werden in Richtung Inlens-Detektor beschleunigt und fokussiert, was eine besonders effektive Detektion ermöglicht. Wichtig dafür ist, dass der Arbeitsabstand für geringe Elektronenenergien (< 5 keV) nicht größer als 5 mm gewählt wird [Ack04]. Dieser *beam boost* verursacht weiterhin, dass bei niedrigen Elektronenenergien die eigentlich stärker ins Gewicht fallenden Farbfehler (chromatische Aberration) minimiert werden. Dies liegt daran, dass durch die Nachbeschleunigung der relative Energieunterschied der einzelnen Elektronen verringert wird.

Der ETD ist an der Wand der Probenkammer montiert und dadurch aufgrund der Orientierung zur Probe sensitiv gegenüber Topographieeffekten. Am Detektor ist ein Gitter angebracht, an dem eine Saugspannung angelegt wird. Diese verursacht eine Beschleunigung der Elektronen hin zum Detektor, wodurch in einem größeren Raumwinkel detektiert werden kann [Ack04]. Die Höhe der Saugspannung entscheidet über das Verhältnis von direkt in ETD-Richtung emittierten SE und in andere Raumrichtung gestreuten SE. Positionsbedingt werden die SE₃ stärker vom ETD, jedoch kaum vom TLD detektiert, wodurch das ETD-Bild häufig stärker verrauscht ist und somit eine höhere *dwell time*¹³ benötigt.

BSE-Detektoren

Zur Detektion von Rückstreuelektronen werden Halbleiterdetektoren eingesetzt. Einfallende Elektronen regen beim Durchgang Elektronen des Halbleiters aus dem Valenzband ins Leitungsband an. Die erzeugten Elektron-Loch-Paare wandern im angelegten *E*-Feld an die Elektroden und werden als Stromimpuls gemessen.

¹² Das ZEISS 1540XB CrossBeam REM verwendet die Bezeichnung Inlens-Detektor. Im Thermo ScientificTM Helios G4 FX DualBeamTM REM ist ein ähnlicher Detektor verbaut der dort als TLD (engl. *through-the-lens detector*) bezeichnet wird. Der in Abb. 3.11 eingezeichnete TLD sitzt an der gleichen Position wie der Inlens-Detektor im ZEISS 1540XB CrossBeam.

¹³ *dwell time*: Aufenthaltsdauer des Primärstrahls an spezifischer Probenposition während des Abrasterns der Oberfläche.

Im Rahmen dieser Arbeit kommen im Thermo ScientificTM Helios G4 FX DualBeamTM REM der *mirror* Detektor (MD), welcher knapp über dem TLD angebracht ist, und der *in-column* Detektor (ICD) zum Einsatz, welcher in der Säule etwa 10 cm oberhalb des MD positioniert ist. Beide Rückstreudetektoren weisen einen ausgeprägten Materialkontrast auf, unterscheiden sich aber positionsbedingt. Der MD zeigt geringe Topographieeinflüsse, welche beim ICD geometriebedingt keine Rolle spielen. Im ICD nimmt die Bildintensität bei großen Bildbereichen zum Rand hin jedoch stark ab (siehe Unterunterabschnitt 3.2.4.2).

Materialkontrast der Ni/YSZ-Anode

Speziell bei Einsatz der BSE-Dektoren wird das REM häufig bei hohen Elektronenenergien (10 - 20 keV) betrieben. Nickel und YSZ haben in diesem Bereich einen ähnlichen Rückstreuoeffizienten, was die zuverlässige Unterscheidung der Phasen im BSE-Detektor verhindert. Zudem dominiert bei hohen Elektronenenergien (> 5 keV) der *Channeling*-Kontrast¹⁴ im Nickel. Dadurch hat die Nickelphase keinen eindeutigen Graustufenwert, was eine zuverlässige Differenzierung von Nickel und YSZ verhindert. Bei niedrigen Elektronenenergien unterhalb von 5 keV ist *Channeling* in der Regel nicht dominierend. Allerdings variiert der Rückstreuoeffizient häufig stark. Thyden *et al.* [Thy08] führten Monte-Carlo-Simulationen zum Rückstreuoeffizienten von Nickel und YSZ in Abhängigkeit der Elektronenenergie durch. Während dieser für YSZ im Bereich von 0 - 12 keV nahezu konstant bei $\eta_e = 0.30$ liegt, steigt der Rückstreuoeffizient von Nickel bei Verringerung der Elektronenenergie von $\eta_e = 0.30$ auf $\eta_e = 0.35$. Ist man auf die Detektion mittels BSE angewiesen, sollten daher niedrige Elektronenenergien gewählt werden, um einen Materialkontrast zu ermöglichen.

Einen besseren Materialkontrast zwischen Nickel und YSZ bietet der Inlens-Detektor (siehe Abb. 4.37 (a)-(c)). Einen wesentlichen Beitrag leistete Joos, der die Methodik zur Unterscheidung von Ni, YSZ und Pore in der ASC optimierte. Die verbesserte Probenvorbereitung (siehe Unterabschnitt 3.2.1) und eine Elektronenenergie von 1.3 keV erlauben die zuverlässige Trennung der Materialphasen im Inlens-Detektor. So konnte erstmals die Anodenfunktionschicht und das Anodensubstrat der ASC mittels FIB/REM-Tomographie (siehe Unterunterabschnitt 3.2.4.2) getrennt untersucht und quantifiziert werden [Joo14]. Ein hervorragende Zusammenfassung der Ergebnisse ist in [Joo17] gegeben.

Gerade bei gealterten Proben mit schlechter Nickelanbindung (siehe Abschnitt 2.5) erschweren Aufladungen von elektrisch isolierten Nickelpartikeln jedoch die zuverlässige Unterscheidung von Nickel und YSZ. Aus diesem Grund wurde der Materialkontrast systematisch untersucht und optimiert [Mef20]. Es hat sich gezeigt, dass das Aufladungsproblem gelöst werden kann, wenn der TLD im sog. Ladungsneutralisierungsmodus (engl. *charge neutralization mode*, CN) verwendet wird (siehe Abb. 4.37 (d)). Dabei filtert ein elektrisches Feld vor dem Detektorein-

¹⁴ Treffen Elektronen auf kristalline Proben, hängt die Intensität der rückgestreuten Elektronen vom Bestrahlungswinkel in Bezug zur Orientierung des Kristallgitters ab. Körner unterschiedlicher Orientierungen zeigen dabei unterschiedliche Materialkontraste. Bei der FIB/REM-Tomographie ist es aber gewünscht, dass jede Materialphase einen spezifischen Materialkontrast aufweist, was eine Segmentierung ermöglicht. *Channeling* sollte somit vermieden werden.

gang (das Potential der *suction tube* wird auf 245 V und das der *mirror electrode* auf -50 V eingestellt) niederenergetische Elektronen und verhindert so ein Auftreffen auf den Detektor. Das SE-Signal, das Aufladungen enthält, wird unterdrückt, was den Materialkontrast zwischen Ni und YSZ stark verbessert. Der beste Kontrast wurde bei einer Elektronenenergie von 3 keV erzielt. Nickel erscheint nun heller als YSZ, die Abgrenzung zwischen Ni und YSZ ist zuverlässig zu erkennen und vor allem während der gesamten Rekonstruktion konstant.

Unterscheidung zwischen elektrisch angebundenem und isoliertem Nickel in der Anode

Die Verwendung des TLDs im Ladungsneutralisierungsmodus hat den Nachteil, dass nicht zwischen elektrisch angebundenem und isoliertem Nickel unterschieden werden kann. Für die Untersuchungen in Unterunterabschnitt 4.2.3.2 ist eine solche Unterscheidung jedoch wichtig, da der Anteil an elektrisch isoliertem Nickel eine große Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit der Zelle hat. Daher müssen die zuvor beschriebenen Aufladungen näher betrachtet werden. Das Verhältnis der Sekundärelektronen-Emissionskoeffizienten δ_2/δ_1 liegt bei hohen Elektronenenergien im Bereich zwischen 3 und 4 [Go192], variiert bei niedrigen Energien jedoch stark. Im Gegensatz zu BSE gibt es bei SE jedoch keinen expliziten Zusammenhang zwischen der Ausbeute an Sekundärelektronen und der Ordnungszahl der Elemente. Einige Materialien besitzen bei niedrigen Elektronenenergien einen Sekundärelektronen-Emissionskoeffizient $\delta > 1$. Thyden *et al.* zeigen [Thy08], dass die Sekundärelektronenausbeute für Nickel ihr Maximum bei einer Elektronenenergien zwischen 0.5 und 1 keV besitzt ($\delta_1 = 1.3$). Dies gilt für angebundenes Nickel, bei dem Elektronen aus dem Probenvolumen nachfließen können. Einen Sonderfall bilden nicht angebundene Nickelpartikel (oder weitere isolierende Materialphasen¹⁵). Diese Bereiche können nicht mit neuen Elektronen versorgt werden, die die emittierten Sekundärelektronen ersetzen. Das führt dazu, dass sich elektrisch isoliertes Nickel positiv auflädt und dunkel erscheint [Caz04, Thy08]. Ein Gleichgewicht stellt sich ein: die Anzahl der emittierten Elektronen wird aufladungsbedingt so sehr unterdrückt, dass sie gleich der Anzahl der einfallenden Elektronen ist. Es gilt:

$$\eta_e + \delta_T = 1 \quad (3.11)$$

Im Detektor werden weniger SE registriert, der Bereich erscheint dunkler. Da Sekundärelektronen eine geringe Energie besitzen (< 50 eV), wird nur eine geringe positive Aufladung benötigt, um die SE-Ausbeute zu verringern bis $\delta_T = 1 - \eta_e$. Bei einem Rückstreukoeffizient von Nickel zwischen 0.30 und 0.35 [Thy08] ergibt sich für nicht-angebundenes Nickel ein SE-Koeffizient von $\delta_T \approx 0.65 - 0.70$ (im Gegensatz zu angebundenem Nickel mit $\delta_T \approx 1.30$).

Da der Inlens-Detektor im Strahlengang angebracht ist, dominiert hier aufgrund des geringeren Streuwinkels das SE₁-Signal (δ_1), welches nicht vom Rückstreukoeffizienten beeinflusst wird

¹⁵ Johansen *et al.* [Joh96] verwendeten niedrige Elektronenenergien, um die Konnektivität zwischen Kristallkörnern in Fluoridmaterialien zu untersuchen. Dabei entdeckten sie, dass sich bei niedrigen Elektronenenergien Körner, die nicht verbunden sind, positiv aufladen und damit dunkel erscheinen. Bei höheren Elektronenenergien erscheinen die gleichen Körner hell, weil sie sich negativ aufladen.

(siehe Gleichung 3.10). Daher eignet sich der Inlens-Detektor am besten zur Unterscheidung, da hier der Unterschied zwischen elektrisch angebundenem Nickel ($\delta_1 \approx 1.30$) und isoliertem Nickel ($\delta_1 \approx 0.65 - 0.70$) am größten ist. Der Kontrast zwischen angebundenem und nicht-angebundenem Nickel wird bei längerer Bildeinzugszeit besser. Bei zu kurzen Scanzeiten ist die *dwell-time* (Verweildauer des Elektronenstrahls) pro Pixel kürzer, wodurch sich die verfügbare Zeit zur Ausbildung der positiv geladenen Nickelbereiche verringert. Die Optimierung der Abbildungsparameter wird in Unterabschnitt 3.2.6 diskutiert.

3.2.4.2 FIB/REM-Tomographie

Bei der FIB/REM-Tomographie kommt ein fokussierter Ionenstrahl (engl. *focused ion beam*, FIB) zum Einsatz. Dabei werden Galliumionen hoher Energie (30 keV) auf die Probe beschleunigt, wodurch das Probenmaterial lokal abgesputtert wird. Dies kann einerseits dazu genutzt werden, um gezielt Probenbereiche zu präparieren (Freischneiden im Volumen, Polieren von Oberflächen). Andererseits kann der Ionenstrahl mit dem REM kombiniert werden, man spricht von FIB/REM-Tomographie. Gemäß Abbildung 3.12 (a) sind REM und FIB versetzt zueinander angeordnet. Abwechselnd wird scheinchenweise mit der FIB Probenmaterial abgetragen, indem der Ionenstrahl an der Probenkante entlang geführt wird, und anschließend die resultierende Schnittfläche mittels REM abgebildet. Da keine Topographie vorliegt, kann der Fokus der Analyse auf den Materialkontrast gelegt werden. Mit dieser destruktiven Untersuchungsmethode erhält man so eine Serie an Schnittbildern der Probe (siehe Abbildung 3.12 (b)). Da Schnittbreite und Auflösung der REM-Aufnahmen bekannt sind, repräsentiert der Bildstapel den 3D-Mikrostrukturdatensatz des Probenvolumens.

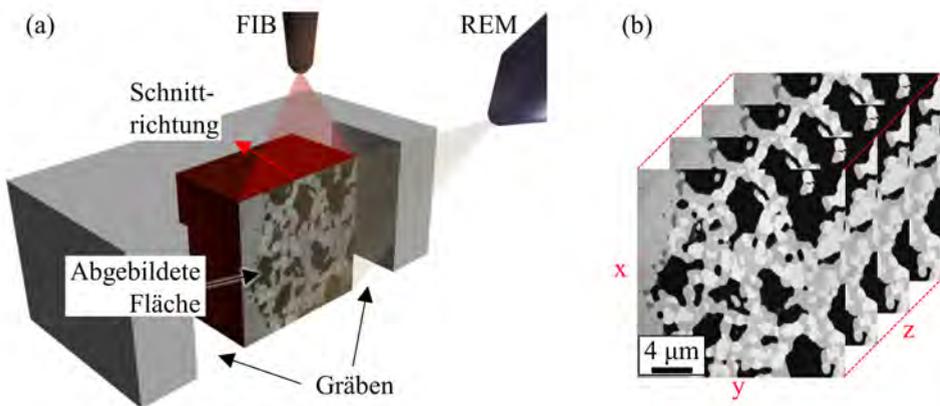


Abbildung 3.12: (a) Schematischer Ablauf der FIB/REM-Tomographie. Die Gräben minimieren Abschattungseffekte und sorgen so für einen homogenen Graustufenkontrast während der Rekonstruktion. Auf dem Dach des zu rekonstruierenden Volumens wird Platin abgeschieden, um FIB-Streifen (engl. *curtaining*) zu minimieren. (b) Bildstapel, welcher als Grundlage für die Mikrostrukturanalyse dient. Der Abstand in z-Richtung entspricht der Schnittstärke (häufig 15-50 nm) des Ionenstrahls. Ein solcher Bildstapel kann mehr als 1000 Schnittbilder umfassen.

Im Vergleich zur Mikroröntgentomographie erreicht man in der FIB/REM-Tomographie deutlich höhere Auflösungen bei kleineren rekonstruierbaren Volumen (im SOFC-Bereich bieten Voxelgrößen zwischen 15 und 35 nm einen guten Kompromiss zwischen Auflösung und rekonstruierbarem Volumen). Der Materialkontrast ist größer als bei der Röntgentomographie, da Materialphasen besser unterscheidbar sind und man scharfe Kanten an Materialübergängen erhält. Dies ermöglicht eine einfachere Phasenzuweisung. Häufig werden BSE und SE-Detektoren während der Tomographie kombiniert, sodass simultan BSE- und SE-Signale zur Abbildung der Oberfläche genutzt werden können.

Nachteil der FIB/REM-Tomographie ist der relativ hohe Präparationsaufwand und dass das Probenvolumen abgetragen wird. Geräteausfälle während des Prozesses oder ein Drift der Kontrast-/Probenpositionseinstellungen können dazu führen, dass das zu untersuchende Volumen (*volume of interest, VOI*) bereits zerstört, jedoch nicht genügend Bildmaterial aufgenommen wurde, um ein repräsentatives Volumenelement abzubilden. Eine erneute Untersuchung des gleichen Volumens ist, im Gegensatz zum CT, nicht möglich. Werden korrelative Untersuchungen durchgeführt, wird die Probe daher zuerst mittels CT und anderen Techniken untersucht. Als destruktive Methode wird die FIB/REM-Tomographie zuletzt angewendet.

Diese Arbeit baut auf den hervorragenden Vorarbeiten am IAM-WET auf. In den letzten Jahren wurde durch intensive Forschung eine große Expertise im Bereich der Rekonstruktion von SOFC- und Batterieelektroden aufgebaut. Im Batteriebereich wurde beispielsweise erstmals ein Materialkontrast zwischen Aktivmaterial und Leitruß durch die Verwendung eines Einbettmittels auf Siliziumbasis erreicht [End11, End12]. Im SOFC-Bereich konnten durch eine Optimierung der Abbildeparameter (siehe Unterunterabschnitt 3.2.4.1) und einer Erhöhung des abbildbaren Volumens neue Erkenntnisse für die ASC erzielt werden [Joo14, Joo17]. Speziell die Korrelation von Mikrostrukturuntersuchungen, elektrochemischer Charakterisierung und mikrostrukturbasierter Modellierung erlaubt ein einzigartiges Verständnis der in der SOFC ablaufenden Prozesse [Joo11b, Wan17, Die18a, Szál8b, Die19b].

Optimierung des Materialkontrasts der Kathode

Der Materialkontrast der LSM/YSZ-Kathode (LSM, YSZ, Pore/Epoxidharz) wurde mit einer Monte Carlo Simulation von Elektronentrajektorien untersucht und für die FIB/REM-Tomographie optimiert [Mef20]. Hierbei wurde mit steigender Elektronenenergie ein besserer Materialkontrast für Rückstreuielektronen ermittelt. Aufgrund der hohen Eindringtiefe der Elektronen ins Epoxidharz (etwa 20 nm bei 1 keV und 750 nm bei 9 keV) und der damit verbundenen schlechten Ortsauflösung¹⁶ ist jedoch lediglich ein Einsatz von Elektronenenergien ≤ 5 keV sinnvoll [Mef20]. Da zudem bei Energien ab etwa 5 keV das Epoxidharz lokal verdampft und während der Rekonstruktion unerwünschte Hohlräume im Harz entstehen, wird als Kompromiss eine Elektronenenergie zwischen 3-5 keV gewählt.

Abbildung 3.13 zeigt den optimierten Materialkontrast in der Kathodenfunktionsschicht. Dazu

¹⁶ Epoxidharz ist bei 5 keV ab einer Schichtdicke von etwa 18 nm hinreichend von LSM/YSZ unterscheidbar. Dies ist bei typischen Voxelgrößen von 20-30 nm ausreichend.

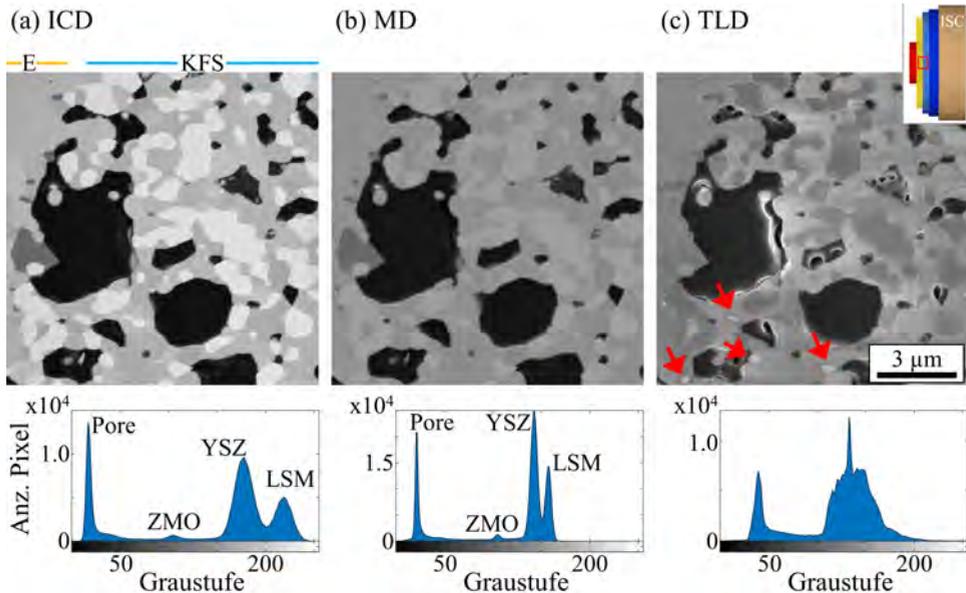


Abbildung 3.13: Vergleich des erzielbaren Materialkontrastes zwischen LSM und YSZ (Helios, 3 keV) der Detektoren ICD (a), MD (b) und TLD (SE-Modus) (c) innerhalb der KFS: Graustufenbild (oben, [Mef19]) und zugehöriges Histogramm (unten).

wurde der gleiche Probenbereich in unterschiedlichen Detektoren (ICD, MD und TLD) abgebildet. Die BSE-Detektoren ((a) und (b)) liefern einen guten Materialkontrast, wobei im ICD die Phasenunterscheidung einfacher ist. Dies ist im Histogramm (Abbildung 3.13 unten) abzulesen. Von hell nach dunkel erkennt man LSM, YSZ, ZnMn_2O_4 und Pore. Es zeigt sich jedoch, dass der ICD aufgrund seiner Positionierung in der Elektronensäule eine inhomogene Bildintensität bei Abbildung großer Bildbereiche aufweist (siehe Anhang A.2). Dadurch ist eine eindeutige Zuweisung der Kontraste über einen globalen Schwellwert (mittels *region growing*-Algorithmus, siehe Abschnitt 3.3) im ICD nicht möglich, wodurch der MD für großflächige Rekonstruktionen besser geeignet ist. Der TLD ist für die Abbildung der KFS nicht geeignet (siehe Abb. 3.13 (c)), da es hier zu starken Aufladungen kommt und eine eindeutige Zuordnung der Kontraste nicht möglich ist. Durch die Überlagerung der Grauwerte der LSM- und YSZ-Phasen entsteht so das diffuse Histogramm, welches einen nicht zuweisbares Maximum (bei einer Graustufe von 130) enthält. Besonders bei LSM kann es je nach Perkolation aufladungsbedingt zu einer Kontrastumkehr kommen, was eine fehlerhafte Zuweisungen zur Folge hat (im unteren Bereich in Abb. 3.13 (c) mit rotem Pfeil markiert).

3.2.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) befinden sich die Elektronendetektoren im Gegensatz zum REM im Strahlengang hinter der Probe. Die einfallenden Elektronen wechselwirken mit der Probe und durchstrahlen diese. Je nach Präparationsmethode und gewünschter Auflösung werden Proben einer Dicke von 50 - 200 nm verwendet. Damit der Elektronenstrahl die Probe durchdringt, werden im Vergleich zum REM höhere Elektronenenergien eingesetzt. Die beste erzielbare Auflösung im TEM liegt derzeit bei etwa 0.05 nm [Gro12, Ege16, Ger19, Tho13, Mas20]. Zwei grundlegende Methoden werden unterschieden: (i) Das konventionelle TEM ist analog zum LM aufgebaut. Ein abbildendes Linsensystem hinter der Probe vergrößert elastisch gestreute Elektronen auf eine CCD-Kamera (Streu-Absorptionskontrast). Inelastische Streuprozesse werden nicht detektiert. (ii) Bei der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. *scanning transmission electron microscopy*, STEM) im Transmissionselektronenmikroskop wird analog zum REM die Probe zeilenweise mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Werden inelastische Streuprozesse berücksichtigt, kann so auf die lokale Elementverteilung geschlossen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein FEI¹⁷ Tecnai Osiris ChemiSTEM Transmissionselektronenmikroskop verwendet. Der stark vereinfachte schematische Aufbau ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Zwei Paare an x/y-Ablenkspulen zwischen Kondensator und oberer Objektivlinse lenken den Elektronenstrahl ab und erlauben so das Abrastern der Probe. Der Elektronenstrahl wird durch die obere Objektivlinse auf die Probe fokussiert. Die Streuung der einfallenden Elektronenwelle an Atomen der Probe bewirkt eine Änderungen der Phase und Intensität der transmittierten Elektronen. Zur Erzeugung einer STEM-Abbildung ist kein abbildendes Linsensystem notwendig. Es kann trotzdem eingesetzt werden, um den Sammelwinkel jedes Detektors zu verändern. Dies erfolgt über eine Variation der Kameralänge [Ger19].

Zudem kann im TEM durch das Einfügen einer Blende in eine virtuelle Bildebene innerhalb des optischen Pfades die Beugungsinformation auf einen bestimmten Probenbereich begrenzt werden. Diese Methode wird Feinbereichselektronenbeugung (engl. *selected area electron diffraction*, SAED) genannt. Sie wird genutzt, um Kristallstrukturen, -defekte oder Gitterebenenabstände zu bestimmen.

Detektoren

Da im STEM der gebeugte Elektronenstrahl de facto die gleiche Energie wie der hochenergetische Primärstrahl besitzt, werden Detektoren zur Messung hochenergetischer Elektronen benötigt. Abbildung 3.15 zeigt die schematische Anordnung der Halbleiterdetektoren, welche das einfallende Elektronensignal in ein Stromsignal umwandeln. Üblicherweise verwendet man im STEM [Tho13, Jun19]:

- BF: Der Hellfelddetektor (engl. *bright-field*, BF) weist ungestreute Elektronen oder Elektronen mit kleinem Streuwinkel nach. Hellfelddbilder zeigen hohe Intensitäten für

¹⁷ jetzt Thermo Fisher Scientific

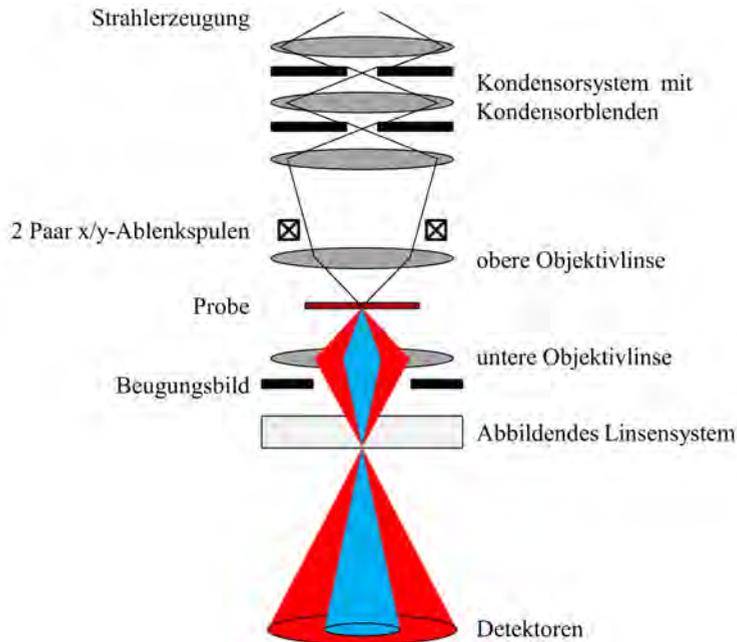


Abbildung 3.14: STEM-Betrieb im Transmissionselektronenmikroskop: Schematischer Aufbau nach [Ger19].

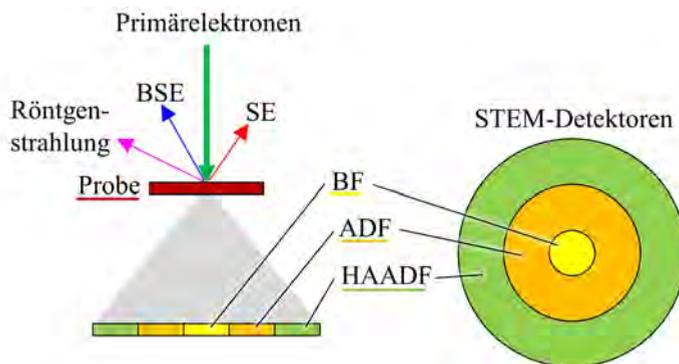


Abbildung 3.15: Typische Detektoranordnung für STEM. Hellfelddetektor (BF), der ringförmige Dunkelfelddetektor (ADF) und der ringförmige Dunkelfelddetektor für große Streuwinkel (HAADF) sind im Strahlengang hinter der Probe angeordnet (nach [Ger19, Jun19]).

dünne und schwach oder nicht streuende Materialien und niedrige Intensitäten für dicke und stark streuende Materialien.

- ADF: Der ringförmig aufgebaute Dunkelfelddetektor (engl. *annular dark-field*, ADF) ist für Elektronen gedacht, die in einen größeren Winkel gestreut wurden. So werden Elektronen registriert, die durch Bragg-Beugung in der Probe abgelenkt wurden.

- HAADF: Der ringförmig aufgebaute Dunkelfelddetektor misst Elektronen, die in große Winkel gestreut wurden (engl. *high-angle annular dark-field*, HAADF). Er kann zum Nachweis von Elektronen verwendet werden, die durch Rutherford-Streuung in der Probe stark gestreut werden, wodurch Bilder mit starkem Z-Kontrast entstehen (siehe Gleichung 3.9). Speziell für hochaufgelöste STEM-Aufnahmen wird häufig der HAADF-Detektor eingesetzt.

EDXS

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDXS) ist eine analytische Technik, bei der charakteristische Röntgenstrahlen verwendet werden, um die Elementzusammensetzung einer Probe zu bestimmen. Röntgenstrahlen entstehen im TEM durch inelastische Streuung von Elektronen in der Probe. Neben der Bremsstrahlung wird die für die Analyse relevante charakteristische Röntgenstrahlung ausgesandt. Ein hochenergetisches einfallendes Elektron überträgt genügend Energie auf ein Probenelektron einer inneren Schale, damit dieses ausgeschlagen wird. Der Energieübertrag muss größer als die Bindungsenergie (einzelnes Atom) bzw. groß genug sein, damit das Elektron auf einen ungefüllten Zustand über dem Fermi-niveau gehoben wird (Festkörper). Das entstehende Loch wird von einem Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt. Dabei wird ein Röntgenquant mit einer für das Element charakteristischen Energie emittiert, welches im Detektor nachgewiesen werden kann.

Ein Elementverteilungsbild entsteht, indem Pixel für Pixel ein Röntgenspektrum aufgenommen wird. Im Anschluss werden anhand der Form des Spektrums Röntgenlinien der vorkommenden Elemente ausgewählt. Die lokale Intensität dieser Röntgenlinien wird in der Elementverteilungskarte dargestellt. Sie zeigt das lokale Auftreten der zugehörigen Elemente. STEM/EDXS eignet sich dadurch gut zur Bestimmung von Materialkompositionen und der Detektion von Fremdphasen.

Untersuchung der Zusammensetzung der SOFC

STEM-EDXS ermöglicht die detailliertere Untersuchung der Zusammensetzung von SOFC-Bestandteilen anhand von Elementverteilungskarten. Abbildung 3.16 (a) zeigt exemplarisch die Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt der in Abschnitt 4.1 analysierten ISC. Neben dem HAADF-Bild sind die wichtigsten Elementverteilungskarten aufgeführt. Pixel für Pixel wird so anhand der farblichen Intensität das Auftreten eines Elements veranschaulicht. Jedem Element wird dabei eine andere Farbe zugeordnet. Eine Elementverteilungskarte kann entweder das Auftreten eines einzelnen Elements oder mehrere Elemente überlagert darstellen. Zusätzlich zu den Primärphasen LSM und YSZ können auf diese Weise Fremdphasen identifiziert werden. Mit weißen Pfeilen ist eine Sekundärphase markiert, welche Zink und Mangan enthält, die an der Grenzfläche zwischen LSM/YSZ-Kathode und Elektrolyt auftritt (Diskussion erfolgt in Abschnitt 4.1).

In *Linescans* kann die lokale Elementverteilung entlang einer gedachten Linie dargestellt werden. Der Kationenanteil wird anhand der EDX-Daten quantifiziert. Linescan 1 (Abbildung 3.16 (b), links) zeigt die Kationenkonzentration am Übergang zwischen den LSM- und YSZ-Körnern. Die Methodik dient neben der Bestimmung von Fremdphasen der Ermittlung

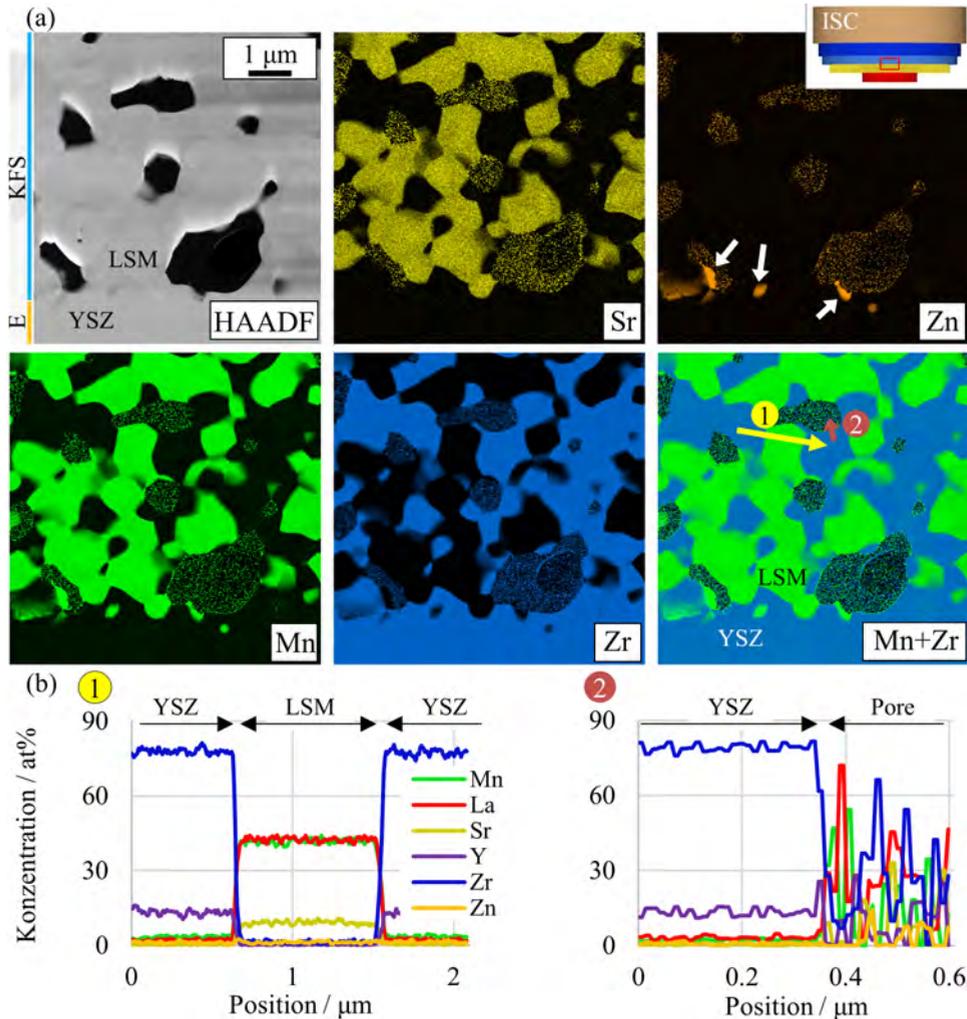


Abbildung 3.16: (a) Elementverteilungskarte der STEM-EDXS-Untersuchung der Grenzfläche KFS/Elektrolyt einer ungealterten ISC (Probe C1704 V1.1D). (b) Konzentrationsverteilung der in (a) veranschaulichten Linescans zeigt den anhand der EDXS-Daten quantifizierten Kationenanteil [Mef19].

der Zusammensetzung einzelner Materialphasen. Es zeigt sich eine geringfügige Änderungen (<2 at%) der Sr-, Mn- und La-Konzentration am Rand der LSM-Körner, die Messung liegt allerdings nahe am statistischen Rauschen. Linescan 2 verläuft über die Grenzfläche von YSZ und Pore. Im mit Harz gefüllten Porenraum liegt (z.T. präparationsbedingt wegen Materialabrieb) ein starkes Rauschen vor, was die Elementanalyse erschwert. Von einer Quantifizierung im Porenraum wird daher abgesehen. Die gezielte Anwendung der hier vorgestellten Methodik wird in Kapitel 4 demonstriert.

3.2.5 Einsatz von μ -CT und REM zur Untersuchung der ISC

Am Beispiel der ISC (siehe Abschnitt 3.1 und Abschnitt 4.1) wird der Einsatz von μ -CT und REM verglichen. Abbildung 3.17 stellt den Zellquerschnitt im erweiterten Bereich der Funktionsschichten (mit kleinem Substratbereich) gegenüber. Die Unterschiede der Analysemethoden werden im Folgenden diskutiert.

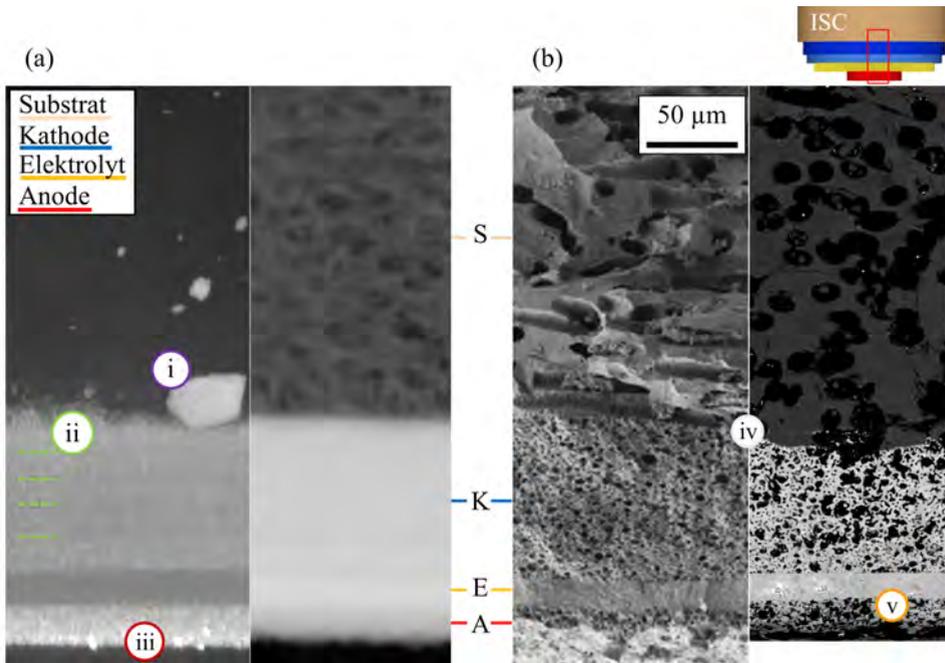


Abbildung 3.17: Vergleich des Zellquerschnitts der ISC im erweiterten Bereich der Funktionsschichten: (a) Projektionsbild der μ -CT-Messung, welches einen Blick ins Volumen der Struktur ermöglicht. Links: starker Filter. Das Substrat kann in dieser Aufnahme aufgrund der geringen Dichte kaum vom Porenraum unterschieden werden, dafür sind die Funktionsschichten zu erkennen. Rechts: schwacher Filter. Die Substratstruktur wird deutlich, der Bereich der Funktionsschichten ist jedoch nicht zu unterscheiden. (b) REM-Aufnahmen. Links: Bruchquerschnitt (ETD, 1.3 keV). Die hohe Tiefenschärfe ermöglicht die Untersuchung der gesamten Bruchkante. Rechts: Schliff (MD, 5 keV). Die glatte Oberfläche erlaubt die topographiefreie Untersuchung des Querschnitts. Der in (b) gezeigte Maßstab ist für alle Teilabbildungen gültig.

Mikroröntgentomographie

Abbildung 3.17 (a) zeigt das Projektionsbild einer μ -CT Messung. Die vorliegende Probe hat eine Kantenlänge von 350 μ m. Dieses Durchstrahlungsbild ermöglicht den Blick auf Bereiche

innerhalb des Volumens und bietet daher eine nichtdestruktive Methode,¹⁸ um ein Volumen zu untersuchen. Anhand der mittleren Ordnungszahl einer Materialphase kann die Unterscheidbarkeit zweier Schichten prognostiziert werden. Sie wird über die Strukturformel und die Ordnungszahl der vorliegenden Atome berechnet. Eine Übersicht ist in Tabelle 3.1 gegeben. Mehrere schwere und leichte Elemente/Materialien können nicht in einer gemeinsamen Tomographie unterschieden werden. Je nach Filter werden Schichten zu sehr durchstrahlt oder es wird nahezu das komplette Spektrum absorbiert, was die Unterscheidbarkeit verhindert (siehe Abschnitt 3.2.3). Im linken Teil von Abbildung 3.17 (a) wird ein starker Filter verwendet. Die Funktionsschichten sind gut zu erkennen. Nickel mit der höchsten Ordnungszahl absorbiert am meisten Röntgenquanten, was in einem dunkleren Kontrast resultieren würde. Die CT-Software invertiert die Projektionsbilder jedoch, Nickel mit der stärksten Absorption ist daher hell. Die mittlere Ordnungszahl von LSM und YSZ liegt nahe beieinander (siehe Tabelle 3.1), die Materialien sind nicht unterscheidbar (der YSZ-Elektrolyt als dichte Schicht bietet einen Sonderfall). Das Substrat wird stark durchstrahlt, Strukturen können in dieser Aufnahme aufgrund der geringen Dichte kaum differenziert werden. Forsterit im Trägermaterial weist eine geringe mittlere Ordnungszahl auf, es ergibt sich neben der kaum unterscheidbaren Porenphase die dunkelste Graustufe. Im rechten Teil von Abbildung 3.17 (a) hingegen wird während der Tomographie ein schwacher Filter im Strahlengang der Röntgenquanten verwendet (siehe Abb. 3.9). Dadurch ist in der Substratstruktur die Unterscheidung von Forsterit- und Porenphase möglich. Der Bereich der Funktionsschichten absorbiert die Röntgenstrahlung jedoch fast vollständig, die einzelnen Materialphasen können nicht differenziert werden.

Tabelle 3.1: Mittlere Ordnungszahl der vorkommenden Zellbestandteile.

Bezeichnung	Struktur	Mittlere Ordnungszahl
Forsterit	Mg_2SiO_4	10
LSM	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$	20.3
8YSZ	$\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$	18.6
Nickel	Ni	28.0

Die Möglichkeit, verschiedene Bereich detailliert zu untersuchen, ist eine Stärke der Mikroröntgentomographie. Dies erlaubt beispielsweise die Identifikation von Inhomogenitäten und Zellcharakteristika: (i) große Fremdpartikel in Kathode und Substrat werden erkannt. Mittels weiterführenden, gezielten Elementanalysen am REM wurden diese als LSM-Partikel identifiziert. Es handelt sich um Überbleibsel aus Partikelgrößeninhomogenitäten im LSM-Pulver (entweder Reste aus dem Mahlprozess oder absichtliche Einschlüsse, um das Schwindungsverhalten während des Sinterns zu beeinflussen). Die räumliche μ -CT-Analyse hilft, solche

¹⁸ Je nach gewünschter Auflösung muss die Probe auch für die CT-Messung präpariert werden. Je geringer der Unterschied zwischen gescanntem Volumen (VOI, engl. *volume of interest*) und Probenvolumen, desto weniger Störeinflüsse liegen durch Randbereiche vor. Daher wird die Probe in der Regel geschnitten, gebrochen und/oder geschliffen.

Partikel aufzudecken, die bei der Untersuchung des 2D-Querschnitts möglicherweise nicht bemerkt werden. (ii) Innerhalb der Kathode ist eine Schichtstruktur erkennbar. Lediglich bei der untersten Schicht handelt es sich um die KFS. Zwischen LSM und YSZ kann im μ -CT-Bild nicht unterschieden werden, da die Absorption beider Materialien zu ähnlich ist. Die vier Schichtstapel innerhalb der KLS, die im CT identifiziert werden können, sind ein Überbleibsel aufeinander folgender Siebdruckschritte während der Herstellung. Dies ist trotz anschließender Sinterung zu erkennen. Um eine bessere Versinterung zu erreichen, hätte eine höhere Herstellungstemperatur gewählt werden müssen. Mittels FIB/REM-Tomographie können diese Stapel nicht differenziert werden. (iii) weist auf große Nickelagglomerate in der Anode hin. Im Nickel ist die Absorption am größten, daher erscheinen die Partikel am hellsten. Große Agglomerate bieten eine geringere Oberfläche und somit eine geringere Dreiphasengrenzlänge und perkolieren meist schlechter, was die Verlustanteile erhöht.

Es wurde gezeigt, dass das CT nicht-destruktive Einblicke ins Zellvolumen ermöglicht, was u.a. die Detektion von großen Fremdpartikeln erlaubt. Im Bereich der Funktionsschichten mit einer Strukturgröße im Submikrometerbereich ist das CT nicht geeignet, um Fremdphasen aufzudecken bzw. Mikrostrukturparameter zu ermitteln. Das zweiphasige Substrat (Forsterit/Pore) hingegen mit Strukturgrößen oberhalb von $5\ \mu\text{m}$ eignet sich gut zur Untersuchung mittels μ -CT, da hier im Vergleich zur FIB/REM-Tomographie größere und somit repräsentative Volumen rekonstruiert werden können. Das μ -CT ist hier die präferierte Analyseverfahren, die Ergebnisse werden in Unterunterabschnitt 4.1.3.1 dargestellt.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie bietet insbesondere bei Einsatz der FIB/REM-Tomographie die umfassendsten Möglichkeiten zur Probenanalyse. Details können im Millimeter- bis hin zum Nanometerbereich aufgelöst werden. Zudem können gezielt Probenbereiche mit dem Ionenstrahl präpariert werden, welche dann z.B. im STEM näher untersucht werden. An dieser Stelle soll zunächst der weniger fein aufgelöste Schichtüberblick bewertet werden. Die REM-Aufnahme des gebrochenen Zellquerschnitts ist im linken Teil der Abbildung 3.17 (b) zu erkennen. Der ETD (1.3 keV) ermöglicht eine gute Tiefenschärfe, die Materialphasen können hier aber nicht unterschieden werden. Zur Differenzierung kann, wie in Unterunterabschnitt 3.2.4.1 erläutert, der Inlens-SE-Detektor eingesetzt werden. Der rechte Teil der Abbildung 3.17 (b) zeigt den Querschnitt der eingebetteten und geschliffenen Probe (MD, 5 keV). Durch den Schliff und die mit Harz gefüllten Poren werden Topographieeffekte unterdrückt. Die REM-Aufnahme bestätigt die gute Haftung der Schichten (keine Delamination). Die erwarteten kosinterbedingten Schichtunebenheiten (iii) sind in geringem Maße zu erkennen.

Sowohl im Substrat als auch in der Kathoden- und Anodenschicht bietet das REM einen guten Materialkontrast zwischen Einbettmittel und Material. Im Gegensatz zum CT sind Materialübergänge scharf, weswegen die destruktive FIB/REM-Tomographie in Kapitel 4 zur Rekonstruktion der 3D-Mikrostruktur der Elektroden eingesetzt wird. Wie zuvor erwähnt, kann die FIB/REM-Tomographie ebenfalls zur Rekonstruktion des Substrats verwendet werden. Um ein repräsentatives Volumen abzubilden, wurde hierfür jedoch die Mikroröntgentomographie genutzt. Die FIB/REM-Tomographie findet aber auch im Substratbereich ihren Einsatz. Ne-

ben der Darstellung der Elektroden werden hochaufgelöste Untersuchungen der Grenzfläche zwischen Substrat und Kathode (iv) durchgeführt (siehe Unterunterabschnitt 4.1.3.2).

3.2.6 Analyse der Ni-Anbindung der ASC in LM und REM

Wie in Unterunterabschnitt 3.2.4.1 erläutert, kann elektrisch angebundenes und isoliertes Nickel bei niedrigen Elektronenenergien (≤ 1 keV) im REM unterschieden werden. Während der 3D-Tomographie ist dies jedoch nicht sinnvoll, da durch die Platinschutzschicht und aufgrund des positiv geladenen Galliumionenstrahls der FIB die Aufladung der Probe beeinflusst wird. Dadurch kann nicht zuverlässig zwischen elektrisch angebundener und isolierter (aufgeladener) Nickel unterschieden werden. Wird die Elektronenenergie hinsichtlich der Nickelanbindung optimiert, kann zudem nicht zwischen den primären Materialphasen Pore, YSZ und Nickel differenziert werden.

Bei der im Folgenden vorgestellten Methodik handelt es sich daher um eine 2D-Untersuchung. Die eingebettete ASC wird zuerst an der Schleifmaschine geschliffen. Im letzten Schleifschritt wird mit einer OP-S-Suspension eine besonders glatte Oberfläche erzielt (siehe Unterabschnitt 3.2.1). In Abbildung 3.18 sind Aufnahmen dieser geschliffenen Probe im Inlens-Detektor (links) und ETD (rechts) bei verschiedenen Elektronenenergien (0.8 keV - 3 keV) gezeigt. Die Probe wurde lediglich an der Unterseite mit Silberleitlack am Träger fixiert und nicht, wie üblich, mit Kohlenstoff oder einem anderen leitfähigen Material bedampft. Die Aufnahme im ETD bestätigt die geringe Topographie der Probenoberfläche. Im Bereich des Epoxidharzes (dunkle Phase), welches die Poren füllt, sind Unebenheiten zu erkennen. Diese werden mit dem leicht ätzenden Effekt der OP-S-Suspension erklärt. ETD und Inlens-SE-Detektor geben ein gegenläufiges Bild: die Bildqualität im ETD wird bei höheren Energien immer besser, die Kontraste schärfer. Im Inlens-SE-Detektor liegt nur bei 0.8 keV und 1.0 keV eine gute Aufnahmequalität vor. Bei höheren Energien treten starke Aufladungen auf, welche die Bildqualität negativ beeinflussen. Mit einem grünen bzw. roten Pfeil sind in Abb. 3.18 ein nicht aufgeladenes respektive aufgeladenes Nickelpartikel veranschaulicht. Zur Darstellung des elektrisch isolierten Nickels wird daher der Inlens-SE-Detektor bei 0.8 keV verwendet. Der Ni-Materialkontrast ist dort unabhängig von Scanrichtung (Elektronenstrahl rastert standardmäßig von links nach rechts) und Kippwinkel der Probe konstant. Es handelt sich also nicht um einen Topographie- oder *Channeling*-Effekt.

Da die Aufladungen des elektrisch isolierten Nickels im REM sehr inhomogen sind (z.T. liegt ein heller Kranz um die Partikel vor), ist es nicht ohne Weiteres möglich, in einer Segmentierung angebundenes von isoliertem Nickel zu unterscheiden. Hier kann bei einer automatisierten Bildauswertung lediglich zwischen den beiden Phasen *angebundenes Nickel* (hell) und *Rest* (YSZ/Pore/elektrisch isoliertes Nickel, dunkel) unterschieden werden. Denkbar ist ein abgewandelter Segmentierungsalgorithmus, der über eine Kantenerkennung den hellen Aufladungskranz detektiert. Eine quantitative Erfassung der isolierten Nickelbereiche auf diese Weise wird jedoch als schwierig erachtet. Der Ansatz, der in dieser Arbeit gewählt wurde, ist die Korrelation des Ni-Materialkontrastes der REM-Aufnahme mit dem Kontrast im LM. Abbildung

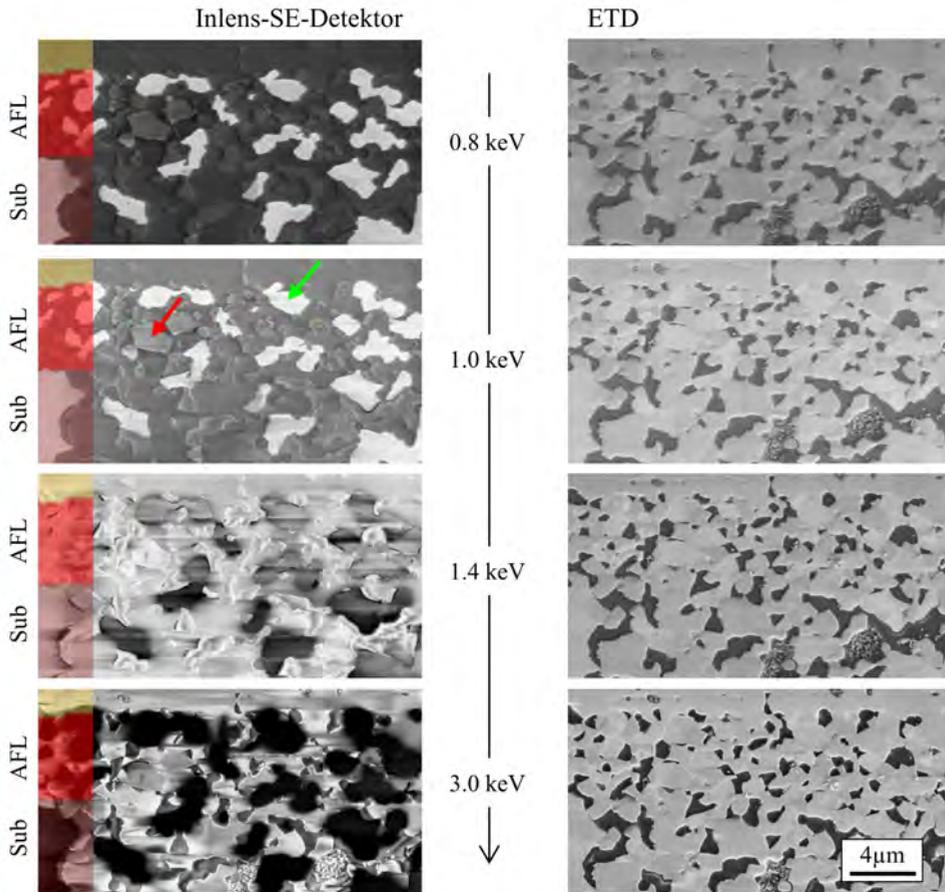


Abbildung 3.18: REM-Aufnahmen der Anode der geschliffenen ASC. Von oben nach unten wird die Elektronenenergie von 0.8 keV auf 3 keV erhöht (Inlens-SE-Detektor links, ETD rechts). Bei niedrigen Energien erlauben die Bedingungen im Inlens-SE-Detektor die Unterscheidung von elektrisch angebundenem (helle Bereiche, grüner Pfeil) und nicht angebundenem (aufgeladene Bereiche, roter Pfeil) Nickel. Zwischen YSZ und Pore kann kaum differenziert werden. Hin zu höheren Spannungen nimmt der Kontrast im ETD zu, wohingegen im Inlens-SE-Detektor Aufladungen dominieren und eine Materialunterscheidung verhindern. Der gezeigte Maßstab ist für alle Teilabbildungen gültig.

3.19 vergleicht eine Aufnahme im REM (0.8 keV, Inlens-SE-Detektor) mit der Aufnahme der gleichen Stelle im Lasermikroskop. Mit einem theoretischen Auflösungslimit von etwa $0.2 \mu\text{m}$ (siehe Gleichung 3.1 oder [Thy08]) ist der Grenzbereich der sinnvollen Anwendung des LM bei Anoden der ASC erreicht. Das LM ist trotzdem interessant, da bei hinreichend glatter Oberfläche (siehe Unterabschnitt 3.2.2) aufgrund des Reflexionskontrastes sowohl elektrisch angebondenes, als auch isoliertes Nickel hell abgebildet werden (Diskussion hierzu siehe Unterunterabschnitt 4.2.3.2). Daher wird der Materialanteil des elektrisch angebondenen Nickels im REM ermittelt, der des gesamten Nickels (elektrisch angebunden + isoliert) im LM. Durch Vergleich der bestimmten Parameter erhält man den Anteil des elektrisch isolierten Nickels.

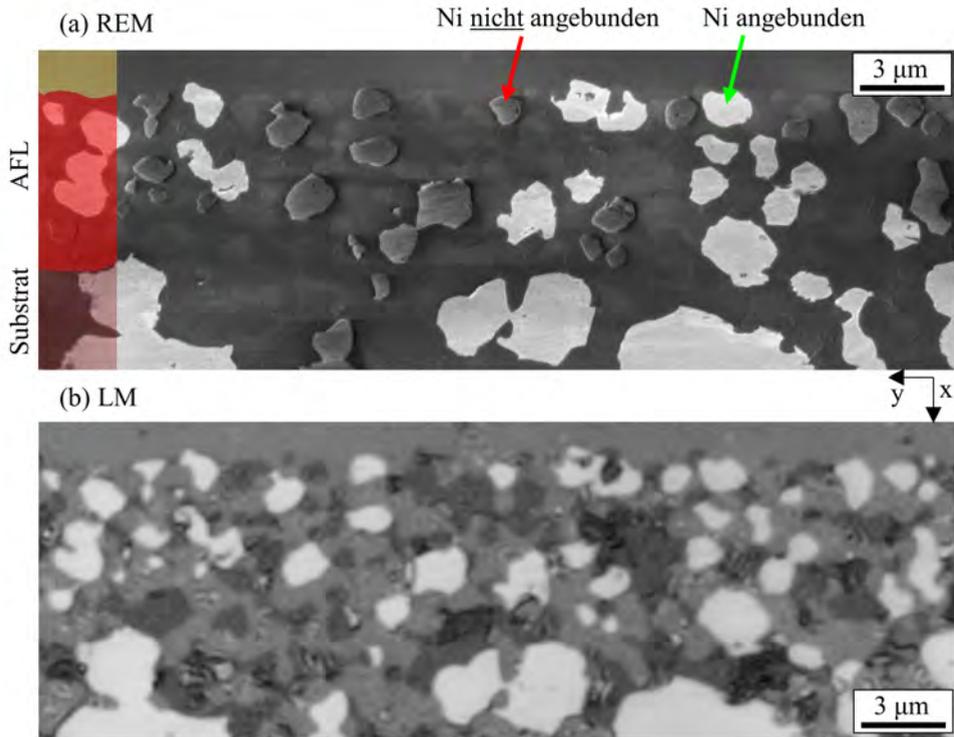


Abbildung 3.19: (a) REM-Aufnahme der geschliffenen Anode der ASC (Inlens-SE-Detektor, 0,8 keV, Pixelgröße: 23 nm). Die Bedingungen erlauben die Unterscheidung von elektrisch angebundenem und nicht angebundenem Nickel. Das nicht angebundene Nickel scheint einen Topographiekontrast aufzuweisen, dies wird aber durch die Aufladungen verursacht. Zwischen YSZ und Pore kann jedoch nicht differenziert werden. (b) LM-Aufnahme des in (a) gezeigten Ausschnittes. Hier weist Nickel reflexionsbedingt stets den gleichen Materialkontrast auf, egal ob elektrisch angebunden oder nicht (Probe Z8_175).

Um aussagekräftige Ergebnisse zu erlangen, muss hierbei die untersuchte Fläche so groß wie möglich sein. So ist es prinzipiell durch die Kombination von LM und REM möglich, elektrisch angebundenes und isoliertes Nickel zu unterscheiden. In Unterunterabschnitt 4.2.3.2 wird dies näher untersucht und bewertet. Es zeigt sich, dass die Quantifizierung im LM nicht ausreicht, um den Anteil an isoliertem Nickel zu bestimmen. Die Methodik eignet sich aber gut, um mittels Vergleich im LM die elektrisch isolierten Bereiche im REM eindeutig zu bestimmen.

3.3 Analyse der Mikrostrukturdaten

Aus den mittels μ -CT und FIB/REM-Tomographie gewonnenen Bilddaten (Stapel an Schnittbildern) wird ein dreidimensionaler Datensatz generiert, bei dem jeder Materialphase ein gewisser Farb- oder Graustufenwert zugewiesen wird. An diesem segmentierten Datensatz

wird das räumliche Auftreten der einzelnen Materialphasen spezifisch untersucht. Bei isotropen Strukturen und einem ausreichend großen, repräsentativen Volumen können homogenisierte Mikrostrukturparameter, welche die Gefügeeigenschaften beschreiben, bestimmt werden. Diese erlauben die quantitative Charakterisierung der Struktur und dienen zudem als Eingangsgrößen für weiterführende, mikrostrukturbasierte Modellierung.

Um die 3D-Struktur aus den Tomographiedaten zu bestimmen, ist eine Vorverarbeitung der Bilddaten nötig. Grundlage hierfür ist ein im Rahmen mehrerer Arbeiten am Institut entwickeltes Auswerteverfahren [Joo17, End14a, Joo11b, Joo14, Joo12, End14b, End12, End11]. Darin sind Ausrichtungs-, Filter- und Segmentierungsschritte enthalten, welche neben der eigentlichen Parameterbestimmung im Folgenden erläutert werden. Die Weiterentwicklung der Auswertelgorithmen ist nicht Schwerpunkt dieser Arbeit, detailliertere Erläuterungen zu den Methoden werden in den entsprechenden Arbeiten gegeben.

3.3.1 Vorverarbeitung der Bilddaten

Ausrichten und Zuschneiden

Im Gegensatz zu CT-Daten sind die Bildstapel der FIB/REM-Tomographie nicht ausgerichtet. Aufgrund des Probendriffs sowie einer wegen des Materialabtrags stetig wandernden Schnittfläche müssen die Bildstapel in x- und y-Richtung (siehe Abbildung 3.12 (b)) korrigiert werden. Dies erfolgt mit dem Plugin *StackReg* der freien Software Fiji [Sch12]. Der Algorithmus berechnet eine Korrelationsfunktion für jedes Paar aufeinanderfolgender Bilder, bestimmt die relative Verschiebung, bei der die Korrelationsfunktion ihr Maximum erreicht und korrigiert die Position des Bildes. Sind die Daten ausgerichtet, wird das VOI bestimmt und der Datensatz zugeschnitten. Der Bildstapel wird dann in MATLAB (MathWorks, Natick, Massachusetts, USA) eingelesen, jedes Pixel oder Voxel (engl. *volumetric pixel*) entspricht einem Matrixeintrag mit einem Graustufenwert zwischen 0 (schwarz) und 255 (weiß). Die Dimension der Matrix leitet sich vom VOI ab. Die Verteilung dieser Graustufenwerte zeigt ein Histogramm (siehe Abbildung 3.20 (a)). Dort wird die Häufigkeit eines Graustufenwertes des betrachteten Bildausschnittes (oder der betrachteten Matrix) in Abhängigkeit vom Grauwert dargestellt.

Filtern

Da die Graustufenbilder keinen diskreten Materialkontrast, sondern eine rauschbehaftete Verteilung an Graustufenwerten aufweisen, werden Filter angewandt, um die Daten anzupassen. Jeder Datensatz muss dabei individuell bearbeitet werden, da die Datenqualität und auftretende Effekte stark variieren. Das generelle Vorgehen unterscheidet sich für CT-Daten und Daten aus der FIB/REM-Tomographie nicht. Ein Beispiel ist der in Abbildung 3.20 (a) dargestellte Ausschnitt der KFS (aus der FIB/REM-Tomographie). Die beiden Maxima im Histogramm bei niedrigen Graustufen sind deutlich von weiteren Materialphasen abgetrennt. Sie können dem Epoxidharz und ZMO (die Fremdphase ZnMn_2O_4 (ZMO) wird in Abschnitt 4.1 vorgestellt) zugewiesen werden. Die Unterscheidung fällt im Gegensatz zu den überlappenden Kurven von LSM und YSZ leichter. Auch bei klar getrennten Maxima sind Filterschritte immer sinnvoll,

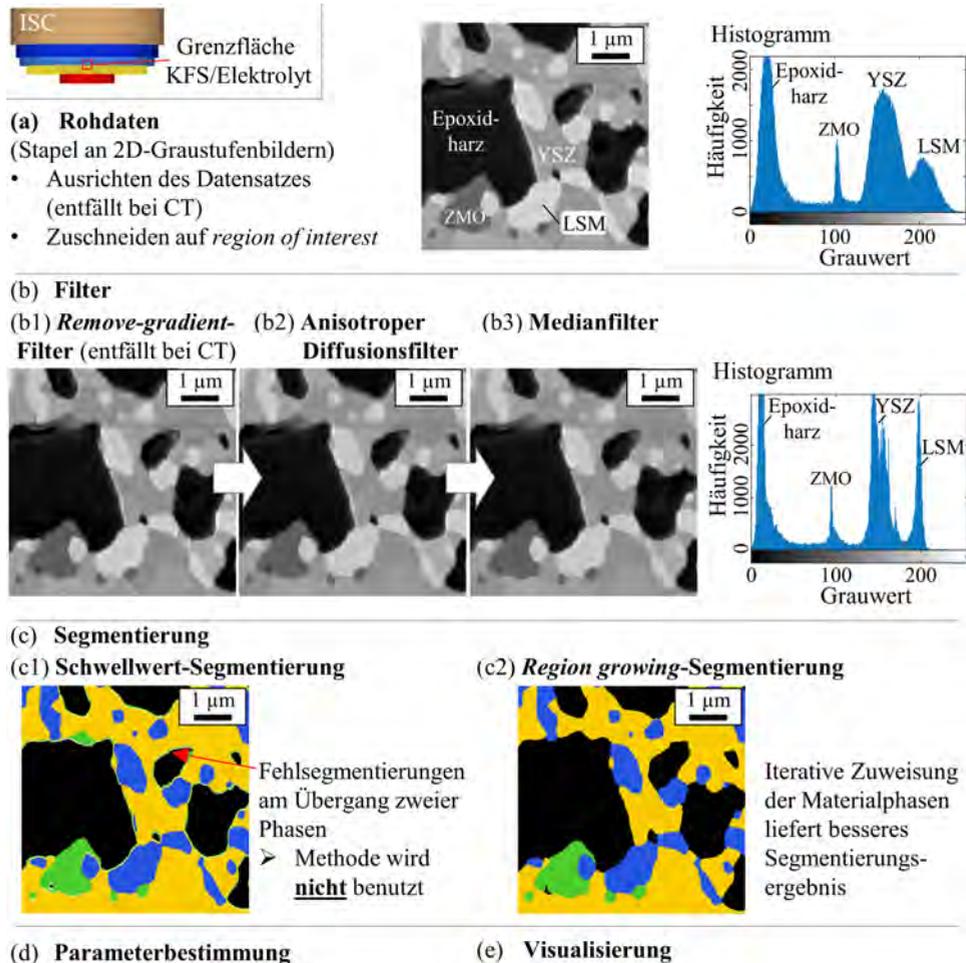


Abbildung 3.20: Exemplarischer Ablauf der Bildverarbeitung der Datensätze aus CT und FIB/REM-Tomographie anhand eines FIB/REM-Datensatzes (Probe C1704V1.5D_100h). Die Rohdaten in (a) weisen trotz guter Datenqualität eine rauschbehaftete Verteilung der Graustufenwerte auf (siehe Histogramm). Daher werden in (b) Filterschritte gezeigt, die nacheinander durchgeführt werden. Zur Segmentierung (c) wird der *region growing*-Algorithmus ((c2), [Rot11, Joo17, Sim09]) verwendet, da eine reine Schwellwert-Segmentierung fehlerhafte Ergebnisse beim Übergang der Materialphasen liefert (siehe (c1)). Nach der Segmentierung können materialspezifische Mikrostrukturparameter bestimmt ((d), siehe folgendes Kapitel) und die Struktur visualisiert werden (e).

da ein Rauschen der Graustufenwerte das Segmentierungsergebnis negativ beeinflusst. Die durchgeführten Filterschritte sind:

- *Remove-gradient*-Filter: Daten aus der FIB/REM-Tomographie weisen häufig einen Helligkeitsgradienten entlang der Bild- oder Schnittebene auf. Gründe hierfür sind Abschattungseffekte im späteren Rekonstruktionsverlauf. Um Redeposition von abgetragenen Material außerhalb des VOI und damit Abschattung zu minimieren, werden links

und rechts des VOI Gräben geschnitten (siehe Abb. 3.12 (a)). Der Helligkeitsgradient wird korrigiert, da sonst kein passender Schwellwert für die Segmentierung bestimmt werden kann. Dazu wird ein Algorithmus, der *Remove-gradient*-Filter, verwendet, der für jedes 2D-Bild den durchschnittlichen Graustufenwert berechnet, diesen mit dem durchschnittlichen Graustufenwert des gesamten Datensatzes vergleicht und das Bild auf den Gesamtmittelwert korrigiert [Joo17, Dem11]. Im Anschluss wird geprüft, ob die Filterung erfolgreich ist, da beispielsweise lokal unterschiedliche Materialverteilungen den mittleren Graustufenwert beeinflussen.

- **Anisotroper Diffusionsfilter:** Das Rauschen innerhalb einer Materialphase wird effektiv mithilfe des anisotropen Diffusionsfilters reduziert [End12, Joo17, MH07, Wei98]. Die Glättung innerhalb einer Region wird erhöht, da lediglich das Hochfrequenzrauschen unter Beibehaltung der Partikelgrenzen reduziert wird. Die Kanten zwischen zwei Materialphasen bleiben somit erhalten. Bildintensitäten des 3D-Datensatzes werden dabei als Partikel im 3D-Bildraum betrachtet. Die Filterung findet analog zur hypothetischen Diffusion dieser Partikel statt. Abbildung 3.20 (b2) verdeutlicht den Glättungseffekt des anisotropen Diffusionsfilter innerhalb einer Materialphase.
- **Medianfilter:** Wo erforderlich wird auf einige Regionen der Datensätze ein Medianfilter angewendet [Joo17, Doy62]. Dieser ist besonders bei Artefakten wie FIB-Streifen (engl. *curtaining*) hilfreich, um diese zu glätten. Der Effekt des Medianfilters ist aufgrund der guten Datenqualität in Abbildung 3.20 (b3) nicht eindeutig zu erkennen. Auch bei guter Datenbasis werden durch den Medianfilter kleine Fehlsegmentierungen (wenige Voxel Durchmesser) minimiert. Es wird anhand eines strukturierenden Elements, einer Kugel oder eines Würfels, eine Gruppe an Voxel ermittelt und deren Graustufenmittelwert durch den Median ersetzt. Dies bewirkt eine lokale Glättung. Als Radius für dieses strukturierende Element werden in dieser Arbeit 2-3 Voxel gewählt. Beim Medianfilter muss berücksichtigt werden, dass er im Gegensatz zum anisotropen Diffusionsfilter zu einer Verwaschung von Kanten zwischen zwei Partikeln führt.

Das Histogramm in Abbildung 3.20 (b3) zeigt das Filterergebnis am Beispiel der KFS der ISC. Im Gegensatz zu (a) sind alle Materialphasen deutlich getrennt, was eine Segmentierung ermöglicht. Das Histogramm weist lediglich für YSZ (Grauwert zwischen 130 und 180) kein eindeutiges Maximum auf. Dies ist kein Fehler der Filterung sondern liegt daran, dass der *Channeling*-Kontrast bei verschiedenen Kristallorientierungen von YSZ nicht komplett unterdrückt ist. Das Segmentierungsergebnis wird dadurch aber nicht beeinflusst.

Segmentierung

Unter Segmentierung versteht man die eindeutige numerische Zuweisung eines Voxels zu einer Materialphase. Im Falle der vierphasigen LSM/YSZ-Kathode der ISC hat die Matrix des segmentierten Datensatzes lediglich vier mögliche Zahleneinträge, welche die Phasen LSM, YSZ, ZMO und Pore repräsentieren. Wie zuvor beschrieben, hängt der Erfolg der Segmentierung von der Verteilung der Grauwerte ab, was am Histogramm abgelesen werden kann. Der Rohdaten-

satz weist für jede Materialphase breite Kurvenverläufe auf, da aufgrund des Rauschens und aufgrund von Gradienten die Graustufenwerte der Phasen überlappen. Nach der Filterung liegen schmale Histogramm-Maxima vor. Prinzipiell ist dann eine reine Schwellwert-Segmentierung¹⁹ möglich. Insbesondere bei drei oder mehr Materialphasen führt dies jedoch zu Fehlsegmentierungen (siehe Abb. 3.20 (c1)), da zwischen einer hellen und einer dunklen Phase immer wenige Pixel vorhanden sind, die einer dazwischen liegenden Phase mittlerer Graustufe entsprechen und dadurch falsch zugeordnet werden. Die Fehlsegmentierungen gilt es zu vermeiden, da sie einen großen Einfluss auf die Mikrostrukturparameter haben. Morphologische Filter im Anschluss an die Segmentierung bessern kleine Fehler aus. Diese verändern aber immer die Gesamtstruktur und müssen daher mit Bedacht eingesetzt werden.

Ender *et al.* verwenden ein Hystereseverfahren ([End14b], siehe auch [End14a, Ohs09]) zur Segmentierung von CT-Daten von Batterieanoden. Für zwei Materialphasen werden im Gegensatz zur reinen Schwellwert-Segmentierung anstatt eines globalen Schwellwertes zwei Schwellwerte g_1 und g_2 ($g_1 < g_2$) festgelegt, die einen Schwellwertebereich aufspannen. Im ersten Schritt werden Voxel mit einem Graustufenwert $< g_1$ der Phase A und einem Graustufenwert $> g_2$ der Phase B zugeordnet. Die Grauwerte zwischen g_1 und g_2 bleiben nicht zugeordnet. Im nächsten Schritt dehnen sich beide schon zugewiesenen Bereiche iterativ und dreidimensional in die noch nicht zugeordneten Regionen aus, bis entweder der nächste Schwellwert erreicht ist oder beide Materialphasen in Kontakt sind. Das Hystereseverfahren kann insbesondere zur Segmentierung von CT-Daten angewandt werden, da es speziell bei verwaschenen Materialübergängen, wie sie bei CT-Daten häufig auftreten, gute Ergebnisse liefert. Die hier untersuchten CT-Daten des ISC-Substrats weisen jedoch einen schärferen Materialkontrast als die von Ender untersuchten Proben auf. Auch tritt hier kein ausgeprägter Kantenkontrast auf, wodurch auf den in diesem Fall besser geeigneten *region growing*-Algorithmus zurückgegriffen wird.

Der *region growing*-Algorithmus [Rot11, Joo17, Sim09] bietet speziell bei mehrphasigen Strukturen bessere Segmentierungsergebnisse als die zuvor vorgestellten Methoden. Eine MATLAB-Implementierung wurde im Rahmen der Arbeiten von Ender und Joos [Joo17, End14a] umgesetzt. Es wird für alle Materialphasen simultan ein iterativer, dreidimensionaler Wachstumsprozess durchgeführt, der mit sog. Keimen (engl. *seeds*) startet. Dies sind Bereiche, welche sicher einer Materialphase angehören. Ausgehend von diesen Keimzellen werden alle benachbarten Bereiche, die noch nicht zugeordnet sind, aber eine Oberfläche mit dem Keim teilen, daraufhin überprüft, ob sie zur selben Materialphase gehören. Sollte einem Voxel die gleiche Phase zugewiesen werden, wird dieses den Keimzellen hinzugefügt und der nächste Iterationsschritt beginnt. Dabei ist ein Wachstum über Kanten, die zuvor in einer Kantenkarte (engl. *edge-map*) bestimmt wurden, untersagt. Zusätzlich wird jeder Grauwert vor der Zuweisung mit einem Unsicherheitsfaktor belegt, der abhängig von der Differenz zum Graustufenschwellwert die Zuweisung unterstützt. Benachbarte Voxel zwischen Keimzelle und nicht zugewiesenen Bereichen, die ähnliche Grauwerte aufweisen, werden bevorzugt der angrenzenden Phase zugewiesen. Sollten zudem bereits mehrere benachbarte Voxel der gleichen

¹⁹ Hier werden Pixel mit Graustufen unterhalb des Schwellwertes der Phase A und oberhalb des Schwellwertes der Phase B zugeordnet.

Phase zugeordnet worden sein, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das noch nicht zugeordnete Voxel der gleichen Phase entspricht. Der Algorithmus unterdrückt somit kleine Fehlsegmentierungen, die bei der Schwellwert-Segmentierung häufig auftreten und sorgt für glattere Kanten an Phasenübergängen. Dadurch, dass sowohl Informationen über Graustufenwerte als auch geometrische Informationen wie Grenzen und Gradienten zwischen zwei benachbarten Phasen berücksichtigt werden, führt dieser Ansatz insbesondere bei Bilddaten mit geringem Kontrast zwischen den Phasen zu einem zuverlässigeren Trennungsergebnis. Das gezeigte Beispiel der ISC (siehe Abb. 3.20 (c2)) verdeutlicht die Stärken des *region growing*-Algorithmus gegenüber der Schwellwert-Segmentierung.

3.3.2 Bestimmung der Mikrostrukturparameter

Nach der Segmentierung liegt ein Datensatz aus i Phasen vor, wobei jeder Phase ein eindeutiger Zahlenwert zugeordnet ist. Daraus können charakteristische Strukturgrößen wie Materialanteil ε , Partikeldurchmesser d , spezifische Oberfläche a , Tortuosität τ , Perkolation oder Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} berechnet werden. Ein Überblick ist in Abbildung 3.21 gegeben. Generell

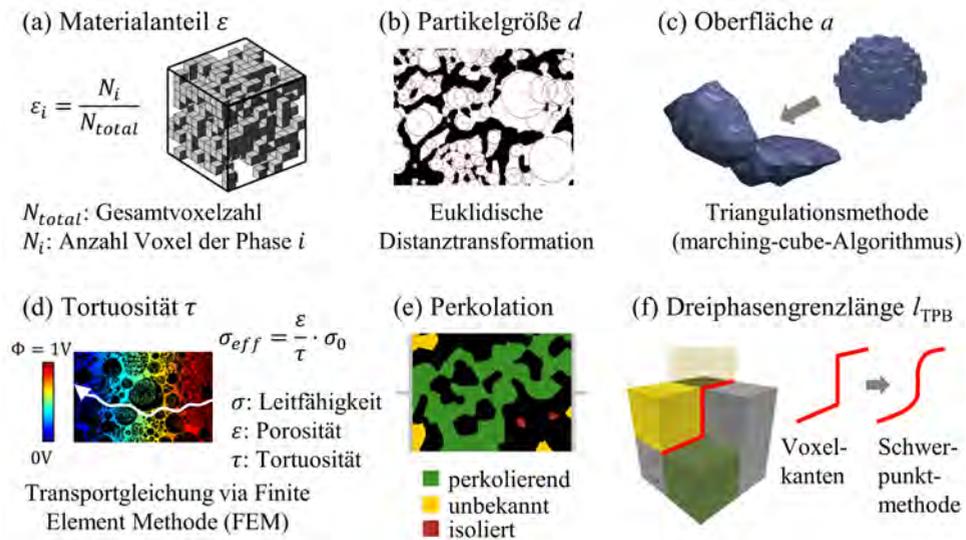


Abbildung 3.21: Überblick der bestimmten Strukturparameter nebst Kurzinfo zur Berechnung (in Anlehnung an [End14a, Joo17]).

gilt, dass die Datenqualität stark die resultierenden Parameter beeinflusst. Eine exakte Segmentierung ist wichtig, da bei einem systematischen Fehler bestimmte Phasen über- und andere unterschätzt werden. Zudem muss das segmentierte Volumen groß genug sein, um statistische Fehler zu vermeiden. Die richtige Wahl der Voxelgröße ist ebenfalls wichtig. Bei der FIB/REM-Tomographie an SOFC-Proben werden typischerweise Voxelgrößen zwischen 15 und

35 nm gewählt, da so Partikel mit Strukturgrößen > 200 nm gut aufgelöst werden können. Eine Voxelgröße im Bereich der Strukturgröße resultiert in einer Fehlsegmentierung und damit fehlerhaften Mikrostrukturparametern. Prinzipiell ist die bestmögliche Auflösung wünschenswert, da so Grenzflächen am deutlichsten aufgelöst werden können. Je höher die Auflösung, desto geringer aber das rekonstruierte Volumen. Es muss daher immer einen Kompromiss zwischen Detailauflösung und Gesamtvolumen gefunden werden. Joos bestimmt für LSCF-Kathoden, dass rekonstruierte Volumen mit $V > 940 \mu\text{m}^3$ bei einer Voxelgröße von 35 nm als repräsentative Volumenelemente angesehen werden können [Joo17]. Die Größe der untersuchten Volumina für FIB/REM-Tomographie liegt typischerweise zwischen einigen hundert und $20\,000 \mu\text{m}^3$.²⁰

Materialanteil

Der Materialanteil ε_i der i -ten Materialphase gibt den Anteil an Voxeln der Phase i (N_i) in Bezug auf die Gesamtzahl an Voxeln des Volumens (N) an:

$$\varepsilon_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j} = \frac{N_i}{N} \quad (3.12)$$

Der Materialanteil wird somit immer mit einem Wert $0 \leq \varepsilon_i \leq 1$ angegeben.

Partikelgrößenverteilung

Zuerst wird eine Partikelgrößenverteilung berechnet, woraus der mittlere Partikeldurchmesser d ermittelt wird. Da die Elektrodenstrukturen nicht aus runden, stets gleich großen und räumlich getrennten Partikeln bestehen, ist die Bestimmung der Partikelgröße schwierig und die Ergebnisse z.T. schwer mit anderen Gruppen zu vergleichen. Die in dieser Arbeit verwendete Methode basiert auf der Euklidischen Distanztransformation [Sai94]. Die Berechnung wird für jede Materialphase separat durchgeführt, wobei stets eine binäre Matrix erzeugt wird (Materialphase = 1, Rest = 0). Für jeden Materialeintrag ($A_{i,j,k} = 1$) des 3D-Volumens wird die Euklidische Distanz zum nächsten Voxel mit Eintrag 0 berechnet. Die resultierende Abstandskarte (engl. *distance map*) kann auf Maxima untersucht werden, welche dem Partikelradius entsprechen (siehe Abb. 3.21 (b)). Beim Berechnen der Partikelgrößenverteilung ist es nun wichtig, sich überlappende Subpartikel zusammenzufassen, um fehlerhafte Ergebnisse zu vermeiden. Speziell die Art, wie Partikel der Abstandskarte zusammengefasst werden und auf welcher Basis²¹ die mittlere Partikelgröße bestimmt wird, sorgt für große Unterschiede in der Bestimmung.

Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche a gibt die volumengewichtete Oberfläche einer Materialphase bezogen auf das Gesamtvolumen an ($[a] = \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3 = \mu\text{m}^{-1}$). Die Berechnung ist Grundlage zur

²⁰ Neuste Gerätegeneration erlauben die Rekonstruktion immer größerer Volumen. Gerade durch die Verwendung von Xe^+ -Plasma-FIB-Geräten können Kantenlängen von mehreren hundert Mikrometern rekonstruiert werden [Bur16]. Im Jahr 2011 beispielsweise lag das größte rekonstruierte SOFC-Volumen noch bei $17\,400 \mu\text{m}^3$ [Kan11].

²¹ Häufig wird die Partikelgrößenverteilung unterschiedlich gewichtet: (i) nach Anzahl, (ii) nach Partikeloberfläche und (iii) nach Partikelvolumen.

Bestimmung von Kontaktflächen oder Grenzflächenlängen. Das Aufsummieren der Kontur der Voxelkanten führt aufgrund der Treppenstufenform der Voxelstruktur zu einer Überschätzung der Oberfläche um bis zu 50 % [Joo11a]. Aus diesem Grund wird die *marching-cube*-Methode verwendet [Lor87]. Der Algorithmus betrachtet jeweils kleine Würfel aus 2^3 Voxeln. Lokal wird geprüft, wie die reale Oberfläche aussieht. Dazu sind die Flächen nicht auf die Voxelseiten begrenzt, sondern es wird vielmehr versucht, durch Triangulation realitätsnahe Strukturen zu bilden. Der Mittelpunkt zweier Voxelcken verschiedener Phasen bildet dabei die Ecke eines Dreiecks der neuen Struktur. Auf diese Weise erreicht man eine deutlich glattere Oberfläche (siehe Abb. 3.21 (c)) und ermittelt realitätsnahe Werte für a .

Tortuosität

Die Tortuosität τ gibt an, wie stark ein Transportpfad im Material durch die Struktureigenschaften verlängert ist. Eine direkter Transportpfad konstanten Querschnittes ergibt eine Tortuosität von 1, bei einem unterbrochenen Transportpfad gilt $\tau \rightarrow \infty$ unendlich. Es gibt verschiedene Methoden und Definitionen zur Berechnung der Tortuosität. Hier wird die Definition der Diffusion im effektiven Medium für die Berechnung verwendet [Joo11b, Co016]. Prinzipiell ist diese für die Berechnung effektiver Diffusionskonstanten des Gastransportes gültig, wird aber auch zur Berechnung elektrischer oder ionischer Leitfähigkeiten verwendet. Ein effektiver Transportparameter X_{eff} wird unter Kenntnis von Materialanteil ε , Tortuosität τ und Volumentransportparameter X bestimmt:

$$X_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot X \quad (3.13)$$

Dieser Ansatz sollte nicht mit anderen Definitionen wie der geometrischen Tortuosität verwechselt werden. Die Tortuosität (auch Tortuositätsfaktor genannt) wird hier mit einer am Institut entwickelten MATLAB-Implementierung eines Finite-Elemente-Methode (FEM) Modells berechnet, das die rekonstruierte Struktur als Rechengitter verwendet. Die Tortuosität wird in Transportrichtung (zwischen Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode und Ableiter) bestimmt. Dazu wird im Modell eine Potentialdifferenz an den in Transportrichtung gegenüberliegenden Außenflächen des rekonstruierten Volumens angelegt ($\phi_1 = 0 \text{ V}$, $\phi_2 = 1 \text{ V}$). Innerhalb der betrachteten Phase wird die Diffusionstransportgleichung gelöst, um die effektive Leitfähigkeit der Struktur zu bestimmen. Mithilfe der vorgegebenen intrinsischen Leitfähigkeit des Materials und des Materialanteils kann analog zu Gleichung 3.13 die Tortuosität bestimmt werden.

Perkolation

Perkolierende Materialphasen sind wichtig, um leistungsfähige Elektroden zu gewährleisten. Bereiche, die nicht angebunden sind, sind elektrochemisch inaktiv. Folgende Fälle werden unterschieden (siehe Abb. 3.21 (e)):

- *perkolierende Bereiche*: Perkolierende Bereiche sind in Transportrichtung hin zu beiden Seitenflächen des rekonstruierten Volumens angebunden. Im Falle der Anode der ASC

ist die Materialphase sowohl mit der dem Elektrolyten als auch mit der dem Nickelkontaktetz zugewandten Grenzfläche verbunden.

- *unbekannte Perkolation*: Unbekannte Bereiche sind im rekonstruierten Volumen isoliert. Da sie aber eine der vier Außenflächen des rekonstruierten Volumens orthogonal zur Transportrichtung schneiden, kann die wahre Konnektivität nicht festgestellt werden. Es besteht aber eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass diese Bereiche außerhalb des rekonstruierten Volumens verbunden sind und daher perkolieren.
- *isolierte Bereiche*: Die Materialphase ist innerhalb des rekonstruierten Volumens isoliert. Diese Bereiche sind somit elektrochemisch inaktiv. Isolierte Bereiche sind von der Berechnung der Tortuosität oder Dreiphasengrenzlänge ausgenommen.

Ein Matlab-Algorithmus prüft hierbei für jedes Voxel einer Materialphase, welche der oben genannten Bedingungen vorliegt. Der Anteil an perkolierenden, unbekanntem und isolierten Bereichen einer Materialphase wird in Prozent angegeben. Bei der Berechnung der Perkolation ist zu beachten, dass gerade bei der FIB/REM-Tomographie in der Regel nur ein kleiner Teil der Elektrodenstruktur rekonstruiert wird (Kantenlänge $< 50 \mu\text{m}$ bei einer Elektrodendicke von bis zu $500 \mu\text{m}$). Die Parameter beziehen sich nur auf den betrachteten Ausschnitt, was bei repräsentativen Volumen gute Ergebnisse liefert. In Abschnitt 4.2 wird näher diskutiert, dass speziell bei gealterten Proben, bei denen lokale mikrostrukturelle Unterschiede auftreten, die Aussagekraft der Mikrostrukturparameter sorgfältig geprüft werden muss.

Dreiphasengrenzlänge

Die Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} ist von besonderer Bedeutung, da sie ein Maß für die verfügbaren Reaktionsplätze der elektrochemischen Prozesse in Kompositkathoden und Cermet-Anoden darstellt. Im rekonstruierten Volumen sind dies Voxelkanten, die gleichzeitig Voxel der ionenleitenden Phase (YSZ), elektronenleitenden Phase (Kathode: LSM, Anode: Nickel) und Porenphase berühren. Analog zur Berechnung der Oberfläche führt eine einfache Summation der Voxelkanten zu einer starken Überschätzung der l_{TPB} . Daher wird zur Berechnung die genauere, aber rechenintensivere Schwerpunktmethod angewendet, wie sie von Shikazono *et al.* eingeführt wurde [Shi10]. Ein Vergleich verschiedener Methoden ist in [Joe14] gegeben. Bei der Schwerpunktmethod werden die Voxelkanten mittig zwischen zwei Ecken unterteilt. Benachbarte Mittelpunkte der Voxelkanten bilden ein Dreieck, dessen Schwerpunkt bestimmt wird. Nun wird der Abstand zwischen den Schwerpunkten summiert, was einer deutlichen Glättung der Voxelkanten entspricht und somit die Dreiphasengrenzlänge weniger überschätzt. Zur Vergleichbarkeit verschiedener Strukturen wird eine Dreiphasengrenzlängendichte bestimmt, d.h. der Parameter wird analog zur Oberfläche auf das Volumen normiert ($[l_{\text{TPB}}] = \mu\text{m} / \mu\text{m}^3 = \mu\text{m}^{-2}$).

3.4 Elektrochemische Charakterisierung

3.4.1 Messung

Bei der elektrochemischen Charakterisierung werden die Proben in einem Impedanzmessplatz vermessen (siehe Abb. 3.22). Eine Zelle befindet sich in einem keramischen Housing aus

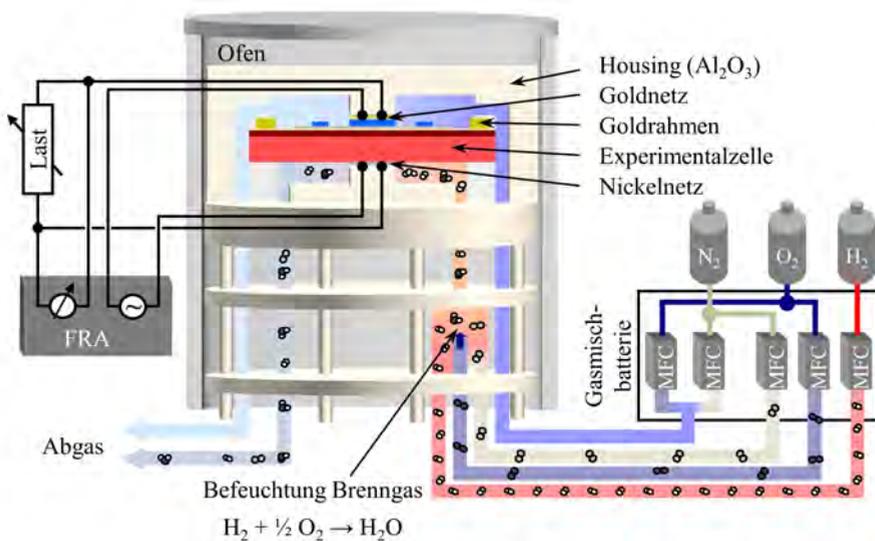


Abbildung 3.22: Skizze der elektrischen Kontaktierung und Gasversorgung des zur elektrochemischen Charakterisierung verwendeten Messaufbaus (FRA = Frequency Response Analyzer) [Die19a].

Aluminiumoxid, das von einem Ofen umgeben ist. So kann eine konstante, gleichverteilte Betriebstemperatur individuell angefahren werden, welche mittels Thermoelementen an beiden Elektroden überprüft wird. Kontaktiert wird die Zelle mit einem Goldnetz auf Kathodenseite und einem Nickelnetz auf Anodenseite. Im Gegensatz zur Kontaktierung mit metallischen Interkonnektoren bilden sich keine isolierenden Oxidschichten zwischen Elektrode und Kontaktnetz [Koc06]. Die Kontaktwiderstände sind mit weniger als $1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (Nickelnetz) und $3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (Goldnetz) vernachlässigbar gering [Kor12, Web02]. Kathoden- und Anodengasräume werden mit einem Goldrahmen zwischen den Al₂O₃-Messköpfen abgedichtet. Die Gasversorgung wird über Masseflussregler (engl. *mass flow controller*, MFC) geregelt. Die EIS wird mit dem Frequenzgenerator (engl. *frequency response analyser*, FRA) Solartron 1260 (Solartron Analytical, UK) durchgeführt. Zur Reduzierung von störenden Messeinflüssen werden zur Kontaktierung Gold- bzw. Platindrähte verwendet. Strom- und spannungsführende Drähte sind dabei zur Minimierung von induzierten Strömen von Al₂O₃-Kapillaren umgeben, räumlich getrennt und verdrillt. Die Auswertung der gemessenen Daten basiert auf den in Abschnitt 2.7 vorge-

stellten Verfahren. Die zur Beschreibung verwendeten Modellansätze werden im folgenden Unterabschnitt 3.4.2 erläutert.

3.4.2 Modellierung

Die modellhafte Beschreibung der Elektrodenprozesse ermöglicht es, mittels EIS gemessene Verluste einzelnen Zellteilbereichen wie Anode, Elektrolyt oder Kathode zuzuordnen. Je nach betriebenem Aufwand und Kenntnis der einzelnen Reaktionsschritte entspricht jeder Teilprozess einem eigenen Ersatzschaltbildelement. Zur Identifikation von verlustbehafteten Zellkomponenten und der Aufdeckung des Alterungsverlaufs ist ein verifiziertes Modell unerlässlich. Eine große Herausforderung ist es, in einem Impedanzspektrum alle relevanten Verlustprozesse zu identifizieren und diese korrekt zuzuordnen.

Ein empirischer Ansatz sind sogenannte *black box* Modelle, welche eine hinreichend große, beliebige Anzahl an Ersatzschaltbildelementen verwenden. Diese Verhaltensmodelle geben den Impedanzverlauf wieder, die korrekte Auftrennung der Prozesse oder die Interpretation spezifischer Alterungsvorgänge ist aber mangels physikalischer Bedeutung nicht möglich. Physikalische Modelle (sog. *white box* Modelle) hingegen versuchen jeden im System auftretenden physikalischen Prozess modellhaft wiederzugeben. Der Komplexität sind aufgrund diverser elementarkinetischer Reaktionsschritte kaum Grenzen gesetzt. Da dabei häufig Aufwand, Rechenzeit und Nutzen in keiner Relation stehen, stellen die *grey box* Modelle (Kompromiss aus *black* und *white box*) eine interessante Alternative dar. Bei diesen physikalisch-motivierten Modellen werden verschiedene Teilschritte zusammengefasst. Der Fokus liegt auf der Beschreibung der dominierenden Prozesse, welche im Ersatzschaltbild jeweils einem passenden Impedanzelement zugeordnet werden. Dadurch wird eine große physikalische Interpretierbarkeit bei geringer Rechendauer gewährleistet. Kann ein Prozess durch ein physikalisch-motiviertes Modell charakterisiert werden, lassen sich Materialien und Mikrostruktur optimieren. Auf diese Weise können Verluste minimiert und Leistung bzw. Wirkungsgrad erhöht werden.

3.4.2.1 Modell der ASC nach Leonide

Ein am IAM-WET entwickeltes Ersatzschaltbild zur Beschreibung der ASC (siehe Abschnitt 3.1 und 4.2), welches alle relevanten Reaktions- und Transportvorgänge berücksichtigt, ist in Abbildung 3.23 dargestellt [Leo10, Leo08]. Zur Erstellung des Modells wurden umfangreiche Parameterstudien durchgeführt: mehr als 25 Betriebsbedingungen wurden variiert und bewertet, um dieses physikalisch-motivierte 0D-Kennlinienmodell zu entwickeln, welches das elektrochemische Verhalten der Zellen korrekt abbildet. Sortiert nach absteigender Frequenz der zugrunde liegenden Prozesse (Abb. 3.23 (a) links nach rechts und Tabelle 3.2) werden die Modellelemente (auf Grundlage der Basiselemente aus Unterabschnitt 2.7.2) im Folgenden erläutert:

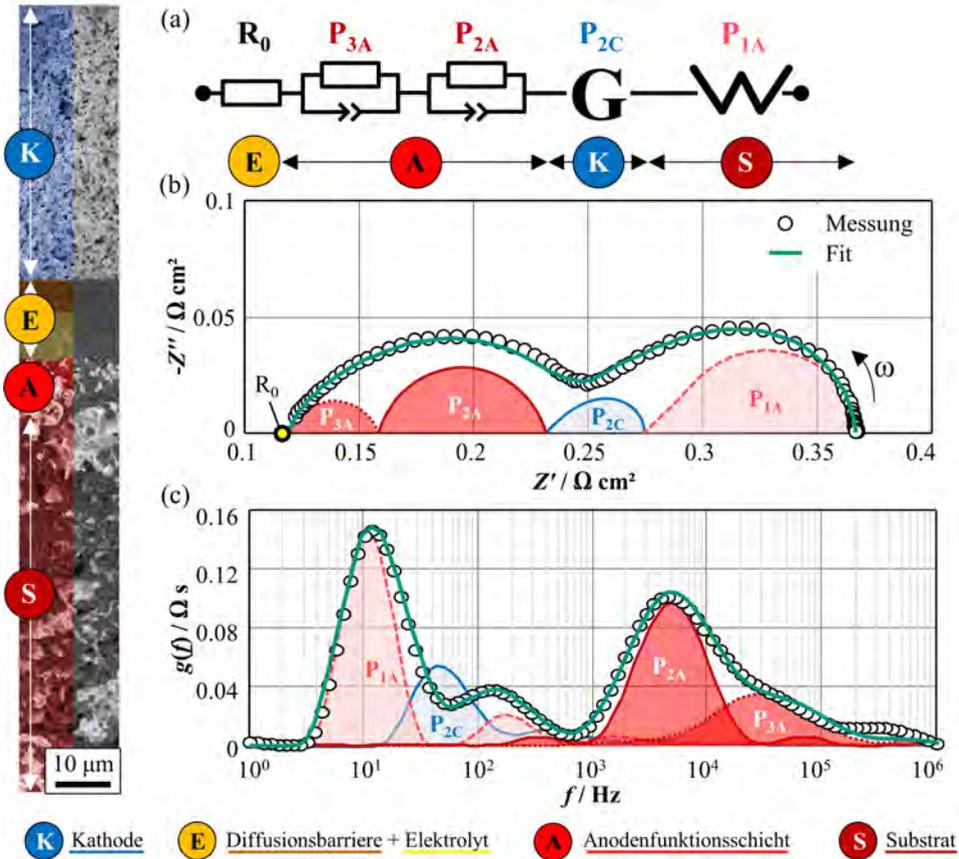


Abbildung 3.23: (a) Serielles Ersatzschaltbild der in Abb. 3.3 vorgestellten ASC zur Auswertung von Impedanzmessungen mittels CNLS-Fit (engl. *complex non-linear least square*, nichtlineare komplexe Fehlerquadrate) nach Leonide [Leo10]. Die Impedanzelemente sind nach sinkender Relaxationsfrequenz angeordnet. (b) Vergleich zwischen einem gemessenen Impedanzspektrum und dem Ersatzschaltbildfit inklusive der Teilimpedanzspektren aller Verlustprozesse. Durch Aufsummierung aller Teilimpedanzspektren ergibt sich das Impedanzspektrum der Vollzelle. Die Teilimpedanzspektren sind farblich der jeweiligen Elektrode zugeordnet (rot = Anode; blau = Kathode). (c) DRT der Teilimpedanzspektren, der Messung und des Simulationsergebnisses. Die EIS wurde bei 720 °C, 20 % Brenngasbefeuchtung und Leerlaufspannung durchgeführt (nach [Die19a, Leo10]).

- Die hochfrequenten Verluste ($f > 1$ MHz) des Ionentransports durch den Elektrolyten und die Diffusionsbarriere werden im ohmschen Widerstand R_0 zusammengefasst. Elektronische Verluste sind meist vernachlässigbar gering. Auch sie sind im ohmschen Widerstand enthalten.
- Die elektrochemischen Verluste in der Anode werden mit zwei RQ-Gliedern ausgedrückt (Prozess $P_{2A}+P_{3A}$), welche keinen direkten physikalischen Zusammenhang wiedergeben. Es handelt sich um einen semi-empirischen Ansatz, der lediglich die Verluste der Anodenfunktionsschicht als Gesamtes wiedergibt (keine Berücksichtigung der mehrschichtigen

Tabelle 3.2: Auflistung der in Abb. 3.23 beschriebenen Prozesse der ASC (mit LSCF-Kathode und zweischichtiger Ni/8YSZ-Anode) und zugehörige Impedanzelemente (nach [Leo10]).

Bezeichnung	Physikalischer Prozess	Impedanzelement	Frequenzbereich
R_0	Sauerstoffionentransport	Widerstand	> 1 MHz
$P_{2A}+P_{3A}$	Ladungstransferreaktion, Ladungstransport und Gasdiffusion in der Ni/8YSZ-Anodenfunktionsschicht	2 RQ-Elemente	2 - 8 kHz, 12 - 25 kHz
P_{2C}	Sauerstoffeinbau und Ionentransport im Festkörper der LSCF-Kathode	Gerischer-Element	10 - 500 Hz
P_{1A}	Gasdiffusion im Anodensubstrat	Warburg-Element	4 - 20 Hz

Anode wie in Unterunterabschnitt 3.4.2.3). Eine weitere Unterscheidung der Teilprozesse und ggf. eine mikrostrukturbasierte Parametrierung sind nicht möglich. Ein Vorteil daran ist, dass keine Vorkenntnisse über mikrostrukturelle Größen und Reaktionswiderstände notwendig sind. Diese müssen in aufwendigen zusätzlichen Experimenten und Analysen ermittelt werden. Leonide konnte in diesem Zusammenhang zeigen [Leo10], dass zwei RQ-Elemente bei der ungealterten ASC des FZJ eine zulässige Vereinfachung komplexerer Modelle wie dem in Unterunterabschnitt 3.4.2.3 vorgestellten TLM-Ansatz sind.

- Das Gerischer-Element wird zur Beschreibung von Sauerstoffeinbau und Ionentransport im Festkörper der mischleitenden LSCF-Kathode (Prozess P_{2C}) verwendet (siehe Gleichung 2.24). Ein typischer Frequenzbereich liegt zwischen 10 und 500 Hz.
- Zur Beschreibung der Gasdiffusionsverluste im Anodensubstrat (Prozess P_{1A}), welche sich aufgrund des langen Transportpfades von Wasserstoff und Wasserdampf durch die Porenstruktur des Substrats einstellen, wird ein Warburg-Element (GFLW) verwendet (siehe Gleichung 2.25). Bei den Gasdiffusionsverlusten handelt es sich um den langsamsten Prozess bei 4 - 20 Hz.

Ein Beispiel für die Quantifizierung der Verlustanteile wird in Abbildung 3.24 gegeben.²² Da sich die Aktivierungsenergien der Prozesse unterscheiden, teilen sich die Verlustanteile bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen verschieden stark auf. Bei 600 °C dominieren Beiträge der LSCF-Kathode, bei 800 °C hingegen die ohmschen Verluste des R_0 . Um die Vorgänge sinnvoll zu bewerten, ist eine klare Modellvorstellung und somit genaue Kenntnis der lokal auftretenden Vorgänge nötig.

²² Hierbei handelt es sich um eine ältere Zellgeneration mit einer 7 µm-dicken Diffusionsbarriere, einem 10 µm-dicken Elektrolyten und einem 1000 µm-dicken Anodensubstrat.

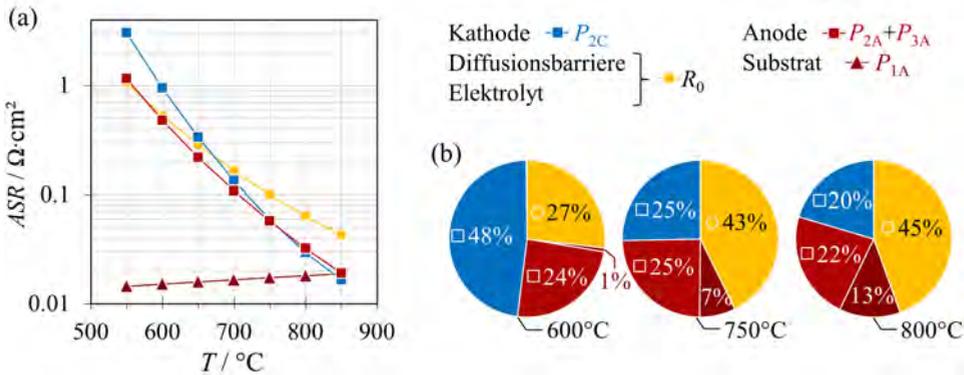


Abbildung 3.24: Quantifizierte Verlustanteile der ASC (Daten aus [IT11]), bestimmt nach dem Ersatzschaltbild von Leonide [Leo10]. (a) Zum Gesamtwiderstand beitragende Verlustanteile als Funktion der Betriebstemperatur (Kathode: Luft, $pO_2 = 0.21$ atm, Anode: 60 % Brenngasbefeuchtung (Brenngas Wasserstoff)). (b) Zugehörige relative Verlustanteile bei 600, 750 und 800 °C. Hier wird deutlich, dass je nach Temperatur die Verluste verschiedener Zellbereiche dominieren (nach [Szá18a]).

3.4.2.2 Zweikanaliges Kettenleitermodell der Kompositkathode

Es gibt eine Vielzahl an Studien zur Beschreibung und Modellierung der Prozesse in LSM/YSZ-Kompositelektroden. Die Ansätze sind zum Teil widersprüchlich, da je nach Studie unterschiedliche Prozesse als dominierend erachtet werden. Eine gute Zusammenfassung bieten Adler [Adl04] und Nielsen *et al.* [Nie14]. Die Mehrzahl der in [Adl04, Nie14] genannten Autoren schlagen folgende vereinfachte Transport- und Reaktionsschritte zur Beschreibung der in Gleichung 2.2 gezeigten Sauerstoffreduktionsreaktion vor (siehe Abb. 3.25 (a)): (i) Elektronentransport im reinen Elektronenleiter LSM, (ii) Sauerstoffionentransport im YSZ und (iii) Gastransport durch die Poren. Die drei Transportvorgänge werden über die Ladungstransferreaktion (iv) an den Dreiphasengrenzen gekoppelt. Speziell die elektrochemische Reaktion an den Dreiphasengrenzen wird dabei stark vereinfacht betrachtet.²³ Da einzelne dominierende Prozesse z.T. nicht bekannt sind oder in der Literatur unterschiedlich stark gewichtet und modelliert werden, werden all diese Teilschritte in der Ladungstransferreaktion zusammengefasst. Man geht davon aus, dass alle Prozesse in der Nähe der Dreiphasengrenze²⁴ ablaufen und somit auf eine Linie, die Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} (rote Linie in Abb. 3.25 (a)), reduziert werden können. Voraussetzung hierfür ist, dass die Ausdehnung der Reaktionszone viel kleiner ist als die Strukturgröße der Kathode.

Ein möglicher Ansatz zur physikalische-motivierten Beschreibung dieser Elektrodenkinetik ist ein Kettenleitermodell (engl. *transmission line model*, TLM) [Bar05]. Elektronen- und Ionentransport werden im TLM mit einem ohmschen Widerstand modelliert und bilden den

²³ Diese enthält Zwischenschritte wie Sauerstoffadsorption, -dissoziation, Oberflächendiffusion und Ladungstransfer.

²⁴ Mitterdorfer *et al.* berechnen, dass der adsorbierte und dissoziierte Sauerstoff auf der LSM-Oberfläche bis zu 100 nm hin zu den l_{TPB} diffundiert (Oberflächendiffusion) [Mit98].

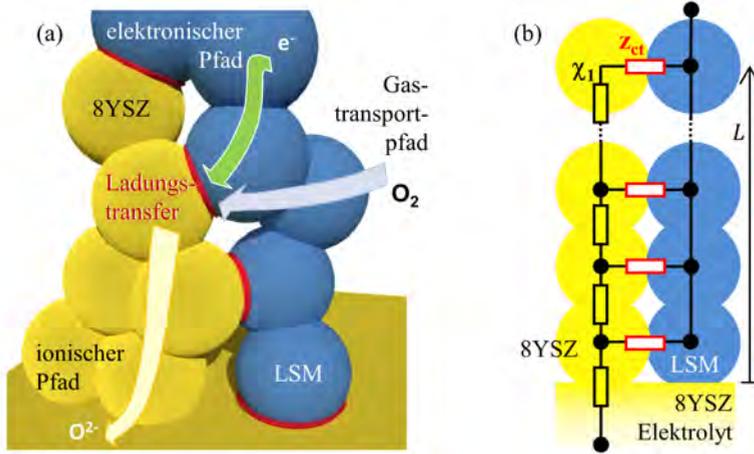


Abbildung 3.25: (a) Schematischer Ablauf der Sauerstoffreduktion innerhalb einer LSM/YSZ-Kompositkathode. (b) Modellvorstellung im zweikanaligen TLM (2CTLM): Gasdiffusionsverluste in dünnen Elektroden und elektronische Verluste im LSM bleiben unberücksichtigt. Dadurch vereinfacht sich die Leiterstruktur auf das gezeigte ESB.

Leiterholm. Der Ladungstransfer z_{ct} auf der Leiterspore, welcher an den Dreiphasengrenzen stattfindet, wird mit einem RQ-Element wiedergegeben. Im hier verwendeten Ansatz, dem zweikanaligen Kettenleitermodell (2CTLM, siehe Abb. 3.25 (b) und Gleichung 3.14) werden zwei Vereinfachungen vorgenommen [Bis00, Die19a]: (i) im Falle von dünnen Elektroden, wie sie in Unterunterabschnitt 4.1.4.2 untersucht werden, kann der Verlustbeitrag durch die Gasdiffusion vernachlässigt werden. (ii) Außerdem bleibt der Beitrag der Elektronenleitung durch das LSM unberücksichtigt. Dies ist zulässig, wenn $\sigma_{el} \gg \sigma_{ion}$. Da die ionische Leitfähigkeit von 8YSZ um den Faktor 10^3 schlechter ist als die elektronische Leitfähigkeit von LSM, ist dies gerechtfertigt.²⁵

Das Impedanzspektrum der LSM/YSZ-Kathode (Abb. 3.25 (b)) kann im 2CTLM mit der Elektrodenschichtdicke L wie folgt ausgedrückt werden:

$$Z_{2CTLM} = \sqrt{z_{ct} \cdot \chi_1} \cdot \coth \left(L \cdot \sqrt{\frac{\chi_1}{z_{ct}}} \right) \quad (3.14)$$

Der Widerstand des ionischen Transportpfades χ_1 verknüpft die Mikrostrukturparameter der Zirkonoxidmatrix mit der ionischen Leitfähigkeit:

$$\chi_1 = r_{ion} = \frac{\tau_{YSZ}}{\epsilon_{YSZ} \cdot A_{act} \cdot \sigma_{ion,YSZ}} \quad (3.15)$$

²⁵ Bei $T = 750^\circ\text{C}$ wurden folgende Leitfähigkeiten bestimmt: $\sigma_{el,LSM} = 9084 \text{ S m}^{-1}$ (Messung siehe Anhang A.1), $\sigma_{ion,8YSZ} = 3.4 \text{ S m}^{-1}$ [Sim06].

Enthalten ist die ionische Volumenleitfähigkeit von YSZ, $\sigma_{\text{ion,YSZ}}$. Der temperaturabhängige Verlauf (in Luft) wurde von **Simonin** [Sim06] mittels Vierpunkt-DC-Leitfähigkeitsmessungen ermittelt und empirisch extrapoliert:

$$\sigma_{\text{ion,YSZ}} = \frac{1}{T} \cdot \exp \left(a_{\sigma} \cdot \frac{1000}{T} + b_{\sigma} \cdot \left(\frac{1000}{T} \right)^2 + c_{\sigma} \right) \frac{\text{S} \cdot \text{K}}{\text{m}}, \quad (3.16)$$

mit den Koeffizienten für YSZ: $a_{\sigma} = -2.45868 \text{ K}$, $b_{\sigma} = -5.99502 \text{ K}^2$ und $c_{\sigma} = 16.26406$. Es ist anzumerken, dass diese hier gezeigte Volumenleitfähigkeit lediglich den Optimalwert darstellt. Sie wurde an kommerziellen 8YSZ-Elektrolytsubstraten (ITOCHU Ceratech Corporation, Japan) einer mittleren Korngröße von $6.6 \mu\text{m}$ bestimmt. **Peters et al.** [Pet09], **Müller** [Mül04] und **Berner** [Ber18] zeigen, dass bei kleinen Partikelgrößen von weniger als $1 \mu\text{m}$, wie sie in der Kompositkathode vorkommen, die höhere Anzahl an Korngrenzen mit einer gegenüber dem Korn geringeren Korngrenzleitfähigkeit die ionische Leitfähigkeit der YSZ-Matrix stark reduzieren kann. Berner betrachtet zudem den Einfluss von im YSZ gelöstem Mangan, welches in der LSM/YSZ-Kompositkathode bei der Herstellung ins YSZ diffundiert. Auch hier ist eine Verringerung der ionischen Leitfähigkeit zu beobachten (siehe Tabelle 3.3). Die Auswirkungen auf die Parametrierung des Modells werden in Unterunterabschnitt 4.1.4.2 näher beleuchtet. Die Mikrostruktur der YSZ-Phase der Kompositkathode beeinflusst ebenfalls den in Gleichung 3.15 dargelegten ionischen Transportpfad. Neben der Zellfläche A_{act} sind als Mikrostrukturparameter der Materialanteil (ε_{YSZ}) und die Tortuosität von YSZ (τ_{YSZ}) berücksichtigt. Diese müssen mittels FIB/REM-Rekonstruktion bestimmt werden.

Der Ladungstransfer z_{ct} an den Dreiphasengrenzen (siehe Gleichung 3.14) wird durch ein

Tabelle 3.3: Einfluss von Korngröße und Mangangehalt auf die ionische Leitfähigkeit von 8YSZ.

	Messwerte [Sim06]	Berücksichtigung von Korn- größe und Mangangehalt [Ber18]
mittlere Korngröße / μm	6.6	0.5
mittlerer Mangangehalt / at%	0.0	1.5
$T / ^\circ\text{C}$	← ionische Leitfähigkeit $\sigma_{\text{ion,YSZ}} / \text{S m}^{-1}$ →	
750	3.6	0.9
800	5.6	1.8
850	8.2	2.4

RQ-Element (siehe Unterabschnitt 2.7.2) wiedergegeben:

$$z_{\text{ct}} = \frac{r_{\text{ct}}}{1 + (j\omega \cdot \tau_{\text{ct}})^n} \quad (3.17)$$

τ_{ct} steht für die Zeitkonstante des Ladungstransfers und r_{ct} für den Ladungstransferwiderstand, der den linienspezifischen Ladungstransferwiderstand $LSR_{ct,LSM/YSZ}$, die Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} und die aktive Elektrodenfläche A_{act} enthält:

$$r_{ct} = \frac{LSR_{ct,LSM/YSZ}}{l_{TPB} \cdot A_{act}} \quad (3.18)$$

Die Kenntnis der homogenisierten Mikrostrukturparameter und materialspezifischen Größen wie elektronische bzw. ionische Leitfähigkeit und Ladungstransferwiderstand bilden somit die Grundlage einer korrekten Parametrierung des 2CTLM. Eine Übersicht der benötigten Modellgrößen ist in Tabelle 3.4 gegeben. Da die Bestimmung dieser Parameter mittels FIB/REM-Tomographie, Leitfähigkeitsmessungen und EIS-Messungen an Modellzellen sehr zeitaufwendig ist oder oft kein entsprechendes Analysegerät zur Verfügung steht, werden diese Parameter häufig nur abgeschätzt. Ein Fit der Messdaten anhand von Gleichung 3.14 reduziert die Aussagekraft des Modells jedoch stark.

Tabelle 3.4: Übersicht der zur Parametrierung des 2CTLM verwendeten Größen.

Parameter	Symbol	Anmerkung
Schichtdicke	L	Aus REM-Aufnahmen in dieser Arbeit bestimmt
Zellfläche	A_{act}	Resultiert aus Siebdruckmaske: 1 cm^2
Materialanteil von YSZ	ϵ_{YSZ}	Parameter aus FIB/REM-Tomographie (in dieser Arbeit bestimmt)
Tortuosität von YSZ	τ_{YSZ}	Parameter aus FIB/REM-Tomographie (in dieser Arbeit bestimmt)
ionische Leitfähigkeit YSZ	$\sigma_{ion,YSZ}$	Fit mit Startwert gemäß Gleichung 3.16
linienspezifischer Ladungstransferwiderstand	$LSR_{ct,LSM/YSZ}$	Fit mit Startwert gemäß Berner [Ber18] in Abb. 3.26
Dreiphasengrenzlänge	l_{TPB}	Parameter aus FIB/REM-Tomographie (in dieser Arbeit bestimmt)
Zeitkonstante des Ladungstransfers	τ_{ct}	Fitwert

Der linienspezifische Ladungstransferwiderstand beinhaltet die Verluste des Ladungstransfers an den l_{TPB} . Aufgrund der Abhängigkeit von der LSM-Zusammensetzung, dem Sauerstoffpartialdruck, der Temperatur und der Stromdichte gibt es große Unterschiede, die Datenbasis ist

gering. Die wenigen in der Literatur angegebenen Werte für den $LSR_{ct,LSM/YSZ}$ variieren stark. Abbildung 3.26 fasst die im Folgenden genannten Studien zusammen:

- Radhakrishnan *et al.* [Rad05] erzeugen durch ein photolithografisches Herstellungsverfahren eine definierte Dreiphasengrenzlänge zwischen der dichten, gesputterten $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ -Elektrode (gitterförmig) und dem YSZ-Elektrolyten. Gemäß Gleichung 3.18 ist so die direkte Korrelation des aus der EIS bestimmten Polarisationswiderstandes der Modellkathode und der geometrischen Größe l_{TPB} möglich, um den $LSR_{ct,LSM/YSZ}$ zu bestimmen.
- Hansen *et al.* [Han15] scheiden ebenfalls mittels Photolithographie und Laserdeposition eine dichte, kreisförmige $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_3$ -Elektrode auf dem YSZ-Substrat ab. Mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) wird die Dreiphasengrenzlänge der LSM-Elektrode bestimmt. Aus diesen Ergebnissen und den Impedanzmessungen wird der in Abbildung 3.26 aufgeführte $LSR_{ct,LSM/YSZ}$ bestimmt.
- Rüger [Rüg09] und Berner [Ber18] benutzen siebgedruckte LSM-Elektroden (symmetrische ESC mit YSZ-Elektrolyten). Nach der EIS wird die LSM-Elektrode mit Salzsäure vom Elektrolyten abgelöst. Anhand der zurückbleibenden Sinterhälse wird im Rasterelektronenmikroskop die Dreiphasengrenzlänge bestimmt. Durch Korrelation mit den EIS-Daten wird der $LSR_{ct,LSM/YSZ}$ ermittelt.

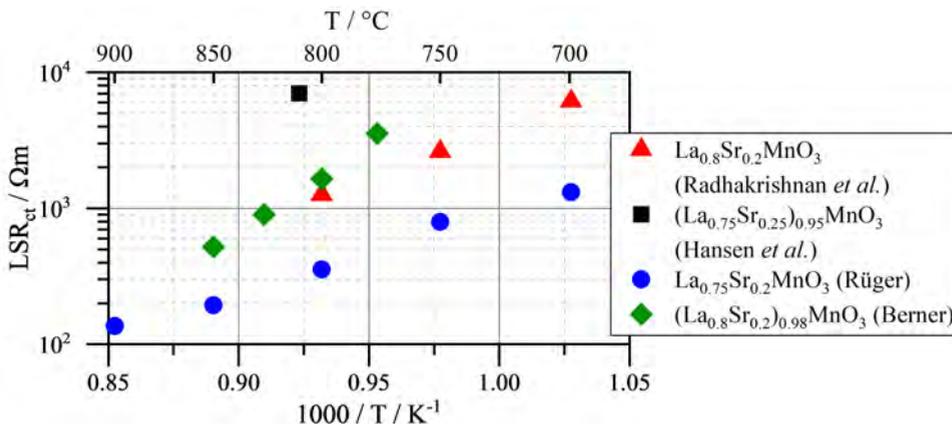


Abbildung 3.26: Übersicht des linienspezifischen Ladungstransferwiderstands $LSR_{ct,LSM/YSZ}$ (bei konstantem $pO_2 = 0.21$ atm, OCV) von LSM-Elektroden auf einem 8YSZ-Elektrolyten (Daten von Radhakrishnan *et al.* [Rad05], Hansen *et al.* [Han15], Rüg09] und Berner [Ber18]).

Die anhand von LSM-Elektroden bestimmten Werte für den $LSR_{ct,LSM/YSZ}$ sind nicht direkt auf die in dieser Arbeit untersuchten LSM/YSZ-Kompositelektroden übertragbar. Berner [Ber18] nutzt zwar das gleiche LSM-Ausgangsmaterial, das gemeinsame Sintern des YSZ der Kompositkathode mit dem darin enthaltenen LSM beeinflusst aber aufgrund der Mangandiffusion ins YSZ den Ladungstransferwiderstand. In Unterunterabschnitt 4.1.4.2 wird gezeigt, dass sich der

$LSR_{ct,LSM/YSZ}$ bei der in dieser Arbeit untersuchten Kompositkathode von den hier gegebenen Werten unterscheidet.

Die Eindringtiefe λ_{TLM} ist eine mathematische Größe mit der sich die Ausdehnung der Reaktionszone ausgehend vom Elektrolyten quantifizieren lässt. Sie definiert den Bereich innerhalb der Elektrode, an der 63 % des Stromaustausches vom elektronischen in den ionischen Pfad abläuft [Die19a]. Für λ_{TLM} gilt:

$$\lambda_{TLM} = \sqrt{\frac{r_{ct}}{r_{ion}}} \quad (3.19)$$

Die Polarisationsverluste nehmen zu, wenn die Schichtdicke der Elektrode unter den gegebenen Bedingungen (wie Temperatur oder Gaszusammensetzung) unterhalb der Eindringtiefe liegt.

Um die Vorgänge der LSM/YSZ-Kompositkathode vollständig abzubilden, ist neben dem 2CTLM noch ein RQ-Element nötig, das einen zusätzlichen hochfrequenten Prozess P_{hf} im Impedanzspektrum wiedergibt. In der Literatur werden verschiedene verlustbehaftete Teilprozesse als Ursprung genannt. Es zeigen sich Abhängigkeiten von der Elektrodendicke [Mur98], dem YSZ-Anteil im Komposit [Kim01], der Mikrostruktur an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche [Joe01] und vom Auftreten von Fremdphasen wie $La_2Zr_2O_7$ [Mit98]. Dabei wird eine Aktivierungsenergie zwischen 0.77 - 1.05 eV und eine schwache pO_2 -Abhängigkeit angegeben [Baq15]. Die geläufigste Interpretation ist, dass der Sauerstoffionentransfer an der unterschiedlich gesinterten YSZ/YSZ-Grenzfläche am Übergang zwischen Elektrode und Elektrolyt für den hochfrequenten Prozess verantwortlich ist [Baq15, Adl04, Kim01, Sun97, Joe01]. Mikrostruktureigenschaften wie Kontaktfläche und Haftung ebenso wie Fremdphasen oder Verunreinigungen nehmen dabei Einfluss.

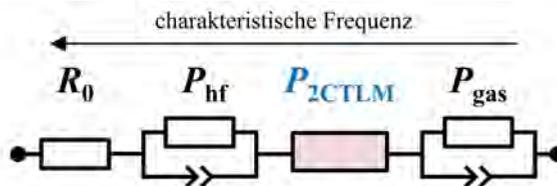


Abbildung 3.27: ESB der symmetrischen LSM/YSZ-Kathodenmodellzellen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden LSM/YSZ-Kathodenmodellzellen (Aufbau siehe Abbildung 3.5 (c2)) mittels EIS charakterisiert und angefitet. Das verwendete ESB ist in Abbildung 3.27 veranschaulicht. Neben den Kathodenprozessen (P_{TLM} und P_{hf}) treten Gasdiffusionsverluste (P_{gas}) auf. Wegen der niedrigen Schichtdicke der Elektroden werden diese von den Gasdiffusionsverlusten im Messplatz dominiert. Hierzu zählen beispielsweise Verluste in den Zuleitungen und im Kontaktnetz. Diese sind für jede Messung unter gleichen Bedingungen gleich und liegen in einem Frequenzbereich zwischen 1 und 10 Hz. Da sich im Falle der LSM/YSZ-Kathode die Elektrodenpolarisation und die Gasdiffusionsverluste im Frequenzbereich überlagern, werden sie an symmetrischen LSCF-Kathoden gleicher Schichtdicke bestimmt und als fixer Parameter ins ESB-Modell übernommen. Die deutlich getrennten Prozesse sind

hier gut unterscheidbar, die Ergebnisse sind in Anhang A.3 aufgelistet. Der Beitrag zum flächen-spezifischen Polarisationswiderstand ist mit $11.6 - 18.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (bei $750 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$) gering. Das weitere ESB-Element ist ein ohmscher Widerstand, welcher die Verlustbeiträge der Ionenleitung durch den $200 \mu\text{m}$ -dicken 8YSZ-Elektrolyten und der elektronische Leitung durch die KLS enthält, wobei letztere beim vorliegenden Zellaufbau gering ist.

3.4.2.3 Kettenleitermodell der mehrschichtigen Anode

Dierickx ermöglicht es in seiner Arbeit [Die19a, Die18a, Die19b] erstmals, das elektrochemische Verhalten einer mehrschichtigen Brenngaselektrode der ASC mit einem physikalisch-motivierten Modell abzubilden. Im Gegensatz zu dem in Unterunterabschnitt 3.4.2.1 vorgestellten Modell von Leonide werden die Reaktions- und Transportprozesse in der Anode und dem Substrat mit einem dreikanaligen Kettenleitermodell (3CTL) wiedergegeben. Abhängig von den Mikrostruktureigenschaften von AFL und Substrat wird die räumliche Verteilung des Ladungstransfers und die Auswirkung auf die Verlustanteile aufgeschlüsselt und berücksichtigt. Abbildung 3.28 (a) zeigt die Elektrooxidation von Wasserstoff an den Dreiphasengrenzen der AFL. Die Anode ist so aufgebaut, dass analog zur Kompositkathode drei Transportpfade über einen Ladungstransfer an den Dreiphasengrenzen verknüpft sind: (i) ionischer Transport im YSZ, (ii) elektronischer Transport im Nickel und (iii) Gastransport durch die Poren. Wie in Abbildung 3.28 (b) gezeigt, unterscheidet sich die Struktur von AFL und Substrat stark. Das Substrat dient hauptsächlich dem Gastransport und ist daher grobporiger und poröser. Die AFL ist hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit optimiert und weist eine hohe Dreiphasengrenzlänge ($l_{\text{TPB}} = 3 \mu\text{m}^{-2}$) auf. Im Gegensatz zur Modellierung der Kompositkathode mit dem 2CTL können die Gasdiffusionsverluste der mehrschichtigen Anode der ASC aufgrund der höheren Schichtdicke nicht vernachlässigt werden.

Die verschiedenen Strukturparameter von AFL und Substrat werden im 3CTL (Abb. 3.28 (c)) von Dierickx berücksichtigt. Dieses enthält separate Ersatzschaltbildelemente für Gasdiffusion, Ladungstransfer und ionischen Transport in der Anode, die Anordnung der ESB-Elemente erzeugt die namensgebende Leiterstruktur. Der elektronische Transportpfad durch die Nickelphase ist aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit von Nickel vernachlässigbar.²⁶ Die blau eingefärbten ESB-Elemente in Abb. 3.28 (c) repräsentieren Verluste durch Gasdiffusion in den Poren. Dies werden mit dem differentiellen Diffusionswiderstand r_{diff} ²⁷ und der Gasdiffusionskapazität c_{diff} ²⁸ ausgedrückt (siehe Tabelle 3.5). Die gelb eingefärbten ESB-Elemente repräsentieren die ohmschen Verluste aufgrund des ionischen Transports in der YSZ-Struktur

²⁶ Die elektronische Leitfähigkeit von Nickel ist deutlich höher als die ionische von YSZ: $\sigma_{\text{el,Nickel}} > 10^5 \cdot \sigma_{\text{ion,YSZ}}$. Im Cermet der AFL beträgt die effektive elektronische Leitfähigkeit von Nickel: $\sigma_{\text{Ni,eff,AFL}}(750 \text{ }^\circ\text{C}) = 2 \cdot 10^5 \text{ S m}^{-1}$ [Die19a].

²⁷ r_{diff} wird aus den Diffusionskoeffizienten D_i der beteiligten Anodengase i , den Betriebsbedingungen wie Temperatur und Partialdruck und Mikrostrukturparametern wie Porosität und Tortuosität der Poren berechnet.

²⁸ Die Gasdiffusionskapazität ist ein Maß für das kapazitive Porenvolumen, also die Gas-Speicherfähigkeit der Porenphase.

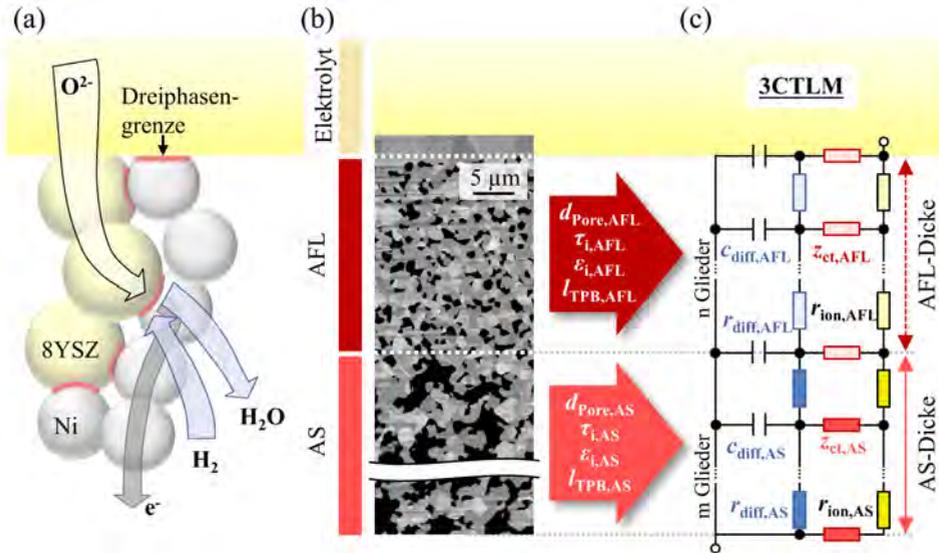


Abbildung 3.28: (a) Schematische Darstellung der Reaktions- und Transportprozesse (Iontentransport, elektronischer Transport und Gasdiffusion) in Ni/8YSZ-Cermet-Anoden. (b) REM-Bild einer zweischichtigen Ni/8YSZ-Anode (Anodenfunktionsschicht und -substrat). (c) Erweitertes Ersatzschaltbild einer zweischichtigen porösen Ni/8YSZ-Anode. Das Ersatzschaltbild berücksichtigt alle Reaktions- und Transportprozesse in AFL und Substrat durch Kopplung zweier dreikanaliger TLMs (nach [Die19a]).

(gemäß Tabelle 3.5). Gasdiffusionsverluste und ionische Verluste sind über den rot markierten Ladungstransfer verknüpft, welcher mit einem RQ-Element ausgedrückt wird.

Zur korrekten Parametrierung des 3CTLM wurden während der letzten Jahre am IAM-WET neben den in Unterunterabschnitt 3.4.2.2 gezeigten Arbeiten diverse Studien durchgeführt. Diese **Vorarbeiten** werden im Folgenden kurz zusammengefasst:

Sonn et al. [Son08a] wenden erstmals einen zweikanaligen Kettanleiteransatz bei einer Cermet-Anode an, um diese zu charakterisieren. Berücksichtigt werden der elektronische Transport im Nickel und der ionische Transport im YSZ. Da es sich um ESCs mit dünnen Elektroden handelte, spielt die Gasdiffusion keine Rolle. Die Modellparameter werden mittels Fit aus dem Impedanzspektrum bestimmt.

Utz et al. studieren die Ladungstransferreaktion der Grenzfläche Ni/YSZ an Modellzellen. Mittels Lithographie wird eine definierte Ni/YSZ/Poren-Grenzfläche bekannter Länge (l_{TPB}) erzeugt. Die Proben werden mittels EIS charakterisiert. Aus den Impedanzmessungen werden die Abhängigkeiten des linienspezifischen Ladungstransferwiderstands ($LSR_{ct,Ni/YSZ}$) von Gaszusammensetzung, Temperatur und Polarisierungsspannung bestimmt [Utz10, Utz11c, Utz11b, Utz11d]:

$$LSR_{ct,Ni/YSZ} \propto (p_{H_2,An})^{-a_{LSR}} \cdot (p_{H_2O,An})^{-b_{LSR}} \cdot \exp\left(\frac{E_{Akt,LSR}}{R \cdot T}\right). \quad (3.20)$$

Tabelle 3.5: Übersicht aller Modellgrößen des 3CTLM zur Abbildung der Reaktions- und Transportprozesse in Ni/8YSZ-Anoden [Die19a].

Prozess	Modellgröße	Gleichung
Ionentransport im 8YSZ	ionischer Widerstand	$r_{\text{ion}} = \frac{\tau_{\text{YSZ}}}{\sigma_{\text{ion,8YSZ}}(T) \cdot \epsilon_{\text{YSZ}} \cdot A_{\text{act}}}$
Elektronentransport im Ni	elektronischer Widerstand	$r_{\text{el}} = \frac{\tau_{\text{Ni}}}{\sigma_{\text{el,Ni}}(T) \cdot \epsilon_{\text{Ni}} \cdot A_{\text{act}}} \approx 0$
Ladungstransfer an der TPB	Ladungstransferwiderstand	$r_{\text{ct}} = \frac{LSR_{\text{ct,Ni/YSZ}}(T, p\text{H}_2, p\text{H}_2\text{O})}{l_{\text{TPB}} \cdot A_{\text{act}}}$
$z_{\text{ct}}(\omega) = \frac{r_{\text{ct}}}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau_{\text{ct}})^p}$	Grenzflächenkapazität	$c = LSC_{\text{ct,Ni/YSZ}}(T, p\text{H}_2, p\text{H}_2\text{O}) \cdot l_{\text{TPB}} \cdot A_{\text{act}} + ASC_{\text{dl}}(T, p\text{H}_2, p\text{H}_2\text{O}) \cdot A_{\text{Ni/YSZ}} \cdot A_{\text{act}}$
Gasdiffusion in den Poren	Gasdiffusionswiderstand	$r_{\text{diff}} = \left(\frac{R_g \cdot T}{2 \cdot F} \right)^2 \cdot \frac{\tau_{\text{Pore}}}{\epsilon_{\text{Pore}}} \cdot \left(\frac{1}{D_{\text{H}_2} \cdot p\text{H}_{2,\text{An}}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p\text{H}_{2\text{O},\text{An}}} \right)$
	Gasdiffusionskapazität	$c_{\text{diff}} = \frac{d^2}{D_{\text{eff}} \cdot r_{\text{diff}}}$

Ein Ausdruck für die linienspezifische Kapazität ($LSC_{\text{ct,Ni/YSZ}}$) des Ladungstransfers und die flächenspezifische Kapazität (ASC_{dl}) der Doppelschicht wird ebenfalls ermittelt [Utz11b]:

$$LSC_{\text{ct,Ni/YSZ}} \propto (p\text{H}_2\text{O}_{\text{An}})^{b_{\text{LSC}}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{Akt,LSC}}}{R \cdot T}\right). \quad (3.21)$$

$$ASC_{\text{dl}} \propto (p\text{H}_2\text{O}_{\text{An}})^{b_{\text{ASC}}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{Akt,ASC}}}{R \cdot T}\right). \quad (3.22)$$

Die Koeffizienten von Gleichung 3.20, 3.21 und 3.22 sind in Tabelle 3.7 aufgeführt.

Joos et al. [Joo11b, Joo12, Joo14] entwickeln einen Bildverarbeitungsalgorithmus zur Auswertung eines 3D-Mikrostrukturdatensatzes der Anoden, bestimmt mittels FIB/REM-Tomographie (siehe Unterunterabschnitt 3.2.4.1 und 3.3). Dies und die Rekonstruktion der Anode der ASC, bestehend aus Anodenfunktionsschicht und Substrat, bereiten die Grundlage für die mikrostrukturbasierte Modellierung von Dierickx et al..

Die Überlegungen zur Alterung der YSZ-Phase in Unterabschnitt 2.4.2 zeigen, dass der Hauptbeitrag zur Alterung des ionischen Pfades im Cermets aufgrund der Interdiffusion von Nickeloxid als initial angesehen werden kann. Wegen der geschilderten Veränderungen während der Reduktion liegt eine Verringerung der ionischen Leitfähigkeit um 22 % vor [Die19a]. Im Modell wird vereinfacht angenommen, dass diese bei einer Alterung bei 750 °C über 1300 h konstant ist (siehe Tabelle 3.8), da die initiale Verschlechterung höher ist als die Alterung der Volumenleitfähigkeit ohne Nickeinfluss (siehe Unterabschnitt 2.4.2). Eine Alterung bei

Tabelle 3.6: Übersicht aller benötigten materialspezifischen, mikrostrukturellen und thermodynamischen Parameter des 3CTLM [Die19a].

Prozess	Material- & thermodyn. Parameter	Mikrostrukturparameter	
Ladungstransport in der Phase i $i \in \{\text{Ni}, 8\text{YSZ}\}$	$\sigma_{\text{el}/\text{ion},i}$	elektronische oder ionische Leitfähigkeit der Phase i	ε_i Volumenanteil der Phase i
		τ_i Tortuosität der Phase i	
Ladungstransfer an der TPB	LSR_{ct}	linienspezifischer Ladungs- transferwiderstand	l_{TPB} Dreiphasen- grenzlänge
	LSC_{ct}	linienspezifische Ladungs- transferkapazität	$A_{\text{Ni}/8\text{YSZ}}$ Grenzfläche Ni zu 8YSZ
	ASC_{dl}	flächenspezifische Doppel- schichtkapazität	
Gasdiffusion in den Poren	D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i (Molekular & Knudsen)	d_{Pore} Porendurch- messer
	$D_{\text{eff},ij}$	effektiver Diffusionskoeffizient des Gasgemischs	$\varepsilon_{\text{Pore}}$ Porosität τ_{Pore} Tortuosität der Poren

Tabelle 3.7: Übersicht der Koeffizienten zur Beschreibung der Parameterabhängigkeiten von $LSR_{\text{ct},\text{Ni}/\text{YSZ}}$, $LSC_{\text{ct},\text{Ni}/\text{YSZ}}$ und ASC_{ct} in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre ([Die19a] nach [Utz10, Utz11b]).

i	Größe	Einheit	a_i	b_i	$E_{\text{Akt},i} / \text{eV}$
$LSR_{\text{ct},\text{Ni}/\text{YSZ}}$	Linienpezifischer Widerstand	$\Omega \text{ m}$	-0.07	-0.68	1.01 ($T > 650 \text{ }^\circ\text{C}$) 1.37 ($T < 650 \text{ }^\circ\text{C}$)
$LSC_{\text{ct},\text{Ni}/\text{YSZ}}$	Linienpezifische Kapazität	F m^{-1}	-	0.3	0.17
ASC_{dl}	Flächenspezifische Kapazität	F m^{-2}	-	0.05	0.26

einer höheren Temperatur von $950 \text{ }^\circ\text{C}$ über 1300 h verringert die ionische Leitfähigkeit im Modell aber, sie liegt nach der Alterung bei 65% der Ausgangsleitfähigkeit, da hier auch die Volumenleitfähigkeit der Proben ohne Nickeleinfluss (siehe Unterabschnitt 2.4.2) stärker altert. Die genannten Vorarbeiten ermöglichen die experimentelle Bestimmung aller für das Modell nötigen Modellparameter, was den Anspruch an die physikalische Interpretierbarkeit garantiert. Die im 3CTLM relevanten Reaktions- und Transportprozesse der Ni/8YSZ-Anode und die dazugehörigen Parameterabhängigkeiten sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Eine Übersicht über

die zur Parametrierung des Modells nötigen Material- und Mikrostrukturparameter erfolgt in Tabelle 3.6.

Tabelle 3.8: Übersicht der wichtigsten zur Parametrierung des 3CTLM verwendeten Größen.

Parameter	Symbol	Anmerkung
Schichtdicke der Schicht $i, i \in \{\text{AFL,Sub}\}$	L_i	Aus REM-Aufnahmen in dieser Arbeit bestimmt
Zellfläche	A_{act}	Resultiert aus Siebdruckmaske: 1 cm^2
Anteil an YSZ der Schicht $i, i \in \{\text{AFL,Sub}\}$	$\epsilon_{\text{YSZ},i}$	Parameter aus FIB/REM-Tomographie (in dieser Arbeit bestimmt)
Tortuosität von YSZ der Schicht $i, i \in \{\text{AFL,Sub}\}$	$\tau_{\text{YSZ},i}$	Parameter aus FIB/REM-Tomographie (in dieser Arbeit bestimmt)
ionische Leitfähigkeit von YSZ	$\sigma_{\text{ion,YSZ}}$	Gemäß Gleichung 3.16 (Korrekturfaktor aufgrund der Alterung über 1000 h: 0.78 (750 °C), 0.65 (900 °C))
linienspezifischer Ladungstransferwiderstand	$LSR_{\text{ct,Ni/YSZ}}$	Bestimmt von Utz [Utz10]: $LSR_{\text{ct,Ni/YSZ}} = 92.7 \Omega \text{ m}$ bei 800 °C und 5.5 % H_2O im Brenngas
Dreiphasengrenzlänge	l_{TPB}	Parameter aus FIB/REM-Tomographie (in dieser Arbeit bestimmt)
Porenradius der Schicht $i, i \in \{\text{AFL,Sub}\}$	$r_{\text{Pore},i}$	Parameter aus FIB/REM-Tomographie (in dieser Arbeit bestimmt)
Porenanteil der Schicht $i, i \in \{\text{AFL,Sub}\}$	$\epsilon_{\text{Pore},i}$	Parameter aus FIB/REM-Tomographie (in dieser Arbeit bestimmt)
Porentortuosität der Schicht $i, i \in \{\text{AFL,Sub}\}$	$\tau_{\text{Pore},i}$	Parameter aus FIB/REM-Tomographie (in dieser Arbeit bestimmt)

Aufgrund der Komplexität des Modells ist der Ansatz von Dierickx, das in Abbildung 3.28 (c) veranschaulichte Impedanzspektrum des dreikanaligen TLM numerisch zu beschreiben. In MATLAB wird dazu durch mathematische Umformungen aus der analogen Schaltungstheorie die komplexe Schaltungsstruktur auf ein einzelnes Impedanzelement vereinfacht. Dazu werden Dreieck-Stern-Transformationen und Stern-Dreieck-Transformationen angewandt, um mehrere in Serie geschaltete Impedanzelemente zusammenzufassen. Die genaue Erläuterung und Verifizierung auf Anwendbarkeit ist in [Die19a] gegeben. Umgesetzt werden die Unterschiede zwischen AFL und Substrat durch eine räumlich variierte Parametrierung des ESB vor der Transformation. Die nötigen Mikrostrukturdaten werden im Rahmen dieser Arbeit in mehreren

FIB/REM-Tomographien bestimmt. Ein Überblick der bestimmten Parameter ist in Tabelle 3.8 gegeben.

Das 3CTLM ermöglicht bessere Ergebnisse als bei getrennter Modellierung von Anodenfunktionsschicht als Bereich der Wasserstoffelektrooxidation und Substrat als Diffusionsschicht (wie von Leonide angenommen, siehe Unterunterabschnitt 3.4.2.1). Diese räumliche Trennung ist nur so lange zulässig, wie der elektrochemisch aktive Bereich in etwa der Dicke der homogenen AFL entspricht. Der Schichtaufbau der Jülicher ASC wurde diesbezüglich optimiert. Im Laufe der Alterung kann es aber vorkommen, dass sich die Anodenfunktionsschicht verändert und sich der elektrochemisch aktive Bereich ins Anodensubstrat ausdehnt. Dies ist möglich, da das Substrat der ASC wie die AFL aus einem Cermet aus Nickel und YSZ besteht. Dies gibt bisher nur das in Abbildung 3.28 gezeigte, gekoppelte dreikanalige TLM der zweischichtigen Anode korrekt wieder. Zudem kann im Gegensatz zum in Unterunterabschnitt 3.4.2.1 erläuterten ESB von Leonide während des Alterungsverlaufs besser unterschieden werden, welche Prozesse sich auf der Anodenseite auf welche Art verändern, da jeder Prozess im ESB berücksichtigt wird. Im Folgenden werden die Stärken des 3CTLM anhand einer Variation der Dreiphasengrenzlänge demonstriert.

Variation der Dreiphasengrenzlänge der Anode im 3CTLM

Der Einfluss der Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} auf die Leistungsfähigkeit der Zelle wird simuliert. Da die l_{TPB} maßgeblich den Ladungstransferwiderstand beeinflusst (siehe Gl. 3.18), zeigt sich bei Variation eine deutliche Veränderung des Impedanzspektrums einer Zelle. Da neben der AFL auch das Substrat der ASC bei Verschlechterung der Eigenschaften der AFL elektrochemisch aktiv ist, hängt die Leistungsfähigkeit von den mikrostrukturellen Eigenschaften von AFL und Substrat ab. Ausgehend von dem im 3CTLM simulierten Impedanzspektrum einer gealterten Probe (Z8_182, siehe Abschnitt 4.2, Mikrostrukturparameter in Tabelle 4.9) wird die Dreiphasengrenzlänge in AFL und Substrat variiert. In Abbildung 3.29 (a) wird lediglich die Dreiphasengrenzlänge der AFL schrittweise von 100 % auf 10 % reduziert. In Abbildung 3.29 (b) hingegen wird nur die Dreiphasengrenzlänge des Substrats, in (c) gleichzeitig von AFL und Substrat verringert. Die Veränderungen des ASR_{pol} sind in Tabelle 3.9 aufgeführt. Der größte Anstieg des Widerstandes ereignet sich in (c). Dies geht mit einer Verschiebung des Anodenprozesses hin zu niedrigeren Frequenzen einher wegen

$$\tau_{ct} = r_{ct} \cdot c, \quad (3.23)$$

mit Zeitkonstante des Ladungstrfers τ_{ct} , Ladungstransferwiderstand r_{ct} und Grenzflächenkapazität c zwischen Nickel und YSZ. Eine Verringerung der Dreiphasengrenzlänge erhöht den Ladungstransferwiderstand und somit die Zeitkonstante τ_{ct} (siehe auch Tabelle 3.5), was wegen $f^{-1} = 2 \cdot \pi \cdot \tau_{ct}$ die charakteristische Frequenz des Prozesses verringert.

In Abbildung 3.29 (b) tritt die geringste Erhöhung des Widerstandes in Verbindung mit einer Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen auf. Der Anstieg ist mit $22 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 10 % aktiven Dreiphasengrenzen gering, da lediglich die l_{TPB} des Substrats verändert wird. Bei funktionierender AFL findet fast keine Elektrooxidation von Wasserstoff im Substrat statt. In

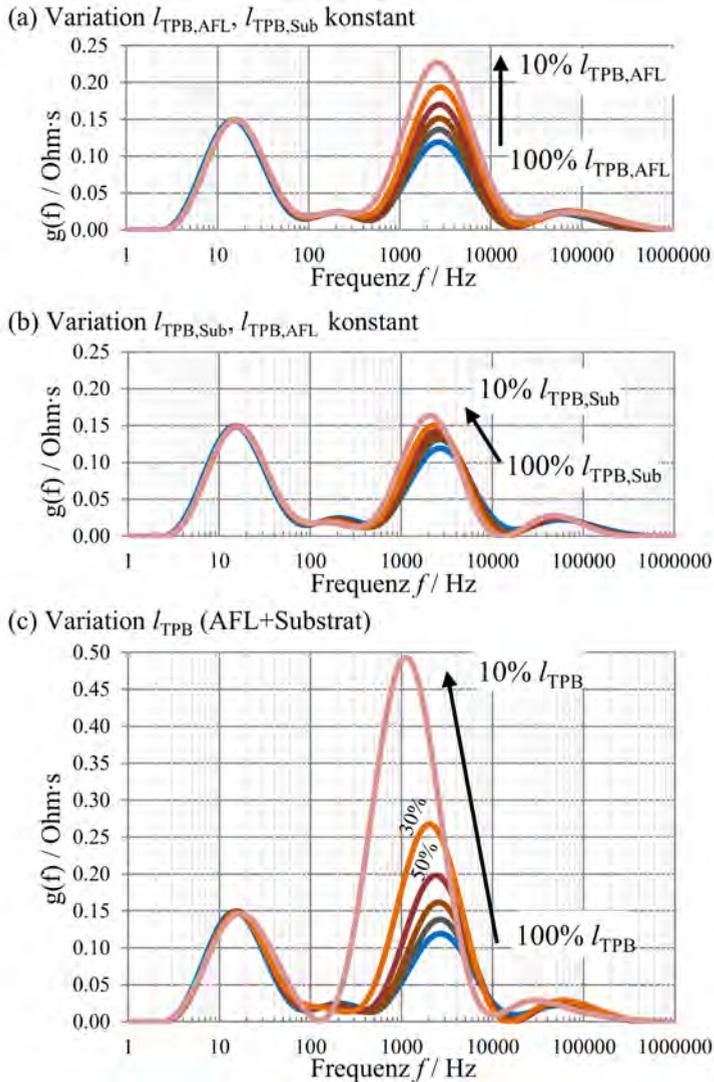


Abbildung 3.29: Die DRT zeigt die Variation der Dreiphasengrenzlänge (ausgehend von dem in Abschnitt 4.2 simulierten Impedanzspektrum (3CTL) der Probe Z8_182): Schrittweise Verringerung der l_{TPB} der AFL von 100 % auf 10 % (a), der l_{TPB} des Substrats (AFL unbeeinflusst) (b) und der l_{TPB} von AFL und Substrat (c). Alle übrigen Modellparameter sind unverändert (Bedingungen: $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, Kathodengas: syn. Luft, OCV, Befeuchtung Anode: 5.5 % H_2O).

Abbildung 3.29 (a) erfolgt ein stärkerer Anstieg des Anodenprozesses ($116\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ bei 10 % aktiven Dreiphasengrenzen in der AFL), jedoch gering im Vergleich zu (c), wo sich der ASR_{pol} um $335\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ bei 10 % aktiven Dreiphasengrenzen in AFL und Substrat erhöht. Dies liegt daran, dass in (a) ein Teil der Elektrooxidationsreaktion aufgrund der schlechteren Mikrostruktur der

AFL nun im (unveränderten) Substrat stattfindet. Die charakteristische Frequenz des Prozesses verschiebt sich nicht zu niedrigeren Werten, da die Eigenschaften des Substrats dominieren. Dort ist die charakteristische Frequenz aufgrund der geringeren Kontaktfläche zwischen Nickel und YSZ ($A_{\text{Ni/YSZ}}$) höher als in der AFL. Die Grenzflächenkapazität des Substrats c_{Sub} ist kleiner als die der AFL (c_{AFL} , siehe Tabelle 3.5), was gemäß Gleichung 3.23 dem Anstieg der Zeitkonstanten des Ladungstransfers entgegenwirkt.

Tabelle 3.9: Übersicht über die variierten Mikrostrukturparameter in AFL und Substrat und deren Einfluss auf den Polarisationswiderstand ASR_{pol} (Vgl. Abb. 3.29, Bedingungen: $T = 800\text{ °C}$, Kathodengas: syn. Luft, OCV, Befeuchtung Anode: 5.5 % H_2O).

Mikrostrukturgröße	Anteil an Ausgangswert in %	Einfluss 3CTLM	ASR_{pol} $\text{m}\Omega\text{ cm}^2$	ΔASR_{pol} $\text{m}\Omega\text{ cm}^2$
Dreiphasengrenzlänge in AFL	100		254	0
	90	$r_{\text{ct,AFL}} \uparrow\uparrow$	261	7
	70		275	21
	50	$f_{\text{ct,AFL}}$ konstant	295	41
	30		324	70
	$l_{\text{TPB,AFL}}$	10		370
Dreiphasengrenzlänge in Substrat	100		254	0
	90	$r_{\text{ct,Sub}} \uparrow$	256	2
	70		258	4
	50	$f_{\text{ct,Sub}} \downarrow$	262	8
	30		267	13
	$l_{\text{TPB,Sub}}$	10		276
Dreiphasengrenzlänge in AFL + Substrat	100		254	0
	90	$r_{\text{ct}} \uparrow\uparrow\uparrow$	262	8
	70		281	27
	50	$f_{\text{ct}} \downarrow\downarrow$	313	59
	30		374	120
	l_{TPB}	10		589

Die Variationen in Abbildung 3.29 veranschaulichen, dass eine veränderte Dreiphasengrenzlänge einen sehr starken Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer ASC hat. Dabei spielen immer die Mikrostruktur der Anodenfunktionsschicht und des Substrats eine entscheidende Rolle. Dies wird in Abschnitt 4.2 näher diskutiert. Zudem wird demonstriert, dass die Mikrostrukturdaten aus der FIB/REM-Tomographie das Alterungsverhalten der ASC unzureichend wiedergeben und dass zur Beschreibung der Ni-Alterung der ASC das im nächsten Kapitel vorgestellte erweiterte Kettenleitermodell (x3CTLM) angewendet werden muss.

3.4.2.4 Anpassung des Kettenleitermodells

Im Rahmen dieser Arbeit wird das im letzten Kapitel vorgestellte 3CTLM von Dierickx um weitere Eingangsparameter angepasst (*extended* 3CTLM, x3CTLM). Es hat sich gezeigt, dass sich während der Alterung im Betrieb die Nickelmikrostruktur von AFL und Substrat stark verändert. Dies kann zur Unterbrechung des eigentlich perkolierenden Nickeltransportpfades führen. Eine Folge sind lokal elektronisch abgeschnittene und somit inaktive Zellbereiche. Mittels FIB/REM-Tomographie kann nicht zwischen angebundenem und elektrisch isoliertem Nickel unterschieden werden (siehe Unterabschnitt 3.2.4). Die bestimmten Mikrostrukturparameter enthalten auch elektrochemisch inaktive Bereiche, was zu einem Fehler führt. Alle elektrisch isolierten Bereiche können nur dann räumlich identifiziert werden, wenn die komplette Elektrode vom Elektrolyten bis hin zum Ableiter rekonstruiert wird. Dies ist bei einer Schichtdicke von 500 μm mittels FIB/REM-Tomographie aufgrund des zu großen Volumens nicht möglich. Das ermittelte Volumen ist aufgrund der fehlenden Perkolationsinformation somit nicht repräsentativ. Da für jede Schicht (AFL und Substrat) aus den 3D-Daten homogenisierte Mikrostrukturparameter berechnet werden, die als Eingangsgrößen im 3CTLM verwendet werden, wird im 3CTLM nicht zwischen elektrisch isolierten und angebundenen Ni-Bereichen differenziert.²⁹ Die Alterung wird unterschätzt.

Im x3CTLM wird die Nickelperkolation durch Parametrierung mit Ergebnissen einer zusätzliche 2D-Untersuchung berücksichtigt. Die in Unterabschnitt 3.2.6 vorgestellte und in Unterunterabschnitt 4.2.3.2 durchgeführte Methode erlaubt die Unterscheidung von elektrisch isoliertem und angebundenem Nickel. Da diese Unterscheidung in 3D-Untersuchungen noch nicht möglich ist, werden die 2D-Ergebnisse zur Ni-Perkolation auf die 3D-Mikrostrukturparameter, welche zur Parametrierung des x3CTLM dienen, übertragen. Aufgrund des abgeschnittenen elektronischen Transportpfades wird die Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} (Maß für Reaktionsplätze des Ladungstransfers) wegen der Nichtberücksichtigung elektrisch isolierter Ni-Bereiche in der 3D-FIB/REM-Tomographie falsch bestimmt. Insbesondere bei der aktiven l_{TPB} wird ein erheblicher Einfluss der Nickelperkolation erwartet. Die Auswirkungen einer Veränderung der l_{TPB} wurden bereits in Abbildung 3.29 gezeigt. Daher wird im x3CTLM der Ansatz gewählt, dass der Anteil an angebundenem Nickel direkt mit der Dreiphasengrenzlänge korreliert. Ist nur die Hälfte des Nickels angebunden, ist auch nur die Hälfte der in 3D bestimmten l_{TPB} aktiv. Zudem wird ein Einfluss auf den ionischen Pfad von YSZ erwartet. Aufgrund inaktiver Zellbereiche nimmt die im YSZ zurückgelegte Strecke und somit der r_{ion} zu. Im Kettenleiteransatz verschiebt eine Erhöhung der Tortuosität des ionischen Pfades lediglich die Ladungstransferreaktion näher an den Elektrolyten. In der Realität sind aber lokal einzelne Zellbereiche inaktiv, andere intakt. Da dieser Effekt in einem 1D-Modell schwer abzubilden ist, wird er vernachlässigt (siehe Diskussion in Unterabschnitt 4.2.4).

Eine große Stärke des Modells ist es, dass gemäß Abbildung 3.28 (c) die Schichten in Transportrichtung in beliebig viele Unterabschnitte unterteilt werden können (n Unterteilungen in

²⁹ In der Rekonstruktion werden lediglich die im rekonstruierten Volumen räumlich isolierten Bereiche erkannt.

der AFL, m im Substrat). So kann jeder Modellparameter in jedem der n (bzw m) Glieder individuell verändert werden. Dierickx nutzt dies, um die unterschiedlichen Strukturparameter von AFL und Substrat in sein mehrschichtiges 3CTLM zu integrieren [Die19a]. In der jeweiligen Schicht werden im 3CTLM aber die gleichen homogenisierten Mikrostrukturparameter verwendet (Parameter für alle n bzw. m Elemente gleich).

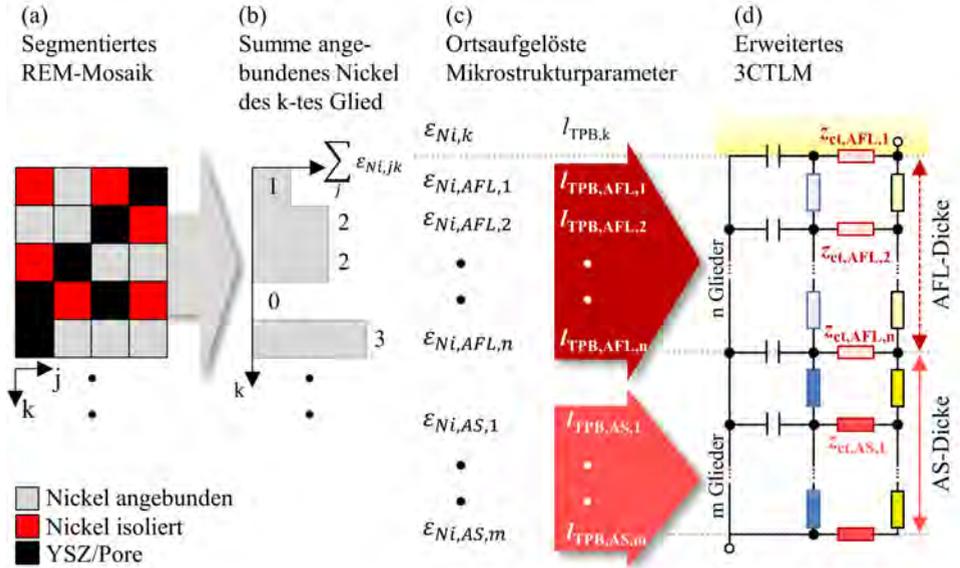


Abbildung 3.30: Schematische Darstellung der Anpassung des mehrschichtigen Kettenleiteransatzes (x3CTLM). Die Materialverteilung der angebundenen Nickelpartikel wird örtlich auf die Dreiphasengrenzlänge übertragen. Das x3CTLM kann so im Gegensatz zum 3CTLM (siehe Unterabschnitt 3.4.2.3), welches homogenisierte Mikrostrukturparameter in AFL und Substrat verwendet, lokal elektrochemisch isolierte Bereiche aufgrund von Nickelverarmung berücksichtigen.

In dieser Arbeit wird das 3CTLM abgewandelt, um eine lokale Unterscheidung der Dreiphasengrenze zu erlauben. Ausgehend vom in Abbildung 3.30 (a) dargestellten Anteil an angebundenem Nickel, welcher anhand von 2D-REM-Untersuchungen an einer großen Fläche ermittelt wird (siehe Unterabschnitt 3.2.6 und 4.2.3.2), kann so für jedes Glied des Kettenleiters der Nickelanteil eingelesen (b) und auf die Dreiphasengrenzlänge übertragen werden (c). Die AFL als elektrochemisch relevante Schicht wird dabei fein aufgelöst und je nach Dicke mit $n = 261 - 305$ Gliedern modelliert. Das dickere Anodensubstrat wird etwas gröber mit $994 - 1123$ Gliedern modelliert. Die lokale angebundene Dreiphasengrenzlänge ($l_{TPB,angebunden,i}$) des i -ten Gliedes ergibt sich zu:

$$l_{TPB,angebunden,i} = \frac{\epsilon_{Nickel,angebunden,i}}{\epsilon_{Nickel,gesamt}} \cdot l_{TPB,gesamt} \quad (3.24)$$

Die gezeigte Erweiterung im x3CTLM erlaubt es erstmals, die örtlich aufgelöste Änderung der Mikrostrukturparameter in AFL und Substrat aufgrund der Nickelverarmung zu berücksichtigen.

Die Auswirkungen auf Leistungsabschätzungen anhand von simulierten Impedanzspektren werden in Abschnitt 4.2 diskutiert.

3.4.2.5 Modellierung von Gasdiffusionsverlusten

In Abschnitt 4.1 werden die kathodenseitigen Gasdiffusionsverluste der ISC untersucht. Liegen die Mikrostrukturparameter der einzelnen Schichten vor (Bestimmung mittels 3D-Tomographie), können für jede Schicht die flächenspezifischen Gasdiffusionspolarisationsverluste berechnet werden. Dabei wird die Gasdiffusion als separater, nicht gekoppelter Vorgang betrachtet. Dies ist zulässig, da die Diffusionslänge in Substrat und Kathode wesentlich länger ist als die Eindringtiefe der elektrochemischen Reaktion an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche [Leo10]. Der in dieser Arbeit gewählte mikrostrukturbasierte Homogenisierungsansatz geht in jeder Schicht (Substrat, KLS und KFS) von einheitlichen, homogenen Gefügeeigenschaften aus, welche mit den zuvor ermittelten Strukturparametern beschrieben werden können. Der flächenspezifische Gasdiffusionswiderstand (ASR_{Gas}) kann für jede Schicht wie folgt berechnet werden [Kim99]:

$$ASR_{\text{Gas}} = \left(\frac{RT}{4F} \right)^2 \cdot \frac{L}{p_0} \cdot \frac{\tau_{\text{pore}}}{D_{\text{N}_2, \text{O}_2} \cdot \epsilon_{\text{pore}}} \cdot \left(\frac{1}{p_{\text{O}_2} \cdot \frac{D_{\text{K}, \text{O}_2}}{D_{\text{K}, \text{O}_2} + D_{\text{N}_2, \text{O}_2}}} - 1 \right) \quad (3.25)$$

mit Schichtdicke L , Standarddruck $p_0 = 1 \text{ atm}$, Porentortuosität τ_{pore} , binärem Gasdiffusionskoeffizient von Sauerstoff und Stickstoff $D_{\text{N}_2, \text{O}_2}$ in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$, Porosität ϵ_{pore} , Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und Knudsen-Diffusionskoeffizient von Sauerstoff D_{K, O_2} .

Unter Knudsen-Diffusion versteht man einen Diffusionsvorgang, bei dem die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Spezies größer ist als geometrische Einschränkungen wie etwa der Porendurchmesser. Die Gasteilchen stoßen somit häufiger mit der Porenwand als mit anderen Gasteilchen. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient [Cus09, Vel95] mit Porendurchmesser d_{pore} und Sauerstoffmolmasse M_{O_2} kann wie folgt berechnet werden:

$$D_{\text{K}, \text{O}_2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{d_{\text{pore}}}{2} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_{\text{O}_2}}} \quad (3.26)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung des Kathodengefüges der inert-gestützten Zelle (ISC)

Da die elektrochemischen Prozesse in einer ISC auf unterschiedlichen Längenskalen ablaufen, weisen die Komponenten große mikrostrukturelle Unterschiede auf. Das grobporige, etwa 1250 Mikrometer dicke Substrat (siehe Abbildung 4.1 (a)), das neben der Stabilität eine Sauerstoffversorgung der Kathode ermöglichen muss, steht hier im klaren Gegensatz zu den feinporigen Funktionsschichten (Kathode, Elektrolyt, Anode, siehe Abbildung 4.1 (b)). Zu einer

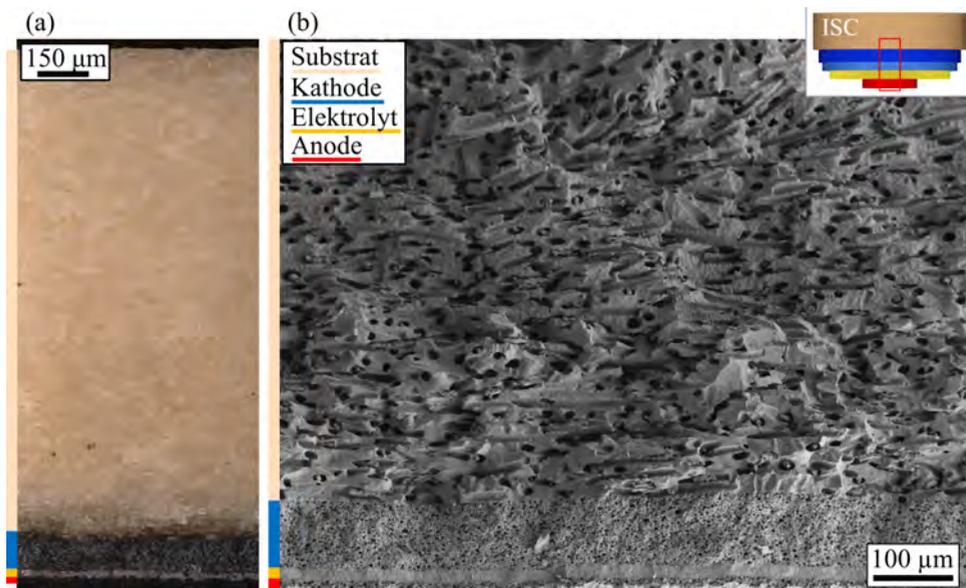


Abbildung 4.1: Übersicht der ISC (ungealtert, Probe C1704 V1.1D). (a) Aufnahme des gesamten Zellquerschnitts mit dem Lichtmikroskop. (b) Aufnahme der Funktionsschichten (Anode, Elektrolyt und Kathode) und des angrenzenden Substrats im Rasterelektronenmikroskop (1.3 keV, Everhart-Thornley-Detektor).

umfassenden Charakterisierung der Mikrostruktur sind mehrere Tomographieverfahren nötig, die unterschiedliche Auflösungen und Volumina abdecken. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Analysetechniken müssen dabei beachtet werden (siehe Unterabschnitt 3.2.5). Abgestimmt auf

den jeweiligen Zellbereich werden in diesem Abschnitt mehrskalige Untersuchungsmethoden kombiniert und anhand von mikrostrukturellen Besonderheiten wie z.B. Fremdphasen Aussagen zur Funktionalität der ISC abgeleitet. Die Mikrostruktur des Substrats wird im μ -CT analysiert, wohingegen die 3D-Mikrostruktur der Funktionsschichten mittels FIB/REM-Tomographie rekonstruiert wird. Die jeweiligen Schichtdicken sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Im folgenden Unterabschnitt 4.1.1 wird eine detaillierte Untersuchung der ISC auf Fremdphasen mittels STEM/EDXS durchgeführt.

Tabelle 4.1: Mittlere Schichtdicken ermittelt am Zellquerschnitt. Probe: C1704 V1.1D.

Schicht	Materialsystem	Schichtdicke / μm
Substrat	Forsterit	1250
KLS	LSM	70
KFS	LSM/8YSZ	16
Elektrolyt	8YSZ	16
Anode	Ni/YSZ	15

4.1.1 Identifikation von Fremdphasen

Der vollständige Querschnitt der Funktionsschichten wird mittels STEM/EDXS hochaufgelöst auf Fremdphasen untersucht. Abbildung 4.2 zeigt ein REM-Querschnittsbild (oben) und eine entsprechende farbkodierte Elementverteilungskarte (STEM/EDXS, (unten)). Dazu wurden neun Elementverteilungskarten aus STEM-Messungen an einer gedünnten Probe (C1704 V1.1D) zusammengefügt (vgl. Abschnitt 3). Dies ermöglicht eine Auflösung von 14 nm pro Pixel über einen Querschnitt von mehr als 120 μm . Neben den Zellkomponenten (Anode, Elektrolyt, Kathode und Übergang zum Substrat) können Sekundärphasen, die beim Kosintern entstehen, identifiziert werden. An der Grenzfläche zwischen Kathode und Substrat (in Abbildung 4.2 mit (1) markiert) werden zwei Fremdphasen detektiert: (i) an das Substrat grenzt eine Zink- und Mangan-reiche Phase an, (ii) eine Strontium-, Lanthan- und Silizium-haltige Phase grenzt an die KLS an (vgl. Abbildung 4.3). Zwischen Kathodenfunktionsschicht und Elektrolyt (in Abbildung 4.2 mit (2) markiert) werden ebenfalls Zink- und Mangan-reiche Bereiche ermittelt. Hierbei handelt es sich nicht um eine durchgängige Schicht, sondern um einzelne Partikel mit einem Durchmesser von 0.1 - 1 μm . Vereinzelt werden diese Partikel auch in der KLS und im Forsteritsubstrat nahe der KLS detektiert.

Fremdphase ZnMn_2O_4

Die Grenzflächen zwischen Substrat und Kathode (Abb. 4.2 (1)) bzw. zwischen KFS und Elektrolyt (Abb. 4.2 (2)) werden detailliert in Abbildung 4.3 respektive Abbildung 4.6 dargestellt. Die Elementverteilungskarten zeigen Bereiche, in denen Fremdphasen auftreten. In Abbildung 4.3 (f)-(h) ist für Region (1) ersichtlich, dass im Bereich der Substrat-nahen Fremdphase etwa

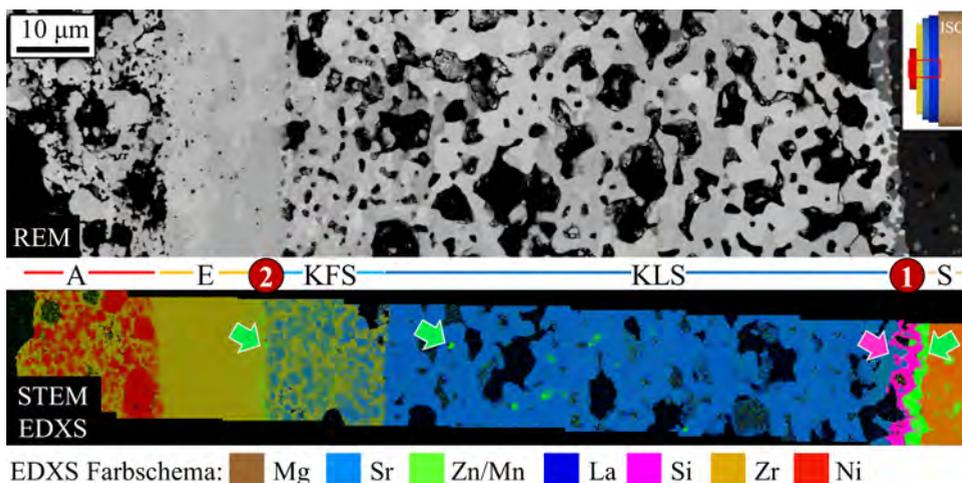


Abbildung 4.2: Oben: REM-Aufnahme der Funktionsschichten (MD, 3 keV). Unten: Der Ausschnitt zeigt das Mosaik des farblich hervorgehobenen Elementverteilungsbildes, aufgenommen mittels STEM/EDXS. In zwei Bereiche treten gehäuft Fremdphasen auf: (1) zwischen Substrat und KLS und (2) zwischen KFS und Elektrolyt. Die STEM-Aufnahmen entstanden im Rahmen der Masterarbeit von Johannes Schmiege [Sch18]. Probe: C1704 V1.1D (ungealtert).

doppelt so viel Mangan vorliegt wie Zink. Der Kationenanteil liegt bei etwa 55-65 at% Mangan und 30 at% Zink (und < 10 at% Magnesium). Auf eine Quantifizierung der niederenergetischen Röntgenstrahlung von Sauerstoff wird aufgrund des großen Quantifizierungsfehlers durch starke Absorption in der TEM-Probe verzichtet. Beugungsbilder, welche mittels Feinbereichselektronenbeugung (SAED) aufgenommen wurden, zeigen, dass es sich bei der Fremdphase um das Spinell ZnMn_2O_4 handelt (kubisch, Kristallraumgruppe: $\text{Fd-}3\text{m}$, Gitterparameter: $a = 0.84 \text{ nm}$). In Abbildung 4.4 ist der Vergleich der aufgenommenen Beugungsbilder ((a)-(e)) verschiedener Kristallorientierungen mit zugehörigen simulierten Beugungsbildern ((f)-(j)) für ZnMn_2O_4 dargestellt.¹ Simulation und Messung weisen eine gute Übereinstimmung auf, was eine Zuweisung der Fremdphase erlaubt. Bei den Fremdphasen innerhalb der Kathode und an der Grenzfläche zwischen KFS und Elektrolyt (siehe grüne Pfeile in Abb. 4.2 und Abbildung 4.6) handelt es sich um dieselbe Spinellphase.

Fremdphase $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Für die weitere Fremdphase zwischen Spinell und KLS wird ein Kationenanteil von 48 at% Lanthan, 10 at% Strontium und 35 at% Silizium und ein geringer Kalziumanteil von weniger als 7 at% gemessen (siehe Abbildung 4.3 (b)-(e)). Durch die gute Übereinstimmung zwischen Messung (Abbildung 4.5 (a)-(d)) und Simulation (Abbildung 4.5 (e)-(h)) der Beugungsuntersu-

¹ Die Intensität/ der Durchmesser der simulierten Bragg-Reflexe ist nicht aussagekräftig. In der Messung hängt der Durchmesser der Reflexe vom Konvergenzwinkel des einfallenden Elektronenstrahls und der Probendicke ab. Ein paralleler Strahl erzeugt punktförmige Reflexe. Die Position/ der Abstand zwischen zwei Reflexen, bzw. das Auftreten zusätzlicher Reflexe und das Fehlen simulierter Reflexe ermöglichen die Zuweisung.

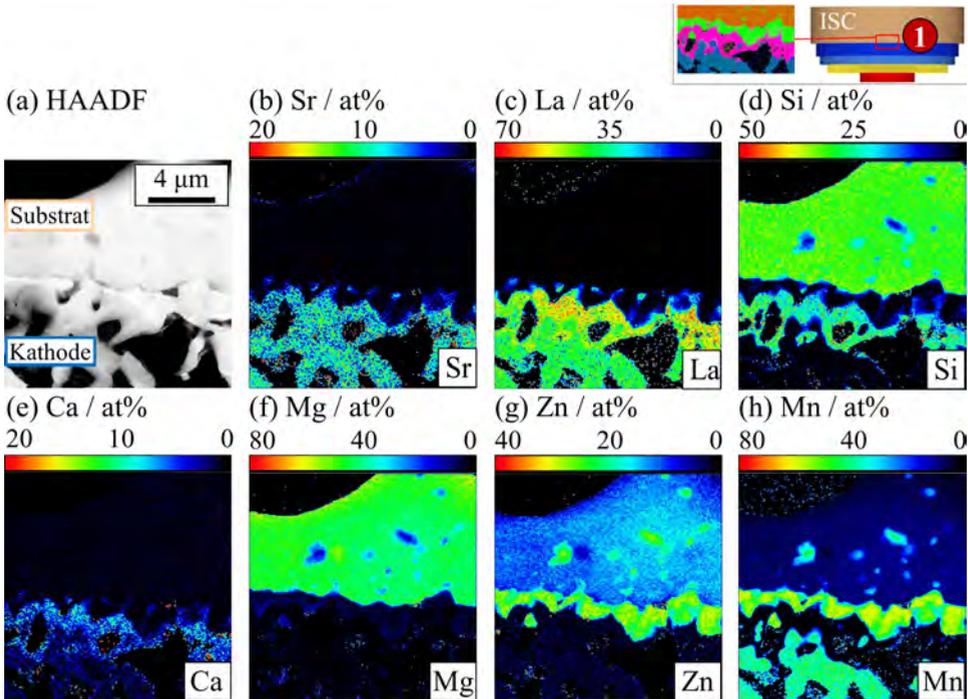


Abbildung 4.3: STEM/EDXS Messung der Grenzfläche zwischen Forsterit und LSM-KLS (Probe C1704 V1.1D, mit (1) markiert in Abb. 4.2). Deutlich sind zwei Fremdphasen zu erkennen: eine Lanthan-, Strontium- und Silizium-reiche und eine Zink- und Mangan-reiche Schicht. Die Elemente Zirkon und Yttrium liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Der Fehler liegt bei etwa 3 at%, Kohlenstoff und Sauerstoff wurden entfaltet und sind somit nicht Teil der Quantifizierung [Sch18].

chungen kann die Fremdphase dem Apatit $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ zugeordnet werden (hexagonal, Kristallraumgruppe: P63/m, Gitterparameter: $a = 0.97 \text{ nm}$, $c = 0.72 \text{ nm}$).

Innerhalb der Kathode (weiter entfernt vom Substrat) und speziell in der KFS werden keine Siliziumausscheidungen gefunden. Ein Signal wird lediglich im Bereich des Messfehlers ($< 3 \text{ at\%}$) detektiert (siehe z.B. Abb. 4.6 (e)). Hinsichtlich der elektrochemischen Verhaltens der Elektrode ist dies positiv, da Silizium im Kathodenbereich die Verlustanteile erhöht. Kleine Si-Ausscheidungen, wie ein Si-Nanofilm, können jedoch nicht ausgeschlossen werden, da der Röntgenpeak von Si sehr stark mit Y und Zr überlappt. Deutlich ist, dass Silizium aus dem Substrat an der Grenzfläche zur Kathode wenige Mikrometer ins LSM diffundiert, wo sich die Apatitphase bildet. Das LSM verhindert effektiv durch die Reaktion an der Grenzfläche zum Substrat eine großflächige Vergiftung der KFS mit Silizium.

Die beiden Sekundärphasen ZnMn_2O_4 und $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ entstehen während des Kosinterns. Eine Festkörperdiffusion von Zink- und Siliziumkationen aus dem Substrat und Lanthan-, Strontium- und Mangankationen aus der KLS ermöglicht die Bildung der Spinell- und Apatitschichten zwischen dem Substrat und der KLS. Darüber hinaus breitet sich Zink über eine

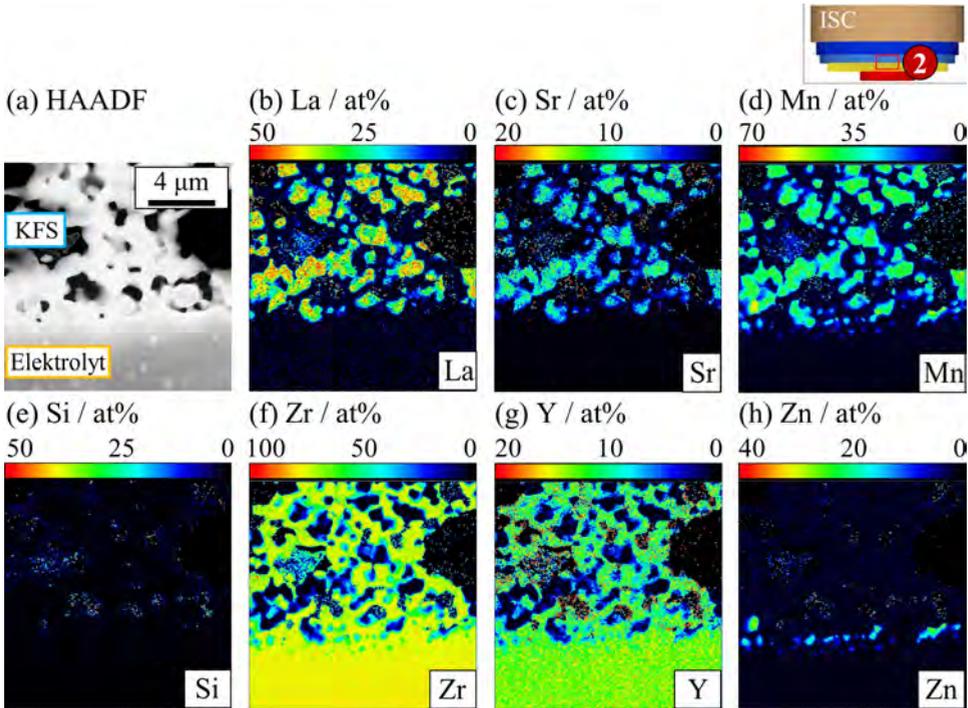


Abbildung 4.6: STEM/EDXS-Messung der Grenzfläche zwischen KFS und Elektrolyt (mit (2) markiert in Abb. 4.2). Deutlich sind Zink-/ Mangan-reiche Bereiche zu erkennen. Die Elemente Silizium und Magnesium liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Der Fehler liegt bei etwa 3 at% [Sch18]. Probe: C1704 V1.1D (ungealtert).

Distanz von bis zu 90 μm über die Gasphase entlang der Porenstruktur der beiden Kathodenschichten aus und scheidet sich als ZnMn_2O_4 innerhalb der KLS und an der Grenzfläche KFS/Elektrolyt ab.

4.1.2 Mangandiffusion

Wie in Abschnitt 2.6 diskutiert, findet in A-Platz understöchiometrischen LSM-Kathoden während des Sinterns eine Mangandiffusion statt. Abgedampftes Mangan gelangt über den offenen Porenraum in andere Zellbereiche. In der untersuchten ISC (C1704 V1.1D) ist eine ausgeprägte Mn-Diffusion festzustellen. Mittels STEM/EDXS wird die gemessene Zusammensetzung der Kathodenschicht mit der nominellen verglichen (siehe Tabelle 4.2). Die Messung zeigt einen reduzierten Mangankationengehalt (nominell 50 at%, gemessen 42 at%) sowohl in KLS als auch KFS. In der folgenden Auflistung wird auf die Auswirkung des Mn auf die jeweilige Materialphase eingegangen:

Tabelle 4.2: Vergleich der nominellen und mittels STEM/EDXS gemessenen Zusammensetzung der LSM- und YSZ-Phase der Kathode [Wan20]. Probe: C1704 V1.1D (ungealtert).

	STEM/EDXS					
	Konzentration / at%					
	LSM Phase			YSZ Phase		
	nominell	gemessen (KLS)	gemessen (KFS)	nominell	gemessen (KFS)	
Lanthan	39.2	42	42	0		3
Strontium	9.8	10	11	0		0
Mangan	50	42	42	0		4
Yttrium	0	0	0	16		13
Zirkon	0	1	2	84		77
Andere	0	5	3	0		3

- (i) In der KFS wird im YSZ eine kleine einstellige Mn-Konzentration (durchschnittlich 4 at%) gefunden (siehe Tabelle 4.2).²
- (ii) Abbildung 4.3 (h) zeigt den Mangananteil im Forsteritsubstat. Zusätzlich zu ZnMn_2O_4 -Ausscheidungen wird im Volumen ein Anteil von 10 - 20 at% Mn detektiert. Die Eindringtiefe beträgt etwa 60 μm .
- (iii) STEM/EDXS-Untersuchungen bestätigen einen linearen Mangangradienten im Elektrolyten mit 3 at% Mn nahe der Kathode und < 1 at% Mn nahe der Anode (siehe Abb. 4.7 (b)). Da keine Ausscheidungen oder erhöhte Mangankonzentrationen an Korngrenzen beobachtet werden, findet der Transport über Volumendiffusion durch das YSZ-Gitter statt. Die Elemente Ni, Mg, Sr und Si liegen unterhalb der Nachweisgrenze (< 1 at%). Der Mn-Gehalt korreliert direkt mit der YSZ-Korngröße und der Porosität des Elektrolyten (siehe Abbildung 4.7 (a) und Abbildung 4.8). Aus den Arbeiten von Appel [App95] und Zhang *et al.* [Zha09] ist bekannt, dass Mn das Sintern von YSZ durch beschleunigtes Kornwachstum und Verdichtung fördert (größere Körner im Elektrolyten nahe der Kathode). Der unerwünschte Effekt der Mangandiffusion leistet damit einen positiven Beitrag zur Elektrolytverdichtung (Verringerung der Porosität), was eine Herabsetzung der Sintertemperatur erlaubt.
- (iv) Mit STEM/EDXS werden MnO_x -Ausscheidungen mit einem Partikeldurchmesser von einigen zehn bis einigen hundert Nanometern detektiert (siehe Abb. 4.2). Im YSZ- oder Nickel-Volumen der Anode wird kein Mangan gefunden. Mittels SAED wird für die Ausscheidungen eine zu MnO passende charakteristische kubische NaCl-Struktur ($a = 0.44 \text{ nm}$) bestimmt. Zusätzliche Beugungsreflexe und ein im Vergleich zu MnO reduzierter Sauerstoffgehalt weisen jedoch auf ein sauerstoffarmes MnO_x hin ($x < 1$).³ Die

² Der Fehler der Messung ist < 3 %.

³ Die Ergebnisse werden hier nicht gezeigt, siehe [Wan20] und [Sch18].

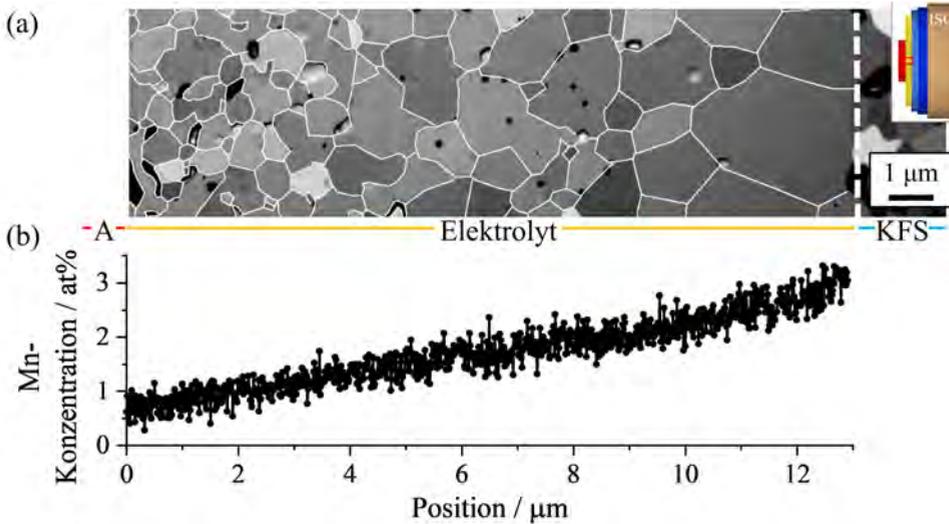


Abbildung 4.7: (a) REM-Aufnahme eines FIB-Schliffes des Elektrolytquerschnitts (Anodenseite links, Kathodenseite rechts) mit hervorgehobenen Korngrenzen. (b) Linescan der Mangankonzentration über den Querschnitt (ermittelt mittels STEM/EDXS). Es ist ein linearer Abfall der Mn-Konzentration entlang des Elektrolyten von Kathode zu Anode erkennbar. Probe: C1704 V1.1A.

geringe Mn-Konzentration im Elektrolytbereich nahe der Anode weist darauf hin, dass Mangan beim Kosintern über die Gasphase (z.B. als $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (g)), siehe Abschnitt 2.6) in die Anode diffundiert. Dies kann die Verluste in der Anode erhöhen, da z.B. Dreiphasengrenzen zwischen Nickel, YSZ und Gasphase blockiert werden, wird aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Der Einfluss der Mangandiffusion auf die YSZ-Kristallstruktur wird in Abbildung 4.8 anhand einer gealterten Probe untersucht.⁴ Aufgrund der Versuchsdauer von 2000 h bei einer Betriebstemperatur von 750 °C wird alterungsbedingt im 8YSZ eine örtliche Phasenumwandlung der kubischen in die schlechter leitende tetragonale t'' -Phase erwartet.⁵ Abbildung 4.8 stellt die verschiedenen YSZ-Kristallstrukturen in KFS, Elektrolyt und Anode dar: (a) zeigt ein SAED-Muster in [111]-Orientierung, aufgenommen in einem YSZ-Korn in der KFS. Das Muster ist kompatibel mit der kubischen Kristallstruktur (Fluorit, Kristallraumgruppe $Fm\bar{3}m$, Gitterparameter: $a_c = 0.51$ nm). Die gleiche YSZ-Kristallstruktur findet sich im Elektrolyten in der Nähe der Grenzfläche KFS/Elektrolyt (vgl. Abbildung 4.8 (b)) und im mittleren Bereich des Elektrolyten (Abbildung 4.8 (c)). Zusätzliche Reflexe sind in SAED-Mustern nahe der Elektrolyt/Anoden-Grenzfläche und in YSZ-Körnern der Anode deutlich erkennbar. Diese Re-

⁴ Alterung über 2000 h im SOFC-Betrieb bei 750 °C, Stromdichte $j = 100 \text{ mAcm}^{-2}$, Kathode: syn. Luft, Anode: H_2

⁵ YSZ mit einem Yttriumoxid-Gehalt $> 10 \text{ mol}\%$ ist in der kubischen Phase dauerhaft stabilisiert, während 8YSZ nur teilweise stabilisiert ist (Unterabschnitt 2.5.2 und [But06, Pet09]).

flexe lassen sich der t'' -YSZ-Phase (P42/nmc) zuordnen.⁶ Dort hat punktuell eine Umwandlung der YSZ-Kristallstruktur stattgefunden.

Ein Vergleich der Mn-Verteilung über den Elektrolyten (Abb. 4.7) mit der YSZ-Kristallstruktur ergibt, dass das Auftreten von Mn die kubische YSZ-Phase stabilisiert (in Übereinstimmung mit [Kaw98]). In der Anode löst sich beim Sintern NiO im YSZ, während der Reduktion im Betrieb entstehen Nickelionen, welche die Bildung von t'' -YSZ beschleunigen (siehe Unterabschnitt 2.4.3 und [But09]). Da kein stabilisierendes Mangan im YSZ vorhanden ist, wird dieser Vorgang nicht gehemmt.

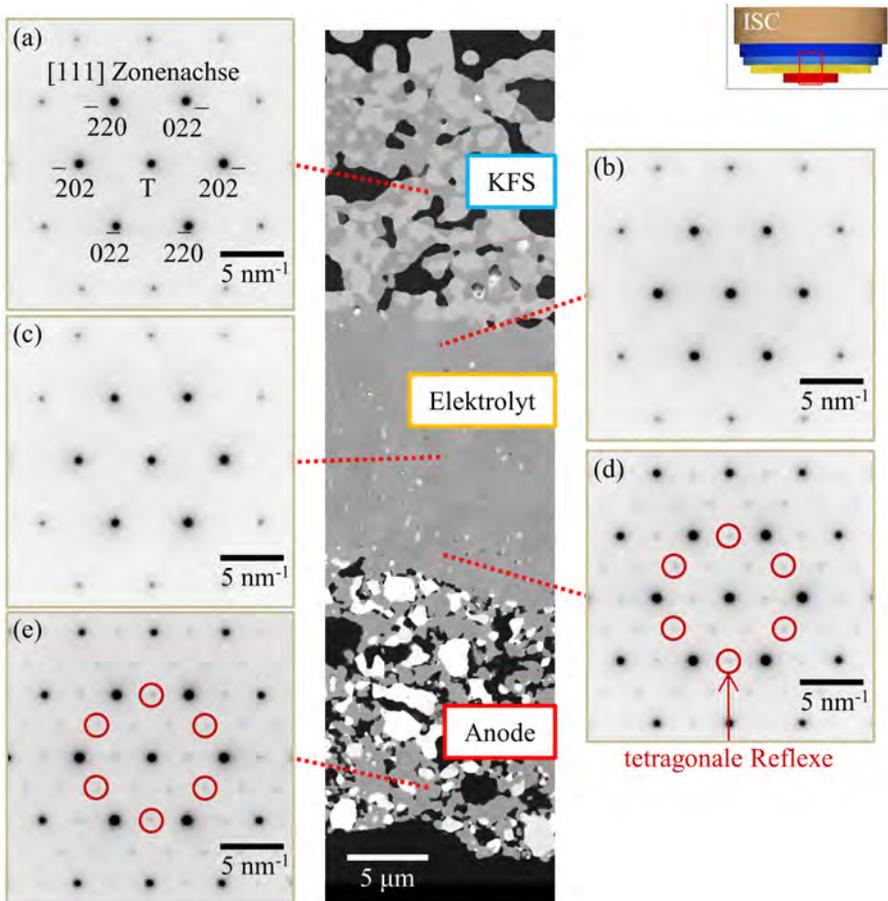


Abbildung 4.8: REM-Aufnahme und SAED-Beugungsbilder von YSZ (kubische [111] Richtung) von verschiedenen Bereichen der Funktionsschichten: (a)-(c) YSZ weist Reflexionen der kubischen Kristallstruktur auf; (d)-(e) kubische und zusätzliche tetragonale Reflexionen (durch rote Kreise markiert) zeigen das Auftreten der t'' YSZ-Phase in der Nähe der Anode und des Elektrolyten [Wan20]. Probe: C1803 V2.2A.

⁶ Im Gegensatz zur tetragonalen Gleichgewichtsphase ist das c/a -Verhältnis der c - und a -Gitterparameter in der metastabilen t'' -Phase 1.

Die Untersuchungen bestätigen die in Unterabschnitt 2.4.1 genannten Studien, welche bei einer Unterstöchiometrie auf dem A-Platz von LSM ein Mangan-Überangebot feststellen. Mangan diffundiert über Volumen- und Gasphasendiffusion in Kathode, Elektrolyt, Anode und in kathodennahe Bereiche des Substrats. Im Elektrolyten wird dadurch eine bessere Versinterung und Phasenstabilität erreicht. Der Einfluss der ZnMn_2O_4 -Fremdphase an der Kathoden/Substrat- und der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche auf das elektrochemische Verhalten der ISC wird ab Unterunterabschnitt 4.1.3.2 näher betrachtet.

4.1.3 Rekonstruktion der Mikrostruktur

4.1.3.1 Substrat

Die Poren im Substrat weisen herstellungsbedingt eine längliche, zylindrische Form auf, da sie beim Verbrennen der faserartigen Stützstruktur beim Sintern entstehen (s. Abschnitt 3.1 und Abb. 4.9 (a)). Sowohl in der REM-Aufnahme (Abb. 4.9 (b)), als auch in der μ -CT-Rekonstruktion (Abb. 4.10) ist diese faserartige Struktur der Poren zu erkennen, welche vorzugsweise orthogonal zur Gasdiffusionsrichtung verläuft.

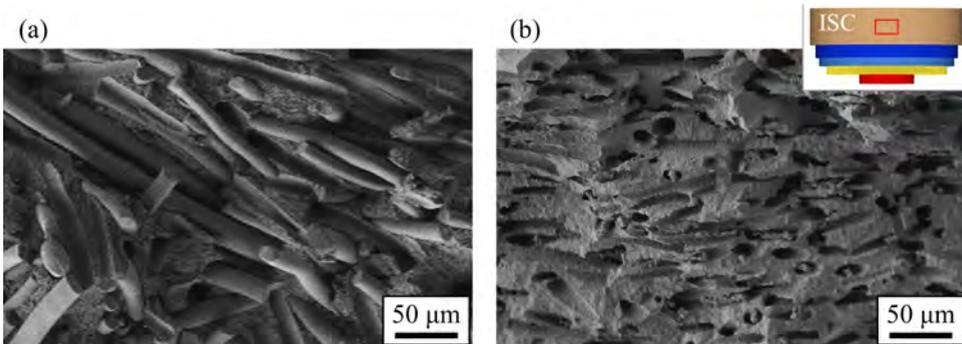


Abbildung 4.9: Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop (1.3 keV, Everhart-Thornley-Detektor) des Substratquerschnitts vor (a) und nach (b) der Sinterung. Da die Poren aus den beim Sinterprozess verbrennenden Fasern resultieren, weisen diese eine längliche, faserartige Struktur auf.

Die Mikrostruktur des Substrats wurde dreidimensional im μ -CT untersucht. Dazu wurden in Drehschritten von 0.1 Grad 3601 Projektionsbilder aufgenommen bei einer Auflösung von $0.5 \mu\text{m}$ pro Voxel. Die Scanzeit betrug 4.5 h (Quellenspannung: 60 kV, Quellenstrom: $500 \mu\text{A}$). Ein Schnittbild des rekonstruierten Volumens ist in Abbildung 4.10 (a) dargestellt. Mit den in Abschnitt 3.3 erläuterten Methoden wurden die Graustufenbilder gefiltert und segmentiert. Das resultierende Mikrostrukturvolumen ist in Abbildung 4.10 (b) visualisiert. Das abgebildete Volumen von $V = 0.18 \text{ mm}^3$ (Kantenlänge entspricht halber Substratdicke) überschreitet das

nötige repräsentative Volumenelement⁷ und erlaubt somit eine aussagekräftige Untersuchung des Substratgefüges. Die Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die Porenvorzugsrichtung orthogonal zur Gastransportrichtung wird bestätigt. Die Porentortuosität in Vorzugsrichtung liegt mit $\tau_{pore,\perp} = 5-6$ etwa 50 % unter der Tortuosität in Gasdiffusionsrichtung ($\tau_{pore,\parallel} = 10.8$). Die resultierenden Gasdiffusionsverluste werden in Unterunterabschnitt 4.1.4.1 anhand der berechneten Mikrostrukturparameter abgeschätzt.

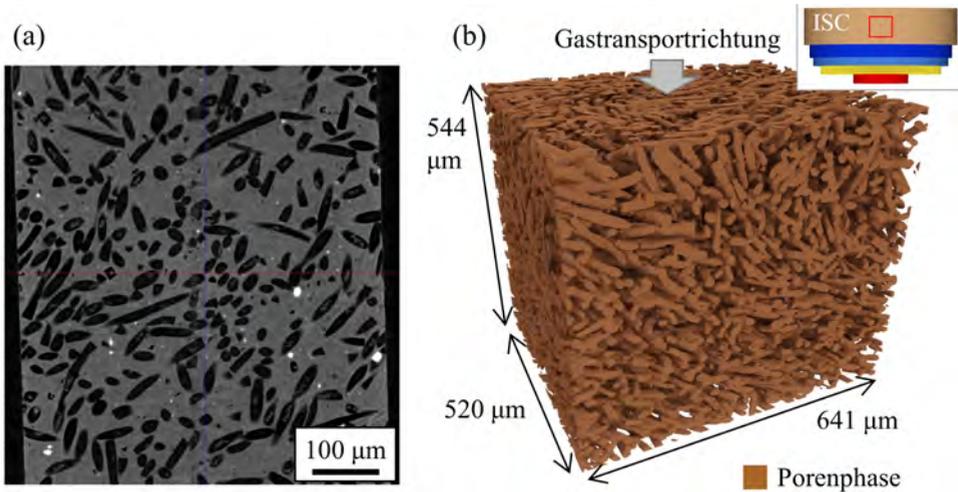


Abbildung 4.10: μ -CT-Scan des Substrats: (a) Ausschnitt des durch den Scan erhaltenen Bildstapels (Voxelgröße 500 nm). Poren sind schwarz, Forsterit grau dargestellt. Helle Bereiche sind dichteren Fremdphasen zuzuschreiben. (b) Visualisierung des rekonstruierten Substratvolumens ($V = 0.18 \text{ mm}^3$). Die Materialphase ist transparent. Probe: C1704 V1.1D.

4.1.3.2 Grenzfläche Substrat-Kathode

Im Folgenden sollen über STEM/EDXS die Graustufenwerten der REM-Aufnahmen und die Materialzusammensetzung der Substrat/KLS-Grenzfläche (siehe Abbildung 4.11) korreliert werden. Der Inlens-SE-Detektor (Abbildung 4.11 (b)) ist kompositionssensitiv und zeigt anhand des Materialkontrastes unterschiedliche Phasen an der Grenzfläche. Neben den Poren (schwarz) werden zwei zusätzliche Phasen (eine helle Phase grenzt ans Substrat und eine dunkle Phase grenzt an die KLS) zwischen dem dunklen Substrat und der hellen KLS detektiert. Die mit STEM/EDXS erhaltenen Elementinformationen erlauben es, die helle Sekundärphase mit ZnMn_2O_4 und die dunklere mit $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ zu korrelieren. Die Aufnahme im ETD

⁷ Joos definiert für die zweiphasige LSCF-Kathode, dass 10 bis 15 Partikel pro Kantenlänge ausreichen, um repräsentative Ergebnisse zu erzielen [Joo17]. Bei einem mittleren Partikeldurchmesser von 12.2 μm (Forsterit) liegen in der Rekonstruktion (Abb. 4.10) mehr als 40 Partikel pro Kantenlänge vor. Trotz des Unterschieds zum LSCF wird dies als ausreichend angesehen.

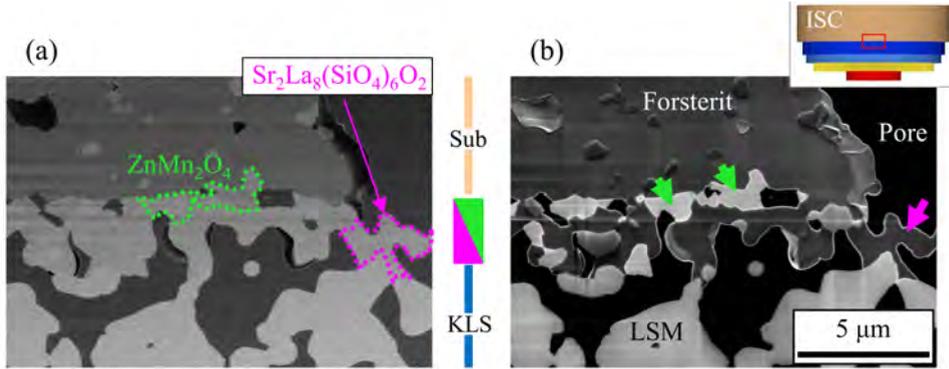


Abbildung 4.11: Materialkontrast im REM an Grenzfläche Substrat/ Kathode (1.3 keV): (a) ETD, (b) Inlens-SE-Detektor. Eine Korrelation zwischen ETD-, Inlens-Information und STEM/EDXS Erkenntnissen (siehe Abb. 4.3) erlaubt die Unterscheidung der Fremdphasen an der Grenzfläche in der 3D-Rekonstruktion. Exemplarisch wurden zwei Bereiche zur Verdeutlichung markiert.

(Abbildung 4.11 (a)) erleichtert die Zuweisung, da hier kein Materialkontrast der Fremdphasen, jedoch der Übergang zum Substrat ersichtlich ist.

Die Verknüpfung der Informationen aus STEM/EDXS und REM erlaubt die Segmentierung der

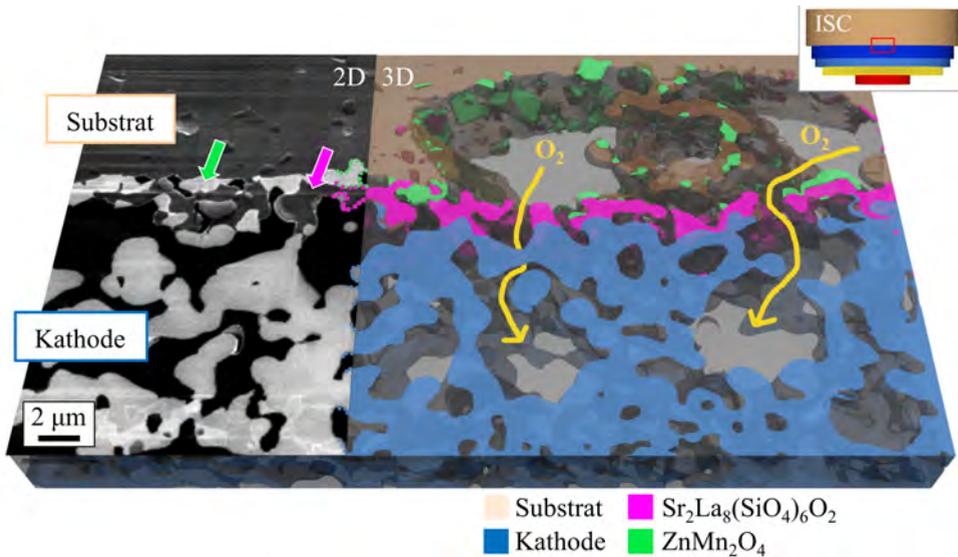


Abbildung 4.12: Grenzfläche Substrat/Kathode: REM-Graustufenbild (links) und rekonstruiertes Volumen (rechts). Die Elementinformationen der STEM/EDXS-Untersuchung (cf. Abb. 4.2) ermöglichen die korrelative Zuweisung der Sekundärphasen $ZnMn_2O_4$ und $Sr_2La_8(SiO_4)_6O_2$. Die Lücken innerhalb der Fremdphasen ermöglichen ein kontinuierliches Porennetzwerk (transparente Phase) zwischen Substrat und Kathode. Die gelben Pfeile zeigen mögliche Sauerstoffdiffusionswege auf, die die Kathodenfunktionalität sicherstellen.

Primär- und Sekundärphasen im Datensatz der 3D-FIB/REM-Tomographie. Die rekonstruierte Mikrostruktur (siehe Abb. 4.12) mit einem Volumen von $V = 5641 \mu\text{m}^3$ zeigt die räumliche Anordnung der elektrochemisch inaktiven Fremdphasen ZnMn_2O_4 (grün) und $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (Magenta). Da die elektrochemische Aktivität dieses Zellbereichs von untergeordneter Bedeutung für die Zelleistung ist,⁸ wird der Einfluss der Fremdphasen auf die Gasdiffusionsverluste analysiert. Insbesondere eine durchgängige, dichte Schicht blockiert die Diffusion von Sauerstoff an der Grenzfläche. Es sind jedoch deutliche Lücken in den Schichten der beiden Sekundärphasen zu erkennen. Dieses zusammenhängende Porennetzwerk deutet auf ausreichende Diffusionspfade entlang des Porenraums über die Substrat/KLS-Grenzfläche hinweg hin (siehe Pfeile in Abb. 4.12). Der geringe Einfluss der Sekundärphasen auf die Zelleistung wird in Unterunterabschnitt 4.1.4.1 anhand einer FEM-Simulation auf Basis der rekonstruierten Mikrostruktur bestätigt.

4.1.3.3 Kathode

Mittels 3D-FIB/REM-Tomographie (siehe Unterunterabschnitt 3.2.4.1) wird das Kathodenvolumen rekonstruiert ($V = 43\,148 \mu\text{m}^3$). Die berechneten Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Abbildung 4.13 zeigt die segmentierte Mikrostruktur. Im rechten Bereich ist die Spinellfremdphase hervorgehoben: die in Abb. 4.2 detektierten ZnMn_2O_4 -Ausscheidungen im Submikrometerbereich an der Grenzfläche KFS/Elektrolyt sind erkennbar. Im KFS-nahen Bereich des Elektrolyten werden ebenfalls ZnMn_2O_4 -Ausscheidungen an YSZ-Tripelpunkten zwischen drei YSZ-Körnern gefunden. Innerhalb der KFS werden kaum Fremdphasen detektiert, jedoch im gesamten Bereich der KLS. Die Ausscheidungen finden sich zwischen Porenphase und LSM, nicht innerhalb der LSM-Partikel (siehe roter Pfeil in Abb. 4.13). Dies deutet auf eine Reaktion (beim Sintern) von im Porenraum diffundierendem Zink mit im LSM enthaltenen Mangan zu ZnMn_2O_4 hin.

Speziell das Auftreten nahe der KFS/Elektrolyt-Grenzfläche ist kritisch, da es sich hier um den elektrochemisch aktiven Bereich handelt. Studien an anderen Zelldesigns haben gezeigt, dass für den Sauerstoffionentransport im Elektrolyten eine nicht durchgängige Schicht von Sekundärphasen toleriert werden kann, da der Ladungstransfer an der Grenzfläche immer noch stattfinden kann [Wan17, Szál8b]. Wird der Ladungstransfer durch die Bildung von Fremdphasen an den elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenzen aber großflächig behindert (siehe Abschnitt 2.4 und Abschnitt 2.5), steigen die Verluste in der Kathode.

In der FIB/REM-Tomographie können größere ZnMn_2O_4 -Partikel (mehrere hundert Nanometer Durchmesser) an der KFS/Elektrolyt-Grenzfläche identifiziert werden. Abbildung 4.14 illustriert, dass neben diesen Präzipitaten ebenfalls eine Interdiffusion von Zn und Mangan während der Herstellung im Bereich des Porenraums in Betracht gezogen werden muss, welche

⁸ Im Gegensatz zu anoden- oder metallgestützten Zellen, wo zusätzlich ein Elektronentransport im Substrat und über die Substrat/Elektroden-Grenzfläche stattfindet (siehe Abschnitt 2.3), erfolgt in der ISC kein Stromfluss über die Grenzfläche.

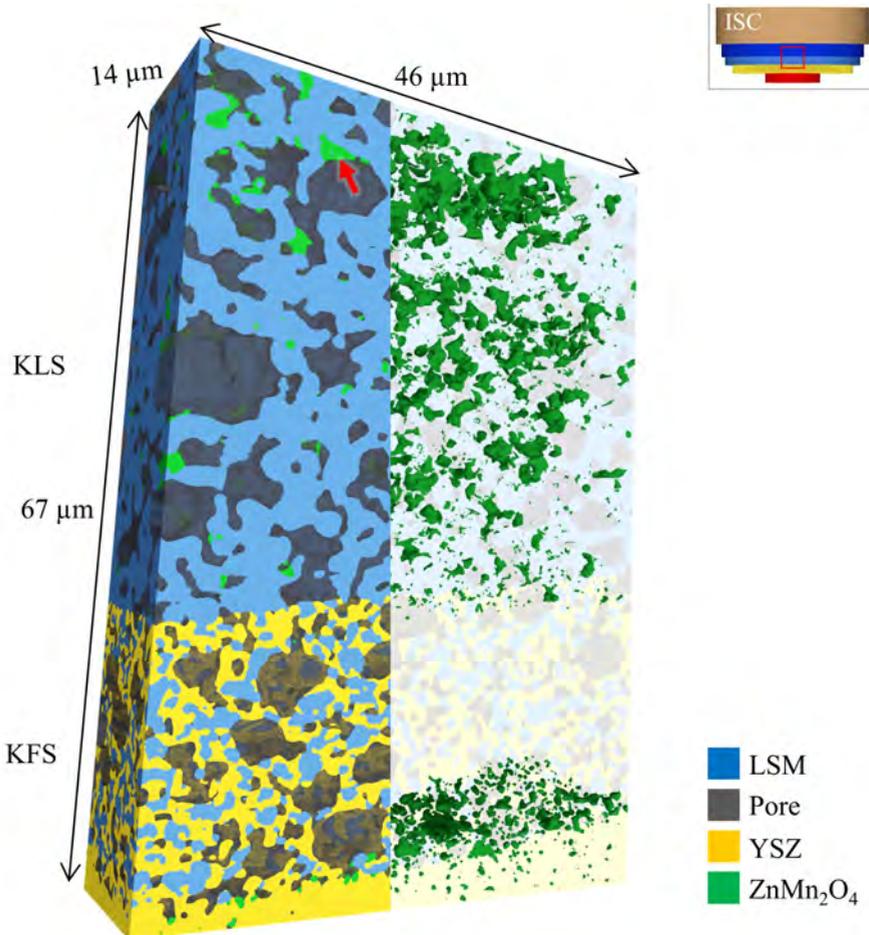


Abbildung 4.13: Mittels FIB/REM-Tomographie rekonstruiertes Kathodenvolumen. Im rechten Bildausschnitt sind die Primärphasen (LSM, YSZ, Pore) transparent dargestellt, um die räumliche Verteilung der Fremdphase ZMO besser zu verdeutlichen. Das gezeigte Volumen dient als Grundlage zur Bestimmung der in Tabelle 4.3 dargelegten Mikrostrukturparameter. Probe: C1704 V1.5B.

das elektrochemische Verhalten beeinflusst (schematische an einer Pore durch die rote Linie gekennzeichnet). Die Kationen sind dann entweder im Poren-nahen Volumen gelöst oder es bildet sich ein Zink-/ZnMn₂O₄-Nanofilm im Porenraum. Generell ist ein Nachweis schwierig, da nur von geringen Anteilen ausgegangen wird. Eine Visualisierung mittels 3D-FIB/REM-Tomographie ist nicht möglich, da im Volumen in geringem Anteil gelöste Kationen meist keine Änderung des Materialkontrasts bewirken. Ein Nanofilm im Porenraum oder kleine Präzipitate werden nicht aufgelöst, da diese im Bereich der Voxelgröße oder darunter liegen. Zudem werden während der Datenaufbereitung vor der Segmentierung kleine Schwankungen im Graustufenkontrast zusammen mit dem Rauschen herausgefiltert.

Tabelle 4.3: Mikrostrukturparameter berechnet aus den Datensätzen von μ -CT* und FIB/REM-Tomographie**

	Materialphase	Materialanteil ϵ_i	mittlerer Partikel- durchmesser $d_i / \mu\text{m}$	Tortuosität τ_i	Dreiphasen- grenzlänge $l_{\text{TPB}} / \mu\text{m}^{-2}$
Substrat	Forsterit	0.68*	12.2*	1.4*	-
	Pore	0.32*	9.8*	10.8*	
KLS	LSM	0.65**	0.92**	1.5**	-
	ZnMn ₂ O ₄	0.02**	0.24**	-	
	Pore	0.33**	1.56**	3.9**	
KFS	LSM	0.32**	0.62**	7.3**	2.4**
	YSZ	0.36**	0.52**	2.6**	
	Pore	0.32**	0.69**	6.3**	

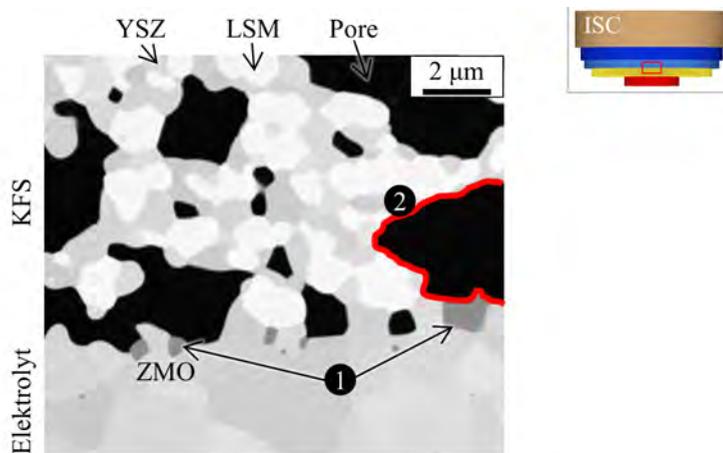


Abbildung 4.14: Grenzfläche KFS-Elektrolyt der ISC (C1704 V1.1D, Mirrordetektor, 3 keV) [Mef19]. (1) ZMO-Partikel, welche in der FIB/REM-Rekonstruktion detektierbar sind (cf. Abb. 4.13). (2) Andeutung Porenraum, der keine sichtbare ZMO-Vergiftung aufweist. Interdiffusion von Zn in diesem Bereich kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Aus diesem Grund wird ein Ausschnitt der KFS mittels STEM/EDXS höher aufgelöst betrachtet.⁹ Neben dem HAADF-Bild sind in Abbildung 4.15 die wichtigsten Elementverteilungskarten aufgeführt. Die Korngrenzen zwischen LSM und YSZ (*edge-on*, siehe gelber Kasten) weisen keine Fremdphasen auf. Betrachtet man die Elementverteilungskarten von Mn und Zn, werden im Porenraum kleine Anhäufungen sichtbar (rote Pfeile), die jeweils ein Mn- und Zn-Signal aber keine weiteren Signale der übrigen Elemente wie La, Sr oder Zr aufweisen. Somit ist der

⁹ Eine STEM/EDXS-Untersuchung der gleichen Probe bei geringerer Vergrößerung ist in Abbildung 3.16 dargestellt.

Nachweis gegeben, dass bereits nach der Herstellung nicht nur große ZMO-Agglomerate (siehe weiße Pfeile), sondern auch ZMO-Nanopartikel im Porenraum vorliegen.

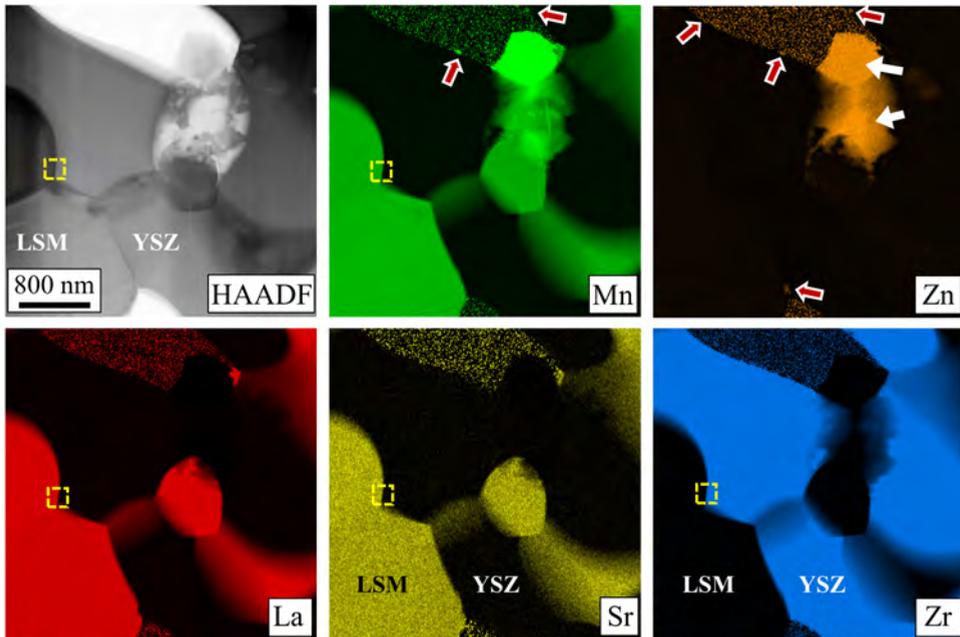


Abbildung 4.15: STEM/EDXS-Mapping der KFS (Probe C1704 V1.1D). Korngrenzen (*edge-on*) zwischen LSM und YSZ weisen keine Fremdphasen auf (siehe z.B. gelber Kasten). Im Porenraum heben sich einzelne ZMO-Nanopartikel vom statistischen Rauschen ab (siehe rote Pfeile) [Mef19].

Ziel der folgenden Untersuchung ist es, den Einfluss einer ZMO-Vergiftung im Alterungsverlauf zu analysieren. Dabei wird die mikrostrukturelle Veränderung wie die Agglomeration des ZMO-Nanofilms an ISC's verschiedener Alterungsstadien im REM betrachtet. In Abbildung 4.16 sind Bruchkanten der KFS dargestellt. Die KFS der ungealterten Zelle (C1704 V1.1D) in Abbildung 4.16 (a) zeigt definierte Übergänge zwischen den versinterten Partikeln und weist im Gegensatz zu (b) und (c) keine Besonderheiten auf. In Abbildung 4.16 (b) hingegen werden zwischen LSM und YSZ im gesamten Bildausschnitt Nanoporen deutlich (siehe roter Pfeil). Diese treten nur im elektrochemisch aktiven Bereich der Kathode auf, welcher unter Last zwischen 2 und 5 μm von der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche in das KFS-Volumen eindringt (siehe Gleichung 3.19). Die Zelle wurde mit einer für die ISC hohen mittleren Stromdichte von 400 mA cm^{-2} betrieben. Die Bildung der Nanoporen unter starker Polarisation ist in der Literatur bekannt [Hen06, Adl04, Web02, Kuz03] und wurde in Unterabschnitt 2.4.1 diskutiert. Diese hat eine Vergrößerung der Dreiphasengrenzlänge und somit Verringerung des Ladungstransferwiderstandes (siehe Gleichung 3.18) zur Folge. In Abbildung 4.16 (b) ist lediglich die Veränderung im LSM und keine Agglomeration der ZMO-Fremdphase zu erkennen. Abbildung 4.16 (c) zeigt die KFS der ISC nach Betrieb bei einer mittleren Stromdichte von 100 mA cm^{-2}

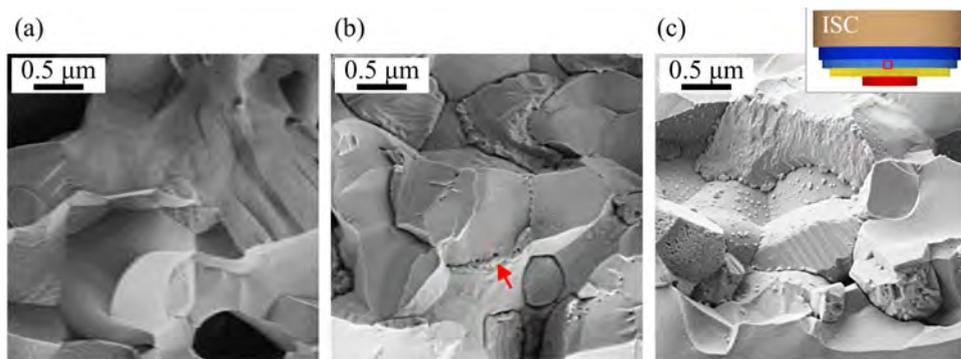


Abbildung 4.16: REM-Aufnahme (ETD, 1.3 keV) der KFS der ISC verschiedener Altersstadien nahe des Elektrolyten: (a) ungealtert (Probe C1704 V1.1D), (b) Alterung über 100 h bei $T = 850\text{ °C}$ und $j = 400\text{ mA cm}^{-2}$ in Luft (Probe C1704 V1.5B), (c) Alterung über 2000 h bei $T = 750\text{ °C}$ und $j = 100\text{ mA cm}^{-2}$ in Luft (Probe C1803 V2.2A). Der dunkle Kontrast in (b) wird durch die Topographie von Nanoporen (roter Pfeil) zwischen LSM und YSZ verursacht.

über 2000 h. Zusätzlich zu den Nanoporen werden weitere mikrostrukturelle Veränderungen detektiert, die im Folgenden diskutiert werden.

Im Porenraum von Probe C1803 V2.2A (Abbildung 4.16 (c)) werden neben den Nanoporen im elektrochemisch aktiven Bereich ebenfalls Partikel mit Durchmesser zwischen 20 und 80 nm detektiert. STEM/EDXS-Untersuchungen (siehe Abbildung 4.17) ergeben, dass es sich hierbei um ZMO-Nanopartikel handelt. Es wird davon ausgegangen, dass die unter Last eintretende Kationendiffusion hin zu höheren pO_2 die Bildung von ZMO begünstigt (siehe Unterabschnitt 2.4.1). Hierbei können sowohl im YSZ gelöste Mangan- und Zinkkationen als auch im LSM nach der Entmischung frei gewordene Mn-Kationen und gelöste Zn-Kationen zur ZMO-Bildung führen. Da die Kationen bevorzugt auf der Oberfläche diffundieren [Hen06], führt dies zur beobachteten Ausbildung der Nanopartikel. Es ist somit zu erwarten, dass die Leistung unter Last mit der Zeit ansteigt, da weniger Fläche von Zink oder ZMO belegt ist. Trotzdem bleiben Teile der Dreiphasengrenze mit ZMO belegt, was zu einer Verringerung der Dreiphasengrenze im Vergleich zur unvergifteten Zelle führt. Dies wird in Abbildung 4.18 veranschaulicht: in (c) grün markierte ZMO-Bereiche (sowohl Nanopartikel als auch größere Partikel (die Identifizierung erfolgte in Abb. 4.17)) haben keinen direkten Einfluss auf das elektrochemische Verhalten, wohingegen rot markierte Nanopartikel direkt die Dreiphasengrenze blockieren und den Ladungstransferwiderstand erhöhen.

Die Ausbildung dieser Nanopartikel im Alterungsverlauf kann als Bestätigung dafür gewertet werden, dass ZMO bzw. Zink nach der Sinterung fein verteilt im Porenraum vorliegt (die Indizien aus Abb. 4.15 werden belegt). Um Aussagen treffen zu können, wie sich die räumliche Verteilung von ZMO an der Grenzfläche zwischen KFS und Elektrolyt auf den Polarisationswiderstand auswirkt, werden in Unterunterabschnitt 4.1.4.2 gezielt Kathodenmodellzellen untersucht.

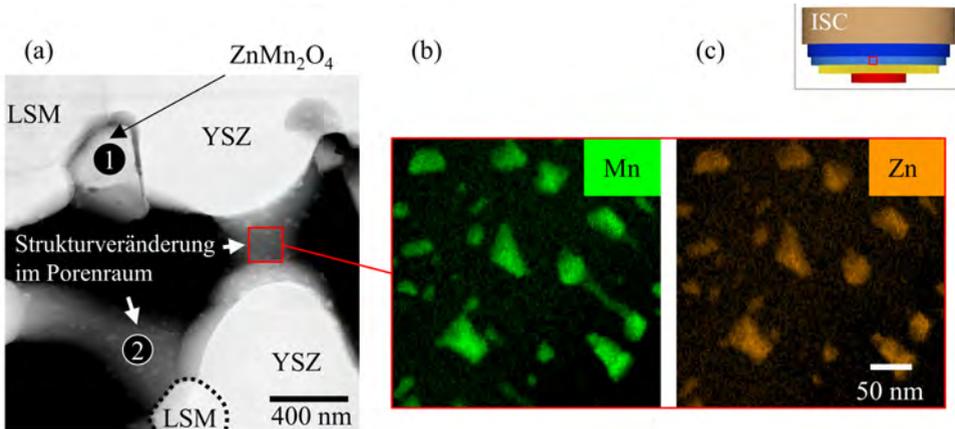


Abbildung 4.17: STEM/EDXS-Untersuchung der KFS der gealterten Probe aus Abb. 4.16 (c) (2000 h bei $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $j = 100\text{ mA cm}^{-2}$ in Luft (Probe C1803 V2.2A)) nahe der Elektrolytgrenzfläche: (a) HAADF-STEM-Bild: (1) ZMO-Partikel, welche bereits nach der Sinterung detektierbar sind. (2) Strukturveränderungen der Oberfläche im Porenraum. (b)/(c) STEM/EDXS zeigt das Auftreten von Mangan und Zink im Bereich der Mikrostrukturveränderungen. Es handelt sich um ZMO-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 20 - 80 nm [Mef19].

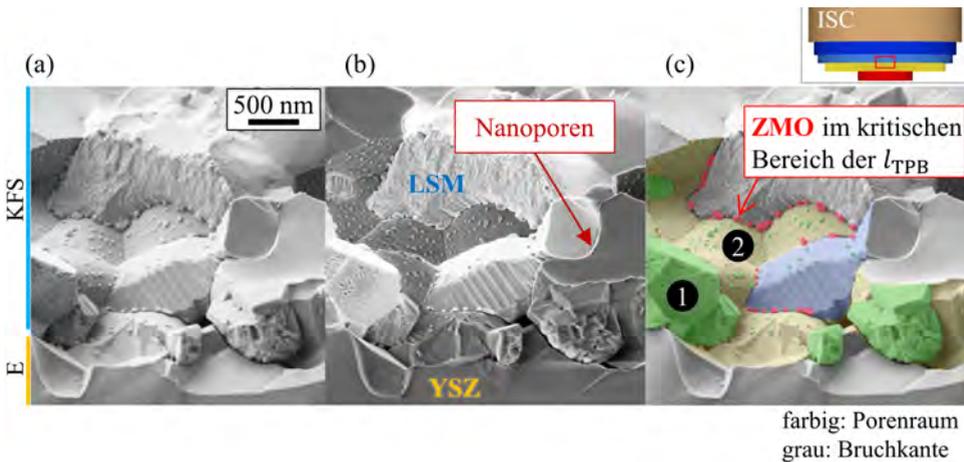


Abbildung 4.18: Grenzfläche KFS/Elektrolyt der ISC (Alterung über 2000 h bei $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $j = 100\text{ mA cm}^{-2}$ in Luft (Probe C1803 V2.2A)): (a) ETD (1.3 keV), (b) Inlens-SE-Detektor (1.3 keV), (c) eingefärbter Porenraum, der ZMO-Agglomerate zeigt: (1) große ZMO-Partikel (auflösbar in 3D-Rekonstruktion, bereits nach Herstellung vorhanden), (2) kleine ZMO-Agglomerate (20-80 nm) im elektrochemisch aktiven Bereich, welche erst nach der Alterung sichtbar werden.

4.1.3.4 Zusammenfassung der mehrskaligen mikrostrukturellen Charakterisierung

Die Erkenntnisse der mikrostrukturellen Charakterisierung der ISC lassen sich anhand der Übersicht in Abbildung 4.19 zusammenfassen:

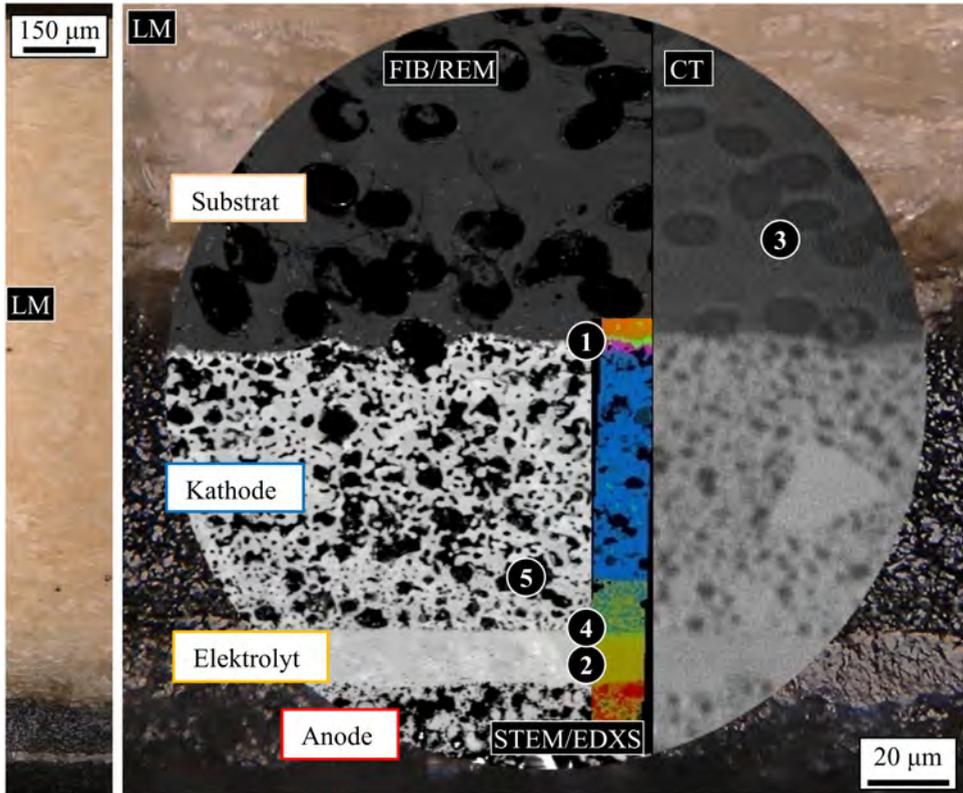


Abbildung 4.19: Einsatz verschiedener mehrskaliger Analysemethoden zur Untersuchung der ISC. Das Übersichtsbild zeigt die gesamte Zellbruchfläche (links) im Lichtmikroskop. Rechts ist ein Querschnitt der Funktionsschichten mit den unterschiedlichen Untersuchungstechniken abgebildet. Die Zusammenstellung deutet das breite Informationsspektrum ((1)-(5)) an, das mit den Analysemethoden erzielt werden kann.

- (1) An der Grenzfläche KLS/Substrat werden mittels STEM/EDXS und SAED die Fremdphasen ZnMn_2O_4 und $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ identifiziert. Eine Korrelation der EDXS- Elementverteilungskarte mit dem Graustufenkontrast der FIB/REM-Tomographie ermöglicht die Rekonstruktion von Primär- und Sekundärphasen der Grenzfläche. Die Fremdphasen bilden keine zusammenhängende Schicht, wodurch darauf geschlossen werden kann, dass diese den Sauerstofftransport im Porenraum nicht blockieren.
- (2) Der Elektrolyt weist einen linearen Mangangradienten (3 at% Mn auf Kathodenseite und weniger als 1 at% auf Anodenseite) auf. Mangan fungiert als Sinterhilfsmittel: YSZ-Korngrößen nehmen mit steigendem Mangananteil zu, die Porosität nimmt ab. Mangan stabilisiert die kubische Kristallstruktur von YSZ. Bereiche mit Mangananteil (in Kathode und Elektrolyt) weisen in Strukturuntersuchungen keine tetragonalen t' -Reflexe auf. Diese sind im anodennahen Elektrolyten und im YSZ des Anodencermets anzufinden.

- (3) μ -CT-Untersuchungen im Substrat bestätigen die Porenvorzugsrichtung orthogonal zur Transportrichtung des Kathodengases. Aus der Rekonstruktion eines Substratvolumens von 0.18 mm^3 werden Mikrostrukturparameter bestimmt, die zur Modellierung der Gasdiffusionsverluste genutzt werden können.
- (4) An der Grenzfläche KFS/Elektrolyt wird mittels STEM/EDXS die Fremdphase ZnMn_2O_4 nachgewiesen. Größere Partikel (einige hundert Nanometer) treten bevorzugt mit Kontakt zum Porenraum auf, was darauf schließen lässt, dass die Reaktanden beim Sintern über die Gasphase durch den Porenraum diffundieren. Die räumliche Verteilung dieser ZnMn_2O_4 -Partikel an der Grenzfläche KFS/Elektrolyt kann gestützt durch STEM/EDXS-Ergebnisse in der FIB/REM-Tomographie bestimmt werden (rekonstruierte Grenzfläche: $644 \mu\text{m}^2$). Zusätzlich wird gezeigt, dass im Porenraum ZMO-Nanopartikel vorliegen. Diese sind fein verteilt (bzw. die Reaktanden im Volumen gelöst), wodurch ein Nachweis im REM nicht möglich ist. Eine Alterung über 2000 h bei 100 mA cm^{-2} deckt die Agglomeration des ZMO im elektrochemisch aktiven Bereich auf. Weiterführende Untersuchungen werden an Modellproben durchgeführt, um Aussagen zum Einfluss auf das elektrochemische Verhalten zu ermöglichen (siehe Unterunterabschnitt 4.1.4.2).
- (5) Ein Kathodenvolumen (KLS + KFS + Grenzfläche Elektrolyt) mit $V > 43\,000 \mu\text{m}^3$ wird mittels FIB/REM-Tomographie rekonstruiert (siehe Abb. 4.13). Es enthält alle Primärphasen (LSM, YSZ und Pore) und die Sekundärphase ZnMn_2O_4 . Kombiniert mit den Untersuchungen aus (1) und (3) können so die Gasdiffusionsverluste der Kathodenseite abgeschätzt werden.

4.1.4 Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der ISC

4.1.4.1 Gasdiffusionsverluste

Die in jeder Schicht zur Parameterermittlung verwendeten Methodik und der resultierenden ASR_{Gas} bei $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ in synthetischer Luft sind in Abbildung 4.20 gegenübergestellt. Abbildung 4.21 (b) zeigt die temperaturabhängige Veränderung des ASR_{Gas} von Substrat, KLS und KFS (Berechnung gemäß Unterunterabschnitt 3.4.2.5). Festzuhalten ist: (i) Gasdiffusionsverluste nehmen zu höheren Temperaturen hin geringfügig zu. (ii) Durch die hohe Schichtdicke von $1250 \mu\text{m}$ und die hohe Porentortuosität von 10.8 (siehe Tabelle 4.1 und 4.3) trägt das inerte Substrat maßgeblich zu den Gasdiffusionsverlusten bei. Die Beiträge von KLS und KFS sind vernachlässigbar. Aufgrund des Herstellungsprozesses weist das Substrat eine ungünstige Porenorientierung auf (vgl. Abbildung 4.10). Aus den μ -CT-Daten kann die Gasdiffusionspolarisation für eine Porenausrichtung entlang der Gasdiffusionsrichtung und orthogonal dazu berechnet werden. Eine Optimierung der Porenorientierung des inerten Substrats (vgl. Abbildung 4.10) resultiert in einer Verringerung des $ASR_{\text{Gas,Substrat}}$ um 54 % von $45.7 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $21.1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ und syn. Luft. Die Gasdiffusionsverluste der ISC sind dann vergleichbar mit denen einer *state-of-the-art* ASC ($ASR_{\text{Gas,Substrat,ASC}} = 17 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$

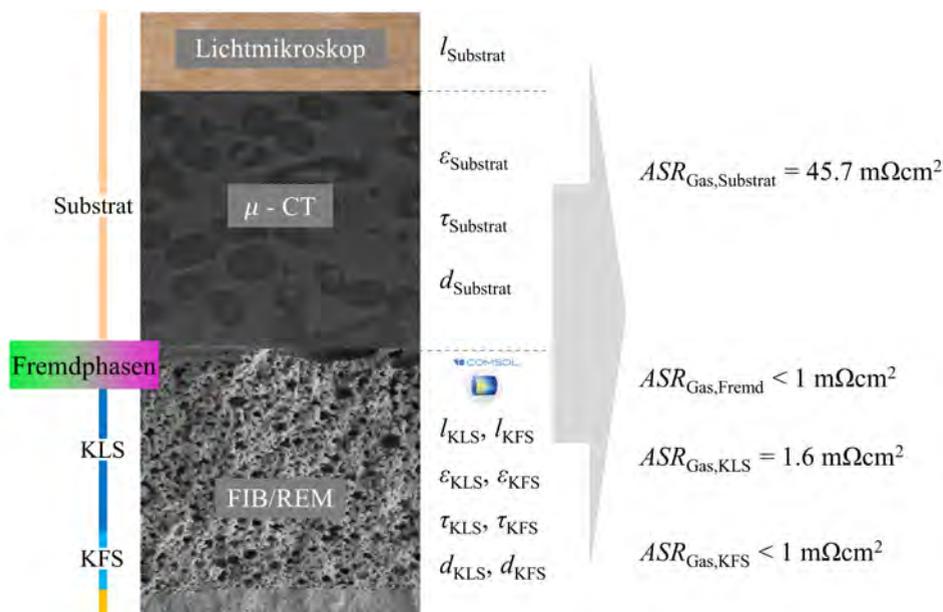


Abbildung 4.20: Veranschaulichung der verwendeten Analyseverfahren zur Bestimmung der Mikrostrukturparameter von Kathode (KLS + KFS) und Substrat der ISC und zugehörige flächenspezifische Gasdiffusionspolarisationswiderstände ($T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, syn. Luft). Die Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.3 aufgelistet.

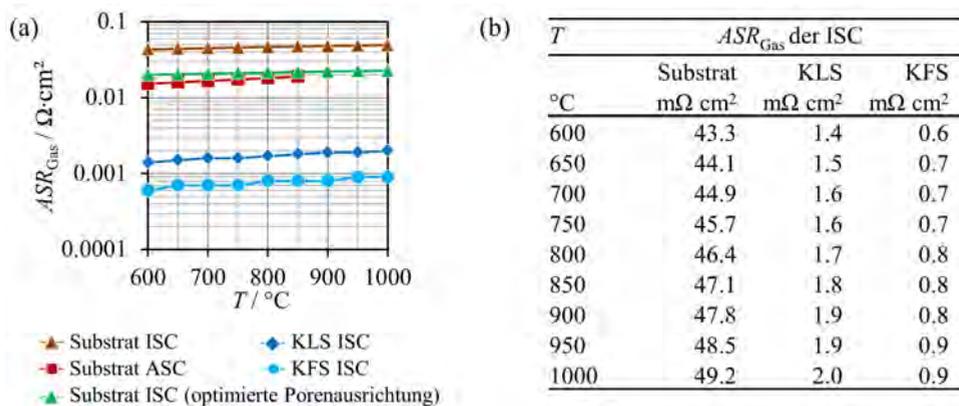


Abbildung 4.21: (a) Flächenspezifischer Gasdiffusionswiderstand als Funktion der Betriebstemperatur: Anhand von Gleichung 3.25 wurden die Werte für die ISC in syn. Luft bestimmt. Beispielhafte Werte für das Substrat der ASC (Zusammensetzung Anodengas: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60 \text{ atm}$ in H_2) wurden mittels ESB-Fit aus den experimentellen Daten ermittelt (siehe Abb. 3.24). (b) Temperaturabhängiger flächenspezifischer Gasdiffusionswiderstand von Substrat, Kathodenleitschicht KLS und Kathodenfunktionsschicht KFS der ISC (Betriebsgas: syn. Luft).

und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60 \text{ atm}$, siehe Abb. 4.21 (a)).

Der Einfluss der Spinell- und Apatitfremdphasen wird mittels FEM-Simulation (Finite-Elemente-

Methode, FEM) untersucht. Das in Abbildung 4.12 gezeigte Volumen dient als Simulationsgrundlage. Mit der kommerziellen Software Simpleware™ (Synopsys, Mountain View, USA) wird dazu ein dreidimensionales numerisches Netz erzeugt. Die FEM-Simulation wird in COMSOL Multiphysics® (COMSOL AB, Stockholm, Sweden) durchgeführt. Im Gegensatz zu 2D-FEM-Simulationen ganzer Stackschichten (siehe [Rus20]) sind ortsaufgelöste 3D-FEM-Simulationen auf kleinere Volumen beschränkt. Abbildung 4.22 (b) zeigt den simulierten Abfall des Sauerstoffpartialdrucks pO_2 über der Grenzfläche der Fremdphasen. Abhängig vom Po-

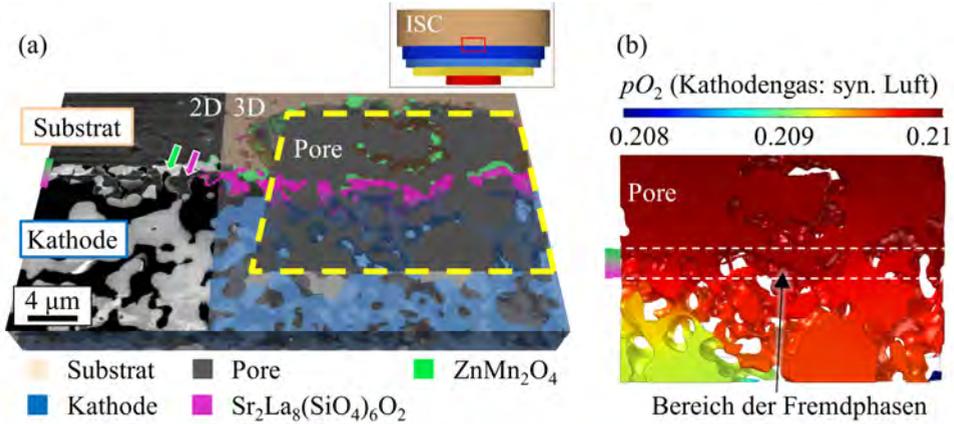


Abbildung 4.22: (a) Ausschnitt des rekonstruierten Volumens der ISC zur FEM-Simulation (gelb markiert). (b) FEM-Simulation: Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes (Kathodengas: syn. Luft) an der Substrat/Kathoden-Grenzfläche (Stromdichte $j = 1 A cm^{-2}$).

renwandabstand wurde eine räumliche Unterscheidung zwischen gewöhnlicher molekularer Diffusion und Knudsen-Diffusion implementiert (siehe auch [Rus21]). Die Konzentrationsüberspannung, die sich aus dem Partialdruckunterschied zwischen den Gasatmosphären von Substrat und Kathode ergibt, kann aus der Nernst-Gleichung abgeleitet und wie folgt berechnet werden [Pri99, Leo10]:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \left(\frac{pO_2(\text{Substrat})}{pO_2(\text{KLS})} \right) \quad (4.1)$$

mit idealer Gaskonstante R , Faraday-Konstante F , Sauerstoffpartialdruck pO_2 und Temperatur T . Der resultierende flächenspezifische Gasdiffusionswiderstand wird berechnet als $ASR_{Gas} = \eta_{conc} \cdot j^{-1} < 1 m\Omega cm^2$ bei $T = 750 \text{ }^\circ C$ und einer Stromdichte von $j = 1 A cm^{-2}$ unter Vernachlässigung starker nichtlinearer Abhängigkeiten der Diffusionspolarisation. Da die Verluste bei niedrigeren Stromdichten geringer ausfallen, kann bestätigt werden, dass die Fremdphasen zwischen Substrat und KLS die Zelleistung nicht signifikant beeinflussen.

4.1.4.2 Elektrochemisches Verhalten der LSM/YSZ-Kathode

Um die Auswirkungen von Fremdphasen in der Kathode der ISC beurteilen zu können, muss das elektrochemische Verhalten der unvergifteten Kathode bekannt sein. Da in der ISC durch das Kosintern mit dem Forsteritsubstrat stets eine Zinkvergiftung vorliegt (siehe Unterunterabschnitt 4.1.3.3), ist eine Charakterisierung der unvergifteten LSM/YSZ-Kathode mittels EIS nicht möglich. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit symmetrische LSM/YSZ-Kathodenmodellzellen (KMZ) untersucht (Aufbau siehe Abb. 3.5 (c2)). Das Impedanzspektrum enthält keine Beiträge von Anode, Substrat (Gasdiffusion) oder kosinterbedingten Fremdphasen. Wie in Unterunterabschnitt 3.4.2.2 diskutiert, sind zur präzisen Beschreibung der Kathodenvorgänge im 2CTLM die zugrundeliegenden Mikrostrukturdaten der Elektrode unabdingbar. In dieser Arbeit wurde erstmals die Elektrodenmikrostruktur der Kathodenmodellzelle mittels FIB/REM-Tomographie rekonstruiert (siehe Anhang A.4) und mit den EIS-Daten korreliert. Die Mikrostrukturparameter sind in Tabelle A.2 aufgeführt. Verwendet man die Mikrostrukturparameter zur Parametrierung des in Unterunterabschnitt 3.4.2.2 vorgestellten 2CTLM, welches Teil des verwendeten ESB (siehe Abbildung 3.27) ist, kann erstmals der linienspezifische Ladungstransferwiderstand des LSM/YSZ-Komposits $LSR_{ct,LSM/YSZ}$ bestimmt werden. Abbildung 4.23 zeigt die Temperaturvariation der unvergifteten Kathodenmodellzelle (Probe Z9_257, Betriebsgas: synthetische Luft). Zu jeder Betriebstemperatur wird das gemessene

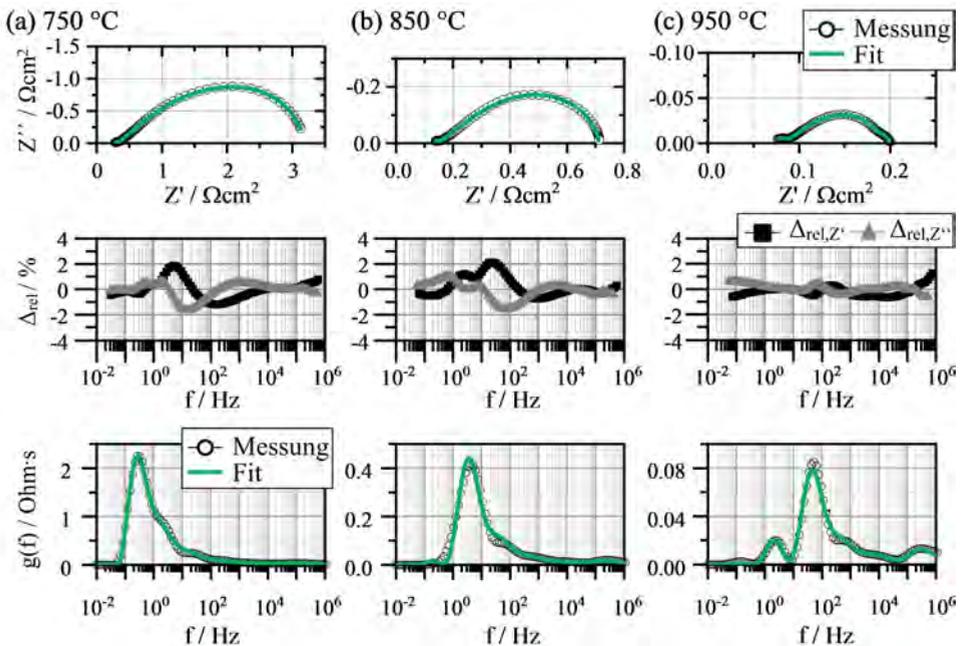


Abbildung 4.23: Fit der Temperaturvariation der **unvergifteten** Kathodenmodellzelle (siehe Abb. 3.5 (c2)): (a) 750 °C, (b) 850 °C und (c) 950 °C. Impedanzspektrum dargestellt im Nyquist-Plot (oben), relative Fehler für Real- ($\Delta_{rel,Z'}$) und Imaginärteil ($\Delta_{rel,Z''}$) und DRT (unten). Synthetische Luft, Probe Z9_257.

Impedanzspektrum und der Fit im Nyquistplot gezeigt. Darunter sind die relativen Fehler von Real- und Imaginärteil zwischen Messung und Fit ($\Delta_{\text{rel},Z'}$ und $\Delta_{\text{rel},Z''}$) und zudem die aus der Messung und aus dem Fit berechnete DRT aufgeführt. Die zur Parametrierung des 2CTLML verwendeten Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Über einen breiten Tem-

Tabelle 4.4: Mikrostrukturparameter der KFS (siehe Tabelle A.2), welche als Eingangsgrößen für das 2CTLML dienen, das im ESB (siehe Abbildung 3.27) eingesetzt wird: Zellfläche A_{act} , Schichtdicke der KFS L , Materialanteil ϵ_{YSZ} , Tortuosität τ_{YSZ} und Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} . Probe: Z9_257.

Parameter	A_{act}	L	ϵ_{YSZ}	τ_{YSZ}	l_{TPB}
Wert	1 cm ²	27.5 μm	0.28	3.7	2.28 μm^{-2}

peraturbereich (750 - 950 °C, exemplarisch sind drei Temperaturschritte dargestellt) weist der Fit eine hohe Übereinstimmung mit der Messung auf. Die relativen Abweichungen (siehe Unterabschnitt 2.7.4) liegen unterhalb von 2.5 %.

Der bestimmte flächenspezifische Polarisationswiderstand (ASR_{pol}) ist in Abbildung 4.24 (a) dargestellt, er enthält alle Polarisationsverluste (P_{gas} , $P_{2\text{CTLML}}$ und P_{hf}). $P_{2\text{CTLML}}$ kann aufgeteilt werden in den Ladungstransferwiderstand (r_{ct}) und den Widerstand des ionischen Transportpfades durchs YSZ (r_{ion} , siehe Gleichung 3.14). Mit Kenntnis der Dreiphasengrenzlänge (aus der FIB/REM-Tomographie) kann nach Gleichung 3.18 der linienspezifische Ladungstransferwiderstand $LSR_{\text{ct,LSM/YSZ}}$ für die Grenzfläche $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3/8\text{YSZ}$ (in syn. Luft, OCV) mit einer Aktivierungsenergie von 2.2 eV bestimmt werden (siehe Abb. 4.24 (d) und Tabelle 4.6). Ein exemplarischer Vergleich bei $T = 850$ °C des mittels Fit an der LSM/YSZ-Kompositkathode bestimmten $LSR_{\text{ct,LSM/YSZ}}(850$ °C) (= 1026 Ω m) mit dem von Berner [Ber18] an einer LSM-Kathode auf YSZ-Elektrolyt ermittelten Wert (= 520 Ω m) zeigt, dass der linienspezifische Ladungstransferwiderstand im Komposit fast um den Faktor zwei höher ist. Ein möglicher Grund ist, dass die Interdiffusion von Mangan ins YSZ im LSM/YSZ-Komposit beim Kosintern den $LSR_{\text{ct,LSM/YSZ}}$ erhöht. Die LSM-Kathode von Berner wurde auf ein zuvor gesintertes YSZ-Substrat gedruckt, wodurch die Manganinterdiffusion hier deutlich geringer ausfällt.

Abbildung 4.24 (c) zeigt den Einfluss der Manganinterdiffusion auf den ionischen Widerstand r_{ion} . Dessen Aktivierungsenergie (1.4 eV, siehe Abb. 4.24 (c)) unterscheidet sich von der Aktivierungsenergie des ASR_0 (0.81 eV, Abb. 4.24 (e)), obwohl der Hauptbeitrag in beiden Fällen der Ionendiffusion durch 8YSZ zugeschrieben werden kann. Tabelle 4.5 vergleicht die aus dem Fit ermittelten Leitfähigkeiten mit einer mittels 4-Punkt-Messung an 8YSZ bestimmten Volumenleitfähigkeit [Sim06]. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten (bestimmt aus dem ASR_0) und die Volumenmessung stimmen gut überein, die mittels 2CTLML ermittelte ionische Leitfähigkeit der KFS ist jedoch deutlich niedriger. Dies kann damit begründet werden, dass YSZ in der KFS eine kleinere mittlere Korngröße ($d_{\text{YSZ,KFS}} = 0.47$ $\mu\text{m} < d_{\text{YSZ,Bulk}} = 6.6$ μm) aufweist und zudem durch das Kosintern mit Mangan dotiert ist (siehe Tabelle 4.2), was die Leitfähigkeit verringert (Unterabschnitt 2.4.2, Unterunterabschnitt 3.4.2.2 und [Ber18]). Dadurch, dass die Mikrostruktur der YSZ-Phase bekannt ist, kann der Fehler durch die Parametrierung des ionischen Pfades mit der theoretischen Volumenleitfähigkeit von 8YSZ vermieden und so die

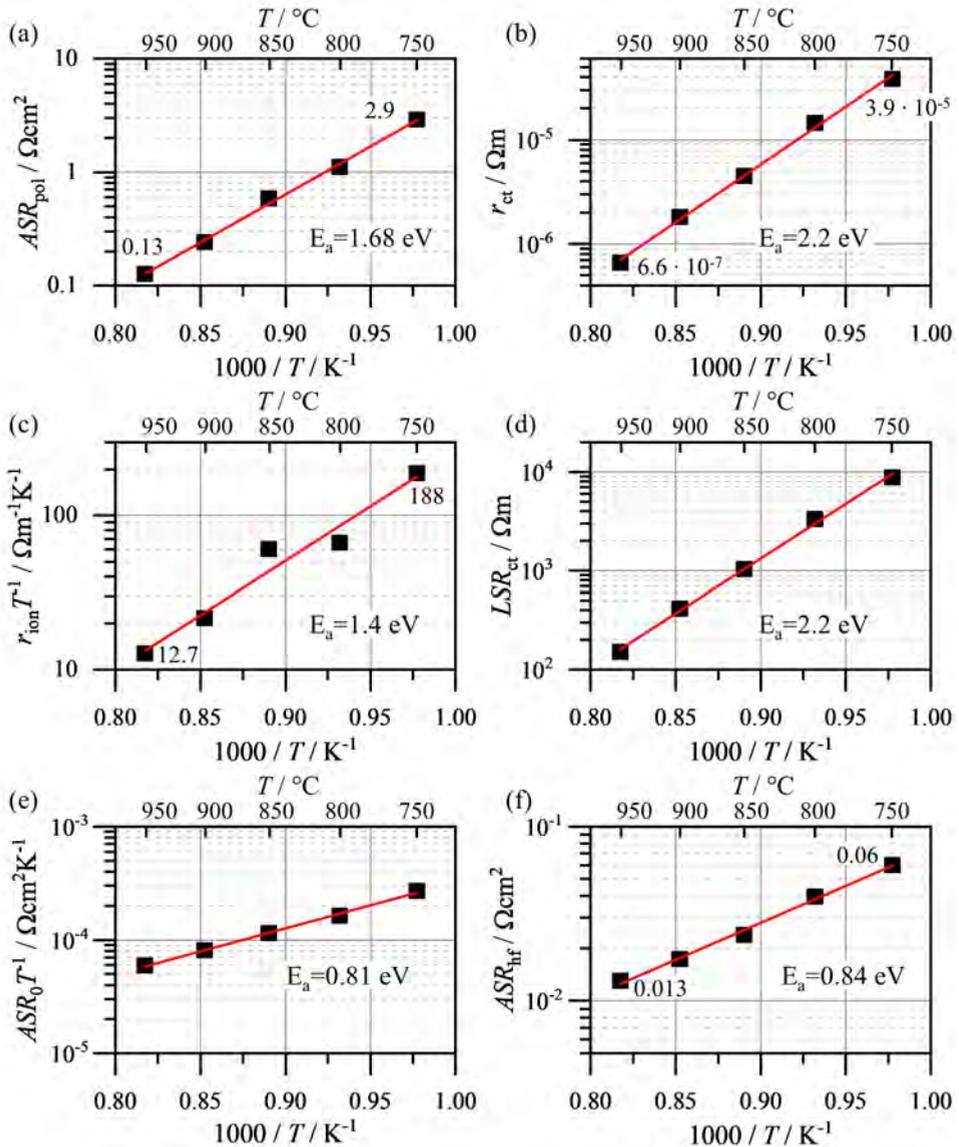


Abbildung 4.24: Unvergiftete Kathodenmodellzelle ($pO_2 = 0.21 \text{ atm}$, Probe: Z9_257): (a) Temperaturabhängiger Polarisationswiderstand. Unter Verwendung der in Tabelle A.2 aufgelisteten Mikrostrukturparameter mittels 2CTLM-Fit bestimmter, temperaturabhängiger Ladungstransferwiderstand r_{ct} (b), ionischer Widerstand r_{ion} (c) und linienspezifischer Ladungstransferwiderstand $LSR_{\text{ct,LSM/YSZ}}$ (d). Werte sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Verlauf des ohmschen Widerstandes ASR_0 (e) und Beitrag des hochfrequenten Prozesses ASR_{hf} (f) über T .

tatsächliche ionische Leitfähigkeit der KFS bestimmt werden.

Der Beitrag von ASR_{hf} über der Temperatur ist in Abbildung 4.24 (f) dargestellt. In Über-

Tabelle 4.5: Vergleich der ionischen Leitfähigkeit für 8YSZ (Volumenmessung) mit aus dem Fit ermittelten Leitfähigkeiten des Elektrolyten (aus ASR_0) und der YSZ-Phase der KFS (aus r_{ion} des 2CTLM-Ansatzes bestimmt). Hier wird der Einfluss von Korngröße und Manganvergiftung in der KFS deutlich, welche für den großen Unterschied zur Volumenleitfähigkeit verantwortlich sind.

$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma_{ion} / \text{S m}^{-1}$		
	8YSZ Volumenmessung [Sim06]	Elektrolyt (aus ASR_0)	KFS aus 2CTLM
750	3.6	3.6	0.7
800	5.6	5.7	1.9
850	8.2	7.7	2.0
900	11.4	10.5	5.2
950	14.4	13.8	8.5

einstimmung mit der Literatur (siehe Unterunterabschnitt 3.4.2.2) wird in dieser Arbeit eine Aktivierungsenergie von 0.84 eV bestimmt. Der Prozess ist unter OCV unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck pO_2 (nicht gezeigt).

Elektrochemisches Verhalten der Zn-vergifteten Kathode

Die Kathode der ISC unterscheidet sich von den bisher untersuchten Modellzellen aufgrund des Beitrags durch die Kosinterung und der damit verbundenen Zinkvergiftung, welche zur Bildung der Fremdphase $ZnMn_2O_4$ führt. Im Folgenden wird der Einfluss einer solchen Zinkvergiftung auf das elektrochemische Verhalten der Kathode untersucht.

Dazu werden symmetrische Kathodenmodellzellen in geringem Abstand zu einer Zinkquelle (ZnO auf Al_2O_3 -Substrat) gesintert (siehe Abb. 3.5 (d)). Über den Porenraum diffundiert Zink in die Kathode, wo sich analog zur Sinterung der ISC die Fremdphase ZMO bildet. Diese vergifteten Proben werden analog zur unvergifteten Kathodenmodellzelle (siehe Abb. 4.23 und 4.24) charakterisiert und mit dem gleichen ESB-Modell (siehe Abb. 3.27) angefitet und ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.25 und 4.26 dargestellt. Eine Vergiftung mit Zink verschlechtert die elektrochemischen Eigenschaften der Kathode im Vergleich zur unvergifteten Zellen. Der Polarisationswiderstand ist deutlich erhöht, bei 750 °C um 110 %. Aufgrund von lokal unterschiedlichen Zelleigenschaften durch die Vergiftung liegt ein im Vergleich zur unvergifteten Zelle größerer relativer Fehler zwischen Fit und Messung bei der niedrigen Temperatur ($T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, siehe Abb. 4.25 (a)) vor. In Abbildung 4.26 (c) wird deutlich, dass der ionische Pfad durch die YSZ-Phase des Komposits (r_{ion}) sich im Vergleich zu Abb. 4.24 (c) kaum verändert. Der Ladungstransferwiderstand (r_{ct}) hingegen nimmt durch die Vergiftung stark zu (+230 % bei 750 °C). Das 2CTLM erlaubt die Unterscheidung dreier Szenarien, wie die Vergiftung den Ladungstransfer beeinflusst. Alle sind in der FIB/REM-Tomographie nicht auflösbar: (i) das in der KFS gelöste Zink erhöht den linienspezifischen Ladungstransferwiderstand. Die Dreiphasengrenzlänge ist unbeeinflusst. Dieser Fall ist in Abb. 4.26 (d) illustriert. Hier wird die l_{tpb} als konstant angenommen. (ii) Aufgrund der Vergiftung verringert sich die Dreiphasengrenzlänge, da diese Bereiche mit Fremdphasen belegt sind, der

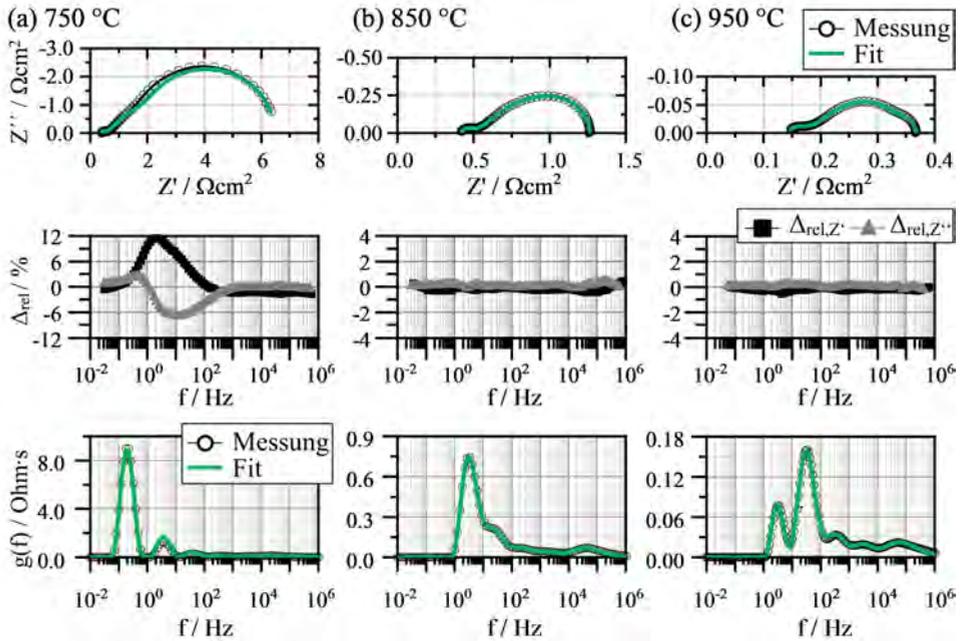


Abbildung 4.25: Fit der Temperaturvariation der **vergifteten** Kathodenmodellzelle (siehe Abb. 3.5 (c2)): (a) 750 °C, (b) 850 °C und (c) 950 °C. Impedanzspektrum dargestellt im Nyquist-Plot (oben), relative Fehler für Real- ($\Delta_{rel,Z'}$) und Imaginärteil ($\Delta_{rel,Z''}$) und DRT (unten). Synthetische Luft, Probe Z7_253.

$LSR_{ct,LSM/YSZ}$ ist unbeeinflusst. (iii) Sowohl der linienspezifische Ladungstransferwiderstand, als auch die Dreiphasengrenzlänge sind beeinflusst (Kombination aus (i) und (ii)).

Aktivierung der LSM/YSZ-Kathode unter Last

Die in den Vollzellen der ISC gefundenen mikrostrukturellen Veränderungen unter Last sollen auch an Modellzellen untersucht werden. Hierzu wurden spezielle pseudosymmetrische Kathodenmodellzellen entworfen (siehe Abb. 3.5 (c3)), welche aus einer zu untersuchenden LSM/YSZ-Kathode und einer LSCF-Gegenelektrode bestehen. Die Verluste der LSCF-Elektrode sind im Vergleich zur LSM/YSZ-Kathode vernachlässigbar gering [Hay12], wodurch das elektrochemische Verhalten der LSM/YSZ-Kathode unter Last untersucht werden kann. Erneut wird jeweils eine unvergiftete und Zink-vergiftete Probe charakterisiert.

In Abbildung 4.27 (a) ist der Versuchsablauf dargestellt. Die Verläufe des ASR_{pol} , welcher alle Polarisationsverluste der Kathodenmodellzellen enthält, sind in Abbildung 4.27 (b) und (c) dargestellt. Nach einer Anfangscharakterisierung unter OCV ($T = 750\text{ °C}$) folgt eine Lastphase ($j = 0.3\text{ A cm}^{-2}$), bei der im Abstand von 30 Minuten unter Last EIS-Messungen durchgeführt werden ($T = 750\text{ °C}$, $pO_2 = 0.21\text{ atm}$, rote Messpunkte in Abb. 4.27 (b) + (c)). In einer Zwischencharakterisierung unter Last erfolgt eine pO_2 -Variation (rote Messpunkte in Abb. 4.27 (d) + (e)). Nach der Lastphase folgt ein Abschnitt unter OCV bei sonst konstanten Bedingungen. Im Abstand von 30 Minuten werden EIS-Messungen durchgeführt. In der Endcharakterisierung

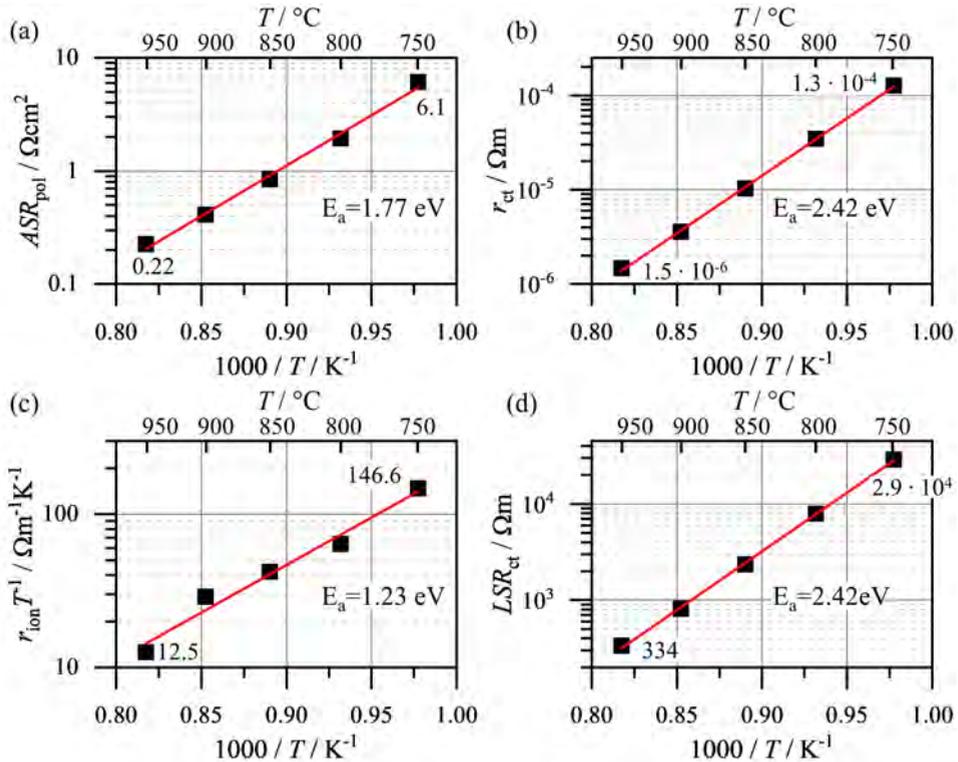


Abbildung 4.26: Zink-vergiftete Kathodenmodellzelle ($pO_2 = 0.21$ atm, Probe: Z7_253, siehe Abb. 3.5 (c2)): (a) Polarisationswiderstand über T . (b) Mittels 2CTLM-Fit bestimmter Ladungstransferwiderstand r_{ct} über T . (c) Mittels 2CTLM-Fit bestimmter ionischer Widerstand r_{ion} und (d) aus 2CTLM-Fit bestimmter $LSR_{\text{ct,LSM/YSZ}}$ unter der Annahme, dass eine Vergiftung die Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} nicht beeinflusst (siehe Diskussion im folgenden Unterkapitel).

wird zuletzt der Sauerstoffpartialdruck unter OCV ($T = 750$ °C) variiert.

Abbildung 4.27 (b) und (c) zeigen den mittels ESB-Fit (ESB-Modell siehe Abb. 3.27) ermittelten Polarisationswiderstand der unvergifteten respektive vergifteten Probe. Der Verlauf des ASR_{pol} während der pO_2 -Variation der Anfangs-, Zwischen- und Endcharakterisierung ist in (d) und (e) dargestellt. In guter Übereinstimmung mit den symmetrischen Zellaussagen (s. Abb. 4.23 und 4.26) erhöht eine Zinkvergiftung den ASR_{pol} zu Messbeginn unter OCV (Abb. 4.27 (i)).¹⁰ Unter Last (ii) erfolgt in beiden Messreihen ein starker sprunghafter Abfall des ASR_{pol} auf unter $1 \Omega\text{cm}^2$. Diese Aktivierung der LSM/YSZ-Kathode unter Strombelastung wurde bereits in Unterabschnitt 2.4.1 diskutiert. Die zu Beginn und nach der Lastphase reversibel auftretende Ab- bzw. Zunahme des ASR_{pol} wird einer Veränderung der LSM-Oberflächenkinetik zugeschrieben. Die unvergiftete Zelle altert langsam, wohingegen die vergiftete Zelle nach

¹⁰ $ASR_{\text{pol,unvergiftet}}(10\text{ h, OCV, } pO_2 = 0.21 \text{ atm}) = 2.6 \Omega\text{cm}^2$, $ASR_{\text{pol,vergiftet}}(10\text{ h, OCV, } pO_2 = 0.21 \text{ atm}) = 5.8 \Omega\text{cm}^2$.

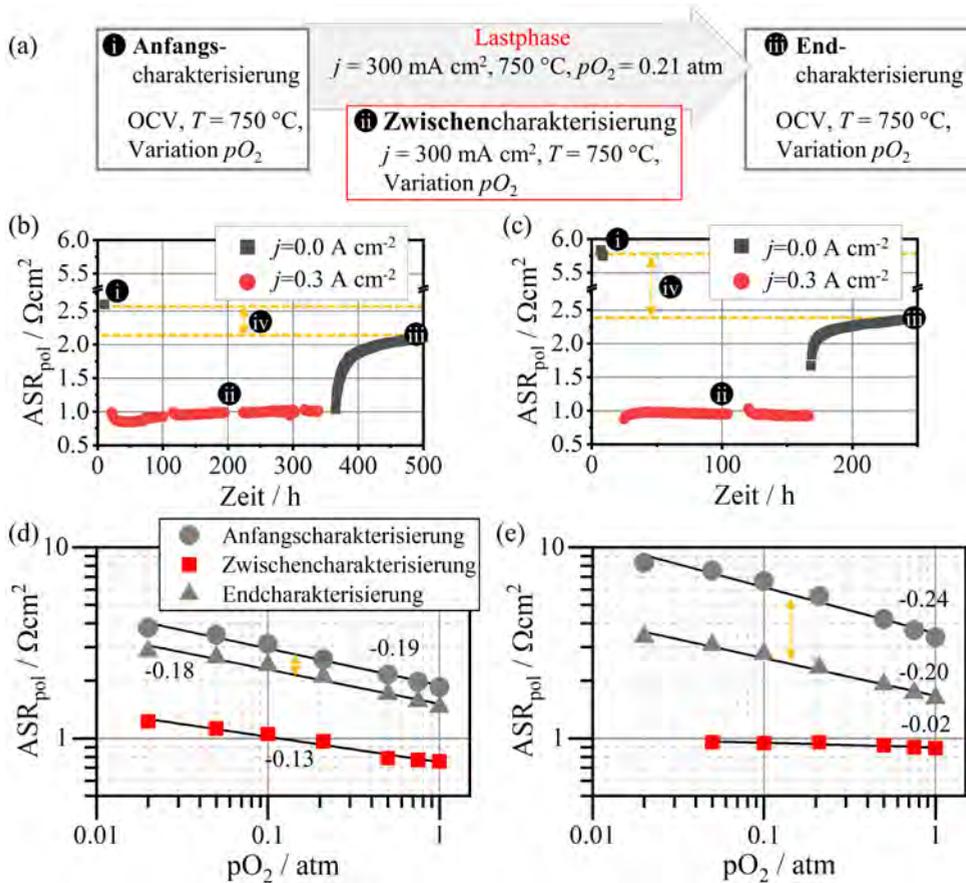


Abbildung 4.27: (a) Versuchsablauf der EIS-Messung der pseudosymmetrischen Kathodenmodellzelle (siehe Abb. 3.5 (c3)). Verlauf des ASR_{pol} über der Zeit ($T = 750\text{ °C}$, $pO_2 = 0.21\text{ atm}$) der unvergifteten Kathode ((b), Z9_266) und der Zn-vergifteten Kathode ((c), Z9_267): (i) OCV vor Lastphase, (ii) $j = 0.3\text{ A cm}^{-2}$, (iii) OCV nach der Lastphase, (iv) irreversible Verringerung des ASR_{pol} aufgrund von Mikrostrukturveränderungen. (d) + (e) ASR_{pol} über pO_2 zu den in (a) gezeigten unterschiedlichen Messphasen (unvergiftet (d), vergiftet (e)).

einer *Formierungsphase* eine Verbesserung im zeitlichen Verlauf unter Last aufweist. Dies führt dazu, dass der Polarisationswiderstand der vergifteten Zelle unter Last niedriger ist ($ASR_{pol,vergiftet}(170\text{ h}, 0.3\text{ A cm}^{-2}, pO_2 = 0.21\text{ atm}) = 0.9\text{ }\Omega\text{ cm}^2$) als jener der unvergifteten Zelle ($ASR_{pol,unvergiftet}(170\text{ h}, 0.3\text{ A cm}^{-2}, pO_2 = 0.21\text{ atm}) = 1.0\text{ }\Omega\text{ cm}^2$). Nach der Lastphase nimmt der ASR_{pol} unter OCV in einem Zeitraum von 30 h stark zu (100 - 150 % Zunahme), bis im Anschluss eine lineare Alterung eintritt. Ein Vergleich des ASR_{pol} der Anfangs- und Endcharakterisierung zeigt, dass die Verluste bei beiden Proben in der Endcharakterisierung geringer sind als während der Anfangscharakterisierung ((Abb. 4.27 (iv))). Die Differenz im ASR_{pol} ist irreversibel, was auf Veränderungen der Mikrostruktur zurückzuführen ist. Bei der vergifteten KMZ ist der Unterschied zwischen Anfangs- und Endcharakterisierung ($\Delta ASR_{pol} = 3.3\text{ }\Omega\text{ cm}^2$)

deutlich größer als bei der unvergifteten KMZ ($\Delta ASR_{\text{pol}}(pO_2 = 0.21 \text{ atm}) = 0.5 \Omega \text{ cm}^2$). Der größere Unterschied bei der vergifteten Probe spricht für stärkere mikrostrukturelle Veränderungen bzw. für eine Agglomeration der ZMO-Fremdphase (analog zur ISC in Abb. 4.18). Zur Untersuchung der Mikrostruktur werden REM-Aufnahmen an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche durchgeführt. In der unvergifteten Zelle (Abbildung 4.28 (a)) werden die charakteristischen Nanoporen (siehe Unterabschnitt 2.4.1) im elektrochemisch aktiven Bereich gefunden (rote Pfeile). Die vergiftete Zelle (Abbildung 4.28 (b)) zeigt neben den Nanoporen

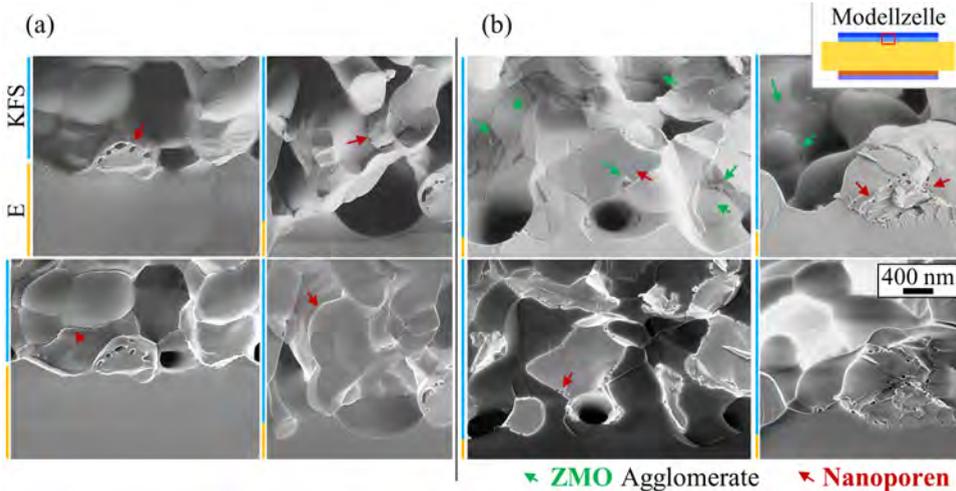


Abbildung 4.28: REM-Aufnahmen der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche (oben ETD, unten Inlens-SE-Detektor, 1.3 keV) nach dem Betrieb unter Last (siehe Abb. 4.27). (a) Die unvergiftete Zelle (Z9_266) weist Mikrostrukturveränderungen in Form von Nanoporen im LSM auf. (b) die Zink-vergiftete Zelle (Z9_267) weist sowohl Nanoporen als auch ZMO-Agglomerate auf. Der Maßstab ist für alle Teilabbildungen identisch.

auch ZMO-Agglomerate (grüne Pfeile) sowohl an Dreiphasengrenzen als auch auf der Oberfläche im Porenraum. Die Zuweisung erfolgt anhand von REM/EDXS (nicht gezeigt). Vergiftete und unvergiftete Zellen, welche nicht unter Last betrieben wurden, weisen keine Nanoporen oder ZMO-Agglomerate auf.

Die mikrostrukturellen Veränderungen der ISC im Lastbetrieb (siehe Abb. 4.16) wurden anhand von pseudosymmetrischen Kathodenmodellzellen bestätigt. Es muss zwischen den Einflüssen der Zinkvergiftung und dem elektrochemischen Verhalten der KFS (ausgedrückt im ASR_{pol}) speziell unter Last unterschieden werden. Unter OCV zeigen sich größere Vergiftungseinflüsse als unter Last. Durch die sehr schnell eintretende Bildung der Nanoporen im LSM innerhalb weniger Minuten unter Last verringert sich der Polarisationswiderstand. Im Betrieb findet im Anschluss über mehrere Stunden in der vergifteten Zelle die Bildung/Agglomeration von ZMO-Nanopartikeln statt. Der Ladungstransferwiderstand nimmt dadurch ab, was den Polarisationswiderstand der vergifteten im Gegensatz zur unvergifteten Zelle weiter verringert. Da sich Stromaktivierung und Vergiftungseffekte überlagern, ist eine Trennung der Prozesse schwierig. Anhand einer Veränderung der Dreiphasengrenzlänge im 2CTLM können diese Prozesse je-

Tabelle 4.6: Mikrostrukturbasierter, mittels TLM-Fit bestimmter linienspezifischer Ladungstransferwiderstand (siehe Gleichung 3.18) der $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3/8\text{YSZ}$ -Grenzfläche abhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck.

$T / ^\circ\text{C}$	$p\text{O}_2 / \text{atm}$	$LSR_{\text{ct,LSM/YSZ}} / \Omega \text{ m}$
750	0.02	15112
750	0.05	13595
750	0.1	11679
750	0.21	8713
750	0.5	6375
750	0.75	5452
750	1	4836
800	0.21	3303
850	0.21	1026
900	0.21	415
950	0.21	150

doch unterschieden werden. Bei konstantem linienspezifischen Ladungstransferwiderstand $LSR_{\text{ct,LSM/YSZ}}$ (siehe Tabelle 4.6) kann aus den Fits in Abb. 4.27 (d) und (e) auf die Beeinflussung der Dreiphasengrenzlänge durch Veränderung der Mikrostruktur während der Lastphase geschlossen werden. Im Vergleich zur unvergifteten Zelle ($l_{\text{TPB}} = 2.28 \mu\text{m}^{-2}$) liegt die Dreiphasengrenzlänge der vergifteten Zelle bei der Anfangscharakterisierung laut ESB-Fit (unter Annahme eines konstanten $LSR_{\text{ct,LSM/YSZ}}$) bei $l_{\text{TPB,Zn,initial}} = 0.84 \mu\text{m}^{-2}$. Demnach sind fast zwei Drittel der Dreiphasengrenzen durch die Vergiftung belegt und damit nicht verfügbar. Durch die irreversible Stromaktivierung vergrößern sich die Dreiphasengrenzlänge auf $3.51 \mu\text{m}^{-2}$ (unvergiftet, aufgrund von Nanoporen) bzw. $3.16 \mu\text{m}^{-2}$ (vergiftet, Nanoporen + Agglomeration ZMO). Der Unterschied liegt nur noch bei 10 %. Der Vergiftungseffekt durch ZMO im Brennstoffzellenbetrieb unter Last ist somit gering. Die getrennte Untersuchung von vergifteter und unvergifteter Kathode anhand von KMZ im 2CTLM ist die einzige Möglichkeit, eine Unterscheidung zu ermöglichen.

4.2 Charakterisierung des Anodengefüges der anodengestützten Zelle (ASC)

4.2.1 Ausgangspunkt und Zielsetzung

Die Kenntnis des Alterungsverhaltens der Anode ist unabdingbar, um die SOFC hinsichtlich ihrer Lebensdauer zu optimieren. Wie in Abschnitt 2.5 erläutert, spielt die Veränderung der Nickelphase im Langzeitbetrieb eine entscheidende Rolle. Im Rahmen einer vorherigen Arbeit wurde von Sebastian Dierickx [Die19a] ein physikalisch-motiviertes Ersatzschaltbildmodell (3CTL, siehe Unterunterabschnitt 3.4.2.3) aufgestellt. Dieses ermöglicht es, die elektrochemischen Prozesse (poröser Gastransport, Ladungstransport und -transfer) in der zweischichtigen, ungealterten Ni/YSZ-Anode der ASC des FZJ (siehe Unterabschnitt 3.1.2) zu beschreiben. Die Verlustanteile können genau quantifiziert werden. Hierzu dienen Mikrostrukturdaten der ungealterten Zelle als Modellparameter. Die Arbeit betrachtet zudem Optimierungsansätze der Mikrostruktur und der verwendeten Ausgangsmaterialien.

Eine umfassende Versuchsreihe zur Alterung der ASC wurde im BMBF-Projekt *SOFC-Degradation* (Förderkennzeichen: 03SF0494F) durchgeführt. Hier wurden anodengestützte Testzellen mit einer aktiven Zellfläche von 1 cm^2 (siehe Abbildung 3.5 (b)) bei unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur, Stromdichte, Brenngaszusammensetzung) über einen Zeitraum von 1300 h gealtert. Der Alterungsverlauf der Teilprozesse wurde nach Fit mit dem OD-Kennlinienmodell von Leonide (siehe Unterunterabschnitt 3.4.2.1) ermittelt. So wurden die Verlustanteile von Kathode, Elektrolyt, Anode und Gasdiffusion im Substrat erfasst. Mikrostrukturelle Veränderungen wurden anhand von 2D-REM-Aufnahmen der Zellen nach dem Betrieb untersucht. Hierbei wurden elektrisch aufgeladene, im REM dunkle Nickelbereiche in der AFL identifiziert, welche ein Indiz für eine schlechte elektronische Anbindung und somit inaktive Zellbereiche sind. Da im Projekt keine 3D-Mikrostrukturdaten vorlagen und kein physikalisch motiviertes ESB der Anode verwendet wurde, konnten die Teilprozesse der Ladungstransferreaktion der Anode nicht differenziert werden.

Aufbauend auf den Vorarbeiten wird im Rahmen dieser Arbeit das Degradationsverhalten der ASC untersucht, visualisiert und modellhaft beschrieben. Dazu sind sowohl leistungsspezifische Daten, ermittelt durch EIS, als auch Mikrostrukturdaten z.B. aus der 3D-FIB/REM-Tomographie nötig. Aufgrund des großen Umfangs der Untersuchung werden die Daten der Alterungsmessreihe (veröffentlicht in [Die18b]) aufgegriffen und um umfassende Mikrostrukturuntersuchungen und Simulationen des elektrochemischen Verhaltens ergänzt. Gemäß Abbildung 4.29 werden Mikrostrukturveränderungen und Alterungsdaten korreliert. Das Modell zur Beschreibung der mehrschichtigen Anode von Dierickx [Die19a] bildet die Simulationsgrundlage. Es wird gezeigt, dass ein mehrskaliger Charakterisierungsansatz notwendig ist, um das Alterungsverhalten der ASC zu verstehen und zu beschreiben. Im Fokus steht die zeitliche Veränderung der Anodenfunktionsschicht und des Anodensubstrates. Als entscheidenden Einflussfaktor der Anodenalterung wird die elektrische Anbindung der Nickelphase identifiziert.

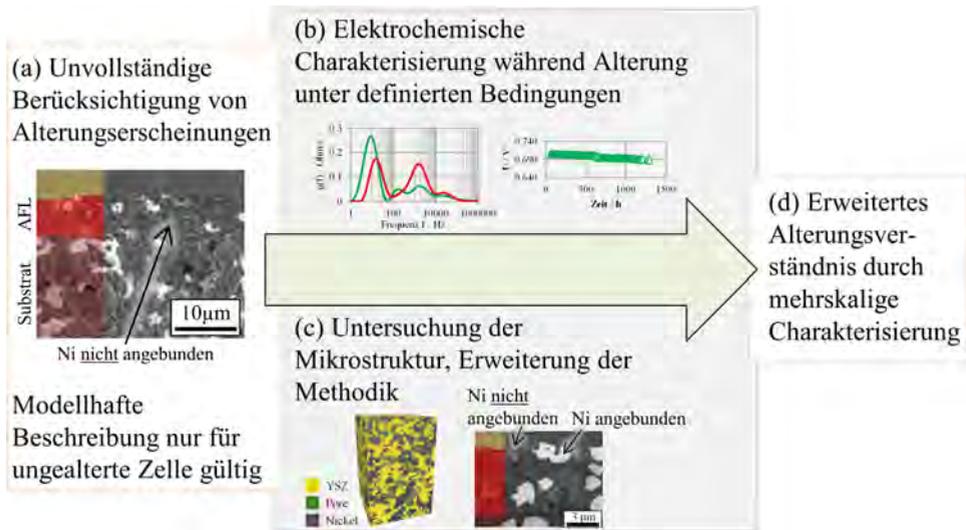


Abbildung 4.29: Untersuchung der ASC: gezielte Alterungsexperimente ermöglichen zusammen mit Mikrostrukturuntersuchungen eine umfassende mehrskalige Charakterisierung des Alterungsverhaltens der Anode.

Im folgenden Unterabschnitt 4.2.2 werden zuerst die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung während der Alterungsmessreihe vorgestellt. Unterabschnitt 4.2.3 behandelt die Mikrostrukturunterschiede der getesteten Zellen nach der Alterung, in Unterabschnitt 4.2.4 werden Mikrostruktur und Alterungsverhalten modellhaft korreliert und bewertet.

4.2.2 Elektrochemische Charakterisierung

Um das Alterungsverhalten der ASC zu charakterisieren, wurden von Sebastian Dierickx im Rahmen des BMBF-Projekts *SOFC-Degradation* fünf Testzellen bei verschiedenen Alterungsbedingungen untersucht. Variiert wurden entweder Temperatur ($T = 750$ und 900 °C), Stromdichte ($j = 0$ und 1 A cm^{-2}) oder Brenngasbefeuchtung ($p_{H_2O} = 0.10$ atm und 0.80 atm) über einen Zeitraum von 1300 h. Die Leistungsdaten wurden während der gesamten Messung aufgezeichnet. Dazu wurde der Verlauf der Zellspannung über der Zeit gemessen, in regelmäßigen Abständen wurden zudem EIS-Messungen durchgeführt.

Der Vergleich der unter verschiedenen Bedingungen gealterten Zellen wurde ermöglicht, indem Anfangs- und Endcharakterisierungen (EIS und U-I-Kennlinien) bei gleichen Bedingungen von $T = 800$ °C und $p_{H_2O} = 0.055$ atm durchgeführt wurden. Der schematische Versuchsablauf ist in Abbildung 4.30 aufgezeigt.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Testzellen werden Referenzmessungen aus der Anfangscharakterisierung verglichen. Abbildung 4.31 zeigt die ermittelten Widerstandsbeiträge nebst Standardabweichung. Der Gesamtwiderstand ASR_{ges} teilt sich in ohmschen Widerstand

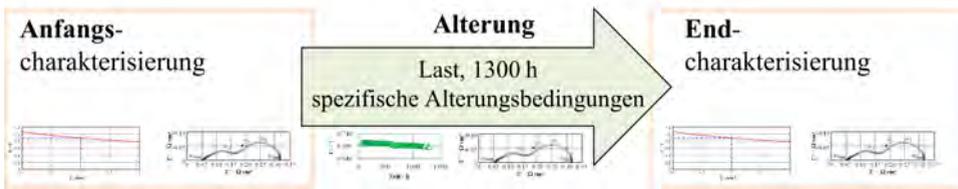


Abbildung 4.30: Versuchsablauf: Anfangs- und Endcharakterisierung verlaufen bei allen Zellen gleich ($T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.055\text{ atm}$). Während der Alterungsphase werden für jede Zelle spezifische Parameter für Temperatur T , Stromdichte j und Brenngasbefeuchtung $p_{\text{H}_2\text{O}}$ eingestellt.

ASR_0 und Polarisationswiderstand ASR_{pol} auf. Mit dem in Unterunterabschnitt 3.4.2.1 vorgestellten Ersatzschaltbild der ASC nach Leonide wurden die Impedanzspektren angefitet, was eine weitere Auftrennung der einzelnen Verlustanteile erlaubt. So können $ASR_{2\text{C}}$ (Ver-

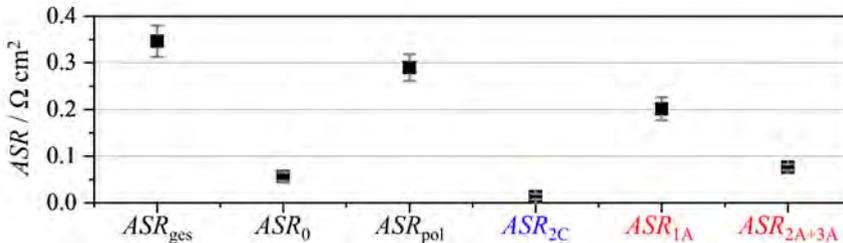


Abbildung 4.31: Die Reproduzierbarkeit der getesteten Zellen wurde mittels Referenzmessungen überprüft (nach dem Einfahrvorgang, 5.5% H_2O , $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, OCV, Daten aus [Die18b]). Aus EIS-Messungen bestimmter Mittelwert der Widerstandswerte nebst Standardabweichung: Gesamtwiderstand ASR_{ges} , ohmscher Verlust ASR_0 und Polarisationswiderstand ASR_{pol} . Unterscheidung der Polarisationsverlustanteile mittels Ersatzschaltbildfit (siehe Unterunterabschnitt 3.4.2.1) nach Leonide ($ASR_{2\text{C}}$: Verluste innerhalb der Kathode; $ASR_{1\text{A}}$: Gasdiffusionsverluste im Anodensubstrat; $ASR_{2\text{A}+3\text{A}}$: Verluste innerhalb der AFL).

luste innerhalb der Kathode), $ASR_{1\text{A}}$ (Gasdiffusionsverluste im Anodensubstrat), $ASR_{2\text{A}+3\text{A}}$ (Verluste innerhalb der AFL) unterschieden werden, welche den ASR_{pol} bilden. Die größten Abweichungen von 12 % werden im $ASR_{1\text{A}}$ festgestellt. Dies kann durch Schwankungen der Substratdicke erklärt werden, welches Unterschiede von bis zu $40\text{ }\mu\text{m}$ aufweist. Die übrigen Widerstandsbeiträge zeigen eine gute Übereinstimmung. Somit können die Testzellen als reproduzierbar angesehen werden.

Abbildung 4.32 zeigt den zeitlichen Verlauf des Polarisationswiderstandes ASR_{pol} und des ohmschen Widerstandes ASR_0 über den Messzeitraum von 1300 h bei verschiedenen Alterungsbedingungen. Die Betriebsbedingungen, unter denen die Testzellen gealtert wurden, nebst Alterungsrate sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Im Alterungsverlauf sinken Zellspannung U und Leistungsdichte p bei allen untersuchten Zellen, der ohmsche Widerstand und der Polarisationswiderstand nehmen zu. Der höchste Leistungsabfall tritt bei $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10\text{ atm}$ (Probe Z9_193) auf. Endler-Schuck *et al.* zeigen, dass die Kathodenalterung der hier verwendeten Testzellen vernachlässigbar gering ist [ES11]. Die beobachteten Veränderungen

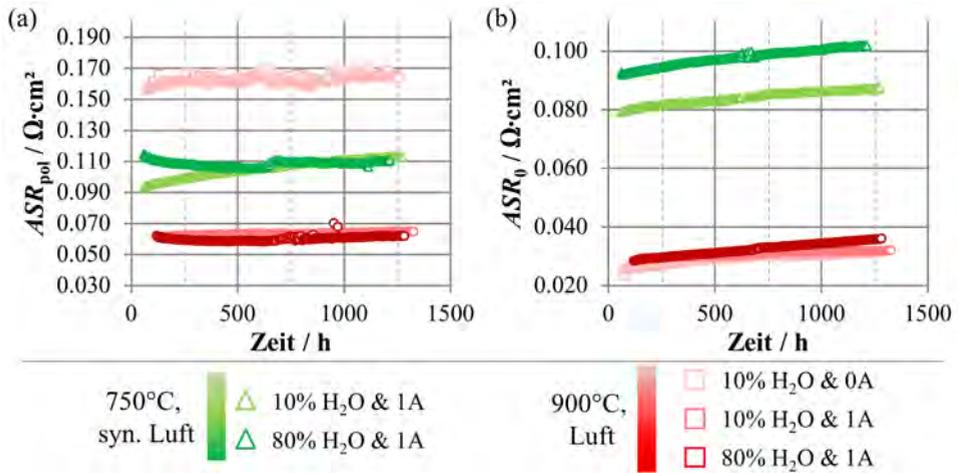


Abbildung 4.32: Zeitlicher Verlauf von Polarisationswiderstand (a) und ohmschem Widerstand (b) der vermessenen Zellen während der Alterung. Probenbezeichnung siehe Tabelle 4.7 (Daten aus [Die18b]).

Tabelle 4.7: Betriebsbedingungen (Kathodengas, Befeuchtung Brenngas p_{H_2O} , Temperatur T und Stromdichte j) und Alterungsraten (Änderung Zellspannung ΔU und Leistung Δp) der untersuchten Zellen (Daten aus [Die18b]).

Probenbezeichnung	Kathodengas	p_{H_2O} atm	T °C	j A cm ⁻²	ΔU mV h ⁻¹	Δp mW cm ⁻² h ⁻¹
Z9_193	syn. Luft	0.10	750	1	-0.0268	-0.0268
Z8_175	syn. Luft	0.80	750	1	-0.0125	-0.0125
Z8_180	Luft	0.10	900	0	-0.0031	-
Z8_179	Luft	0.10	900	1	-0.0075	-0.0075
Z8_182	Luft	0.80	900	1	-0.0183	-0.0183

im Polarisationswiderstand sind somit einer Alterung der Anodenprozesse (hervorgerufen durch Veränderungen in AFL und Anodensubstrat) zuzuschreiben. Erwartet wurde eine starke Alterung bei hohen Betriebstemperaturen und hohem p_{H_2O} , da hier mit den größten Mikrostrukturveränderungen in der AFL gerechnet wird (siehe Abschnitt 2.5). Die getrennte Auswertung von ASR_{pol} und ASR_0 in Abbildung 4.32 und Tabelle 4.7 ermöglicht jedoch noch keine weiterführende Interpretation, da die Verlustanteile nicht aufgeschlüsselt werden.

Abbildung 4.33 führt die gemessenen Impedanzspektren, Abbildung 4.34 die daraus berechneten DRTs vor und nach der Alterung ((b)-(f)) auf. Die Referenzmessung einer nicht gealterten

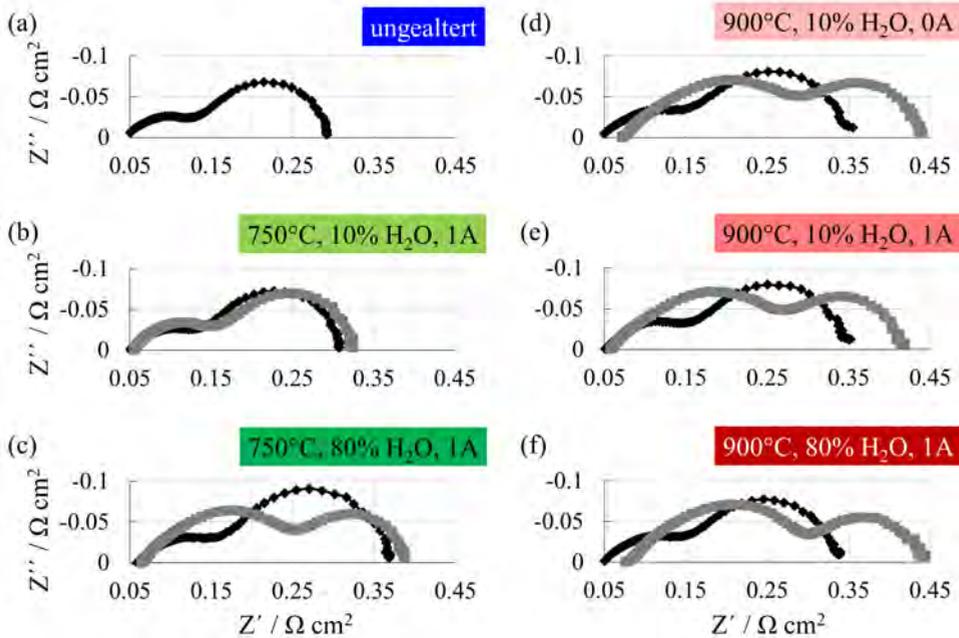


Abbildung 4.33: Vergleich des gemessenen Impedanzspektrums im Nyquist-Plot vor (schwarz) und nach (grau) der Alterung. Zur Vergleichbarkeit wurden dazu Referenzmessungen bei 800 °C, 5.5 % H₂O und OCV durchgeführt (Daten aus [Die18b]). Proben (a)-(f): Z9_269, Z9_193, Z8_175, Z8_180, Z8_179, Z8_182.

Zelle ist in (a) dargestellt.¹¹ In Abbildung 4.34 (a) sind zudem die in Unterunterabschnitt 3.4.2.1 erläuterten Verlustprozesse veranschaulicht. Zur Quantifizierung wurde das ESB von Leonide (siehe Unterunterabschnitt 3.4.2.1) verwendet. Während dem Betrieb (Alterungsverlauf) treten bei den Anodenteilprozessen Veränderungen auf, die sich im Polarisationswiderstand überlagern.

Der Gasdiffusionswiderstand ASR_{IA} (Teil des rechten Halbkreises im Impedanzspektrum in Abb. 4.33 und niederfrequenter Prozess in Abb. 4.34) nimmt im Alterungsverlauf ab (siehe Tabelle 4.8). Die prozentualen Veränderungen sind in Abbildung 4.35 (a) visualisiert. Eine hohe Brenngasbefeuchtung führt zu einer stärkeren Verringerung des ASR_{IA} . Grund hierfür ist die Veränderung der Porenstruktur innerhalb des Substrats hervorgerufen durch Agglomeration und Abdampfen von Nickel. Dies wirkt sich positiv auf die Gasdiffusionspolarisation aus. Die Veränderung wird anhand von Mikrostrukturuntersuchungen in Unterabschnitt 4.2.3 diskutiert. Bei niedriger Temperatur und Feuchte ($T = 750 \text{ °C}$, $p_{H_2O} = 0.10 \text{ atm}$) ist die Abnahme mit 6 % am geringsten.

¹¹ Mikrostrukturuntersuchungen an dieser ungealterten Testzelle erlauben den Vergleich der Mikrostruktur vor der Alterung mit jener der Testzellen nach der Alterung.

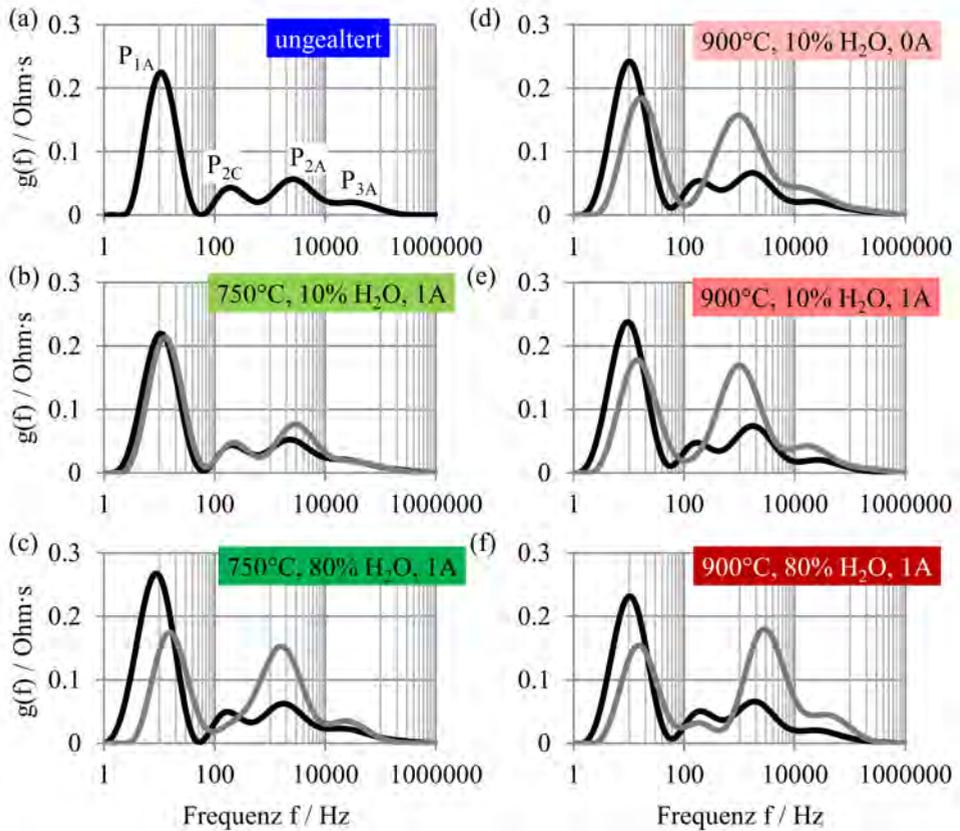


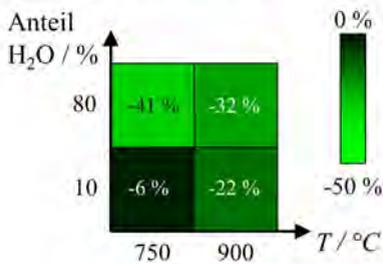
Abbildung 4.34: Vergleich der DRT-Spektren vor (schwarz) und nach (grau) der Alterung. Zur Vergleichbarkeit wurden dazu Referenzmessungen bei 800 °C, 5.5 % H₂O und OCV durchgeführt (Daten aus [Die18b]). Proben (a)-(f): Z9_269, Z9_193, Z8_175, Z8_180, Z8_179, Z8_182.

Dem wirkt eine Zunahme der Widerstandsbeiträge der Anodenfunktionsschicht (Erhöhung von ASR_{2A+3A}) entgegen (Teil des linken Halbkreises im Impedanzspektrum in Abb. 4.33 und Prozesse mit $f > 150 - 200$ Hz in Abb. 4.34), was in Abbildung 4.35 (b) und Tabelle 4.8 abgelesen werden kann. Hohe Temperatur und Feuchte stellen Bedingungen dar, die eine Alterung beschleunigen (siehe Unterabschnitt 2.4.3). Die stärkste Zunahme des ASR_{2A+3A} um 154 % erfolgt bei 80 % H₂O und 900 °C (Abb. 4.35 (b)). Dies zeigt, dass die in Abbildung 4.32 aufgeführte Auswertung des $ASR_{pol.}$, welcher lediglich die Summe der Teilbeiträge repräsentiert, nicht sinnvoll ist. Da gleichzeitig die Gasdiffusionsverluste im Anodensubstrat ASR_{1A} abnehmen, wird der Alterungseffekt überlagert. Die Alterung speziell unter hoher Feuchte ($p_{H_2O} = 0.80$ atm) wird dort nicht erkannt. Das ESB-Modell von Leonide erlaubt trotz fehlendem physikalischen Bezug eine Auftrennung der Anodenprozesse, wodurch die Veränderung im Betrieb nachverfolgt werden kann. Ohne weiterführende Mikrostrukturuntersuchungen können die spezifischen Alterungsvorgänge aber nicht ermittelt werden. Im folgenden Unterab-

Tabelle 4.8: Mittels ESB-Fit (nach Leonide, siehe Unterunterabschnitt 3.4.2.1) ermittelte Widerstandsbeiträge [Die18b] der Anodenprozesse P_{1A} , P_{2A+3A} der Zellen vor und nach der Alterung (Vgl. Abb. 4.34).

			$ASR_{1A} / \text{m}\Omega \text{ cm}^2$		$ASR_{2A+3A} / \text{m}\Omega \text{ cm}^2$	
			0 h	1300 h	0 h	1300 h
■	Z9_269	ungealtert	174	-	67	-
■	Z9_193	750°C, 10% H ₂ O, 1Acm ²	177	166	71	85
■	Z8_175	750°C, 80% H ₂ O, 1Acm ²	221	131	78	163
■	Z8_180	900°C, 10% H ₂ O, 0Acm ²	205	165	83	188
■	Z8_179	900°C, 10% H ₂ O, 1Acm ²	194	152	81	184
■	Z8_182	900°C, 80% H ₂ O, 1Acm ²	199	136	79	201

(a) Prozentuale Veränderung ΔASR_{1A}



(b) Prozentuale Veränderung ΔASR_{2A+3A}

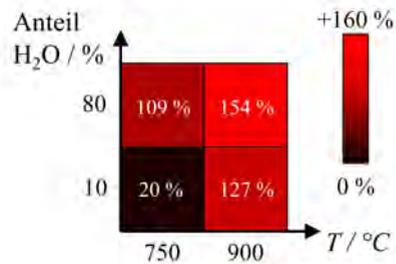


Abbildung 4.35: Veranschaulichung der Veränderung ($\Delta ASR/ASR_{0h}$ in %) der Anodenprozesse P_{1A} (a) und $P_{2A}+P_{3A}$ (b) der unter Strombelastung gealterten Proben. Datenbasis sind die in Tabelle 4.8 aufgeführten, mittels ESB-Fit ermittelten Widerstandsbeiträge vor und nach der Alterung.

schnitt 4.2.3 sollen daher die Ergebnisse der Alterungsversuche mit Mikrostrukturanalysen der zweischichtigen Anode korreliert werden.

4.2.3 Charakterisierung der Mikrostruktur

Abbildung 4.36 zeigt REM-Aufnahmen der in Unterabschnitt 4.2.2 vorgestellten Proben nach der EIS-Messung (Inlens-SE-Detektor, 1.3 keV). Die Proben wurden gebrochen, nicht ein-

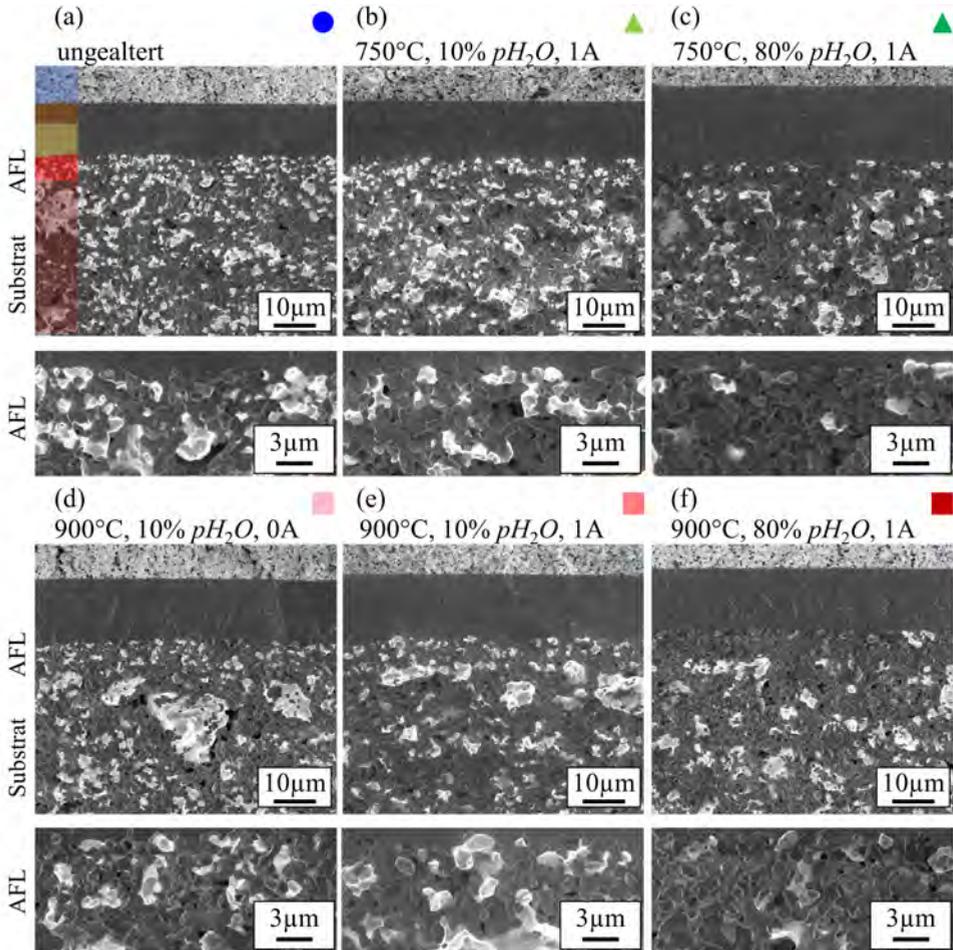


Abbildung 4.36: REM-Querschnitt der gebrochenen Proben (nicht eingebettet, Inlens-SE-Detektor, 1.3 keV) und vergrößerter Ausschnitt der AFL. Proben (a)-(f): Z9_269, Z9_193, Z8_175, Z8_180, Z8_179, Z8_182.

gebettet und zur elektrischen Kontaktierung mit Silberleitlack auf den Probenhalter geklebt (siehe Unterabschnitt 3.2.1). Alle Proben waren nach der Messung intakt, d.h. es wurden keine Risse im Elektrolyten oder Delamination einzelner Schichten festgestellt. Die ungealterte Probe (Abb. 4.36 (a)) weist die feinsten angebondenen Nickelpartikel (helle Bereiche in Anode) auf. Die Proben, die bei niedriger Feuchte ($pH_2O = 0.10$ atm) gealtert wurden (Abb. 4.36 (b), (d) und (e)), zeigen ebenfalls homogen verteilte, feine Nickelpartikel in der AFL. Besonders

auffällig ist, dass in unter hoher Feuchte ($pH_2O = 0.80$ atm) gealterten Proben ((c) und (f)) in großen Bereichen der AFL Nickel nicht eindeutig von YSZ unterschieden werden kann. Eine schlechte elektrische Anbindung des Nickels in der AFL führt dazu, dass keine Elektronen nachfließen können, das Nickel lädt sich auf und erscheint (wie YSZ) dunkel (siehe Unterunterabschnitt 3.2.4.1). Alle Proben zeigen zudem größere Ni-Agglomerate im Substrat. Aufgrund der großen Inhomogenität der Ni-Partikelgröße im Substrat ist in der REM-Aufnahme der Bruchfläche keine eindeutige Bewertung möglich. Da mikrostrukturelle Eigenschaften aufgrund der Topographie und der fehlenden 3D-Information nicht quantifizierbar sind, werden Probenvolumen gezielt mittels FIB/REM-Tomographie rekonstruiert.

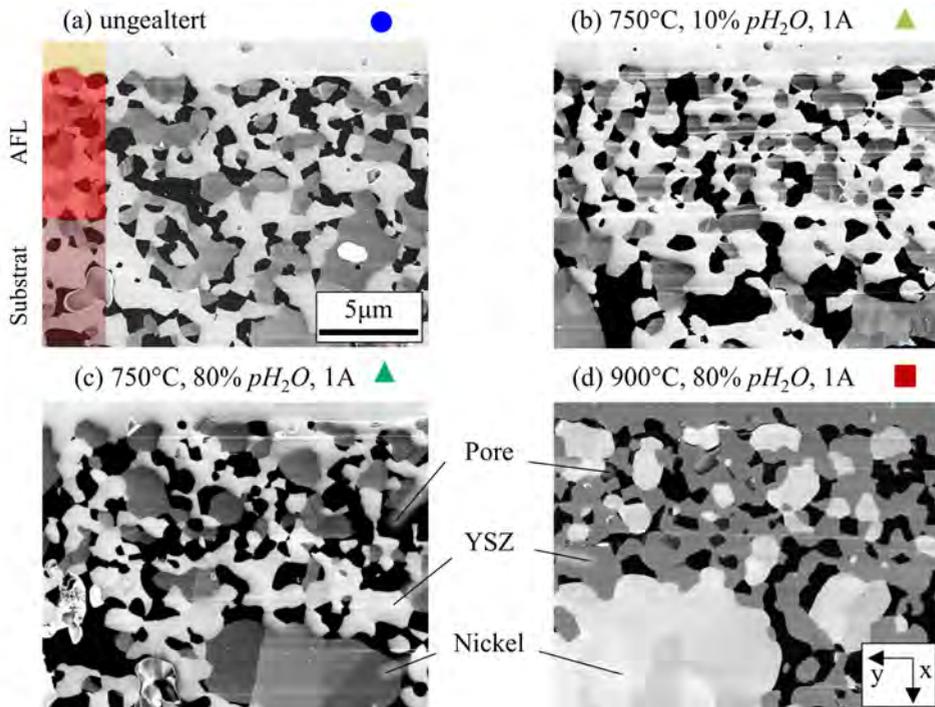


Abbildung 4.37: Schnittbild der FIB/REM-Tomographie im Bereich der AFL: (a)-(c) Inlens-SE-Detektor (1.3 keV), (d) TLD (3 keV, CN Modus). (a) und (b) zeigen eine feinere Nickelverteilung in der AFL als die unter hoher Feuchte ($pH_2O = 0.80$ atm) gealterten Proben. Im Bereich der größeren Nickelkörner ist zudem ein Channeling-Kontrast zu erkennen. Da die Graustufen der einzelnen Materialphasen weit auseinander liegen, hat Channeling keinen negativen Einfluss auf die Phasenzuweisung und somit die Datenauswertung. Der in (a) gezeigte Maßstab ist für alle Teilabbildungen gültig. Proben (a)-(d): Z9_269, Z9_193, Z8_175, Z8_182.

4.2.3.1 FIB/REM-Tomographie der Anoden

Die FIB/REM-Tomographie wird an vier der sechs Proben durchgeführt. Kombiniert mit dem in Unterunterabschnitt 3.4.2.3 vorgestellten 3CTLTM erlauben die Mikrostrukturparameter

Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen mikrostruktureller Veränderung und elektrochemischem Verhalten der ASC. Als Referenz dient die ungealterte Probe (Abb. 4.36 (a) und 4.37 (a), Z9_269). Zudem werden folgende Proben untersucht: die unter niedriger Feuchte (10 % H₂O, 750 °C, Abb. 4.36 (b) und 4.37 (b), Z9_193) und zwei unter hoher Feuchte (80 % H₂O, 750 °C (Abb. 4.36 (c) und 4.37 (c), Z8_175) bzw. 900 °C (Abb. 4.36 (f) und 4.37 (d), Z8_182)) gealterte Proben. Eine Rekonstruktion unter optimierten Abbildungsbedingungen (siehe Unterunterabschnitt 3.2.4.1) wird an einer Probe (siehe Abb. 4.37 (d)) durchgeführt.¹² Der Materialkontrast der anderen Proben ist aber ausreichend zur Segmentierung (siehe Abb. 4.37). Es ist zu beachten, dass in Abb. 4.37 (a)-(c) Nickel einen geringeren Grauwert als YSZ besitzt und somit dunkler erscheint. In Abb. 4.37 (d) wiederum ist Nickel die hellste Materialphase.

Wie in Abbildung 4.36 zeigt sich auch beim Vergleich der Mikrostruktur des Schnittbildes (Abb. 4.37), dass Ni-Partikel in der AFL bei den unter hoher Feuchte gealterten Proben (Abb. 4.37 (c), (d)) größer sind. Zudem sind im kleinen gezeigten Substratausschnitt erneut große Nickelagglomerate ersichtlich. Unter den gewählten Abbildungsbedingungen liegt während der Tomographie ein einheitlicher Ni-Kontrast vor. Dies ist nötig, da nur so ein guter Materialkontrast zwischen den Primärphasen Nickel, YSZ und Pore erreicht wird. Aufladungen, wie sie in Abb. 4.36 im nicht angebondenen Nickel auftreten, werden durch diese Abbildungsbedingungen unterdrückt. Es werden lediglich die im rekonstruierten Volumen geometrisch isolierten Partikel erkannt. Die in Abbildung 4.36 beobachteten Unterschiede in der Ni-Anbindung (dunkle Bereiche durch Aufladung bei elektrisch nicht angebondenem Nickel) können mittels 3D-Tomographie somit nicht bestätigt oder widerlegt werden.

Mit der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Methodik zur Datenauswertung werden die Schnittbilder ausgerichtet, gefiltert und segmentiert. Die charakteristischen Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4.9 aufgelistet, die rekonstruierten Volumen in Abbildung 4.38 dargestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse diskutiert.

Anodenfunktionsschicht

Die Mikrostrukturparameter der AFL der Proben (siehe Tabelle 4.9) zeigen, dass die ungealterte und bei geringer Feuchte ($p_{H_2O} = 0.10$ atm) gealterten Proben mit $\epsilon_{\text{Pore}} = 0.23/0.22$ die geringste AFL-Porosität aufweisen. Wurde die Probe bei hoher Temperatur (900 °C) und Feuchte ($p_{H_2O} = 0.80$ atm) gealtert, ist die Porosität mit 0.32 am größten. Der Nickelanteil verhält sich gegenläufig. Die ungealterte Probe liegt bei $\epsilon_{\text{Nickel}} = 0.3$, wohingegen eine hohe Temperatur (900 °C) und Feuchte ($p_{H_2O} = 0.80$ atm) bei Z8_182 zu einer Abnahme des Ni-Anteils hin zu $\epsilon_{\text{Nickel}} = 0.19$ führen. Z9_269 ($\tau_{\text{Pore}} = 10.2$) und Z9_193 ($\tau_{\text{Pore}} = 13.4$) weisen eine hohe, die bei 80 % H₂O gealterten Proben eine deutlich geringere Porentortuosität auf. Hohe Temperatur und hohe Feuchte resultieren mit $\tau_{\text{Pore}} = 3.6$ in der niedrigsten Tortuosität. Die Nickeltortuosität erhöht sich unter hoher Feuchte ($p_{H_2O} = 0.80$ atm) um den Faktor 3.

¹² Die anderen Proben wurden früher rekonstruiert.

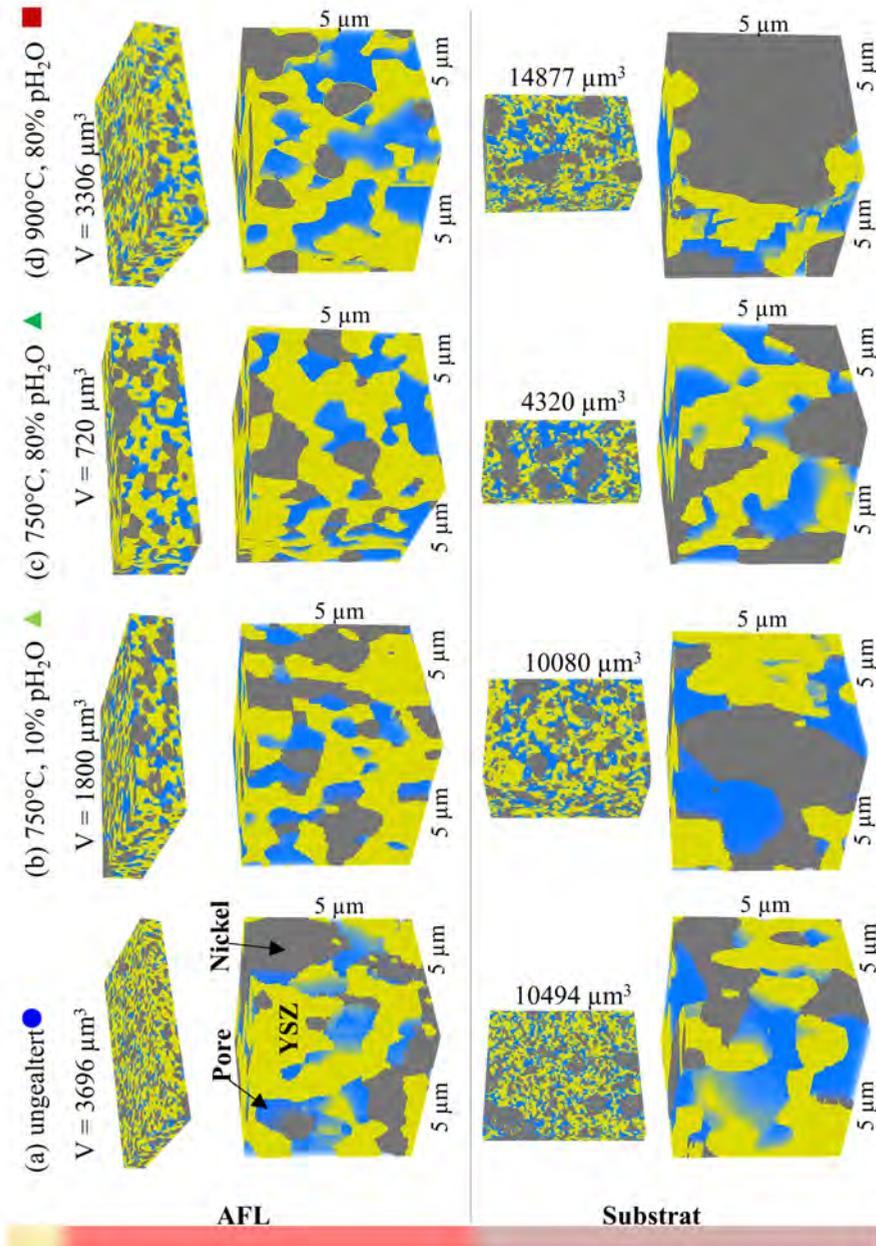


Abbildung 4.38: Nach der Messung mittels FIB/REM-Tomographie rekonstruierte Probenvolumen: (a) Z9_269, (b) Z9_193, (c) Z8_175 und (d) Z8_182. Von links nach rechts sind der Gesamtausschnitt der AFL, ein vergrößerter Ausschnitt der AFL, der Gesamtausschnitt des Substrats und ein vergrößerter Ausschnitt des Substrats abgebildet. Nickel ist in grau, YSZ in gelb und die Poren transparent in blau dargestellt. Die Abbildungsbedingungen sind in Abb. 4.37 aufgeführt.

Tabelle 4.9: Übersicht der aus der FIB/REM-Tomographie (siehe Abb. 4.38) bestimmten Mikrostrukturparameter in AFL und Substrat. Die Berechnung wird in Abschnitt 3.3 erläutert.

	Z9_269	Z9_193, 1300h, 750°C	Z8_175, 1300h, 750°C	Z8_182, 1300h, 900°C
	ungealtert	10 % H ₂ O, 1 A cm ⁻²	80 % H ₂ O, 1 A cm ⁻²	80 % H ₂ O, 1 A cm ⁻²
AFL				
Materialanteil	ϵ_{Pore}	0.23	0.22	0.29
	ϵ_{Nickel}	0.3	0.33	0.27
	ϵ_{YSZ}	0.47	0.45	0.44
Porenradius	$r_{\text{Pore}} / \mu\text{m}$	0.22	0.24	0.26
	τ_{Pore}	10.2	13.4	7.1
Tortuosität	τ_{Nickel}	4.3	3.8	12
	τ_{YSZ}	2	2.2	2.1
Dreiphasenlänge	$l_{\text{TPB}} / \mu\text{m}^{-2}$	3	3	2.7
Kontaktfläche Ni-YSZ	$A_{\text{Ni/YSZ}} / \mu\text{m}^{-1}$	0.96	1.31	1.08
Perkolation (perkolierend/unbekannt/isoliert) / %	Pore	95/4/1	95/2/3	98/2/0
	Nickel	99/0/1	99/0/1	95/3/2
	YSZ	100/0/0	100/0/0	100/0/0
				99/0/1
				74/9/17
				100/0/0
Substrat				
Materialanteil	ϵ_{Pore}	0.3	0.28	0.3
	ϵ_{Nickel}	0.32	0.3	0.33
	ϵ_{YSZ}	0.38	0.42	0.37
Porenradius	$r_{\text{Pore}} / \mu\text{m}$	0.34	0.31	0.37
	τ_{Pore}	6.2	4.4	4.3
Tortuosität	τ_{Nickel}	6.7	6.3	6.4
	τ_{YSZ}	3.4	3	3.5
Dreiphasenlänge	$l_{\text{TPB}} / \mu\text{m}^{-2}$	1.3	1.7	1.23
Kontaktfläche Ni-YSZ	$A_{\text{Ni/YSZ}} / \mu\text{m}^{-1}$	0.55	0.73	0.49
Perkolation (perkolierend/unbekannt/isoliert) / %	Pore	96/2/2	98/1/1	98/1/1
	Nickel	98/1/1	98/1/1	95/4/1
	YSZ	99/1/0	100/0/0	99/1/0
rekonstruiertes Volumen / μm^3		14190	11880	5040
				18183

In der AFL steigt die Perkolation der Porenphase während der Alterung, was mit dem höheren Porenanteil erklärt werden kann. Die YSZ-Perkolation bleibt unverändert bei 100 %. Die ungealterte und bei 10 % H₂O gealterte Probe weisen eine hohe Nickelperkolation von 99 % auf. Eine Alterung bei hoher Feuchte (bei 750 °C) senkt die Nickelperkolation auf 95 %, eine zusätzlich hohe Temperatur von 900 °C verringert die Perkolation von Nickel auf 74 %. Dies hat eine direkte Auswirkung auf die Dreiphasengrenzlänge, da hier nicht perkolierende, isolierte Bereiche als inaktiv betrachtet und von der Berechnung ausgenommen werden. Die Dreiphasengrenzlänge weicht somit bei Probe Z8_182 (Alterung bei 900 °C und 80 % H₂O) signifikant ab und ist mit $l_{TPB} = 1.2 \mu\text{m}^{-2}$ am geringsten.

Die Verteilung der Nickel-Partikelgrößen ist in Abb. 4.39 abgebildet. Hierbei wird die volumengewichtete Häufigkeit (Häufigkeit multipliziert mit dem Quotient aus jeweiligem Partikelvolumen geteilt durch das Gesamtvolumen) über den Partikeldurchmesser aufgetragen.¹³ In der AFL ist im Gegensatz zum Substrat kein deutlicher Trend hin zu größeren Nickelpartikeln zu erkennen, was durch eine feinere YSZ-Struktur erklärt werden kann. Die starre keramische Struktur verändert sich zeitlich kaum und verhindert dadurch die starke Agglomeration des Nickels in der AFL.

Die durchgeführten Untersuchungen beleuchten zum ersten Mal die mikrostrukturellen Alterungsvorgänge der AFL an einem breiten Probenspektrum. Die untersuchten Mikrostrukturvolumen zeigen, dass sich lediglich die Nickelphase und dadurch bedingt die Porenphase verändern. Die keramische Phase (YSZ) bleibt unbeeinflusst. Entsprechend zeigen sich die erwarteten, aber bisher nicht quantifizierten Alterungserscheinungen:

- **Abdampfen** von Nickel: getrieben von hoher Temperatur (900 °C) und hoher Feuchte ($p_{H_2O} = 0.80 \text{ atm}$) hat das Abdampfen von Nickel einen starken Effekt auf folgende Mikrostrukturparameter: ϵ_{Nickel} sinkt, τ_{Nickel} steigt, die Perkolation von Nickel sinkt. Zudem wird die Porenphase beeinflusst: $\epsilon_{\text{Pore}} \uparrow$, $r_{\text{Pore}} \uparrow$, $\tau_{\text{Pore}} \downarrow$ und die Perkolation der Poren steigt. Anhand der Mikrostrukturparameter kann eine Erhöhung des Ladungstransferwiderstandes prognostiziert werden, was speziell in der reduzierten Dreiphasengrenzlänge begründet werden kann.

Eine Alterung über 1300 h bei geringer Feuchte ($p_{H_2O} = 0.10 \text{ atm}$) und Temperatur (750 °C) verändert die Mikrostrukturparameter im Vergleich zur ungealterten Probe kaum, was auf einen vernachlässigbaren Anteil an abgedampftem Nickel schließen lässt.

- **Agglomeration** von Nickel (Triebkraft Minimierung der Oberfläche): Das feinmaschige und starre YSZ-Gerüst der AFL verhindert die starke Agglomeration von Nickel, weswegen dieser Effekt bei Betrachtung der Partikelgrößenverteilung (Abb. 4.39) nicht deutlich hervortritt. Trotzdem verringert sich die Nickelperkolation und erhöht sich die Nickeltortuosität, was nicht nur mit dem Abdampfen von Nickel, sondern auch mit

¹³ Bei der Auftragung nach Anzahl werden die weniger häufigen großen Partikel, welche durch Agglomeration von vielen kleinen Partikeln entstanden sind, weniger stark gewichtet. Da eben diese große Partikel ein deutliches Alterungsindiz sind und einen starken Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der AFL haben, wurde die volumengewichtete Auftragung gewählt.

der Umordnung/Agglomeration der Nickelphase einhergeht. Der Porenanteil und die Mikrostrukturparameter der YSZ-Phase bleiben durch die Agglomeration von Nickel unbeeinflusst.

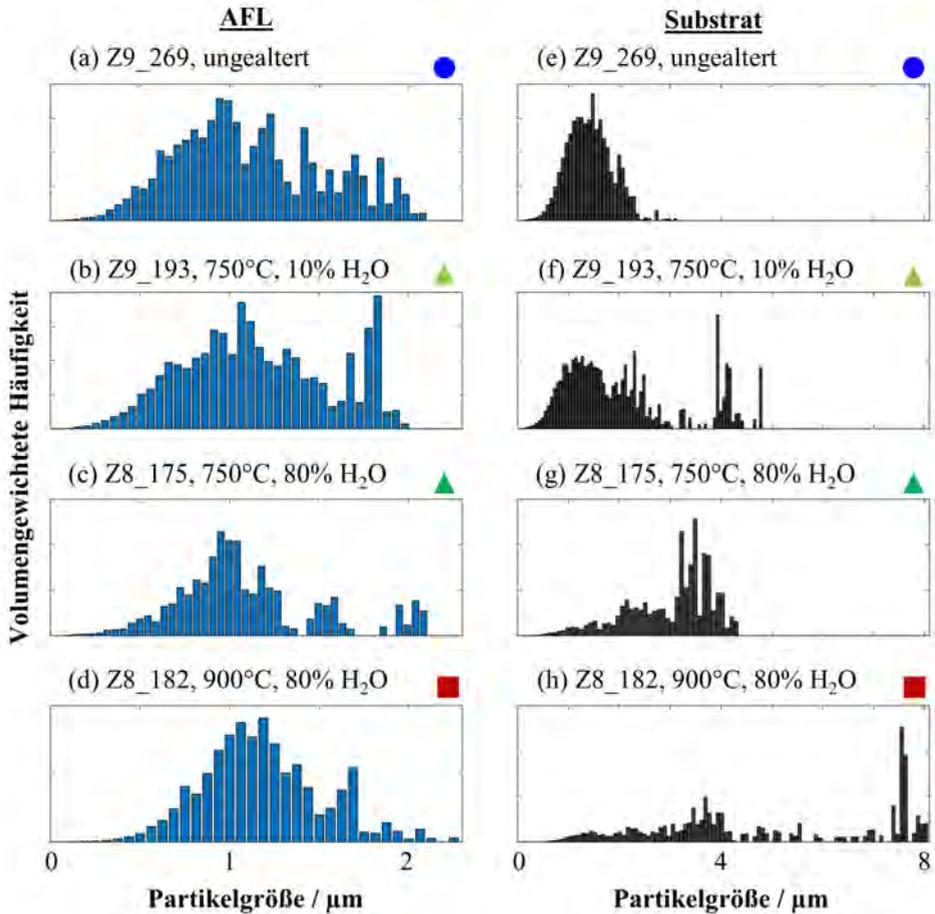


Abbildung 4.39: Verteilung der Nickel-Partikelgrößen (volumengewichtete Häufigkeit) der rekonstruierten Proben in AFL ((a)-(d)) und Substrat ((e)-(h)). Zur Bestimmung der volumengewichteten Häufigkeit wurde die Häufigkeit eines Elements des Balkendiagramms mit dem jeweiligen Partikelvolumen multipliziert und durch das Gesamtvolumen geteilt.

Anodensubstrat

Das Anodensubstrat der verschieden gealterten Proben zeigt ebenfalls mikrostrukturelle Unterschiede. Die Alterung unter hoher Temperatur (900 °C) und Feuchte ($p_{H_2O} = 0.80$ atm) resultiert in der höchsten Porosität von 0.39. Der Unterschied im Materialanteil des Nickels hingegen ist nicht signifikant. Ein möglicher Grund ist die Bildung von Nickelhydroxid $Ni(OH)_2$ in der AFL bei lokal hohen Temperaturen und hoher Feuchte. Dies tritt speziell in der AFL auf, da hier ein höherer p_{H_2O} vorliegt als im Substrat. Der Wasserdampf wird wegen der feineren

Porenstruktur schlechter abtransportiert. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dampft in der AFL ab und schlägt sich an anderer Stelle (im Substrat oder außerhalb der Zelle) nieder. Der Unterschied im Materialanteil im Substrat ist aufgrund des im Vergleich zum Substrat vernachlässigbaren Volumens der AFL nicht/kaum nachweisbar. Dadurch verändert sich der Materialanteil des Nickels in der AFL stärker als im Substrat.

Der Porenradius nimmt während der Alterung unter Einwirkung von hoher Feuchte zu. Die Porentortuosität ist bei der ungealterten Probe mit 6.7 am höchsten und bei Probe Z8_182 mit 2.7 am geringsten. Dies kann erneut mit der höheren Mobilität von Nickel bei hoher Temperatur und hoher Feuchte begründet werden. Die Alterung bei 900 °C und 80 % H_2O sorgen für einen starken Anstieg der Nickeltortuosität auf 15.5, wohingegen für die anderen Proben vergleichbare Werte im Bereich von 6.3 - 6.7 bestimmt wurden. Die Veränderung der Dreiphasengrenzlänge im Substrat ist gering, wobei das Anodensubstrat im Ausgangszustand einen niedrigen Wert aufweist, da die AFL im Gegensatz zum Substrat für einen verlustarmen Ladungstransfer ausgelegt ist. Zudem nimmt die Nickelperkolation im Substrat unter hoher Feuchte ab. Die Probe Z8_182 ($T = 900 \text{ °C}$, $p\text{H}_2\text{O} = 0.80 \text{ atm}$) zeigt mit 92 % die niedrigste Perkolation.

Abbildung 4.39 (e)-(h) zeigt die volumengewichtete Verteilung der Nickel-Partikeldurchmesser im Substrat. Im Gegensatz zur AFL ist ein deutlicher Einfluss der Alterungsparameter (T und $p\text{H}_2\text{O}$) zu erkennen. Die ungealterte Probe weist ein Verteilungsmaximum bei 1.2 μm auf. Eine Erhöhung der Feuchte und Temperatur verschiebt das Maximum des Histogramms hin zu höheren Partikeldurchmessern (7.5 μm in (h)).

Fehlerdiskussion

Die bestimmten Parameter stehen immer in Relation zum untersuchten Volumen. Im Falle der AFL mit einer Schichtdicke von etwa 7 μm wurde ein sehr großer Bereich entlang der Achse vom Elektrolyten hin in Substrat (im Folgenden als x -Achse bezeichnet) untersucht. Parameter wie die Tortuosität, die Dreiphasengrenzlänge und die Perkolation werden jedoch auch vom nicht untersuchten Bereich oder angrenzenden Schichten beeinflusst. Speziell im Substrat, welches im Vergleich zum rekonstruierten Volumen groß ist, können durch Alterung elektrisch abgeschnittene Bereiche übersehen werden, weil diese in der Rekonstruktion nur relativ zur rekonstruierten Grenzfläche angebunden sind. Wenn zwischen rekonstruierter Grenzfläche und Nickelkontaktnetz kein durchgängiger Ni-Pfad vorhanden ist, sind diese Zellbereiche inaktiv. Dies kann sich insbesondere auf die Widerstandsbeiträge der AFL auswirken. Solange das Nickel in der Ebene senkrecht zur x -Achse angebunden ist, sind die Zellbereiche elektrochemisch aktiv. Tabelle 4.10 zeigt, dass unter hoher Feuchte gealterte Proben nicht nur eine höhere Nickeltortuosität in x -Richtung sondern auch senkrecht dazu aufweisen. Probe Z8_182 (Alterung bei 900 °C, 80 %, 1 A cm^{-2}) weist keinen durchgängigen Nickelpfad in der Ebene orthogonal zur x -Achse auf ($\tau \rightarrow \infty$). Sollten somit Bereiche der AFL aufgrund von Nickelvergrößerung im Substrat abgeschnitten sein, kann dies nicht durch Querleitung in der AFL ausgeglichen werden. Im folgenden Unterunterabschnitt 4.2.3.2 und Unterabschnitt 4.2.4 wird die Bedeutung der elektrischen Anbindung von Nickel weiter diskutiert. Zudem werden die Auswirkungen auf das elektrochemische Verhalten der Anode demonstriert.

Tabelle 4.10: Tortuosität der Nickelphase abhängig von der räumlichen Orientierung. Die x-Richtung entspricht einer Orientierung vom Elektrolyten hin in Substrat (senkrecht zur aktiven Zellfläche), y und z liegen in der Ebene der Zellfläche. Bei $\tau \rightarrow \infty$ liegt kein durchgängiger Nickelpfad vor. Die starken richtungsabhängigen Unterschiede der Tortuosität werden durch die Unterschiede in der Kantenlänge des rekonstruierten Volumens begünstigt.

		AFL		
		$\tau_{\text{Ni,x}}$	$\tau_{\text{Ni,y}}$	$\tau_{\text{Ni,z}}$
	Z9_269 (ungealtert)	4.3	9.4	4.5
	Z9_193 (750 °C, 10 % H ₂ O, 1 A cm ⁻²)	3.8	4.0	5.0
	Z8_175 (750 °C, 80 % H ₂ O, 1 A cm ⁻²)	12	14.6	6.8
	Z8_182 (900 °C, 80 % H ₂ O, 1 A cm ⁻²)	13.9	∞	∞

4.2.3.2 Anteil an elektrisch isoliertem Nickel

Wie in Unterunterabschnitt 4.2.3.1 und Unterunterabschnitt 3.2.4.1 diskutiert, kann mittels 3D-FIB/REM-Tomographie nicht zwischen elektrisch angebundenem und isoliertem Nickel unterschieden werden. In den REM-Aufnahmen der gebrochenen Proben (Abb. 4.36 (c) und (f)) sind jedoch dunkle Nickelbereiche erkennbar, die auf Aufladungen und somit elektrisch isolierte Ni-Partikel hindeuten. Zur Quantifizierung der isolierten Nickelbereiche in der AFL muss eine topographiefreie Probenquerschnittsfläche vorliegen, dies ist in Abbildung 4.36 nicht der Fall. Daher wird die in Unterabschnitt 3.2.6 vorgestellte 2D-Methodik angewandt, um die vier rekonstruierten Proben hinsichtlich ihrer Nickelperkolation zu untersuchen.

Der mittels REM ermittelte angebundene Nickelanteil wird dabei mit dem Gesamtanteil an Nickel (aus dem LM) verglichen. Die Differenz entspricht dem Anteil an elektrisch isoliertem Nickel. Wichtig ist, dass eine große Fläche bei hoher Auflösung untersucht wird. Dazu wurden mit der freien Software Fiji [Sch12] jeweils mehr als 15 Einzelaufnahmen bei einer Pixelgröße von 23 nm zu einem Mosaik zusammengesetzt (engl. *stitching*). So erreicht man trotz großer Fläche A von mehr als 21 000 μm^2 pro Mosaik die zur Analyse nötige Auflösung.

Ein Vergleich zwischen REM- und LM-Aufnahme ist in Abbildung 4.40 und 4.41 gegeben. Zur besseren Übersicht ist nur ein Ausschnitt des Mosaiks gezeigt, die vollständigen betrachteten Flächen sind in Anhang A.6 dargestellt. In Abbildung 4.40 (a), (c) und 4.41 (a), (c) ist die REM-Aufnahme gezeigt, in welcher lediglich das angebundene Nickel hell erscheint. In der Aufnahme im Lasermikroskop (Abb. 4.40 (b), (d) und 4.41 (b), (d)) ist das gesamte Nickel hell. Bei der ungealterten und bei 10 % H₂O gealterten Probe (Abb. 4.40) erscheinen sowohl in der REM- als auch in der LM-Aufnahme die meisten Nickelpartikel hell, es liegen kaum elektrisch isolierte Nickelbereiche vor. Wurden die Proben jedoch unter hoher Feuchte (80 % H₂O) gealtert (siehe Abb. 4.41), sind große Ni-Bereiche der AFL elektrisch isoliert. Im folgenden Unterabschnitt wird mittels hochaufgelöster STEM-EDXS-Untersuchung der Bereich der isolierten Nickelpartikel in der AFL betrachtet. So kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Aufladungen im Bereich der Nickelpartikel in der REM-Aufnahme um oxidiertes oder verunreinigtes Nickel handelt.

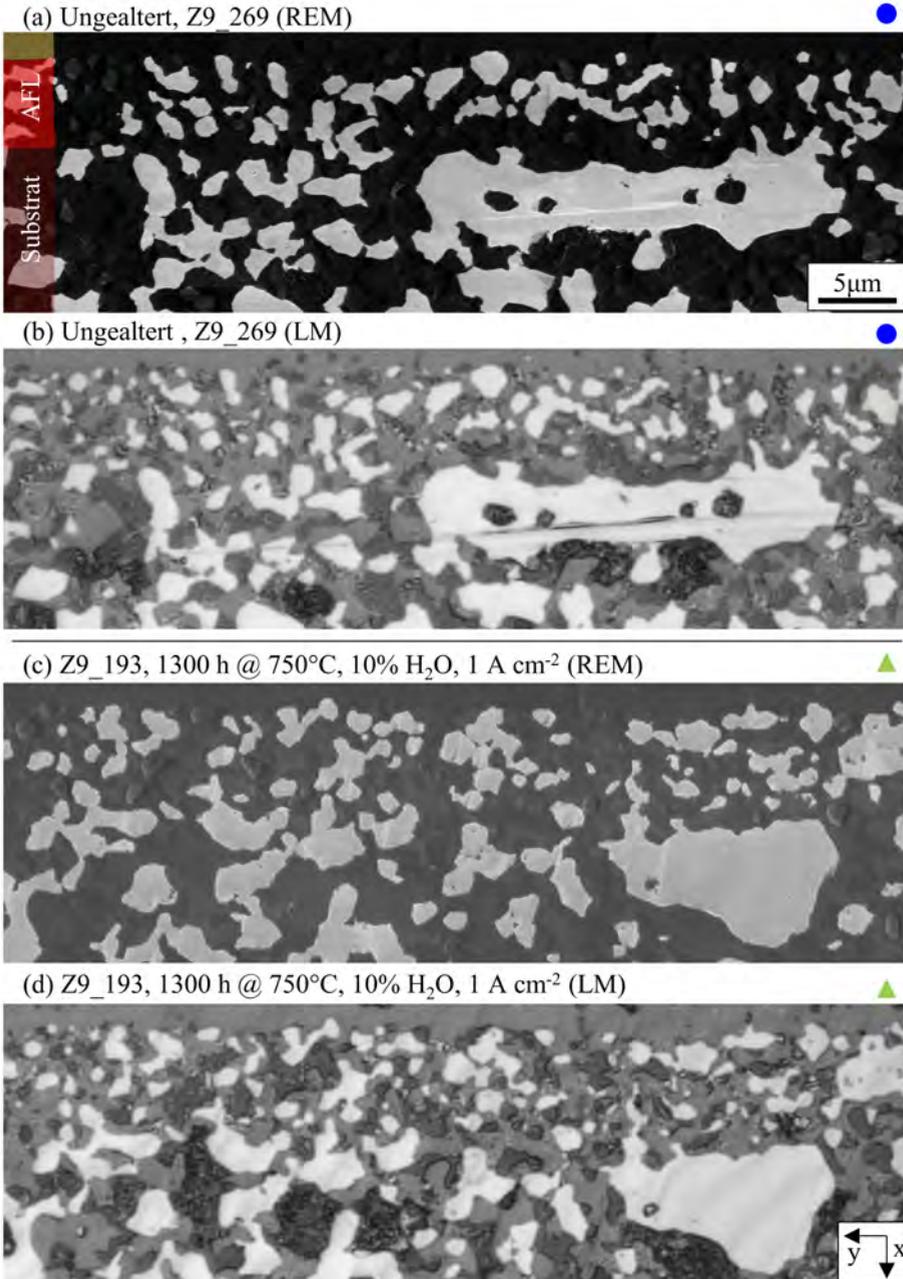


Abbildung 4.40: Vergleich eines Ausschnittes des 2D-Mosaiks, das aus REM- ((a) und (c)) bzw. LM-Aufnahmen ((c) und (d)) zusammengesetzt wurde. Im REM-Bild erscheint elektrisch angebundenes Nickel hell, isoliertes Nickel dunkel. Im LM ist Nickel stets hell. Die gesamten Mosaik sind in Anhang A.6 aufgeführt. Der gezeigte Maßstab ist für alle Teilabbildungen gültig.

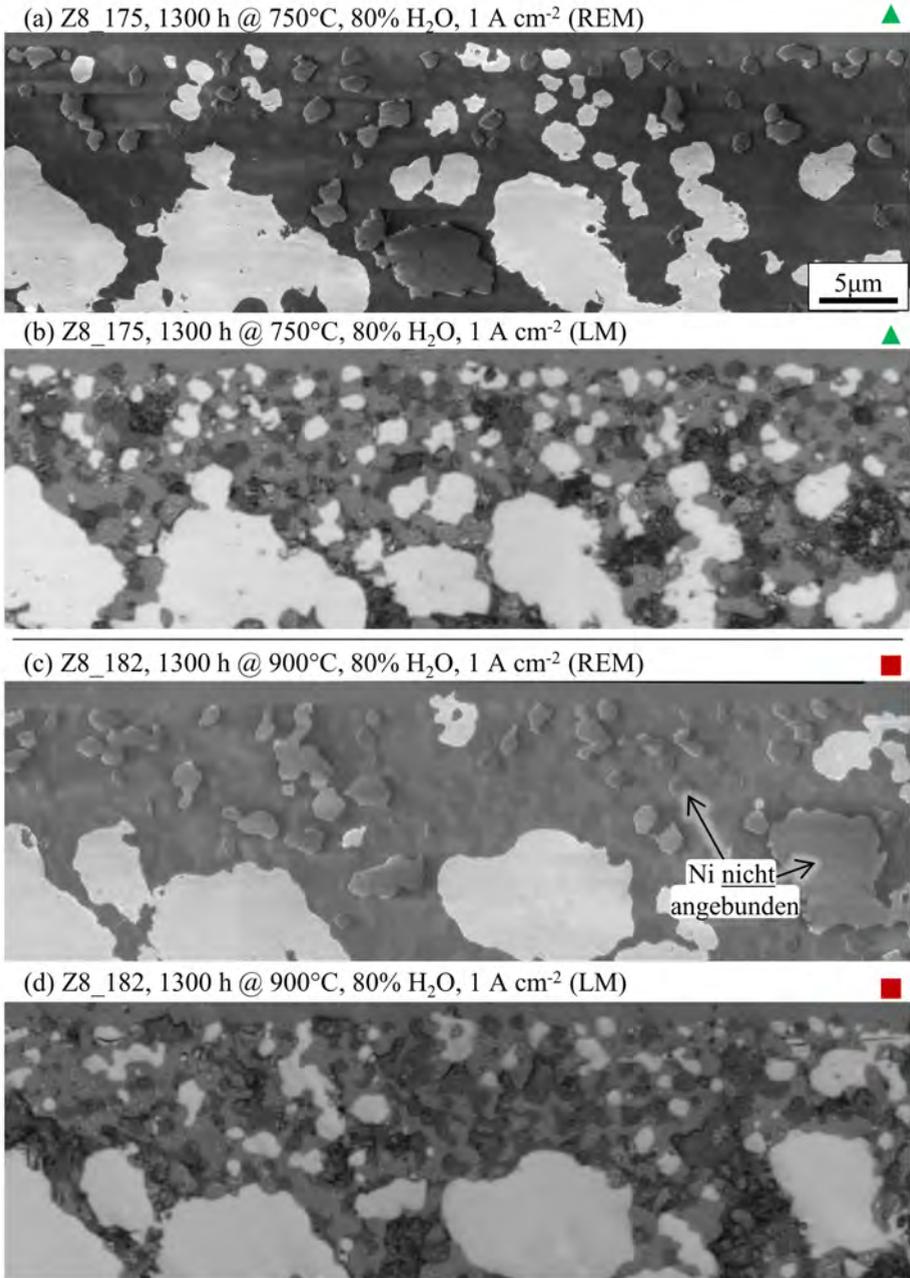


Abbildung 4.41: Vergleich eines Ausschnittes des 2D-Mosaiks, das aus REM- ((a) und (c)) bzw. LM-Aufnahmen ((c) und (d)) zusammengesetzt wurde. Im REM-Bild erscheint angebondenes Nickel hell, isoliertes Nickel dunkel. Im LM ist Nickel stets hell. Die gesamten Mosaik sind in Anhang A.6 aufgeführt. Der gezeigte Maßstab ist für alle Teilabbildungen gültig.

Nachweis von elektrisch isoliertem Nickel

Im Transmissionselektronenmikroskop wird geprüft, ob andere Effekte wie Fremdphasen oder die Oxidation von Nickel die in Abb. 4.40 und 4.41 dargestellten Aufladungen im Nickel herbeiführen. Dazu wurde in der AFL der am *stärksten* gealterten Probe (Z8_182, 900 °C, 80 % H₂O, 1 A cm⁻²) ein Bereich identifiziert, der mehrere aufgeladene (nicht angebundene) und nicht aufgeladene (angebundene) Nickelnkörner aufweist. In der FIB wurde eine breite TEM-Lamelle präpariert, welche an fünf Stellen stark gedünnt wurde. Diese sogenannten *TEM-Fenster* werden nacheinander untersucht. Da sich die Ergebnisse der Messung an den fünf unterschiedlichen Probenbereichen nicht unterscheiden, ist in Abbildung 4.42 nur der Ausschnitt einer HAADF-STEM-Abbildung gezeigt. Abbildung 4.42 (a) und (b) beinhalten einen Probenausschnitt, der mehrere Nickel- und YSZ-Partikel enthält. Die Elementverteilungskarte in Abbildung 4.42 (b) veranschaulicht die gute Abgrenzung zwischen Ni und YSZ. Jegliche Interdiffusion ins Nickel, zusätzliche Fremdphasen oder Verunreinigungen wie Silizium werden nicht detektiert. Abbildung 4.42 (c) stellt eine Elementverteilungskarte des in Abb. 4.42 (a) veranschaulichten vergrößerten Ausschnittes der Ni/YSZ-Grenzfläche dar. In der Elementverteilungskarte wird zusätzlich Sauerstoff mit aufgeführt. Der zugehörige Linescan in Abbildung 4.42 (e) bestätigt, dass kein Nickeloxid auftritt. Die Grenzfläche zwischen Ni und YSZ weist eine scharfe Kante auf. Es ist keine nennenswerte Interdiffusion ins Nickel ersichtlich. Dass kein scharfer Übergang auftritt, liegt daran, dass eine Korngrenze nie perfekt orthogonal (*edge-on*) durchstrahlt werden kann.

Da weitere Ursachen für die in der REM-Aufnahme dunkel erscheinenden Ni-Partikel mittels STEM-EDXS ausgeschlossen wurden, können die aufgeladenen Bereiche eindeutig elektrisch isolierten Nickelpartikeln zugeordnet werden. Es bestätigt sich zudem die in Unterabschnitt 2.4.2 prognostizierte initiale Alterung des YSZ. Beschleunigt durch Ni-Interdiffusion (siehe 4.42 (e)) weist das SAED-Beugungsbild in 4.42 (d) neben kubischen Reflexen auch tetragonale t'' -Reflexe auf (hervorgehoben mit roten Kreisen). Die Alterung des YSZ beeinflusst nicht die Aufladung der Nickelpartikel im REM.

Quantifizierung von elektrisch isoliertem Nickel

Im folgenden Unterkapitel wird der Anteil an elektrisch isoliertem Nickel in den vier Proben bestimmt. Die quantitative Erfassung der Nickelverteilung wird durch die nach dem Schliff topographiefreie Oberfläche ermöglicht (siehe Abbildung 4.40 und 4.41). Mit den in Abschnitt 3.3 vorgestellten Auswertemethoden werden die 2D-Datensätze zuerst gefiltert und segmentiert. Im Anschluss wird der Materialanteil von Nickel entlang der Achse vom Elektrolyten hin ins Substrat (x-Achse, siehe Koordinaten in Abbildung 4.40) bestimmt. Für jede Spalte der Matrix (siehe Unterunterabschnitt 3.4.2.4) entlang der x-Achse werden die Einträge gezählt, die Nickel enthalten. Die Summe wird durch die Gesamtzahl der Elemente in y-Richtung geteilt. Zur Berechnung wurden die im Anhang in Abbildung A.10 dargestellten Mosaik verwendet. Auf diese Weise erhält man analog zu einem *Linescan* einer EDXS-Analyse den Anteil des angebondenen Nickels entlang der untersuchten Grenzflächen. Eine mögliche Fehlerquelle dieser Analyse ist, dass ein im Volumen verbundener Nickelpfad durch das Schleifen unterbro-

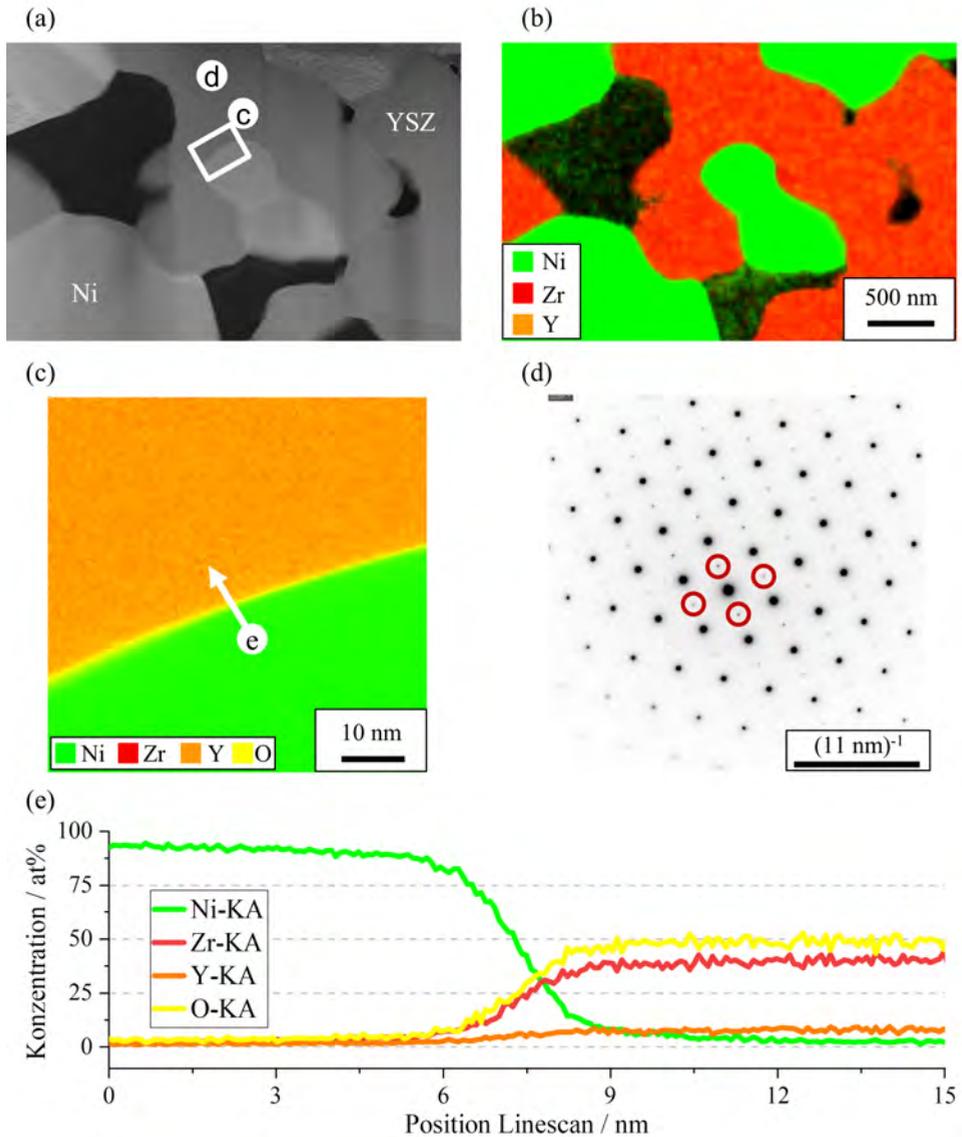


Abbildung 4.42: TEM-Untersuchung des Bereichs elektrisch isolierter Nickelpartikel in der AFL (Probe Z8_182): (a) HAADF-STEM-Bild mit für (c) und (d) markierten Bereichen. (b) STEM-EDXS Elementverteilungskarte für Ni, Zr und Y des in (a) gezeigten Ausschnittes. Es wurden keine Verunreinigungen oder Fremdphasen gefunden. (c) Hochaufgelöste Elementverteilungskarte der Grenzfläche zwischen Nickel und YSZ. (d) SAED-Beugungsmuster $[110]$ der YSZ-Phase. Neben kubischen Reflexen treten die erwarteten tetragonalen t'' -Reflexe auf (rote Kreise). (e) Der Linescan entlang der Grenzfläche (siehe (c)) zeigt eine scharfe Kante zwischen Nickel und YSZ. Es gibt keine Hinweise auf oxidiertes Nickel oder zusätzliche Fremdphasen [Stö20].

chen wird. Durch die 2D-Betrachtung ist die Oberfläche nur zum Restvolumen angebunden, nicht zum bereits abgetragenen Material. Dadurch, dass die Tortuosität in der Ebene der AFL (orthogonal zur x-Achse) bei den unter 80 % H₂O gealterten Proben sehr hoch ist (siehe Tabelle 4.10), findet der Hauptteil der elektrischen Anbindung des Nickels in x-Richtung (hin zum Substrat) statt. Der Fehler ist somit gering.

Spalte *REM 2D* in Tabelle 4.11 zeigt für die AFL den Vergleich der bestimmten Materialanteile (Mittelwert des angebundenen Nickels) mit den Parametern der FIB/REM-Tomographie (Spalte *REM 3D* in Tabelle 4.11 oder Tabelle 4.9). Die anhand von Abbildung 4.36 abgeleitete These bestätigt sich, dass nach starker Alterung, wie sie unter hoher Feuchte auftritt, wenig Nickel angebunden ist. Lediglich 7 % bzw. 6 % des Nickels der AFL ist bei den Proben Z8_175 (1300 h bei 750 °C, 80 % H₂O, 1 A cm⁻²) respektive Z8_182 (1300 h bei 900 °C, 80 % H₂O, 1 A cm⁻²) angebunden. Die ungealterte und bei 10 % H₂O gealterte Proben haben einen angebundenen Nickelanteil von 29 %, was erwartungsgemäß nahe am in 3D bestimmten Wert der FIB/REM-Tomographie liegt.

Tabelle 4.11: Vergleich des Materialanteils der AFL von Nickel: REM-2D-Untersuchung (angebundenes Nickel), REM-3D-Parameter (Gesamtanteil Nickel) aus Tabelle 4.9 und Untersuchung im LM (Gesamtanteil Nickel). Außer der ungealterten Probe Z9_269 wurden die Proben bei 1 A cm⁻² für 1300 h gealtert.

Materialanteil Nickel ϵ_{Nickel} der AFL			
Methode	REM 2D	REM 3D	LM 2D
Anbindung Ni	angebunden	nicht unterscheidbar	nicht unterscheidbar
 ungealtert	0.29	0.30	0.27
 750°C, 10% H ₂ O	0.29	0.33	0.27
 750°C, 80% H ₂ O	0.07	0.27	0.19
 900°C, 80% H ₂ O	0.06	0.19	0.19

Die Werte, welche im LM bestimmt wurden (Spalte *LM 2D* in Tabelle 4.11), zeigen eine Abnahme des Gesamtmaterialanteils von Nickel bei Alterung unter 80 % H₂O. Im LM wird allerdings im Vergleich zur 3D-Rekonstruktion (Spalte *REM 3D* in Tabelle 4.11) ein geringerer Materialanteil bestimmt. Auch ist der Gesamtanteil an Nickel im LM, welcher elektrisch angebundene und isolierte Bereiche enthält, bei der ungealterten und der bei 10 % H₂O gealterten Testzelle niedriger als der angebundene Nickelanteil (Spalte *REM 2D* in Tabelle 4.11). Mindestens eine der Quantifizierungsmethoden ist demnach fehlerhaft.

Während der REM-Aufnahme können an Stellen ausgeschlagener Sekundärelektronen im YSZ-Volumen aufgrund der schlechten elektronischen Leitfähigkeit kaum neue Elektronen nachfließen. Die SE-Ausbeute ist gering, wodurch die Materialphase dunkler erscheint. Im Grenzbereich zum angebundenen Nickel können Elektronen im Nickel ausgeschlagen werden, welche aber im Bereich des YSZ austreten. YSZ im Grenzbereich erscheint in diesem Fall heller und wird als Nickel detektiert. Der Effekt ist allerdings auf das Wechselwirkungsvolumen des Primärelektronenstrahls begrenzt. Bei einer Primärelektronenenergie unterhalb von 1 keV liegt

die Informationstiefe der Sekundärelektronen bei unter 20 nm [Mef20] und somit unterhalb der Pixelgröße von 23 nm. Eine fehlerhafte Quantifizierung während der REM-Analyse kann daher ausgeschlossen werden.

Ursache ist die in Unterabschnitt 3.2.6 diskutierte begrenzte Auflösung im LM und eine geringe, nicht vermeidbare Topographie der Probenoberfläche. Das Lasermikroskop detektiert das zurückreflektierte Licht. Die Oberfläche der Nickelpartikel muss glatt und sauber sein, um im LM korrekt detektiert zu werden. Durch die Politur einer Fläche mit OP-S erhält man bei unterschiedlichen Materialien eine geringe Topographie sowie Abrundungen an den Materialübergängen. Das weiche Epoxidharz wird am stärksten abgetragen, wohingegen der Materialabtrag für YSZ als härtestes Material am geringsten ist. Während des Schleifens sammelt sich an den Übergängen in geringen Mengen Schmutz an. Die Summe an abgerundeten Kanten und Restschmutzanteil verringert den detektierten Nickelanteil im LM. Die Untersuchung im LM ist fehlerhaft.

Aufgrund des Fehlers im LM ist die Korrelation der Aufnahmen zwischen LM und REM zur Detektion des elektrisch isolierten Nickelanteils nicht sinnvoll. Von einem direkten Vergleich zwischen den Parametern des 2D-Mosaiks im REM (Ni angebunden) und der FIB/REM-Tomographie (Ni gesamt) wird ebenfalls abgesehen, da hier nicht der exakt gleiche Bereich untersucht wird. Das elektrisch isolierte Nickel wird daher im REM-Mosaik manuell bestimmt. Die in Abbildung 4.40 und 4.41 gezeigten Aufnahmen im LM werden genutzt, um die elektrisch isolierten Bereiche in der REM-Aufnahme eindeutig zu ermitteln. Das Resultat ist in Abbildung 4.43 (und im Anhang in Abb. A.10) dargestellt: elektrisch isoliertes Nickel ist rot, angebundenes Nickel weiß abgebildet. Der Verlauf des Materialanteils ist in Abbildung 4.44 gezeigt. Er gibt den Anteil des angebondenen Nickels entlang der Grenzfläche vom Elektrolyten hin zum Substrat wieder. Die Mittelwerte der bestimmten Materialanteile sind in Tabelle 4.12 gegeben.

Tabelle 4.12: Vergleich des aus den 2D-REM-Aufnahmen extrahierten Materialanteils (Abb. 4.44) von Nickel (Unterscheidung elektrisch angebunden und isoliert) mit Wert aus der 3D-FIB/REM-Tomographie (Tabelle 4.9), bei der elektrisch isoliertes Nickel nicht unterschieden werden kann.

Technik Anbindung Ni		Materialanteil Nickel ϵ_{Nickel} der AFL		
		REM 2D		REM 3D
		angebunden	elektrisch isoliert	nicht unterscheidbar
	ungealtert (Z9_269)	0.29	0.01	0.30
	750°C, 10% H ₂ O (Z9_193)	0.29	0.03	0.33
	750°C, 80% H ₂ O (Z8_175)	0.07	0.20	0.27
	900°C, 80% H ₂ O (Z8_182)	0.06	0.16	0.19

Die Ni-Anbindung nimmt während der Alterung mit steigender Feuchte und steigender Temperatur ab. Während die Alterung bei niedriger Feuchte (10 % H₂O) nicht zu einem nennenswerten Abriss des Ni-Pfades ($\Delta\epsilon_{\text{Nickel, isoliert}} = 2\%$) führt, verursacht die Alterung bei hoher Feuchte

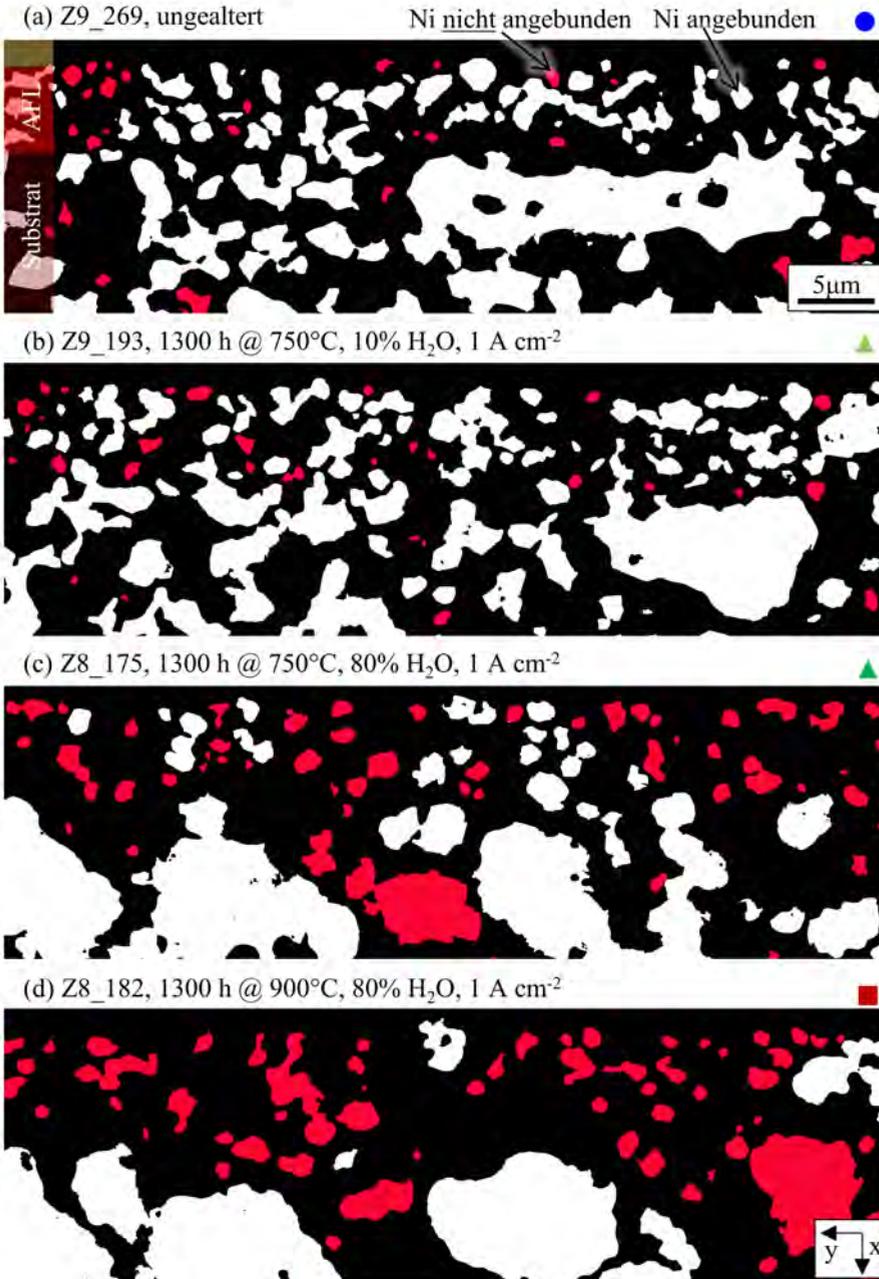


Abbildung 4.43: Verarbeitete Ausschnitte der REM-Mosaik (Pixelgröße: 23 nm). Rot: nicht angebundenes Nickel, weiß: angebundenes Nickel, schwarz: Pore/YSZ (nicht unterscheidbar). Die gesamten Mosaik sind in Anhang A.6 aufgeführt. Der gezeigte Maßstab ist für alle Teilabbildungen gültig.

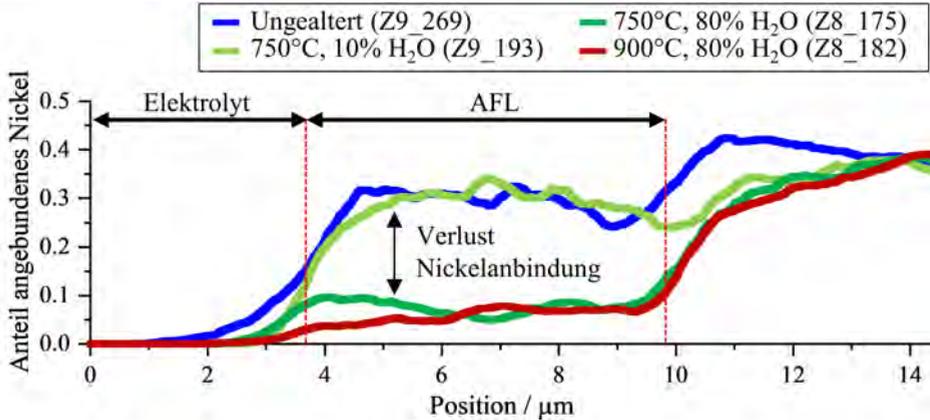


Abbildung 4.44: Anteil des angebondenen Nickels entlang der Grenzfläche vom Elektrolyten (0 μm) hin ins Substrat (entlang der x-Achse, siehe im Anhang Abb. A.10).

(80 % H_2O) einen massiven Abfall des angebondenen Nickels ($\Delta\epsilon_{\text{Nickel,angebunden}} \geq -22\%$). Der Anteil an abgedampftem Nickel, welches im feuchten Brenngas aus der Testzelle transportiert wird, beträgt $\Delta\epsilon_{\text{Nickel,vap}} \geq -3\%$. Der Vergleich des Ni-Materialanteils, welcher in der 3D-Rekonstruktion bestimmt wurde, mit der Summe aus elektrisch angebondenem und isoliertem Nickel zeigt eine gute Übereinstimmung. Die größte Abweichung ($\Delta\epsilon_{\text{Nickel}} = 3\%$) tritt bei Probe Z8_182 auf, welche bei 900 °C gealtert wurde. Die untersuchten Volumen können daher als hinreichend groß und somit repräsentativ angesehen werden.

4.2.4 Elektrochemische Modellierung

4.2.4.1 Berechnung der Anodenpolarisation mittels 3CTLM

Das von Dierickx erarbeitete Modell der mehrschichtigen Anode (3CTLM, [Die19a]) erlaubt die Berechnung des Polarisationswiderstands der ASC. Dadurch kann im Rahmen dieser Arbeit ein Zusammenhang zwischen den mikrostrukturellen Alterungsvorgängen und dem elektrochemischen Verhalten hergestellt werden. Die in Unterunterabschnitt 3.4.2.3 erläuterten Modellparameter, welche zum Teil in Vorarbeiten bestimmt wurden, dienen als Eingangsgrößen. Eine Übersicht der verwendeten Mikrostruktur- und Materialparameter ist in Tabelle 3.8 gegeben. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4.9 aufgelistet.

Abbildung 4.45 (a) zeigt das gemessene und im 3CTLM berechnete Impedanzspektrum ($t = 0$ h) der ungealterten Probe (Z9_269). Die Impedanzspektren weisen ebenso wie die daraus be-

rechneten DRT-Spektren (siehe Abb. 4.45 (c)) eine hohe Übereinstimmung auf.¹⁴ Die absoluten Beträge des ASR_{pol} weichen um lediglich $2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ab ($ASR_{pol, \text{Messung}} = 248 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, $ASR_{pol, 3CTLM} = 246 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, siehe Abb. 4.45 (d)). Die relativen Fehler zwischen Imaginär- und Realteil sind für Frequenzen unterhalb von 10^5 Hz mit weniger als 5 % gering (Abb. 4.45 (b)). Lediglich im Frequenzbereich oberhalb von 10^5 Hz führen die niedrigen Absolutwerte der Widerstände zu höheren relativen Fehlern.

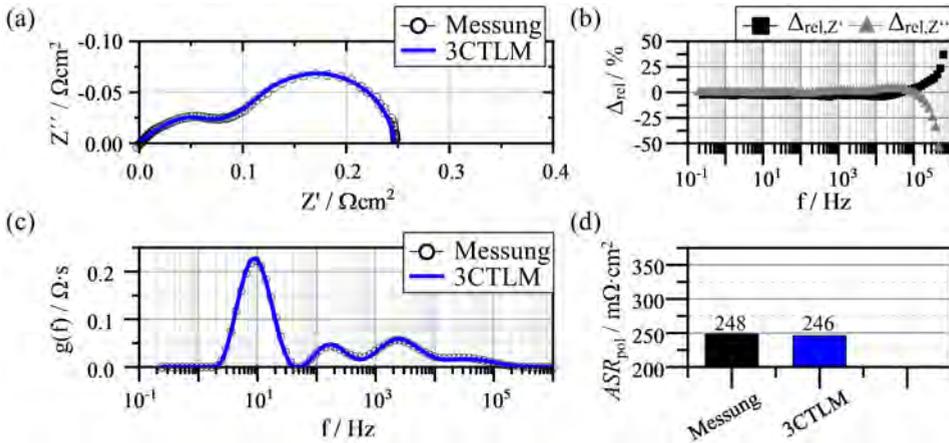


Abbildung 4.45: Vergleich Messung und Simulation (cf. 3CTLM, Unterunterabschnitt 3.4.2.3) auf Basis der in Tabelle 4.9 aufgelisteten Mikrostrukturparameter der ungealterten Zelle (Z9_269). Messbedingungen für Vergleichsmessung: $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, Kathodengas: syn. Luft, OCV, Anode: 5.5 % H_2O in H_2 . (a) Nyquist-Plot, (b) relative Fehler zwischen Messung und 3CTLM für Real- und Imaginärteil, (c) DRT und (d) Vergleich des Polarisationswiderstandes aus Messung und 3CTLM.

Ein Vergleich der berechneten und gemessenen Impedanzspektren der gealterten Testzellen ist in Abbildung 4.46 gegeben. Hier sollen zunächst die EIS-Messung (schwarze Messpunkte) und die Simulation im 3CTLM (blaue Kurve) betrachtet werden. Das 3CTLM kann den gemessenen Impedanzverlauf nicht ausreichend genau wiedergeben. Dies lässt schließen, dass die Parametrierung des 3CTLM mit den in Tabelle 4.9 aufgelisteten Mikrostrukturparametern, welche auf Basis der FIB/REM-Tomographie ermittelt wurden, bei gealterten Testzellen unzureichend ist. Speziell bei hoher Feuchte ($p\text{H}_2\text{O} = 0.80 \text{ atm}$, siehe Abb. 4.46 (b) und (c)) besteht ein deutlicher Unterschied zwischen im 3CTLM berechnetem und aus der Messung bestimmtem Polarisationswiderstand ($\Delta ASR_{pol, Z8_{175}} = 111 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und $\Delta ASR_{pol, Z8_{182}} = 107 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$). Die Abweichungen sind auf Unterschiede in den Widerstandsanteilen der AFL (DRT-Prozesse mit $f \geq 10^3 \text{ Hz}$) zurückzuführen. Die Gasdiffusionsverluste im Anodensubstrat (Prozess mit einer charakteristischen Frequenz zwischen 10 und 20 Hz, siehe Abb. 4.46 (iii)) hingegen werden im 3CTLM korrekt wiedergegeben.

¹⁴ Bei den Ergebnissen ist hervorzuheben, dass es sich um keinen Fit handelt. Gezeigt sind die Simulationen auf Basis der rekonstruierten Mikrostrukturgrößen.

Den stärksten Anstieg des Polarisationswiderstands (im 3CTLM) verursacht die Verringerung der Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} der AFL im Betrieb (Alterungsverlauf). Der Einfluss einer Variation der Dreiphasengrenzlänge bei sonst konstanten Modellparametern wurde in Unterunterabschnitt 3.4.2.3 gezeigt. Probe Z8_182 (Abb. 4.46 (c), Alterung bei 80 % H_2O und 900 °C) weist mit $l_{\text{TPB}} = 1.2 \mu\text{m}^{-2}$ die geringste Dreiphasengrenzlänge auf. Aus diesem Grund sind die im 3CTLM berechneten Widerstandsanteile der AFL für diese Probe am höchsten. Aus den Abweichung zwischen dem im 3CTLM berechneten und dem aus der EIS-Messung bestimmten Anodenpolarisationswiderstand kann geschlossen werden, dass lediglich etwa 30 % der mittels 3D-Rekonstruktion ermittelten l_{TPB} der AFL der Probe Z8_182 (Abbildung 4.46 (c)) aktiv sind ($l_{\text{TPB,aktiv}} = 0.36 \mu\text{m}^{-2}$), die restlichen 70 % sind elektrochemisch inaktiv.

Mögliche Gründe für inaktive Zellbereiche sind (i) Fremdphasen an den Dreiphasengrenzen, welche den Ladungstransfer behindern, sowie (ii) elektrisch isolierte Nickelbereiche, welche fälschlicherweise als aktiv angesehen werden. Beide Einflüsse resultieren in einer verringerten aktiven Dreiphasengrenzlänge im Vergleich zum mittels FIB/REM-Tomographie bestimmten Mikrostrukturparameter. Da in den durchgeführten STEM/EDXS-Untersuchungen (siehe Abb. 4.42) keine Fremdphasen an den Dreiphasengrenzen gefunden wurden, wird dies als Einflussfaktor ausgeschlossen. Daraus wird gefolgert, dass die Nichtberücksichtigung der Nickelperkoliation im 3CTLM die Abweichung zwischen Messung und Modell verursacht. Da in der 3D-Rekonstruktion nicht zwischen perkolierendem und elektrisch isoliertem Nickel unterschieden werden kann, muss zusätzlich die in Unterabschnitt 3.2.6 vorgestellte und in Unterunterabschnitt 4.2.3.2 durchgeführte 2D-Untersuchung angewandt werden. Es zeigt sich, dass speziell bei einer Alterung unter hoher Brenngasbefuchtung ($p\text{H}_2\text{O} = 0.80 \text{ atm}$) ein großer Teil des Nickels die elektrische Anbindung verliert (siehe Tabelle 4.12) und somit elektrochemisch inaktiv ist. Da bei ungealterten Zellen fast alle Nickelbereiche elektrochemisch aktiv sind, liegt hier (siehe Abb. 4.45) im Gegensatz zu gealterten Proben kein Fehler im 3CTLM vor. Im folgenden Kapitel werden die Einflüsse der elektrisch isolierten Nickelbereiche auf den Polarisationswiderstand berücksichtigt. Dazu wird das 3CTLM zum x3CTLM erweitert.

4.2.4.2 Berechnung der Anodenpolarisation im angepassten mehrschichtigen Kettenleitermodell (x3CTLM)

Durch Anpassung des 3CTLM um den Korrekturfaktor (siehe Gleichung 3.24) ist es möglich, erstmals den Einfluss der veränderten Elektrodenmikrostruktur im Betrieb (während des Alterungsverlaufs) auf die Elektrodenverluste simulativ zu quantifizieren. Zur Verifizierung des in Unterunterabschnitt 3.4.2.4 eingeführten Ansatzes werden im Folgenden gemessene und im 3CTLM und x3CTLM simulierte Impedanzspektren verglichen. Die Parametrierung des TLM erfolgt in beiden Fällen auf Basis der bestimmten Mikrostrukturdaten für AFL und Substrat. Im x3CTLM wird zudem der Einfluss isolierter Ni-Bereiche auf den Ladungstransfer berücksichtigt: anhand der in Unterunterabschnitt 4.2.3.2 bestimmten Anteile perkolierenden Nickels wird eine eindimensional aufgelöste Änderung der Mikrostrukturparameter in AFL und Substrat umgesetzt. Lokal elektrisch isolierte Zellbereiche bewirken eine lokale Verringe-

zung der Dreiphasengrenzlänge. In Abbildung 4.46 ist neben der EIS-Messung und dem im 3CTLM berechneten Impedanzspektrum (blau) auch das im x3CTLM berechnete Impedanzspektrum (rot) aufgeführt. Die Widerstandsbeiträge der Anodenfunktionsschicht sind im DRT-

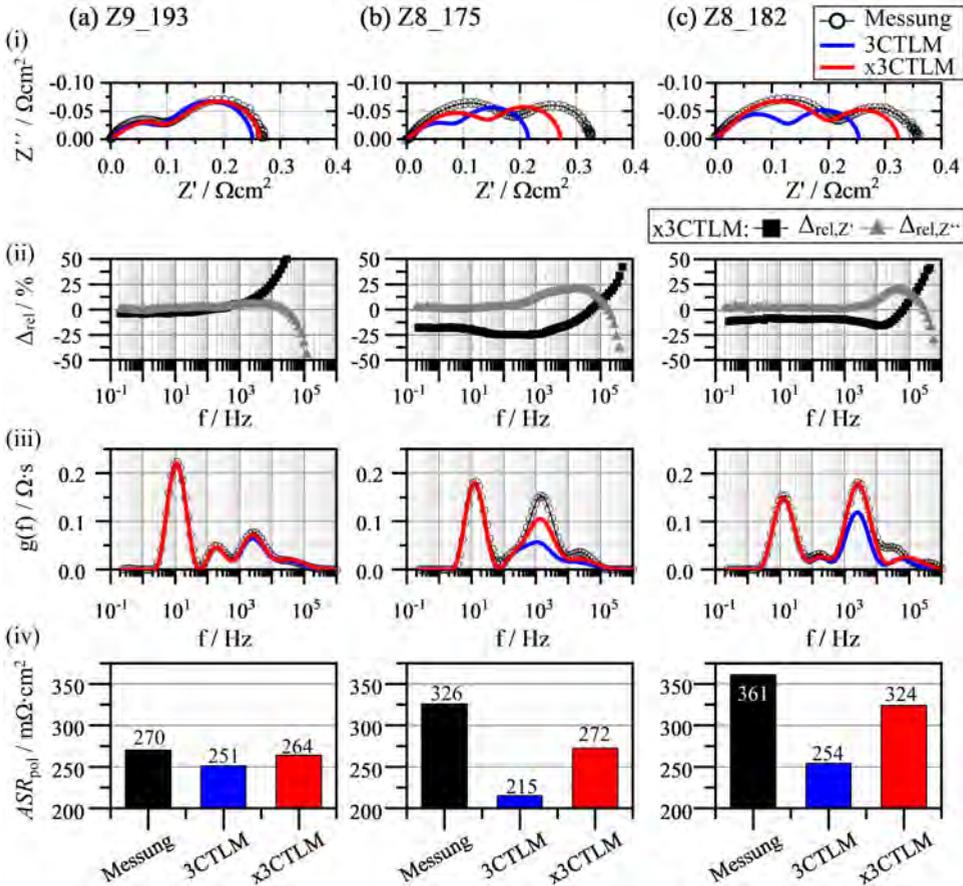


Abbildung 4.46: Vergleich Messung und Simulation (3CTLM und x3CTLM). Messbedingungen für Vergleichsmessung: $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, Kathodengas: syn. Luft, OCV, Anode: 5.5 % H_2O in H_2 . (i) Nyquist-Plot, (ii) relative Fehler zwischen Messung und x3CTLM für Real- und Imaginärteil, (iii) DRT und (iv) ermittelter Polarisationswiderstand der Messung, im 3CTLM, und im x3CTLM. (a) Z9_193: 1300 h bei $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10% H_2O , 1Acm^{-2} , (b) Z8_175: 1300 h bei $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 80% H_2O , 1Acm^{-2} und (c) Z8_182: 1300 h bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 80% H_2O , 1Acm^{-2} .

Spektrum im Frequenzbereich oberhalb von 10^3 Hz enthalten. Die im x3CTLM berechneten und aus der Messung bestimmten Polarisationswiderstände weisen eine geringere Abweichung auf: $\Delta ASR_{\text{pol,Z9}_193} = 6\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$, $\Delta ASR_{\text{pol,Z8}_175} = 54\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ und $\Delta ASR_{\text{pol,Z8}_182} = 37\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ (siehe Abb. 4.46). Durch die Berücksichtigung des Ni-Perkolations-effektes im physikalisch-motivierten x3CTLM wird so der relative Fehler im ASR_{pol} zwischen Modell und Messung um bis zu 20 % verringert (siehe Tabelle 4.13).

Tabelle 4.13: Relativer Fehler zwischen gemessenem ASR_{pol} und dem im 3CTLM bzw. x3CTLM berechneten ASR_{pol} . Die Werte für den Polarisationswiderstand können Abbildung 4.46 entnommen werden.

Probe	relativer Fehler im ASR_{pol}	
	3CTLM	x3CTLM
Z9_193	7 %	2 %
Z8_175	34 %	17 %
Z8_182	30 %	10 %

Wie in Unterunterabschnitt 4.2.3.2 gezeigt, kann die Nickelperkolation innerhalb der AFL und innerhalb des AS während der Anodenalterung in einem Zeitraum von 1300 h um 23 % abnehmen. Im Folgenden wird daher der Einfluss der Nickelperkolation auf die Anodenverluste anhand des x3CTLM im Bereich von 1 und 100 % untersucht. Grundlage sind die in Tabelle 4.9 aufgeführten rekonstruierten Mikrostrukturparameter der ungealterten Probe Z9_269. Eine Abnahme der Nickelperkolation beeinflusst nach Gleichung 3.24 direkt die elektrochemisch aktive Dreiphasengrenzlänge. Der Verlauf des Polarisationswiderstandes ist in Abbildung 4.47 dargestellt.¹⁵ Abbildung 4.47 (a) zeigt, inwiefern sich die Veränderung der Nickelperkolation in der AFL bei gleichbleibendem Substrat auf die Anodenpolarisation auswirkt. Diese vereinfachte Simulation ist unter der Annahme sinnvoll, dass sich die elektrochemische Reaktionszone nicht ins Substrat ausdehnt.¹⁶ Der Graph zeigt einen Anstieg des Polarisationswiderstands bis auf $374 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 1% Nickelperkolation in der AFL, was einer Steigerung im Vergleich zu vollständig perkolierendem Nickel um 52 % entspricht. Die aus der Messung bestimmten Polarisationswiderstände der gealterten Proben (siehe Abbildung 4.46) sind zudem als Sternsymbole aufgeführt. Ein Grund, warum der ASR_{pol} im Modell unterschätzt wird, ist, dass die elektrochemische Reaktionszone nicht, wie vorausgesetzt, auf die AFL begrenzt ist, sondern sich ins im Modell unbeeinflusste Substrat ausdehnt.

In Abbildung 4.47 (b) hingegen wird angenommen, dass die Nickelanbindung in AFL und Substrat identisch sind. Im Gegensatz zu Abbildung 4.47 (a) werden höhere Polarisationsverluste ermittelt, da sich die Mikrostruktureigenschaften beider Schichten (AFL und Substrat) mit sinkender Ni-Perkolation verschlechtern. Eine Verschiebung des Ladungstransfers ins Substrat ist im Gegensatz zu Abbildung 4.47 (a) weniger begünstigt. Trotzdem verschiebt sich mit sinkender Nickelperkolation die elektrochemische Reaktionszone in das Anodensubstrat, die berechnete Eindringtiefe bei Veränderung der Nickelperkolation ist in Abbildung 4.48 aufgeführt. Diese übersteigt für eine Nickelperkolation unterhalb von 50 % die Schichtdicke der Anodenfunktionsschicht. Die Folge ist ein Anstieg des Polarisationswiderstands, insbesondere ab einer Nickelperkolation von weniger als 20 % (siehe Abb. 4.47 (b)). Bei einer Nickelperkolation von 1 % dehnt sich die elektrochemische Reaktionszone auf eine Eindringtiefe von $51 \mu\text{m}$ aus (siehe

¹⁵ Eine Perkolation von 100 % entspricht dem im 3CTLM ermittelten ASR_{pol} (siehe Abb. 4.45).

¹⁶ Die strikte Trennung von AFL als Ort des Ladungstransfers und Substrat als Bereich der Gasdiffusionsverluste wird beispielsweise im in Unterunterabschnitt 3.4.2.1 erläuterten Modell der ASC von Leonide vorgenommen.

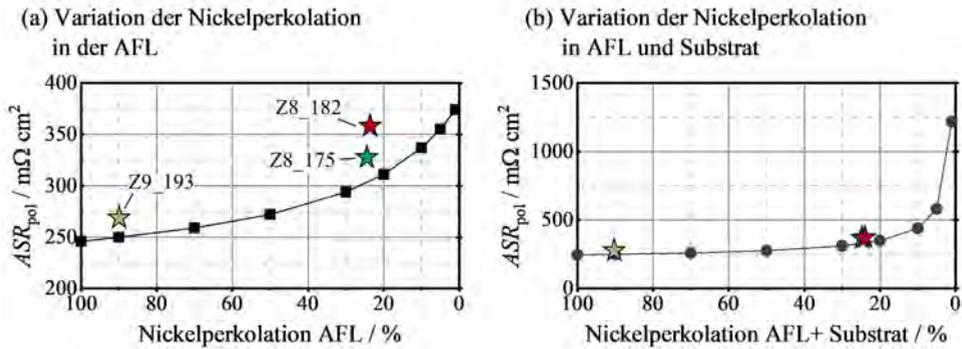


Abbildung 4.47: Einfluss der elektrischen Anbindung von Nickel auf den Polarisationswiderstand der ungealterten ASC (Probe Z9_269, $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, Kathodengas: syn. Luft, OCV, Anode: 5.5 % H_2O in H_2), simuliert im x3CTLTM. Der gemessene ASR_{pol} der ASC nach der Alterung der Proben Z9_193, Z8_175 und Z8_182 ist zusätzlich aufgeführt (Stern). (a) Variation der Nickelperkolat in der AFL (Substrat unbeeinflusst), (b) Variation der Nickelperkolat in AFL und Substrat.

Abb. 4.48), der überwiegende Teil des Ladungstransfers findet im Anodensubstrat statt. Der Polarisationswiderstand steigt um 392 % im Vergleich zu vollständiger Nickelperkolat auf $ASR_{pol} = 1219\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$.

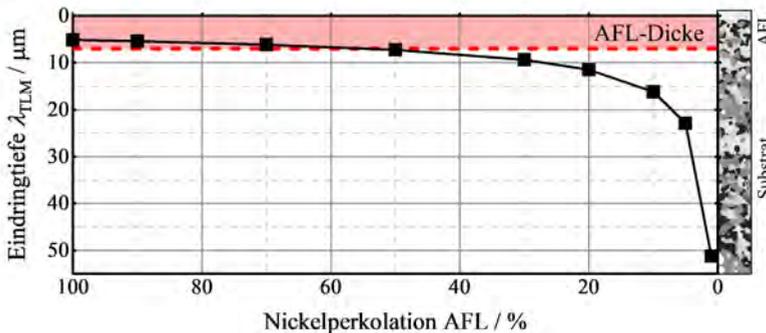


Abbildung 4.48: Einfluss der elektrischen Ni-Anbindung auf die Eindringtiefe der elektrochemischen Reaktionszone (siehe Gleichung 3.19), simuliert im x3CTLTM ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, Kathodengas: syn. Luft, OCV, Anode: 5.5 % H_2O in H_2). Modellgrundlage sind die Mikrostrukturparameter der ungealterten Probe Z9_269.

Der in diesem Abschnitt durchgeführte Vergleich gemessener und simulierten Impedanzspektren zeigt, dass die Betrachtung der mikrostrukturellen Veränderungen im Betrieb in homogenisierten Modellen allein nicht ausreicht. Die Einflüsse des elektrischen Kontaktabrisses durch eine Verringerung der Nickelperkolat während der Alterung konnten bisher nicht korrekt implementiert werden, da zur Parametrierung der Impedanzmodelle der ASC unzureichende Mikrostrukturdaten verwendet wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Anteil des elektrisch isolierten Nickel erstmals visualisiert und quantifiziert. Der Einfluss auf elektrochemisch

aktive Bereiche wurde im x3CTLM durch eine lokale Verringerung der Dreiphasengrenzlänge an Stellen von elektrisch isoliertem Nickel umgesetzt. Der Polarisationsverlauf im Betrieb (Alterung) wird im x3CTLM deutlich besser als zuvor abgebildet. Dabei ist es wichtig, sowohl AFL als auch Anodensubstrat gleichermaßen zu betrachten. Aus den durchgeführten Simulationen geht hervor, dass nicht nur Alterungseffekte, welche lokal in der AFL auftreten, die Degradation der ASC bewirken. Durch Vorgänge wie das Abdampfen und die Agglomeration von Nickel, welche in AFL und auch im Substrat auftreten, nimmt die elektrische Anbindung des Nickels in der AFL ab. Insbesondere der Kontaktabriss im Substrat führt zu inaktiven Zellbereichen in der Anodenfunktionsschicht.

5 Zusammenfassung und Fazit

Vor dem Hintergrund des weltweiten Klimawandels und der daraus immer stärker erwachsenden Notwendigkeit, eine Umstellung auf klimafreundliche Technologien voranzutreiben, kommt der emissionsfreien Brennstoffzelle eine technologische Schlüsselrolle zu. Im Bereich stationärer Anwendungen besitzt die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades und ihrer ausgezeichneten Flexibilität hinsichtlich des zu verwendenden Brenngases ein großes Potenzial. Die Leistungsfähigkeit der SOFC wird grundsätzlich durch die Eigenschaften der im Zellverbund verwendeten Materialien und die Mikrostruktureigenschaften bestimmt. Diese können sowohl durch in der Herstellung (Fertigungsprozess) als auch im Betrieb (Alterung) auftretende (Degradations-) Phänomene nachteilig beeinflusst werden.

Zur Erforschung dieser Ursachen wurde im Rahmen dieser Arbeit an zwei verschiedenen SOFC-Zellkonzepten eine mehrskalige Charakterisierung durchgeführt. Ziel war es, alle relevanten materialtechnischen (Fremdphasenbildung, Interdiffusion) und mikrostrukturellen Änderungen während der Herstellung und im Betrieb aufzudecken und mit dem elektrochemischen Zellverhalten modellgestützt zu korrelieren. Die hierzu eingesetzten experimentell-optischen Methoden wie Lasermikroskopie, Mikroröntgentomographie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), FIB/REM-Tomographie (Ionenfeinstrahlschneiden, engl. *focused ion beam*, FIB) und Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) wurden dazu mit elektrischen/elektrochemischen Methoden wie der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) und elektrischen Leitfähigkeitsmessungen kombiniert.

Am Konzept der inert-gestützten Zelle (engl. *inert-supported cell*, ISC), welches aufgrund der Kosinterung während der Herstellung bereits starke mikrostrukturelle Veränderungen erfährt, wurden anhand der Mikrostruktur und des lokalen Auftretens von Sekundärphasen Abschätzungen zu den Verlustanteilen der einzelnen Zellkomponenten getroffen. Die anodengestützte Zelle (engl. *anode supported cell*, ASC), ein *state-of-the-art* Zellkonzept des Forschungszentrums Jülich, wurde zudem hinsichtlich ihrer Alterung untersucht. Eine Korrelation zwischen dem elektrochemischen Verhalten und den detektierten Veränderungen der Mikrostruktur konnte zur Bestimmung der Ursachen für das zugrundeliegende Alterungsverhalten und deren erstmalige Quantifizierung führen. Hierfür war es erforderlich, den Einsatzbereich der jeweils angewandten Analysetechnik zu bewerten und die passende Methodik gezielt weiterzuentwickeln. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Charakterisierung des Kathodengefüges der inert-gestützten Zelle (ISC)

Die ISC ist kostengünstig herzustellen, da aufgrund des Zellkonzepts Materialkosten und aufgrund des Kosinterverfahrens Herstellungsschritte eingespart werden können. Die Zelle weist charakteristische Mikrostrukturgrößen auf unterschiedlichen Längenskalen auf: im Gegensatz zum grobporigen Substrat (mittlerer Porendurchmesser von $9.8\ \mu\text{m}$) stehen die feinen Elektroden (mittlerer Partikeldurchmesser $\leq 0.6\ \mu\text{m}$). Auf diese mikrostrukturellen Besonderheiten muss bei der Herstellung geachtet und dabei Optimierungsmöglichkeiten identifiziert werden. Speziell der Übergang zwischen den einzelnen Schichten auf Nanometerebene muss aufgrund des erfolgten Kosinterns hinsichtlich des Auftretens von Fremdphasen untersucht werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Kombination verschiedener Tomographiemethoden unerlässlich ist, um verlustbehaftete Zellbereiche aufzudecken und somit für Anwendungszwecke eine Identifikationsroutine bereitzustellen. Die korrelative Untersuchung mittels optischer Mikroskopie, Mikroröntgentomographie und FIB/REM-Tomographie in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) im STEM erlaubt die Identifikation der räumlichen Verteilung von Sekundärphasen. Hier wurden die optimalen Anwendungsbereiche für jede bildgebende Technologie demonstriert. Während die Lichtmikroskopie zur Identifizierung von Schichtunebenheiten oder Rissen eingesetzt wird, eignet sich die Mikroröntgentomographie zur Analyse der 3D-Mikrostruktur des Substrates. Die feinere Mikrostruktur der Funktionsschichten ($< 1\ \mu\text{m}$) wird durch elektronenoptische Techniken besser aufgelöst, was die Identifikation von Sekundärphasen ermöglicht. Unterschiede im Graustufenkontrast der REM-Aufnahmen wurden durch ergänzende STEM/EDXS-Untersuchungen korreliert, welche deutlich stärker orts aufgelöst (kleinere Längenskalen) sind. Die Feinbereichselektronenbeugung (engl. *selected area electron diffraction*, SAED) erlaubte zudem die Bestimmung der Kristallstrukturen der Fremdphasen.

Mit Hilfe der genannten (elektronen-) optischen Methoden konnten belastbare Rückschlüsse auf die Ursachen für das elektrochemische Zellverhalten gezogen werden. So zeigten ergänzende Simulationen, dass die Fremdphasen ZnMn_2O_4 (ZMO) und $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ an der Grenzfläche zwischen Kathode und Substrat keinen Einfluss auf den Gastransport von Sauerstoff zur Kathode haben. Dominierend sind Diffusionsverluste im Substrat, welches bei den untersuchten Zellen stark richtungsabhängige Poreneigenschaften aufweist. Poren, die senkrecht zur Gastransportrichtung verlaufen, haben eine geringere Tortuosität. Eine Umorientierung der Poren hätte eine Verringerung des Gasdiffusionswiderstands um 54 % (bei $T = 750\ \text{°C}$, syn. Luft) zur Folge.

Eine Diffusion von Mangan in verschiedene Zellbereiche während des Kosinterns konnte festgestellt werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass Mangan als Sinterhilfsmittel wirkt und zur Verdichtung des Elektrolyten bei der niedrigen Sintertemperatur unterhalb von $1200\ \text{°C}$ beiträgt. Außerdem beeinflusst Mangan die Kristallstruktur von YSZ. Mangan-stabilisiertes YSZ weist eine kubische Kristallstruktur auf, während YSZ ohne Mangan in SAED-Untersuchungen zusätzliche Reflexe der tetragonalen t'' -Phase zeigt. Darüber hinaus wurden mittels FIB/REM-

Tomographie innerhalb der Kathodenleitschicht und an der Grenzfläche zwischen Kathodenfunktionsschicht (KFS) und Elektrolyt ZMO-Partikel mit einem Durchmesser von weniger als einem Mikrometer detektiert. Zusätzliche STEM/EDXS-Untersuchungen zeigten zudem ZMO-Nanopartikel in der KFS, speziell nach der Alterung unter Last.

Diese Mikrostrukturuntersuchungen und eine zusätzliche elektrochemische Charakterisierung von Kathodenmodellzellen ermöglichen die Modellierung des elektrochemischen Verhaltens der LSM/YSZ-Kathode im Kettenleitermodell (2CTLM). Dem physikalisch-motivierten Modellansatz dienen die aufwendig bestimmten Mikrostrukturparameter als Eingangsgrößen, was die genaue Bestimmung des Ladungstransferwiderstandes von $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3/8\text{YSZ}$ gestattet. Die physikalische Interpretierbarkeit des 2CTLM erlaubt zudem die Untersuchung des Einflusses der ZMO-Fremdphase auf das elektrochemische Verhalten der Kathode. Dabei wurde ein leistungsmindernder Einfluss bestimmt. Der Ladungstransferwiderstand (r_{ct}) steigt durch die Vergiftung um 230 % (OCV, 750 °C, syn. Luft). Der Einfluss der ZMO-Vergiftung im Brennstoffzellenbetrieb erweist sich jedoch als gering. Im Gegensatz zu OCV-Bedingungen findet durch die Ausbildung von Nanoporen und durch die Agglomeration der ZMO-Fremdphasen unter Last eine zeitliche Verbesserung des Polarisationswiderstands statt. Bei 750 °C, einer Stromdichte von 0.3 A cm^{-2} und in synthetischer Luft liegt der Polarisationswiderstand der vergifteten und unvergifteten Kathodenmodellzelle bei $0.9 \Omega \text{ cm}^2$ respektive $1.0 \Omega \text{ cm}^2$. Für die technische Anwendung ist die ZMO-Vergiftung daher unbedenklich. Die kombinierten Ergebnisse aus EIS-Messung und hochaufgelösten STEM/EDXS- und REM-Betrachtungen ermöglichten erstmals die Unterscheidung von reversiblen Effekten aufgrund der elektrischen Belastung und irreversiblen Mikrostrukturveränderungen, welche die Leistungsfähigkeit dauerhaft verbessern.

Charakterisierung des Anodengefüges der anodengestützten Zelle (ASC)

An der *state-of-the-art* ASC konnte als wichtiger Aspekt des Alterungsverhaltens der Anode eine Veränderung der Nickelmikrostruktur bei verschiedenen Betriebsbedingungen festgestellt werden. In der ASC treten insbesondere bei Betrieb unter hoher Feuchte ($p\text{H}_2\text{O} = 0.80 \text{ atm}$) und hoher Temperatur ($T = 900 \text{ °C}$) elektrisch isolierte Nickelbereiche auf, wodurch der Polarisationswiderstand steigt. Das isolierte Nickel wurde in dieser Arbeit erstmals quantifiziert und mit dem elektrochemischen Verhalten der Zellen korreliert. Dazu wurde die Alterung von fünf ASCs unter verschiedenen Bedingungen über einen Zeitraum von $t = 1300 \text{ h}$ betrachtet. Die Alterung der Zellen wurde anhand von Impedanzspektren bei einheitlichen Betriebsbedingungen und Mikrostrukturuntersuchungen nach der Alterung untereinander und mit einer ungealterten Referenzzelle verglichen.

Aus den EIS-Messungen, welche in Vorarbeiten im Rahmen des BMBF-Projektes *SOFC-Degradation*¹ durchgeführt wurden, ließ sich ableiten, dass speziell eine hohe Brenngasbefuch-

¹ Förderkennzeichen: 03SF0494F

tung ($p_{H_2O} = 0.80$ atm) und zudem hohe Betriebstemperaturen von $T = 900$ °C eine Alterung der Anode bewirken. Die Analyse der EIS-Spektren mittels Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) ergab einen Anstieg des Ladungstransferwiderstandes, aber wiederum eine Verringerung des Gasdiffusionswiderstandes innerhalb der zweischichtigen Ni/YSZ-Anode im Zuge der Zellalterung über 1300 h.

Um die Ursachen für die Veränderung der Widerstandsanteile zu identifizieren, wurden Analysen im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Nach der Alterung bei hoher Brenngasbefeuchtung ($p_{H_2O} = 0.80$ atm) wurden aufgeladene Nickelbereiche innerhalb der Anodenfunktionsschicht (engl. *anode functional layer*, AFL) detektiert, welche für eine schlechte Ni-Anbindung sprechen. Zudem wurde eine Vergrößerung der Nickelmikrostruktur im Vergleich zur ungealterten Zelle festgestellt. Weiter wurde mittels FIB/REM-Tomographie die Mikrostruktur der AFL und des Anodensubstrats von vier ausgewählten Proben rekonstruiert, um quantitative Aussagen zur Veränderung treffen zu können. Dabei wurde die Methodik zur Erzielung des Materialkontrasts zwischen Nickel und YSZ optimiert. Eine Auswertung der Mikrostrukturparameter zeigte in der AFL eine stetige Abnahme des Materialanteils von Nickel und eine Zunahme der Porosität bei einer hohen Brenngasbefeuchtung ($p_{H_2O} = 0.80$ atm) und zusätzlich bei hoher Betriebstemperatur von 900 °C. Dies verursacht eine Erhöhung der Nickel- bzw. Verringerung der Porentortuosität. Die Dreiphasengrenzlänge nimmt bei Alterung unter hoher Feuchte ab. Die 3D-Untersuchungen bestätigten, dass eine Veränderung der Nickelmikrostruktur die Erhöhung des Polarisationswiderstandes verursacht. Das Abdampfen und die Vergrößerung (Minimierung der Oberfläche) von Nickel im feuchten Brenngas verringert den Materialanteil und die elektrische Anbindung. Dadurch wird zudem die Porenstruktur im Substrat beeinflusst, was die Gasdiffusionsverluste senkt.

Das von Dierickx [Die19a] aufgestellte Kettenleitermodell der mehrschichtigen Anode (3CTLM) wurde mit den ermittelten Mikrostrukturgrößen parametrisiert und das damit simulierte Impedanzspektrum mit den Messdaten verglichen. Für die ungealterte Testzelle stimmen Simulation und Messung sehr gut überein. Im Alterungsverlauf bewirken elektrisch isolierte Nickelbereiche eine Erhöhung der Polarisationsverluste. Da leitendes Nickel mit einer geringen Tortuosität in der 3D-Tomographie anhand des Materialkontrasts nicht von elektrisch isoliertem Nickel unterschieden werden kann, lässt sich im 3CTLM das elektrochemische Verhalten nach der Alterung auf Basis der 3D-Mikrostrukturdaten nicht mehr korrekt vorhersagen. Daher wurde eine zusätzliche 2D-Untersuchungsmethodik entwickelt, die es ermöglicht, zwischen elektrisch isoliertem Nickel und Nickel mit elektrischem Kontakt zum Ableiter zu differenzieren. Eine spezielle Schliffpräparation und niedrige Elektronenenergien von 0.8 keV im REM erlauben diese Unterscheidung im Inlens-SE-Detektor. Bei Alterung unter hoher Brenngasbefeuchtung wurden hier massiv elektrisch isolierte Ni-Bereiche in der AFL identifiziert (Materialanteil: $\epsilon_{Ni, \text{isoliert}} = 0.16$, $\epsilon_{Ni, \text{angebunden}} = 0.06$ (nach Betrieb über 1300 h bei 900 °C und 80 % H_2O im Brenngas H_2)). Diese sind aufgrund des fehlenden elektrischen Kontakts elektrochemisch inaktiv. Mittels STEM/EDXS-Untersuchungen konnten Fremdphasen oder eine Oxidation des Nickels ausgeschlossen werden.

Anhand der zweidimensional bestimmten Verteilung des elektrisch isolierten Nickels konnte deren Einfluss auf die 3D-Mikrostrukturparameter ermittelt werden. Das 3CTLM wurde dahingehend erweitert, dass orts aufgelöst (1D vom Elektrolyten hin zum Ableiter) eine Abnahme des Anteils an perkolierendem Nickel durch eine Verringerung der Dreiphasengrenzlänge berücksichtigt wird. Die Stärke des 3CTLM und x3CTLM ist es, dass eine Ausdehnung der elektrochemischen Prozessen, welche idealerweise lediglich in der dafür optimierten Anodenfunktionsschicht ablaufen, von der AFL ins Anodensubstrat im Modell wiedergegeben werden kann. Durch die Alterung der Nickelphase treten sehr starke lokale mikrostrukturelle Inhomogenitäten auf, da Nickelbereiche die elektrische Anbindung verlieren. Eine Vergrößerung des Nickels im Substrat führt dazu, dass in der Anodenfunktionsschicht immer mehr Bereiche aufgrund des direkten Kontaktabrisses zum Substrat (und zusätzlich schlechter Querleitung) elektrisch abgeschnitten werden. Die Simulation einer Variation der Nickelperkolation zeigte, dass sich durch die Alterung der Anodenfunktionsschicht die elektrochemische Reaktionszone vermehrt ins Substrat ausdehnt. Dabei ließ sich zeigen, dass der Polarisationswiderstand beim Unterschreiten einer Nickelperkolation in AFL und Substrat von 20 % stark zunimmt.

Durch die Kombination der unterschiedlichen Untersuchungsmethoden wurde dieses Alterungsphänomen der ASC quantifiziert. Aufgrund dieser neuen Methodik ließen sich erstmals entlang der gesamten Anode Aussagen zur Nickelperkolation treffen. Kontaktabriss im Substrat beeinflussen die Leistungsfähigkeit der AFL maßgeblich. In Zukunft kann anhand von 2D-Untersuchungen die Funktionalität der Anoden bewertet werden. Um die Lebensdauerziele zu erreichen, muss Nickelagglomeration und speziell der Nickelkontaktabriss effektiv verhindert werden, da sonst die elektrische Anbindung der Anodenfunktionsschicht im Alterungsverlauf abnimmt. Wichtig ist zusätzlich die Stabilisierung der Mikrostruktur z.B. durch Anpassung des starren YSZ-Gefüges. Dies wurde bisher hauptsächlich in der Anodenfunktionsschicht umgesetzt. Hier bieten geringe Porosität, Porengröße und eine feine, unveränderliche YSZ-Mikrostruktur wenig Platz zur Ausbildung von Ni-Agglomeraten. Die lokale Trennung nach Funktionalität (Ladungstransfer in der Anodenfunktionsschicht und Gasdiffusion im Substrat) wird im Alterungsverlauf aufgeweicht, daher muss auch das Alterungsverhalten des Substrats stärker beachtet werden.

Fazit

Um bestehende und zukünftige Konzepte der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften und Alterungsphänomene vollständig verstehen zu können, ist der Einsatz verschiedenster mehrskaliger optischer und elektrischer/elektrochemischer Untersuchungsmethoden, die eine Charakterisierung des Zusammenspiels und der Wechselwirkung einzelner Zellkomponenten in einem übergreifenden Größenordnungsbereich ermöglichen, unabdingbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand von zwei SOFC-Zellkonzepten der Stellenwert der mehrskaligen Mikrostruktur- und Materialcharakterisierung für die Weiterentwicklung der Zell-

komponenten – unter Maßgabe einer Leistungssteigerung und Verbesserung der Lebensdauer – umfassend gezeigt. Dadurch wird ein wichtiger Beitrag zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen Mikrostruktureigenschaften und elektrochemischem Verhalten der SOFC geleistet. Am Zellkonzept der ISC wurde ein wesentlicher Erkenntnisgewinn erzielt. Durch das alternative Herstellungsverfahren (Kosintern) unter Verwendung neuartiger Materialkombinationen, speziell des inerten Substrats, lag ein komplexer, im Detail unbekannter Zellaufbau vor. Es wurde gezeigt, welches mehrskalige Vorgehen bei einer Charakterisierung nötig ist, um ein breites Verständnis der Zelleigenschaften und der Mikrostruktur-Eigenschafts-Beziehung zu erhalten. Dadurch wird die Optimierung zukünftiger Zellkonzepte hinsichtlich der Leistung und der Lebensdauer ermöglicht.

Die Identifikation (und Quantifikation) der Abnahme in der Nickelperkolation als den dominierenden Alterungsmechanismus in ASCs bietet wichtige neue Einblicke, die in zukünftigen Arbeiten genutzt werden können. Erkenntnisse zum Alterungsverhalten können in Stack- und Stackebenenmodelle integriert werden, was die Untersuchung des Leistungsverhaltens unter Variation der Betriebsbedingungen wie Temperatur, Gaszusammensetzung und Stromdichte erlaubt. Möglich ist dies durch die Erweiterung der mikrostrukturellen Analyse um die vorgestellte 2D-Untersuchung, mit der elektrisch isoliertes Nickel quantifiziert werden kann. Die zukünftige Kopplung dieser neuen Ergebnisse mit Modellen, welche die Veränderung der Ni-Mikrostruktur unter spezifischen Bedingungen (wie Temperatur und Brenngasbefeuchtung) präzisieren, bietet neue Möglichkeiten zur Vorhersage und Bewertung der Alterungsvorgänge der ASC. Ortsaufgelöste 3D-FEM-Mikrostrukturmodelle können – basierend auf den in dieser Arbeit vorgestellten Alterungsuntersuchungen, welche den Zusammenhang zwischen Nickelperkolation und Alterung erstmals quantifizieren – zukünftig dabei helfen, das Alterungsverhalten lokal nachzuvollziehen.

Die fundamentalen methodischen Konzepte dieser Arbeit können in zukünftigen Forschungsarbeiten auch auf andere Zellkonzepte übertragen werden und dabei helfen, diese Zellsysteme umfassend zu charakterisieren und Alterungseinflüsse abzuschätzen.

A Appendix

A.1 Elektrische Leitfähigkeit von LSM

Mittels 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessung wurde die elektronische Leitfähigkeit der LSM Kathodenleitschicht ($(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_{3-\delta}$) in Laborluft bestimmt. Dabei wird die LSM-Schicht auf einen inerten Träger aufgebracht und gesintert. Auf diese Stäbchenprobe werden vier Platin-

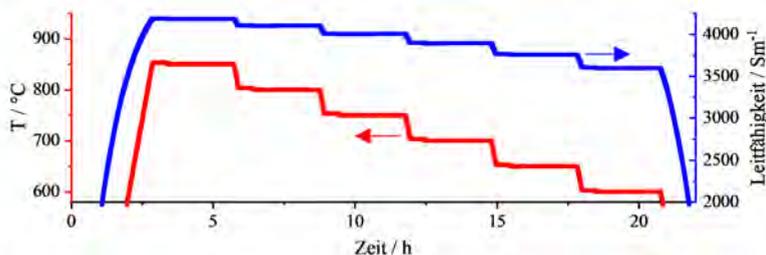


Abbildung A.1: Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit der LSM Kathodenleitschicht ($(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_{3-\delta}$) in Laborluft.

elektroden gedruckt. Ein Gleichstrom I wird über die zwei außen positionierten Elektroden aufgebracht, der Spannungsabgriff U findet über zwei näher beieinander liegende Elektroden im Abstand von $L = 8.93$ mm statt. Bei bekannter LSM-Schichtdicke von $d = 15$ μm und -breite von $b = 4.93$ mm kann die elektrische Leitfähigkeit der porösen LSM-Schicht bestimmt werden über:

$$\sigma_{\text{LSM,KLS}} = \frac{L}{R \cdot A} = \frac{L \cdot I}{U \cdot d \cdot b} \quad (\text{A.1})$$

Die Volumenleitfähigkeit kann unter Kenntnis der Mikrostrukturparameter der LSM-Schicht (Materialanteil $\epsilon_{\text{LSM}} = 0.65$ und Tortuosität $\tau_{\text{LSM}} = 1.5$) bestimmt werden:

$$\sigma_{\text{el,LSM}} = \frac{\tau_{\text{LSM}}}{\epsilon_{\text{LSM}}} \cdot \sigma_{\text{LSM,KLS}} \quad (\text{A.2})$$

Die resultierenden Werte der Volumenleitfähigkeit für $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_{3-\delta}$ sind in Tabelle 2.1 in Unterabschnitt 2.4.1 zusammengefasst.

A.2 FIB-Schliff des Querschnittes der ISC

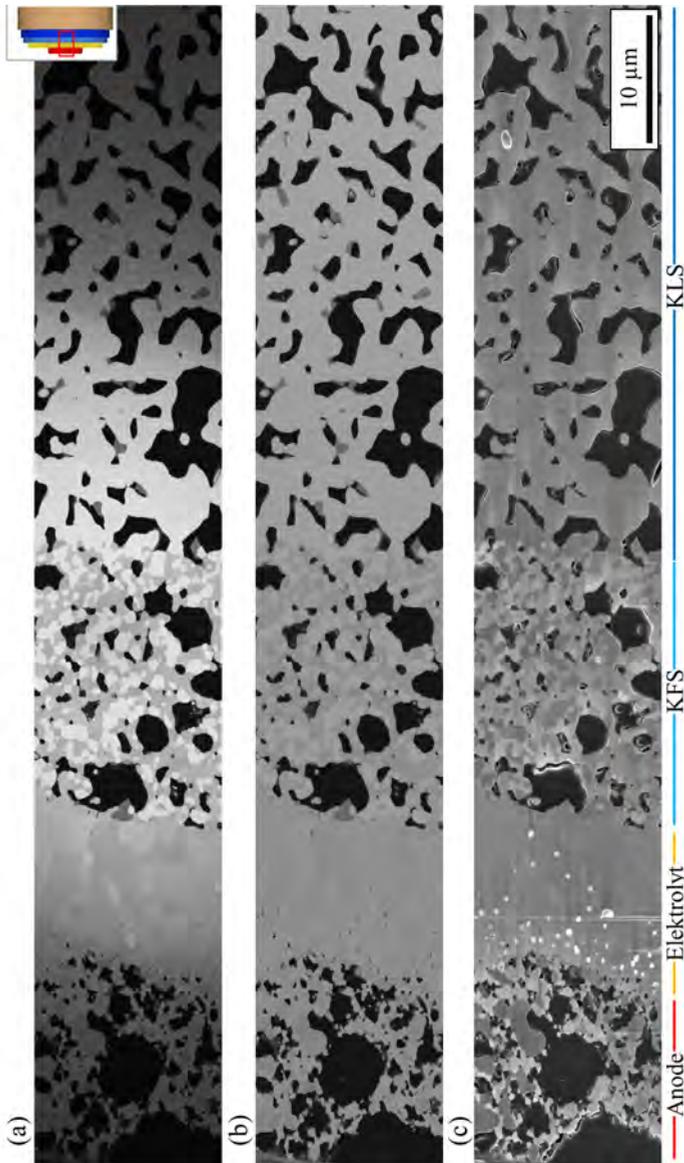


Abbildung A.2: FIB-Schliff des Querschnittes der ISC, aufgenommen mit verschiedenen Detektoren (Helios, 3 keV): (a) ICD, (b) MD, (c) TLD (SE-Modus) [Mef19]. Bei den weißen Bereichen im Elektrolyten in (c) handelt es sich um Aufladungen, welche an nicht infiltrierten Poren entstehen. Der ICD (a) weist aufgrund seiner Positionierung in der Elektronensäule eine inhomogene Bildintensität bei Abbildung von großen Bildbereichen auf. Zur Rekonstruktion großer Volumina wird daher der MD (b) verwendet. Probe: C1704 V1.5B.

A.3 Gasdiffusionsverluste in symmetrischen LSCF-Kathodenmodellzellen

Zur Ermittlung der Gasdiffusionsverluste bei symmetrischen Zellmessungen, welche hauptsächlich durch den Impedanzmessplatz hervorgerufen werden (Verluste bei Diffusion des Oxidationsmittels durch die Zuleitungen), wurden symmetrische LSCF-Kathodenmodellzellen vermessen. Sie bestehen aus zwei LSCF-Elektroden (Schichtdicke 25 μm), je einer GDC-Diffusionsbarriere (Dicke 5 μm) zwischen Elektrode und Elektrolyt und dem 200 μm dicken 8YSZ-Elektrolyten. Der genaue Aufbau ist in [Hay12] beschrieben. Zur Messung wurde als Gasatmosphäre synthetische Luft gewählt, welche mit einem Fluss von 100 ml / min an jede Elektrode geleitet wird. Die Ergebnisse der EIS sind in Abb. A.3 dargestellt. Der niederfrequenten, halbkreisförmige Prozess in Abb. A.3 (a) und (b) entspricht dem Gasdiffusionsprozess. In Abb. A.3 (c) wird deutlich, dass eine klare Trennung der Gasdiffusion ($1 \text{ Hz} \leq f \leq 10 \text{ Hz}$) und Elektrochemie von LSCF ($f > 50 \text{ Hz}$) möglich ist, da die Beiträge von LSCF im Vergleich zur in Abschnitt 4.1 untersuchten LSM-Kathode sehr gering ausfallen. Aus diesem Grund wurde lediglich der Gasdiffusionsprozess mit einem RQ-Element angefitet, die Ergebnisse sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Tabelle A.1: Mittels Fit bestimmte Parameter des RQ-Elements, das die Gasdiffusionsverluste der symmetrischen LSCF-Kathodenmodellzelle (keine Halbzelle) abbildet.

Temperatur / °C	$R_{gas} / \text{m}\Omega \text{ cm}^2$	RQ-Element	
		n	f / Hz
750	11.6	1.0	5.3
800	13.4	1.0	4.5
850	15.0	1.0	3.7
900	16.6	1.0	3.3
950	18.2	1.0	3.1

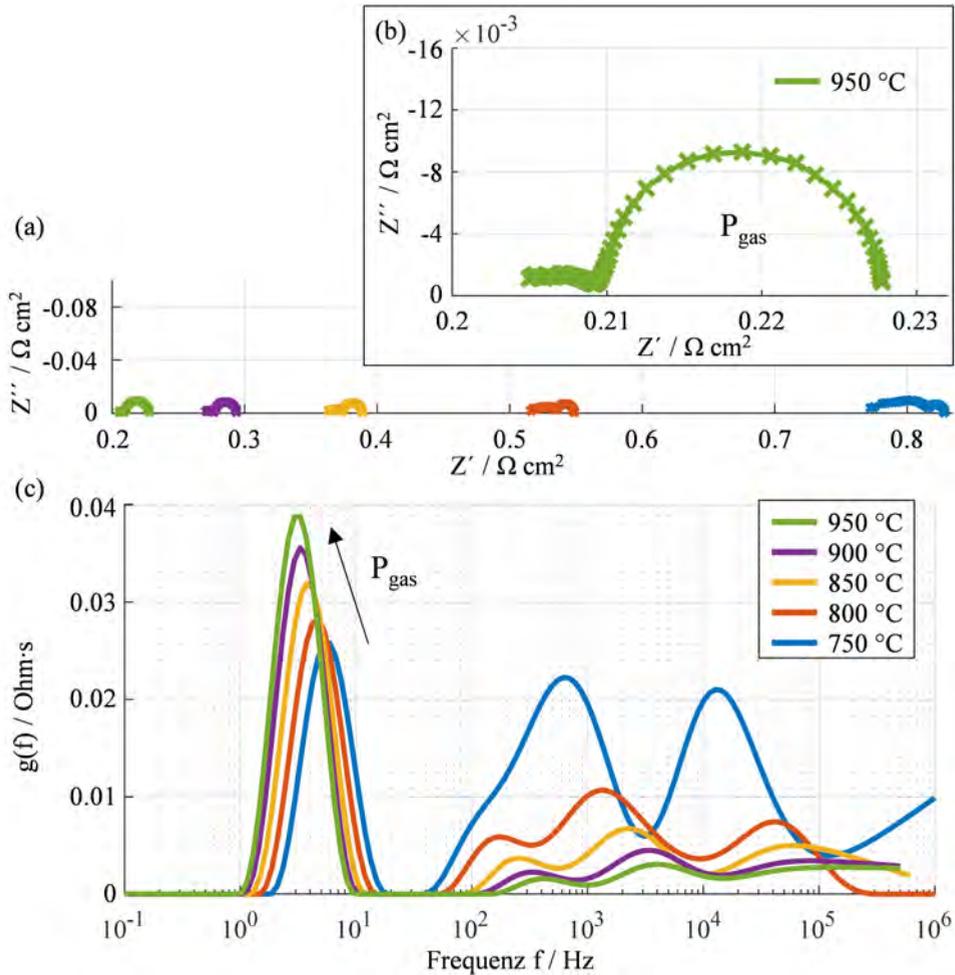


Abbildung A.3: EIS-Messdaten einer symmetrischen LSCF Kathodenmodellzelle (syn. Luft (nicht auf Halbzelle normiert), Probe: Z9_261): (a) Nyquistplot ($750^\circ\text{C} \leq T \leq 950^\circ\text{C}$), (b) vergrößerter Ausschnitt bei 950°C , (c) zugehörige DRT. Der Gasdiffusionsprozess P_{gas} , welcher hauptsächlich Verluste in den Gasleitungen des Messplatzes wiedergibt, kann klar vom Polarisationsanteil von LSCF unterschieden werden.

A.4 Rekonstruktion der LSM/YSZ-Kathodenmodellzelle

Da die symmetrischen Kathodenmodellzellen (siehe Abb. 3.5 (c2)) nicht kogesintert werden und der Elektrolyt bereits vor dem Siebdruckvorgang der Kathode fertig versintert ist, unterscheiden sich die Mikrostrukturparameter der Kathodenfunktionsschicht der Kathodenmodellzelle deutlich von der ISC. Aus diesem Grund wurde das in Abbildung A.4 gezeigte Volumen mittels FIB/REM-Tomographie rekonstruiert und Mikrostrukturparameter (siehe Tabelle A.2) ermittelt.

Diese können zur Modellierung der Kathodenpolarisation mittels 2CTLM verwendet werden (siehe Unterunterabschnitt 4.1.4.2).

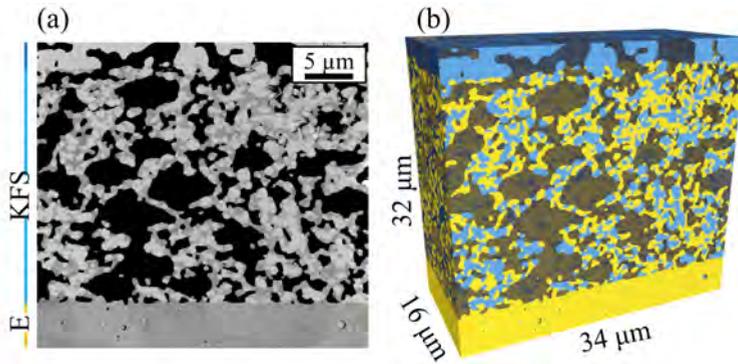


Abbildung A.4: (a) Ausschnitt aus FIB-Rekonstruktion (MD, 3 keV). (b) Gesamtes rekonstruiertes Volumen, das zur Berechnung der Mikrostrukturparameter der KFS der Kathodenmodellzelle (Probe Z9_257) verwendet wird (siehe Tabelle A.2).

Tabelle A.2: Mikrostrukturparameter der KFS der symmetrischen Kathodenmodellzelle (Probe Z9_257).

Materialanteil	ϵ_{Pore}	0.50
	ϵ_{LSM}	0.22
	ϵ_{YSZ}	0.28
Partikeldurchmesser	$d_{\text{Pore}} / \mu\text{m}$	0.89
	$d_{\text{LSM}} / \mu\text{m}$	0.55
	$d_{\text{YSZ}} / \mu\text{m}$	0.47
Tortuosität	τ_{pore}	2.0
	τ_{LSM}	20.3
	τ_{YSZ}	3.7
Dreiphasen- grenzlänge	$l_{\text{TPB}} / \mu\text{m}^{-2}$	2.28
aktive Zellfläche	$A_{\text{act}} / \text{cm}^2$	1.0
Schichtdicke	μm	27.5

A.5 Grenzen des μ -CT

In Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, dass zur Untersuchung der charakteristischen Merkmale des zweiphasigen Forsteritsubstrates mit Strukturgrößen im μ m-Bereich die Mikroröntgentomographie die besten Ergebnisse liefert. Von einem Einsatz des μ -CT im Bereich der Funktionsschichten insbesondere zur Bestimmung der Mikrostrukturparameter von Kathode und Anode wird jedoch abgeraten. Dies wird durch den Vergleich der mittels FIB/REM-Tomographie und μ -CT erzielbaren Rekonstruktionsergebnisse in der Anodenfunktionsschicht einer ISC veranschaulicht. In einer korrelativen Tomographie wird zuerst ein Probenvolumen im μ -CT tomographiert, im Anschluss wird ein kleinerer Teil des gleichen Volumens mittels FIB/REM-Tomographie rekonstruiert. Die Ergebnisse werden im Folgenden bewertet.

Abbildung A.5 zeigt einen Ausschnitt der rekonstruierten Rohdaten (oben: CT-Gesamtscan, unten links: korrelativer Teil des CT-Scans innerhalb der Anode, unten rechts: gleicher Ausschnitt aus FIB/REM-Tomographie). Feine Strukturen innerhalb der Anode sind im CT-Bild

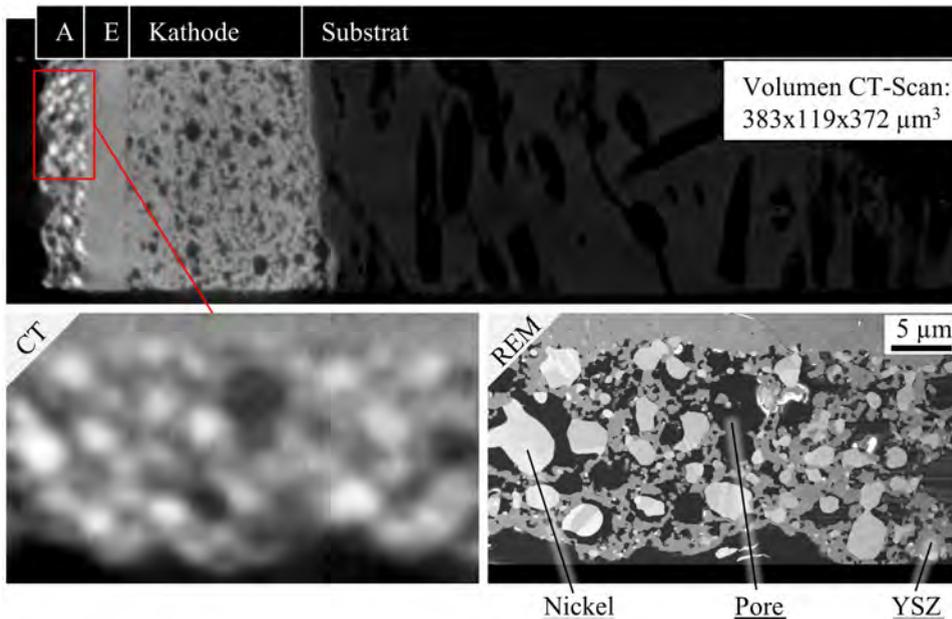


Abbildung A.5: Vergleich der rekonstruierten Rohdaten von μ -CT und REM. Technisch bedingte Unschärfe im CT erlaubt keine sinnvolle quantitative Auswertung. Probe: C1704 V1.5B

aufgrund der Auflösung von 143 nm und der technologiebedingten Unschärfe nur sehr schwer zu unterscheiden. Die FIB/REM-Tomographie hingegen liefert einen guten Materialkontrast und scharfe Kanten. Beide Datensätze wurden gefiltert und segmentiert, das Resultat ist in Abbildung A.6 abgebildet. Im CT-Datensatz werden lediglich größere Ni-Partikel aufgelöst und erkannt, die Oberflächenstruktur ist aufgrund des mangelnden Informationsgehalts der Da-

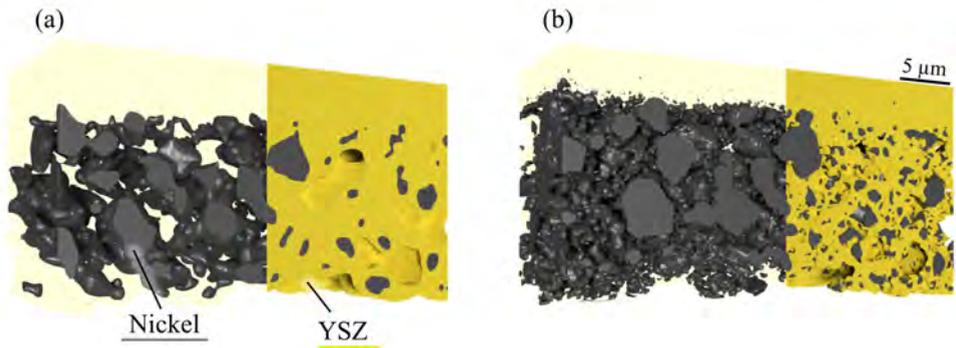


Abbildung A.6: Vergleich der segmentierten Volumina: μ -CT (a) und REM (b). Nickelphase in grau, YSZ in gelb, Pore transparent. Probe: C1704 V1.5B

tenbasis deutlich geglätteter. Die berechneten Strukturparameter sind in Tabelle A.3 aufgeführt. Die mittlere Spalte dient als Richtwert, da sie die Ergebnisse der FIB/REM-Tomographie enthält. Alle Parameter weichen deutlich ab. Da die Nickelpartikel im CT-Volumen keine gute Perkolationsaufweisen, erhält man im Vergleich zum REM höhere Werte für die Nickelertortuosität. Ebenso zeigt das CT-Volumen keinen direkten Kontakt der Nickel- und Porenphase, was eine korrekte Berechnung der Dreiphasengrenzlänge verhindert.

Tabelle A.3: Vergleich Anoden-Mikrostrukturparameter der μ -CT- und FIB/REM-Tomographie. Aufgrund der unterschiedlichen Auflösung wurde zudem der REM-Datensatz auf die CT-Auflösung von 143 nm Voxelgröße skaliert, um einen Einfluss der Auflösung auszuschließen. Probe: C1704 V1.5B

Analysemethode		CT	REM	REM
Auflösung		(143 nm)	(30 nm)	(resampled 143 nm)
Materialanteil	ϵ_{Pore}	0.23	0.4	0.4
	ϵ_{Nickel}	0.17	0.25	0.25
	ϵ_{YSZ}	0.6	0.35	0.35
Tortuosität	τ_{pore}	9	3	3.9
	τ_{Nickel}	187.6	87.6	102.5
	τ_{YSZ}	1.4	2.6	3.1
Dreiphasen- grenzlänge	$l_{\text{TPB}} / \mu\text{m}^{-2}$	0 (kein Kontakt Ni-Pore)	1.9	1.2

Im letzten Schritt wird überprüft, ob der Unterschied in der Voxelgröße die Abweichungen der Mikrostrukturparameter verursacht. Dazu wird für das REM-Volumen die Auflösung von 30 nm auf 143 nm runterskaliert, damit sie dem CT-Volumen entspricht. Die resultierenden Mikrostrukturparameter (Tabelle A.3) belegen ebenso wie der Vergleich der Ni-Partikelgrößenverteilung (siehe Abb. A.7), dass der Unterschied in der Auflösung nicht die Abweichung bewirkt. Das

CT erweist sich somit als ungeeignet zur Analyse der SOFC-Elektroden. Die notwendig auflösbaren Strukturgrößen kleiner $1\ \mu\text{m}$ liegen zu nahe am Auflösungslimit des $\mu\text{-CT}$, wodurch die FIB/REM-Tomographie zur Untersuchung der SOFC-Elektroden bevorzugt werden sollte.

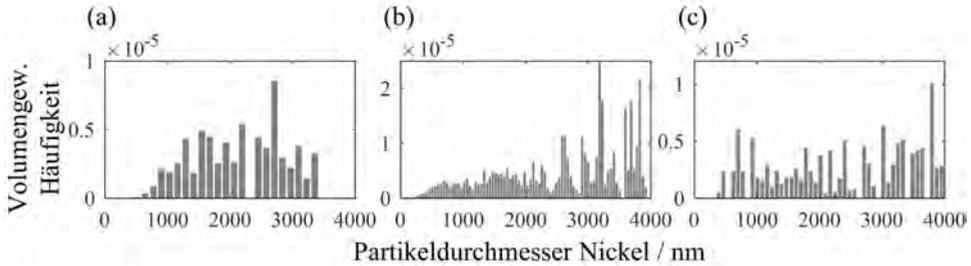


Abbildung A.7: Vergleich der Nickel-Partikelgrößenverteilung der rekonstruierten Anoden (siehe Abb. A.6): (a) CT (Voxelgröße 143 nm), (b) REM (Voxelgröße 30 nm), (c) REM (Voxelgröße zur Vergleichbarkeit mit CT vergrößert auf 143 nm). Im CT Volumen werden kleine Partikel nicht erkannt, die Verteilung ist im Allgemeinen stärker zum Mittelwert hin gewichtet. Eine Vergrößerung der REM-Auflösung (vergleichbar zu CT) zeigt, dass der Unterschied in der Voxelgröße nicht der Grund für die Abweichung zwischen REM und CT ist.

A.6 2D-Untersuchung der ASC

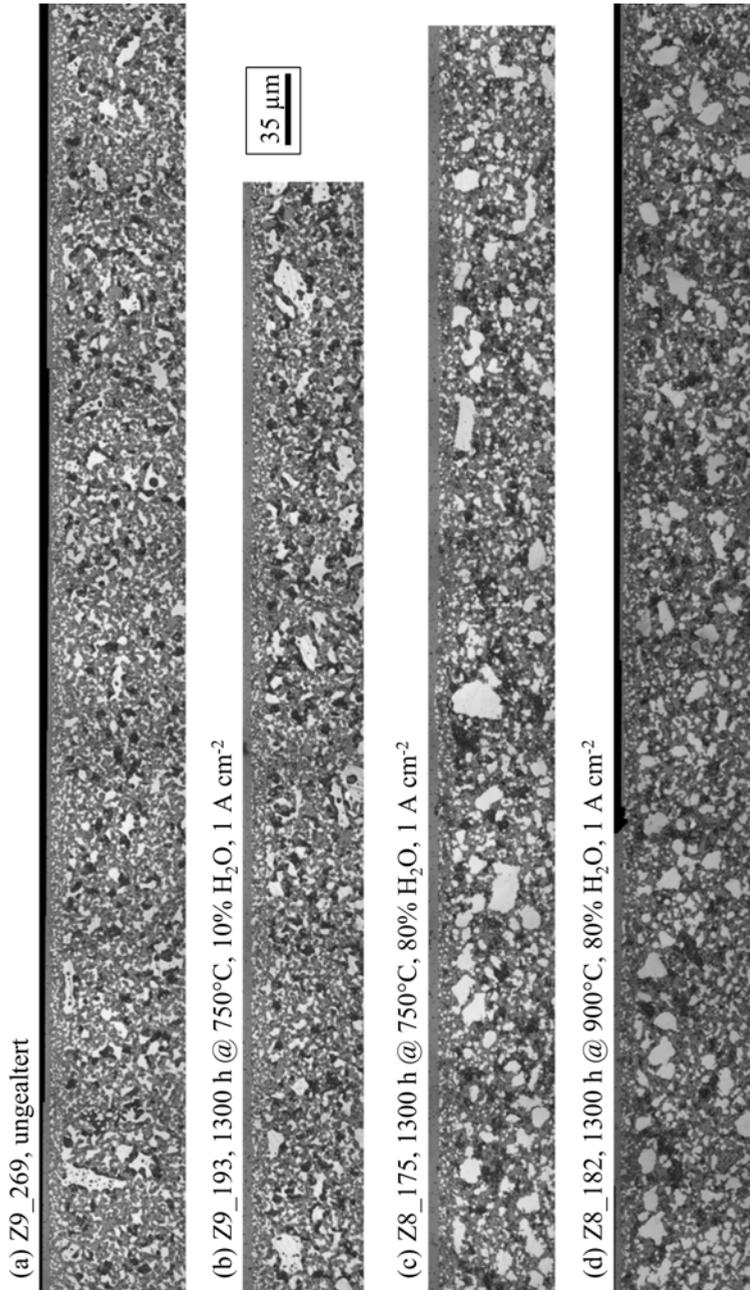


Abbildung A.8: Überblick das mittels Lasermikroskop aufgenommenen 2D-Mosaiks der Anode der ASC (siehe Unterunterabschnitt 4.2.3.2).

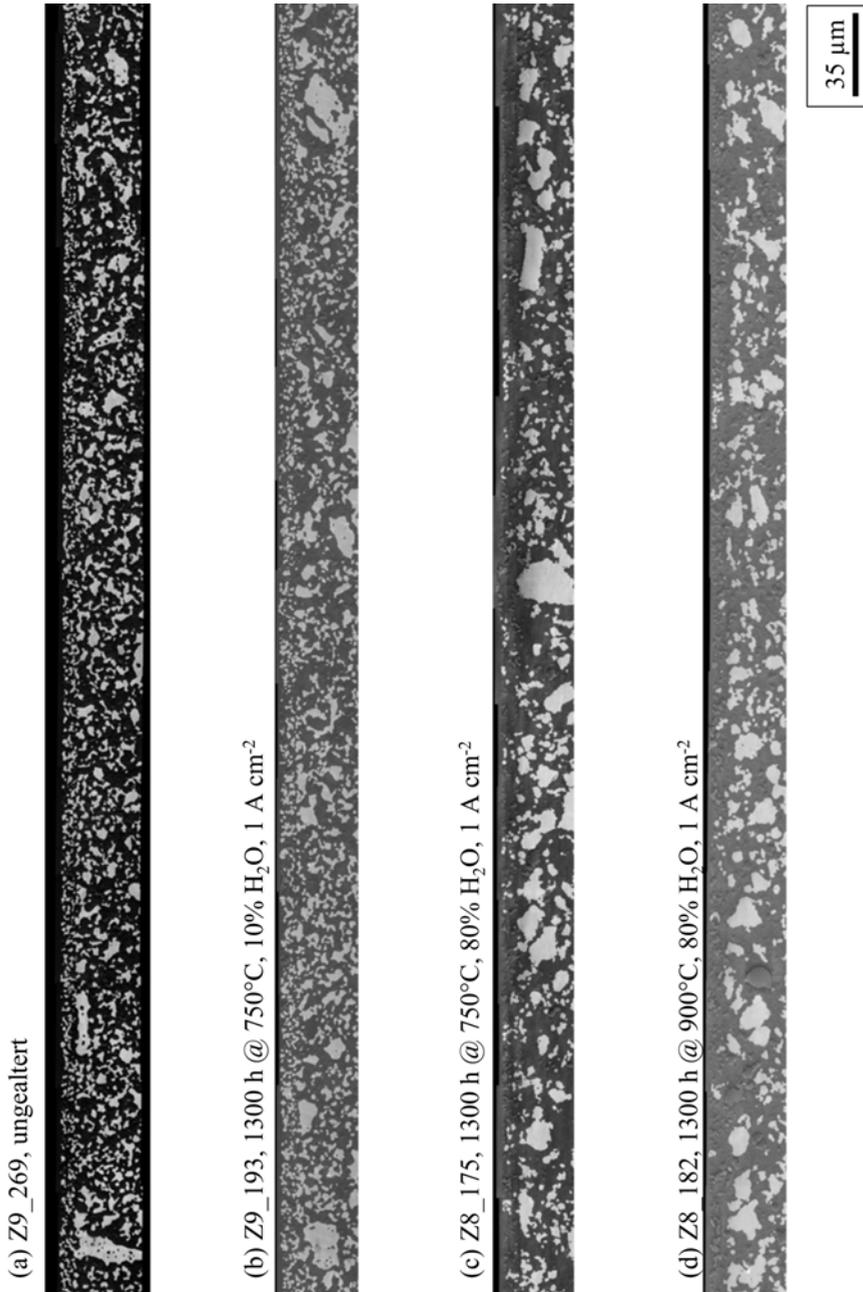


Abbildung A.9: Überblick das mittels REM aufgenommenen 2D-Mosaiks der Anode der ASC (siehe Unterunterabschnitt 4.2.3.2).

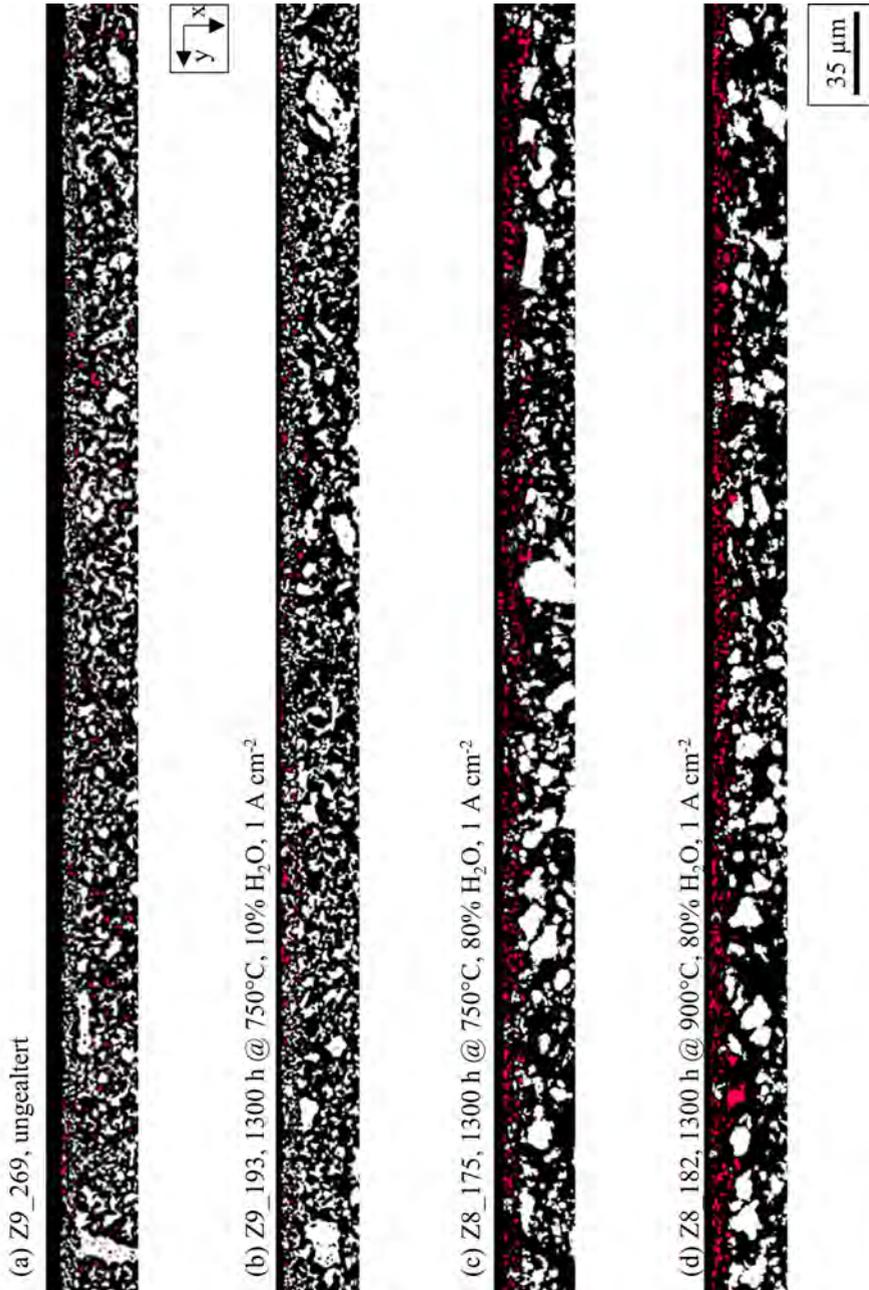


Abbildung A.10: Überblick der segmentierten ASC-Datensätze, welche die Unterscheidung von angebondenem (weiß) und isoliertem (rot) Nickel ermöglichen (siehe Unterunterabschnitt 4.2.3.2). Die Quantifizierung des Materialanteils von elektrisch angebondenem und isoliertem Nickel ist in Abb. 4.44 und Tabelle 4.12 aufgeführt.

A.7 Probenliste

Tabelle A.4: Liste der untersuchten Proben: Inert-substratgestützte Zellen (ISC) und Kathodenmodellzellen (KMZ).

Zell#	Typ	Kommentar	Abbildungen/ Tabellen
C1704 V1.1D	ISC	ungealtert	Abb. 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.10, 4.14, 3.16, 4.15, 4.16, Tab. 4.1, 4.2
C1704 V1.1A	ISC	Alterung über 1300 h bei 750 °C, 150 mA cm ⁻² , Ox: Luft, BG: H ₂ /N ₂ (Verhältnis 1:1)	Abb. 4.7
C1803 V2.2A	ISC	Alterung über 2000 h bei 750 °C, 100 mA cm ⁻² , Ox: Luft, BG: H ₂	Abb. 4.8, 4.16, 4.17, 4.18
C1704 V1.5B	ISC	Alterung über 100 h bei 850 °C, 400 mA cm ⁻² , Ox: Luft, BG: H ₂ /N ₂ (Verhältnis 1:1)	Abb. 4.13, 4.16, A.2, A.5, A.6, A.7, Tab. A.3
Z9_257	KMZ	unvergiftet, Temperaturvariation 750 - 950 °C, OCV, syn. Luft	Abb. 4.23, 4.24, A.4, Tab. 4.4, A.2
Z7_253	KMZ	Zn-vergiftet, Temperaturvariation 750 - 950 °C, OCV, syn. Luft	Abb. 4.25, 4.26
Z9_266	KMZ	unvergiftet, LSCF-Gegenelektrode, 750 °C, 300 mA cm ⁻² , syn. Luft/ <i>pO</i> ₂ -Variation	Abb. 4.27, 4.28
Z9_267	KMZ	Zn-vergiftet, LSCF-Gegenelektrode, 750 °C, 300 mA cm ⁻² , syn. Luft/ <i>pO</i> ₂ -Variation	Abb. 4.27, 4.28

Tabelle A.5: Liste der untersuchten Proben: anodengestützte Zellen (ASC), Leitfähigkeitszellen (LFZ) und Kathodenmodellzellen (KMZ).

Zell#	Typ	Kommentar	Abbildungen/ Tabellen
Z9_172	ASC	ungealtert	Abb. 2.6
Z9_269	ASC	ungealtert, Referenz zu Alterungsmessung	Abb. 4.31, 4.33, 4.34, 4.8, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.40, 4.43, 4.44, 4.45, A.8, A.9, A.10, Tab. 4.9, 4.10, 4.11, 4.12
Z9_193	ASC	Alterung über 1300h bei 750 °C, 1 A cm ⁻² , Ox: syn. Luft, BG: 10 % H ₂ O in H ₂	Abb. 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.40, 4.43, 4.44, 4.46, 4.47, A.8, A.9, A.10, Tab. 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12
Z8_175	ASC	Alterung über 1300h bei 750 °C, 1 A cm ⁻² , Ox: syn. Luft, BG: 80 % H ₂ O in H ₂	Abb. 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.41, 4.43, 4.44, 4.46, 4.47, A.8, A.9, A.10, Tab. 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12
Z8_180	ASC	Alterung über 1300h bei 900 °C, OCV, Ox: Luft, BG: 10 % H ₂ O in H ₂	Abb. 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, Tab. 4.7, 4.8
Z8_179	ASC	Alterung über 1300h bei 900 °C, 1 A cm ⁻² , Ox: Luft, BG: 10 % H ₂ O in H ₂	Abb. 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, Tab. 4.7, 4.8
Z8_182	ASC	Alterung über 1300h bei 900 °C, 1 A cm ⁻² , Ox: Luft, BG: 80 % H ₂ O in H ₂	Abb. 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.41, 4.42, 4.43, 4.44, 4.46, 4.47, A.8, A.9, A.10, Tab. 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12
LF1_161	LFZ	Leitfähigkeitsmessung der LSM KLS auf Forsterit, 600 - 950 °C, Luft	Abb. A.1
Z9_261	KMZ	symmetrische LSCF KMZ, Temperaturvariation 750 - 950 °C, OCV, syn. Luft	Abb. A.3, Tab. A.1

A.8 Betreute studentische Arbeiten

Die folgende Aufstellung gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Promotion betreuten studentischen Arbeiten.

- KINS, Florian, *Evaluation von Einflussgrößen auf das Alterungsverhalten der Anode einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Diplomarbeit, 29.08.2016 - 29.01.2017.
- BETZ, Karsten, *Siliziumvergiftung der Kathode in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Masterarbeit, 18.10.2016 - 27.04.2017.
- BUSCHKE, Thies, *Präzise Analyse & Charakterisierung Poröser Elektroden basierend auf Tomographie-Daten*, Bachelorarbeit, 01.05.2017 - 31.10.2017.
- STRUCKMEIER, Frederick, *Entwicklung eines stochastischen Strukturgenerators für die Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien*, Masterarbeit, 01.05.2017 - 31.10.2017.
- BERNER, Moritz, *Einfluss der Mangandiffusion auf kokesinterte Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, Masterarbeit, 01.10.2017 - 31.10.2018.
- SAMAEI, Saghar, *Einfluss der Mikrostruktur auf die Stabilität von Ni/8YSZ Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, Bachelorarbeit, 01.08.2018 - 31.10.2018.

A.9 Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

Nachfolgend findet sich eine Aufstellung der während dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichungen (inklusive Proceedings) und Tagungsbeiträge.

Veröffentlichungen

- WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, IVERS-TIFFÉE, Ellen und GERTHSEN, Dagmar, „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.
- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, MENZLER, Norbert und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Nature and Functionality of Oxygen/Cathode/Electrolyte-Interfaces in SOFCs“, *ECS Transactions*, Bd. 66, Nr 2, S. 79-87, 2015.
- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, MENZLER, Norbert und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „High-Performance

Cathode/Electrolyte Interfaces for SOFC“, *ECS Transactions*, Bd. 68, Nr 1, S. 763-771, 2015.

- WANKMÜLLER, Florian, SZÁSZ, Julian, JOOS, Jochen, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Understanding performance limiting impacts in SOFCs - visualizing the nature of cathode/electrolyte interfaces using advanced focused ion beam/ scanning electron microscope (FIB-SEM) tomography techniques“, *Proceedings of the 12th European SOFC & SOE Forum*, Bd. 10, S. 19-24, 2016.
- WANKMÜLLER, Florian, THIMMAPURAM, Prakash, GALLAGHER, Kevin und BOTTERUD, Audun „Impact of battery degradation on energy arbitrage revenue of grid-level energy storage“, *Journal of Energy Storage*, Bd. 10, S. 56-66, 2017.
- WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen, MEFFERT, Matthias, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantitative Study of LSCF and LSM-YSZ Cathode Microstructure by FIB/SEM Tomography“, *ECS Transactions*, Bd. 78, Nr 1, S. 861-867, 2017.
- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Correlating Cathode/Electrolyte Interface Characteristics to SOFC Performance“, *ECS Transactions*, Bd. 77, Nr 10, S. 27-34, 2017.
- JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas, WANKMÜLLER, Florian, GEISLER, Helge und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „3D-Analyse und Modellierung von gemischtleitenden Kathoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“, in G. Schneider and T. Bernthaler (Eds.), *51. Materialographie-Tagung der DGM*, S. 201-206, 2017.
- WANKMÜLLER, Florian, SZÁSZ, Julian, JOOS, Jochen, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Correlative tomography at the cathode / electrolyte interfaces of solid oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 360, S. 399-408, 2017.
- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Mixed conducting LSCF cathodes: Performance limitations by secondary phases“, *Proceedings of the 13th European SOFC & SOE Forum*, 2018.
- WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantitative Analysis of LSCF and LSM-YSZ Cathode Microstructure by FIB/SEM Tomography“, *Proceedings of the 13th European SOFC & SOE Forum*, B0615, 2018.
- WANKMÜLLER, Florian, SZÁSZ, Julian, MEFFERT, Matthias, STÖRMER, Heike, SCHMIEG, Johannes, LUPETIN, Piero, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantitative Analysis of LSCF and LSM-YSZ Cathode Microstructure by FIB/SEM Tomography“, *Proceedings of the 13th European SOFC & SOE Forum*, B0615, 2018.

Ellen, „Performance of LSM-YSZ cathodes in an inert- supported and co-sintered SOFC design“, *Proceedings of the 13th European SOFC & SOE Forum*, B0307, 2018.

- ALMAR, Laura, STÖRMER, Heike, MEFFERT, Matthias, SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „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 Applied Energy Materials*, Bd. 1, S. 1316-1327, 2018.
- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, MENZLER, Norbert und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „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“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr 10, S. F898-F906, 2018.
- WANKMÜLLER, Florian, RUSSNER, Niklas, MEFFERT, Matthias, SCHMIEG, Johannes, STÖRMER, Heike, NJODZEFON, Jean-Claude, LUPETIN, Piero, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Microstructure And Performance Analysis Of Solid Oxide Fuel Cells Co-Sintered On Inert Substrates“, *ECS Transaction*, Bd. 91, Nr 1, S. 501-509, 2019.
- WANKMÜLLER, Florian, MEFFERT, Matthias, RUSSNER, Niklas, WEBER, André, SCHMIEG, Johannes, STÖRMER, Heike, DICKEL, Thorsten, LUPETIN, Piero, MAIER, Nicolas, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Multi-scale characterization of ceramic inert-substrate-supported and co-sintered solid oxide fuel cells“, *Journal of Materials Science*, Bd. 55, S. 11120-11136, 2020.
- MEFFERT, Matthias, WANKMÜLLER, Florian, STÖRMER, Heike, WEBER, André, LUPETIN, Piero, IVERS-TIFFÉE, Ellen und GERTHSEN, Dagmar, „Optimization of Material Contrast for Efficient FIB-SEM Tomography of Solid Oxide Fuel Cells“, *Fuel Cells*, Bd. 20, Nr 5, S. 580-591, 2020.

Tagungsbeiträge

- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, MENZLER, Norbert und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Nature and Functionality of Oxygen/Cathode/Electrolyte-Interfaces in SOFCs“, *227th ECS Meeting (Chicago, IL, USA)*, 24.05. - 28.05.2015.
- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, MENZLER, Norbert und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „High-Performance Cathode/Electrolyte Interfaces for SOFC“, *ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV (Glasgow, Scotland)*, 26.07. - 31.07.2015.

- WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen, SZÁSZ, Julian, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Beyond the scope of FIB-SEM tomography – 3D reconstructed secondary phases in SOFCs“, *MRS Spring Meeting (Phoenix, AZ, USA)*, 28.03. - 01.04.2016.
- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Nature of MIEC Cathode/Electrolyte Interfaces“, *229th ECS Meeting (San Diego, USA)*, 29.05. - 02.06.2016.
- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Secondary Phases at Cathode/Electrolyte Interfaces“, *PRIME 2016 (Honolulu, Hawaii, USA)*, 02.10. - 07.10.2016.
- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Secondary Phases at Cathode/Electrolyte Interfaces“, *14th Symposium on Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation (ModVal) (Karlsruhe)*, 02.03. - 03.03.2017.
- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Correlating Cathode/Electrolyte Interface Characteristics to SOFC Performance“, *231st ECS Meeting (New Orleans, USA)*, 28.05. - 01.06.2017.
- ALMAR, Laura, STÖRMER, Heike, SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, WEBER, André, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Enhanced stability of doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in O_2 and CO_2 containing atmospheres“, *21st International Conference on Solid State Ionics (Padua, Italien)*, 18.06. - 23.06.2017.
- WANKMÜLLER, Florian, SZÁSZ, Julian, JOOS, Jochen, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Understanding Performance Limits of Mixed Conducting $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ Air Electrodes“, *21st International Conference on Solid State Ionics (Padua, Italien)*, 18.06. - 23.06.2017.
- WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen, MEFFERT, Matthias, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantitative Study of LSCF and LSM-YSZ Cathode Microstructure by FIB/SEM Tomography“, *15th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XV) (Hollywood, Florida, USA)*, 23.07. - 28.07.2017.
- JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas, WANKMÜLLER, Florian, GEISLER, Helge und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „3D-Analyse und Modellierung von gemischtleitenden Kathoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“, *51. Materialographie-Tagung der DGM (Aalen)*, 13.09. - 15.09.2017.
- WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Mikrostrukturuntersuchung der porösen Elektroden einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

mittels FIB/REM Tomographie“, *51. Materialographie-Tagung der DGM (Aalen)*, 13.09. - 15.09.2017.

- WIELER, Matthias, HAREMSKI, Patricia, HOFFFROGGE, Paul, SCHNEIDER, Daniel, WANKMÜLLER, Florian, WEBER, André, MEFFERT, Matthias, STÖRMER, Heike, DICKEL, Thorsten, LUPETIN, Piero, „Modeling and analyzing the microstructure evolution of SOFC anodes during operation“, *4th International Congress on 3D Materials Science (3DMS) (Helsingor, Dänemark)*, 10.06. - 13.06.2018.
- SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Mixed conducting LSCF cathodes: Performance limitations by secondary phases“, *13th European SOFC & SOE Forum (Luzern, Schweiz)*, 03.07. - 06.07.2018.
- WANKMÜLLER, Florian, JOOS, Jochen und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantitative Analysis of LSCF and LSM-YSZ Cathode Microstructure by FIB/SEM Tomography“, *13th European SOFC & SOE Forum (Luzern, Schweiz)*, 03.07. - 06.07.2018.
- WANKMÜLLER, Florian, SZÁSZ, Julian, MEFFERT, Matthias, STÖRMER, Heike, SCHMIEG, Johannes, LUPETIN, Piero, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Performance of LSM-YSZ cathodes in an inert- supported and co-sintered SOFC design“, *13th European SOFC & SOE Forum (Luzern, Schweiz)*, 03.07. - 06.07.2018.
- MEFFERT, Matthias, WANKMÜLLER, Florian, SCHMIEG, Johannes, JUNG, Felix, STÖRMER, Heike, WEBER, André, NJODZEFON, Jean-Claude, LUPETIN, Piero, IVERS-TIFFÉE, Ellen, GERTHSEN, Dagmar, „Multiscale tomography on all-ceramic solid oxide fuel cells“, *IMC19 (Sydney, Australien)*, 9.09.-14.09.2018.
- WIELER, Matthias, WANKMÜLLER, Florian, WEBER, André, HOFFFROGGE, Paul, SCHNEIDER, Daniel, NESTLER, Britta, HAREMSKI, Patricia, MARUSCZYK, A., LUPETIN, Piero, „3D analysis of observed and simulated microstructure evolution in SOFC anodes“, *235th ECS Meeting (Dallas, USA)*, 26.05. - 31.05.2019.
- WANKMÜLLER, Florian, RUSSNER, Niklas, WEBER, André, MEFFERT, Matthias, SCHMIEG, Johannes, STÖRMER, Heike, LUPETIN, Piero, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Correlative multiscale tomography on inert supported solid oxide fuel cells“, *235th ECS Meeting (Dallas, USA)*, 26.05. - 31.05.2019.
- MEFFERT, Matthias, JUNG, Felix, WANKMÜLLER, Florian, SCHMIEG, Johannes, STÖRMER, Heike, NJODZEFON, Jean-Claude, WEBER, André, LUPETIN, Piero, IVERS-TIFFÉE, Ellen und GERTHSEN, Dagmar, „Capabilities of electron tomographic and spectroscopic techniques to study all-ceramic solid oxide fuel cells“, *22nd International Conference on Solid State Ionics (Pyeongchang, Südkorea)*, 16.06. - 21.06.2019.
- HOFFFROGGE, Paul, HAREMSKI, Patricia, MARUSCZYK, A., WANKMÜLLER, Florian, WIELER, Matthias, LUPETIN, Piero, WEBER, André, SCHNEIDER, Daniel,

NESTLER, Britta, „Multiphase-field simulations of Wulff shapes and thermal grooving of nickel grains as a basis for modeling solid oxide fuel cell (SOFC) anode aging“, *PF19 (Bochum)*, 22.07. - 25.07.2019.

- WANKMÜLLER, Florian, RUSSNER, Niklas, WEBER, André, MEFFERT, Matthias, SCHMIEG, Johannes, STÖRMER, Heike, NJODZEFON, Jean-Claude, LUPETIN, Piero, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Microstructure And Performance Analysis Of Solid Oxide Fuel Cells Co-Sintered On Inert Substrates“, *SOFC-XVI (Kyoto, Japan)*, 08.09. - 13.09.2019.
- MEFFERT, Matthias, JUNG, Felix, WANKMÜLLER, Florian, SCHMIEG, Johannes, STÖRMER, Heike, NJODZEFON, Jean-Claude, WEBER, André, LUPETIN, Piero, IVERS-TIFFÉE, Ellen und GERTHSEN, Dagmar, „STEM, FIB-SEM and EDXS tomography of solid oxide fuel cells“, *IAMNano 2019 (Düsseldorf)*, 27.10. - 30.10.2019.
- WANKMÜLLER, Florian, RUSSNER, Niklas, WEBER, André, MEFFERT, Matthias, SCHMIEG, Johannes, STÖRMER, Heike, LUPETIN, Piero, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Multi-scale microstructure characterization on inert supported solid oxide fuel cells“, *MSE2020 (Online-Konferenz)*, 22.09. - 25.09.2020.

Literaturverzeichnis

- [Ack04] ACKERMANN, J., *Zeiss Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA(VP) und ULTRA*, Zeiss, 2004.
- [Adl96] ADLER, S B, LANE, J A und STEELE, B C H, „Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes“, *Journal of Electrochemical Society*, Bd. 143, Nr. 11, S. 3554–3564, 1996.
- [Adl01] ADLER, Stuart B., „Chemical Expansivity of Electrochemical Ceramics“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 84, Nr. 9, S. 2117–2119, 2001.
- [Adl04] ADLER, Stuart B., „Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes“, *Chemical Reviews*, Bd. 104, Nr. 10, S. 4791–4844, 2004.
- [And89] ANDERSON, H. U., KUO, J H und SPARLIN, D M, „Review of Defect Chemistry of LaMnO₃ and LaCrO₃“, *ECS Proceedings Volumes*, Bd. 1989-11, Nr. 1, S. 111–128, 1989.
- [And11] ANDERSON, Kevin und BOWS, Alice, „Beyond 'dangerous' climate change: Emission scenarios for a new world“, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, Bd. 369, S. 20–44, 2011.
- [App95] APPEL, C. C., „Zirconia stabilized by Y and Mn: A microstructural characterization“, *Ionics*, Bd. 1, S. 406–413, 1995.
- [Arg00] ARGIRUSIS, Christos, KILO, M, MÜLLER, Axel C, WEBER, André, BORCHARDT, Günter und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Interdiffusion between Electrode and Electrolyte Materials for Cathode Supported SOFC's with Thin Film Electrolytes“, *High Temperature Materials Chemistry: Proceedings of the 10th International IUPAC Conference*, Bd. 2, S. 727–730, 2000.
- [Arr89] ARRHENIUS, S, „Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 4, S. 226, 1889.
- [Atk00] ATKINSON, A. und RAMOS, T. M.G.M., „Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes“, *Solid State Ionics*, Bd. 129, Nr. 1, S. 259–269, 2000.

- [Atk07] ATKINSON, A. und SUN, B., „Residual stress and thermal cycling of planar solid oxide fuel cells“, *Materials Science and Technology*, Bd. 23, Nr. 10, S. 1135–1143, 2007.
- [Atk10] ATKINSON, A., BARNETT, S., GORTE, R. J., IRVINE, J. T. S., MCEVOY, A. J., MOGENSEN, M., SINGHAL, S. C. und VOHS, J., „Advanced anodes for high-temperature fuel cells“, in: *Materials for Sustainable Energy*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, S. 213–223, 2010.
- [Bad92] BADWAL, S., „Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity“, *Solid State Ionics*, Bd. 52, S. 23–32, 1992.
- [Ban12] BANSAL, Narottam P. und BOCCACCINI, Aldo R., *Ceramics and Composites Processing Methods*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012.
- [Baq15] BAQUE, L. C., JORGENSEN, P. S., ZHANG, W., HANSEN, K. V. und SOGAARD, M., „Effect of Aging on the Electrochemical Performance of LSM-YSZ Cathodes“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 162, Nr. 9, S. F971–F981, 2015.
- [Bar05] BARSOUKOV, Evgenij und MACDONALD, J. Ross, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, New Jersey, 2. Aufl., 2005.
- [Bec06] BECKER, Michael, *Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, KIT, 2006.
- [Ber17] BERTOLDI, Massimo, BUCHELI, Olivier Franz und RAVAGNI, Alberto, „Development, Manufacturing and Deployment of SOFC-Based Products at SOLIDpower“, *ECS Transactions*, Bd. 78, Nr. 1, S. 117–123, 2017.
- [Ber18] BERNER, Moritz, *Einfluss der Mangandiffusion auf kogesinterte Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)*, Masterarbeit, KIT, 2018.
- [Bis00] BISQUERT, Juan, „Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 2, S. 4185–4192, 2000.
- [Ble11] BLENNOW, P., HJELM, J., KLEMENSØ, T., PERSSON, Å H., RAMOUSSE, S. und MOGENSEN, M., „Planar Metal-Supported SOFC with Novel Cermet Anode“, *Fuel Cells*, Bd. 11, Nr. 5, S. 661–668, 2011.
- [Blu07] BLUM, L., BUCHKREMER, H. P., GROSS, S., GUBNER, A., DE HAART, L. G J, NABIELEK, H., QUADAKKERS, W. J., REISGEN, U., SMITH, M. J., STEINBERGER-WILCKENS, R., STEINBRECH, R. W., TIETZ, F. und VINKE, I. C., „Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Juelich“, *Fuel Cells*, Bd. 7, Nr. 3, S. 204–210, 2007.

- [Blu13] BLUM, Ludger, (BERT) DE HAART, L.G.J., MALZBENDER, Jürgen, MENZLER, Norbert H, REMMEL, Josef und STEINBERGER-WILCKENS, Robert, „Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development“, *Journal of Power Sources*, Bd. 241, S. 477–485, 2013.
- [BMU16] BMU, „Klimaschutzplan 2050“, *Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU)*, 2016.
- [Bor11] BORGLUM, Brian, TANG, Eric und PASTULA, Michael, „Development of Solid Oxide Fuel Cells at Versa Power Systems“, *ECS Transactions*, Bd. 68, Nr. 1, S. 63–69, 2011.
- [Bou93] BOUKAMP, Bernard A., „Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry“, *Solid State Ionics*, Bd. 62, S. 131–141, 1993.
- [Bou95] BOUKAMP, Bernard A., „A Linear Kronig - Kramers Transform Test for Impittance Data Validation A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Impittance Data Validation“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 142, S. 1885–1894, 1995.
- [Bra04] BRANDON, N. P., BLAKE, A., CORCORAN, D., CUMMING, D., DUCKETT, A., EL-KOURY, K., HAIGH, D., KIDD, C., LEAH, R., LEWIS, G., MATTHEWS, C., MAYNARD, N., OISHI, N., MCCOLM, T., TREZONA, R., SELCUK, A., SCHMIDT, M. und VERDUGO, L., „Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500–600°C“, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Bd. 1, Nr. 1, S. 61, 2004.
- [Bri00] BRICHZIN, V., FLEIG, J., HABERMEIER, H. U. und MAIER, J., „Geometry dependence of cathode polarization in solid oxide fuel cells investigated by defined Sr-doped LaMnO₃ microelectrodes“, *Electrochemical and Solid State Letters*, Bd. 3, Nr. 9, S. 403–406, 2000.
- [Bri02] BRICHZIN, V., FLEIG, J., HABERMEIER, H. U., CRISTIANI, G. und MAIER, J., „The geometry dependence of the polarization resistance of Sr-doped LaMnO₃ microelectrodes on yttria-stabilized zirconia“, *Solid State Ionics*, Bd. 152-153, S. 499–507, 2002.
- [Bur16] BURNETT, T L, KELLEY, R, WINIARSKI, B, CONTRERAS, L, DALY, M, GHOLINIA, A, BURKE, M G und WITHERS, P J, „Large volume serial section tomography by Xe Plasma FIB dual beam microscopy“, *Ultramicroscopy*, Bd. 161, S. 119–129, 2016.
- [But06] BUTZ, B, KRUSE, P, STÖRMER, H, GERTHSEN, D, MÜLLER, A, WEBER, A und IVERS-TIFFÉE, E, „Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic Y₂O₃-doped ZrO₂“, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 37-38, S. 3275–3284, 2006.

- [But09] BUTZ, Benjamin, *Yttria-Doped Zirconia as Solid Electrolyte for Fuel-Cell Applications*, Dissertation, KIT, 2009.
- [Buz08] BUZUG, Thorsten M., *Computed Tomography*, Bd. 53, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [Caz04] CAZAUX, Jacques, „About the Mechanisms of Charging in EPMA , SEM , and ESEM with Their Time Evolution“, *Microscopy and microanalysis*, Bd. 10, S. 670–684, 2004.
- [Che04] CHEN, Ming, HALLSTEDT, Bengt und GAUCKLER, Ludwig J., „Thermodynamic modeling of the ZrO₂-YO_{1.5} system“, *Solid State Ionics*, Bd. 170, Nr. 3-4, S. 255–274, 2004.
- [Che09] CHEN, M., LIU, Y. L., HAGEN, A., HENDRIKSEN, P. V. und POULSEN, F. W., „LSM-YSZ reactions in different atmospheres“, *Fuel Cells*, Bd. 9, Nr. 6, S. 833–840, 2009.
- [Cla94] CLAUSEN, C., BAGGER, C., BILDE-SORENSEN, J. B. und HORSEWELL, A., „Microstructural and microchemical characterization of the interface between La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ and Y₂O₃-stabilized ZrO₂“, *Solid State Ionics*, Bd. 70-71, S. 59–64, 1994.
- [Col07] COLLIEX, Christian, *Elektronenmikroskopie: Eine anwendungsbezogene Einführung*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 2007.
- [Coo16] COOPER, S.J., BERTEI, A., SHEARING, P.R., KILNER, J.A. und BRANDON, N.P., „TauFactor: An open-source application for calculating tortuosity factors from tomographic data“, *SoftwareX*, Bd. 5, S. 203–210, 2016.
- [Cro11] CRONIN, J. Scott, WILSON, James R. und BARNETT, Scott A., „Impact of pore microstructure evolution on polarization resistance of Ni-Yttria-stabilized zirconia fuel cell anodes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 5, S. 2640–2643, 2011.
- [Cus09] CUSSLER, E. L., *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, third edit. Aufl., 2009.
- [Dem11] DEMIRKAYA, O, ASYALI, M. H. und SAHOO, P. K., *Image processing with MATLAB: applications in medicine and biology*, CRC Press, 2011.
- [Die18a] DIERICKX, Sebastian, JOOS, Jochen, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Advanced impedance modelling of Ni/8YSZ cermet anodes“, *Electrochimica Acta*, Bd. 265, S. 736–750, 2018.
- [Die18b] DIERICKX, Sebastian, RUSSNER, Niklas, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „A predictive degradation model for SOFC-cells and stacks“, *Proceedings of the 13th European SOFC & SOE Forum*, 2018.

- [Die19a] DIERICKX, Sebastian, *Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation von mehrschichtigen Brenngaselektroden in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, KIT, 2019.
- [Die19b] DIERICKX, Sebastian, MUNDLOCH, Timo, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Advanced impedance model for double-layered solid oxide fuel cell cermet anodes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 415, S. 69–82, 2019.
- [Dod15] DODDS, Paul E., STAFFELL, Iain, HAWKES, Adam D., LI, Francis, GRÜNEWALD, Philipp, MCDOWALL, Will und EKINS, Paul, „Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, Nr. 5, S. 2065–2083, 2015.
- [Doe18] DOERING, Torsten und KLOSKA, Jenny, „Konventionelle Röntgendiagnostik“, in: *Hartmann T., Kahl-Scholz M., Vockelmann C. (eds) Fachwissen MTRA.*, Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, Heidelberg, S. 67–116, 2018.
- [Doy62] DOYLE, W, „Operations Useful for Similarity-Invariant Pattern Recognition“, *Journal of the ACM*, Bd. 9, Nr. 2, S. 259–267, 1962.
- [Dri66] DRIESSENS, F. C.M. und RIECK, G. D., „Phase equilibria in the system ZnMnO in air“, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Bd. 28, Nr. 8, S. 1593–1600, 1966.
- [Ege16] EGERTON, R.F., *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer International Publishing, Cham, 2. Aufl., 2016.
- [End11] ENDER, Moses, JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells“, *Electrochemistry Communications*, Bd. 13, Nr. 2, S. 166–168, 2011.
- [End12] ENDER, M., JOOS, J., CARRARO, T. und IVERS-TIFFÉE, E., „Quantitative Characterization of LiFePO₄ Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 7, S. A972–A980, 2012.
- [End14a] ENDER, Moses, *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, Dissertation, KIT, 2014.
- [End14b] ENDER, Moses, JOOS, Jochen, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography“, *Journal of Power Sources*, Bd. 269, S. 912–919, 2014.
- [Eng06] ENGEL, T und REID, P, *Physikalische Chemie*, Pearson Studium, 1. Aufl., 2006.
- [ES10] ENDLER-SCHUCK, Cornelia, *Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs)*, Dissertation, KIT, 2010.

- [ES11] ENDLER-SCHUCK, Cornelia, LEONIDE, André, WEBER, André, UHLENBRUCK, Sven, TIETZ, Frank und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Performance analysis of mixed ionic-electronic conducting cathodes in anode supported cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7257–7262, 2011.
- [Fel84] FELDKAMP, L A, DAVIS, L C und KRESS, J W, „Practical cone-beam algorithm“, *Journal of the Optical Society of America*, Bd. 1, Nr. 6, S. 612–619, 1984.
- [Fle14] FLEGLER, Andrew J., BURYE, Theodore E., YANG, Qing und NICHOLAS, Jason D., „Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study“, *Ceramics International*, 2014.
- [Fou05] FOUQUET, Daniel, *Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Dissertation, KIT, 2005.
- [Fra13] FRANCO, T., HAYDN, M., WEBER, A., SCHAFBAUER, W., BLUM, L., PACKBIER, U., ROEHRENS, D., MENZLER, N. H., RECHBERGER, J., VENSKUTONIS, A., SIGL, L. S. und BUCHKREMER, H. P., „The Status of Metal-Supported SOFC Development and Industrialization at Plansee“, *ECS Transactions*, Bd. 57, Nr. 1, S. 471–480, 2013.
- [Gar00] GARDNER, F, DAY, M, BRANDON, N, PASHLEY, M und CASSIDY, M, „SOFC technology development at Rolls-Royce“, *Journal of Power Sources*, Bd. 86, Nr. 1-2, S. 122–129, 2000.
- [GB19] GROSS-BARSNICK, S. M., FANG, Q., BATFALSKY, P., NIEWOLAK, L., BLUM, L. und QUADAKKERS, W. J., „Post-test Characterization of Metallic Materials and Adjacent Components in an SOFC Stack After 34,000 h Operation at 700 °C“, *Fuel Cells*, Bd. 19, Nr. 1, S. 84–95, 2019.
- [Geo98] GEORGE, Raymond A und F. BESSETTE, Norman, „Reducing the manufacturing cost of tubular solid oxide fuel cell technology“, *Journal of Power Sources*, Bd. 71, Nr. 1-2, S. 131–137, 1998.
- [Ger19] GERTHSEN, Dagmar, „Vorlesungsskript: Elektronenmikroskopie I“, 2019.
- [Gol92] GOLDSTEIN, J, NEWBURY, D, ECHLIN, P, JOY, D, ROMIG, A, LYMAN, C, FIORI, C und LIFSHIN, E, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Plenum Press, New York, 1992.
- [Gro12] GROSS, Rudolf und MARX, Achim, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2012.
- [Gro14] GROSS, Rudolf und MARX, Achim, *Festkörperphysik*, De Gruyter Oldenbourg, 2014.

- [Grü95] GRÜBMEIER, H., NAOUMIDIS, A., STOCHNIOL, G. und TSOGA, A., „EPMA of interfaces applied to the solid oxide fuel cell“, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Bd. 353, Nr. 3-4, S. 393–398, 1995.
- [Gru05] GRUNDY, A. Nicholas, CHEN, Ming, HALLSTEDT, Bengt und GAUCKLER, Ludwig J., „Assessment of the La-Mn-O system“, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Bd. 26, Nr. 2, S. 131–151, 2005.
- [Hag06] HAGEN, Anke, BARFOD, Rasmus, HENDRIKSEN, Peter Vang, LIU, Yi-Lin und RAMOUSSE, Severine, „Degradation of Anode Supported SOFCs as a Function of Temperature and Current Load“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 153, Nr. 6, S. A1165, 2006.
- [Hai98] HAIDER, Maximilian, UHLEMANN, Stephan, SCHWAN, Eugen, ROSE, Harald, KABIUS, Bernd und URBAN, Knut, „Electron microscopy image enhanced“, *Nature*, Bd. 392, Nr. 6678, S. 768–769, 1998.
- [Hai09] HAIDER, M. Ali und MCINTOSH, Steven, „Evidence for Two Activation Mechanisms in LSM SOFC Cathodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 156, Nr. 12, S. B1369, 2009.
- [Ham89] HAMMOUCHE, A., „Oxygen Reduction at the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Zirconia}$ Electrode“, *ECS Proceedings Volumes*, Bd. 1989-11, S. 265–276, 1989.
- [Han15] HANSEN, Karin Vels, NORRMAN, Kion, JACOBSEN, Torben, WU, Yuehua und MOGENSEN, Mogens Bjerg, „LSM Microelectrodes: Kinetics and Surface Composition“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 162, Nr. 10, S. F1165–F1174, 2015.
- [Hat04] HATTORI, Masatoshi, TAKEDA, Yasuo, SAKAKI, Yoshinori, NAKANISHI, Akihiro, OHARA, Satoshi, MUKAI, Kazuo, LEE, Jin-Ho und FUKUI, Takehisa, „Effect of aging on conductivity of yttria stabilized zirconia“, *Journal of Power Sources*, Bd. 126, Nr. 1-2, S. 23–27, 2004.
- [Hau07] HAUCH, Anne, JENSEN, Soren Hojgaard, BILDE-SORENSEN, Jorgen B. und MOGENSEN, Mogens, „Silica Segregation in the NiYSZ Electrode“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 154, Nr. 7, S. A619, 2007.
- [Hay12] HAYD, Jan, *Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt- Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen*, Dissertation, KIT, 2012.
- [Hen06] HENEKA, M., *Alterung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle unter thermischen und elektrischen Lastwechseln*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2006.
- [Her01] HERBSTTRITT, Dirk, KRÜGEL, A, WEBER, A und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Thermocyclic Load: Delamination Defects and Electrical Performance of Single Cells“, *ECS Proceedings Volumes*, Bd. 2001-16, S. 942–951, 2001.

- [Hil96] HILPERT, K., DAS, D., MILLER, M., PECK, D. H. und WEISS, R., „Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 143, S. 3642–3647, 1996.
- [Hof20] HOFFFROGGE, P, SCHNEIDER, D, WANKMÜLLER, F, WEBER, A, HAREMSKI, P, MARUSCZYK, A, WIELER, M, LUPETIN, P und NESTLER, B, „Multiphase-field simulations of nickel-coarsening in SOFC-anodes“, *Proceedings of the 14th European SOFC & SOEC Forum*, 2020.
- [Hol11a] HOLZER, L., IWANSCHITZ, B., HOCKER, Th, MÜNCH, B., PRESTAT, M., WIENDENMANN, D., VOGT, U., HOLTAPPELS, P., SFEIR, J., MAI, A. und GRAULE, Th, „Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, S. 1279–1294, 2011.
- [Hol11b] HOLZER, L., MÜNCH, B., IWANSCHITZ, B., CANTONI, M., HOCKER, Th und GRAULE, Th, „Quantitative relationships between composition, particle size, triple phase boundary length and surface area in nickel-cermet anodes for Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, S. 7076–7089, 2011.
- [Hor00a] HORITA, Teruhisa, YAMAJI, K, SAKAI, N, YOKOKAWA, H, KAWADA, T und KATO, T, „Oxygen reduction sites and diffusion paths at La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_{3-x}/yttria-stabilized zirconia interface for different cathodic overvoltages by secondary-ion mass spectrometry“, *Solid State Ionics*, Bd. 127, Nr. 1-2, S. 55–65, 2000.
- [Hor00b] HORITA, Teruhisa, YAMAJI, Katsuhiko, NEGISHI, Hideyuki, SAKAI, Natsuko, YOKOKAWA, Harumi und KATO, Tohru, „Oxygen transport at the interface of La_{0.92}MnO_{3-x} film/ Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.925} single crystal“, *Solid State Ionics*, Bd. 136-137, Nr. 1-2, S. 897–904, 2000.
- [Ios97] IOSELEVICH, A., KORNYSHEV, A. A. und LEHNERT, W., „Degradation of Solid Oxide Fuel Cell Anodes Due to Sintering of Metal Particles: Correlated Percolation Model“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 144, Nr. 9, S. 3010–3019, 1997.
- [Ios99] IOSELEVICH, A., KORNYSHEV, A. A. und LEHNERT, W., „Statistical geometry of reaction space in porous cermet anodes based on ion-conducting electrolytes patterns of degradation“, *Solid State Ionics*, Bd. 124, Nr. 3, S. 221–237, 1999.
- [IT90] IVERS-TIFFÉE, E., WERSING, W., SCHIESSL, M. und GREINER, H., „Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC“, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Bd. 94, Nr. 9, S. 978–981, 1990.
- [IT04] IVERS-TIFFÉE, E, WEBER, A, SCHMID, K und KREBS, V, „Macroscale modeling of cathode formation in SOFC“, *Solid State Ionics*, Bd. 174, Nr. 1-4, S. 223–232, 2004.

- [IT11] IVERS-TIFFÉE, E., HAYD, J, KLOTZ, D, LEONIDE, A., HAN, F und WEBER, A., „Performance Analysis and Development Strategies for Solid Oxide Fuel Cells“, *ECS Transactions*, Bd. 35, Nr. 1, S. 1965–1973, 2011.
- [IT17] IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Vorlesungsskript: Batterien und Brennstoffzellen“, 2017.
- [Ito95] ITOH, Hibiki, YAMAMOTO, T, MORI, M und ABE, T, „Sintering Behavior and Performance of Anode Materials for SOFC“, *ECS Proceedings Volumes*, Bd. 1995-1, Nr. 1, S. 639–648, 1995.
- [Ive03] IVERS-TIFFÉE, E. und VIRKAR, A.V., „Electrode Polarisation“, in: Subhash C. Singhal und K Kendall (Editoren), *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Ltd, Oxford, S. 231–260, 2003.
- [Iwa96] IWATA, Tomoo, „Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 143, Nr. 5, S. 1521–1525, 1996.
- [Iwa12] IWANSCHITZ, Boris, HOLZER, Lorenz, MAI, Andreas und SCHÜTZE, Michael, „Nickel agglomeration in solid oxide fuel cells: The influence of temperature“, *Solid State Ionics*, Bd. 211, S. 69–73, 2012.
- [Jia01] JIANG, S. P. und LOVE, J. G., „Origin of the initial polarization behavior of Sr-doped LaMnO₃ for O₂ reduction in solid oxide fuel cells“, *Solid State Ionics*, Bd. 138, Nr. 3-4, S. 183–190, 2001.
- [Jia03] JIANG, San Ping, „Sintering behavior of Ni/Y₂O₃-ZrO₂ cermet electrodes of solid oxide fuel cells“, *Journal of Materials Science*, Bd. 38, S. 3775–3782, 2003.
- [Joe01] JOERGENSEN, M. J. und MOGENSEN, M., „Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSZ Composite Cathodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 148, Nr. 5, S. A433, 2001.
- [Joe14] JOERGENSEN, Peter S., YAKAL-KREMSKI, Kyle, WILSON, James, BOWEN, Jacob R. und BARNETT, Scott, „On the accuracy of triple phase boundary lengths calculated from tomographic image data“, *Journal of Power Sources*, Bd. 261, S. 198–205, 2014.
- [Joh96] JOHANSEN, H, GOGOLL, S, STENZEL, E, REICHLING, M und MATTHIAS, E, „Charging phenomena in low-voltage electron microscopy of laser-fractured fluoride surfaces“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 80, 1996.
- [Joo11a] JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas, ENDER, Moses, RÜGER, Bernd, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Detailed Microstructure Analysis and 3D Simulations of Porous Electrodes“, *ECS Transactions*, Bd. 35, Nr. 1, S. 2357–2368, 2011.

- [Joo11b] JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas, WEBER, André und IVERS-TIFFEE, Ellen, „Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7302–7307, 2011.
- [Joo12] JOOS, Jochen, ENDER, Moses, CARRARO, Thomas, WEBER, André und IVERS-TIFFEE, Ellen, „Representative volume element size for accurate solid oxide fuel cell cathode reconstructions from focused ion beam tomography data“, *Electrochimica Acta*, Bd. 82, S. 268–276, 2012.
- [Joo14] JOOS, Jochen, ENDER, Moses, ROTSCHOLL, Ingo, MENZLER, Norbert H. und IVERS-TIFFEE, Ellen, „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.
- [Joo17] JOOS, Jochen, *Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*, Dissertation, KIT, 2017.
- [Jor00] JORGENSEN, M. J., HOLTAPPELS, P. und APPEL, C. C., „Durability test of SOFC cathodes“, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 30, S. 411–418, 2000.
- [Jun19] JUNG, Felix, *STEM-EDXS tomography of a co-sintered solid oxide fuel cell anode*, Masterarbeit, KIT, 2019.
- [Kam95] KAMATA, Hiroyuki, YONEMURA, Yuki, MIZUSAKI, Junichiro, TAGAWA, Hiroaki, NARAYA, Kazunori und SASAMOTO, Ta i., „High temperature electrical properties of the perovskite-type oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-d}$ “, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Bd. 56, Nr. 7, S. 943–950, 1995.
- [Kan11] KANNO, Daisuke, SHIKAZONO, Naoki, TAKAGI, Norikazu, MATSUZAKI, Katsuhisa und KASAGI, Nobuhide, „Evaluation of SOFC anode polarization simulation using three-dimensional microstructures reconstructed by FIB tomography“, *Electrochimica Acta*, Bd. 56, S. 4015–4021, 2011.
- [Kaw92a] KAWADA, T., SAKAI, N., YOKOKAWA, H., DOKIYA, M. und ANZAI, I., „Reaction Between Solid Oxide Fuel-Cell Materials“, *Solid State Ionics*, Bd. 50, S. 189–196, 1992.
- [Kaw92b] KAWADA, T., SAKAI, N., YOKOKAWA, Harumi und DOKIYA, M., „Electrical-Properties of Transition-Metal-Doped YSZ“, *Solid State Ionics*, Bd. 53-56, S. 418–425, 1992.
- [Kaw98] KAWASHIMA, Tsuyoshi und HISHINUMA, Masakazu, „Phase Transformation of Ytria-Stabilized Zirconia (3 mol% Y_2O_3) in Fuel Cell Caused by Manganese Diffusion“, *Materials Transactions, JIM*, Bd. 39, Nr. 5, S. 617–620, 1998.

- [Kim99] KIM, Jai-Woh, VIRKAR, Anil V., FUNG, Kuan-Zong, MEHTA, K und SINGHAL, Subhash C., „Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Nr. 1, S. 69, 1999.
- [Kim01] KIM, Jae Dong, KIM, Goo Dae, MOON, Ji Woong, IL PARK, Yong, LEE, Weon Hae, KOBAYASHI, Koichi, NAGAI, Masayuki und KIM, Chang Eun, „Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy“, *Solid State Ionics*, Bd. 143, Nr. 3-4, S. 379–389, 2001.
- [Kim18] KIM, J, NESE, V, JOOS, Jochen, JESKE, K, DUYCKAERTS, N, PFÄNDER, N und PRIETO, Gonzalo, „Directional freeze-cast hybrid-backbone meso-macroporous bodies as micromonolith catalysts for gas-to-liquid processes“, *Journal of Materials Chemistry A*, Bd. 6, S. 21978–21989, 2018.
- [Klo12] KLOTZ, Dino, *Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques*, Dissertation, KIT, 2012.
- [Koc06] KOCH, S, HENDRIKSEN, P V, MOGENSEN, M, LIU, Y, DEKKER, N, RIETVELD, B, HAART, B De und TIETZ, F, „Solid Oxide Fuel Cell Performance under Severe Operating Conditions“, *Fuel Cells*, Bd. 06, Nr. 2, S. 130–136, 2006.
- [Kon98a] KONDOH, J, KAWASHIMA, T, KIKUCHI, S, TOMII, Y und ITO, Y, „Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia - I. A Study of Its Electrochemical Properties“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 145, Nr. 5, 1998.
- [Kon98b] KONDOH, J, KIKUCHI, S, TOMII, Y und ITO, Y, „Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia - II. A Study of the Effect of the Microstructure on Conductivity“, *Journal of Electrochemical Society*, Bd. 145, Nr. 5, 1998.
- [Kon98c] KONDOH, J, KIKUCHI, S, TOMII, Y und ITO, Y, „Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia - III. A Study of the Effect of Local Structures on Conductivity“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 145, Nr. 5, 1998.
- [Kor12] KORNELY, Michael, *Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC Stacks*, Dissertation, KIT, 2012.
- [Kra29] KRAMERS, Hendrik A., „Die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen“, *Physikalische Zeitschrift*, Bd. 30, S. 522–523, 1929.
- [Kro26] KRONIG, Ralph, „On the Theory of Dispersion of X-Rays“, *Journal of the Optical Society of America*, Bd. 12, S. 547–557, 1926.
- [Kro13] KROMP, Alexander, *Model-based interpretation of the performance and degradation of reformate fueled solid oxide fuel cells*, Dissertation, KIT, 2013.

- [Kus95] KUSCER, Danjela, HOLC, Janez, HROVAT, Marko, BERNIK, Slavko, SAMARDZIJA, Zoran und KOLAR, Drago, „Interactions between a thick film LaMnO₃ cathode and YSZ SOFC electrolyte during high temperature ageing“, *Solid State Ionics*, Bd. 78, Nr. 1-2, S. 79–85, 1995.
- [Kuz03] KUZNECOV, M., OTSCHIK, P, OBENAU, P, EICHLER, K und SCHAFFRATH, W, „Diffusion controlled oxygen transport and stability at the perovskite/electrolyte interface“, *Solid State Ionics*, Bd. 157, Nr. 1-4, S. 371–378, 2003.
- [Lau85] LAU, S K und SINGHAL, S C, „High Temperature Interactions at Solid Oxide Fuel Cell Interfaces“, in: *Meeting of the National Association of Corrosion Engineers*
- [Lee95] LEE, Hee Y, CHO, W, OH, S M, WIEMHÖFER, H D und GÖPEL, W, „Active Reaction Sites for Oxygen Reduction in La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃/YSZ Electrodes“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 142, Nr. 8, S. 2659–2664, 1995.
- [Lee96] LEE, H und OH, Seung M, „Origin of cathodic degradation and new phase formation at the La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃/YSZ interface“, *Solid State Ionics*, Bd. 90, S. 133–140, 1996.
- [Lee02] LEE, J, MOON, H, LEE, H, KIM, J und YOON, K, „Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni–YSZ cermet“, *Solid State Ionics*, Bd. 148, S. 15–26, 2002.
- [Lef11] LEFARTH, A, BUTZ, B, STÖRMER, H, UTZ, A und GERTHSEN, D, „Impact of Ni on Accelerated Degradation of 8.5 Mol% Y₂O₃-Doped Zirconia“, *ECS Transactions*, Bd. 35, Nr. 1, S. 1581–1586, 2011.
- [Leo08] LEONIDE, A, SONN, V, WEBER, A und IVERS-TIFFÉE, E., „Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 1, S. 36–41, 2008.
- [Leo10] LEONIDE, André, *SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy*, Dissertation, KIT, 2010.
- [Lev10] LEVY, Caroline, ZHONG, Yu, MOREL, Constance und MARLIN, Samuel, „Thermodynamic Stabilities of La₂Zr₂O₇ and SrZrO₃ in SOFC and Their Relationship with LSM Synthesis Processes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 11, S. B1597, 2010.
- [Lin01] LINDEROTH, Søren, BONANOS, Nikolaos und JENSEN, KV, „Effect of NiO to Ni Transformation on Conductivity and Structure of Ytria-Stabilized ZrO₂“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 84, Nr. 11, S. 2652–2656, 2001.
- [Liu03] LIU, Y. L., PRIMDAHL, S. und MOGENSEN, M., „Effects of impurities on microstructure in Ni/YSZ-YSZ half-cells for SOFC“, *Solid State Ionics*, Bd. 161, Nr. 1-2, S. 1–10, 2003.

- [Liu05] LIU, Y L und JIAO, C, „Microstructure degradation of an anode / electrolyte interface in SOFC studied by transmission electron microscopy“, *Solid State Ionics*, Bd. 176, S. 435–442, 2005.
- [Liu09] LIU, Y.L., HAGEN, a., BARFOD, R., CHEN, M., WANG, H.J., POULSEN, F.W. und HENDRIKSEN, P.V., „Microstructural studies on degradation of interface between LSM–YSZ cathode and YSZ electrolyte in SOFCs“, *Solid State Ionics*, Bd. 180, Nr. 23–25, S. 1298–1304, 2009.
- [Lor87] LORENSEN, William E und CLINE, Harvey E, „Marching Cubes: A High Resolution 3D Surface Construction Algorithm“, *ACM Siggraph Computed Graphics*, Bd. 21, Nr. 4, S. 163–169, 1987.
- [Luh97] LUHLEICH, H., DIAS, J. und NICKEL, H., „The coat-mix procedure using carbon fillers“, *Carbon*, Bd. 35, Nr. 1, S. 95–102, 1997.
- [Luo04] LUO, Jie, ALMOND, Darryl P. und STEVENS, Ron, „Ionic Mobilities and Association Energies from an Analysis of Electrical Impedance of ZrO₂-Y₂O₃ Alloys“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 83, Nr. 7, S. 1703–1708, 2004.
- [Mah12] MAHAPATRA, Manoj K., BHOWMICK, Sanjit, LI, Na und SINGH, Prabhakar, „Role of oxygen pressure on the stability of lanthanum strontium manganite-yttria stabilized zirconia composite“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 32, Nr. 10, S. 2341–2349, 2012.
- [Mai04] MAI, A., *Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*, Dissertation, Forschungszentrum Jülich, 2004.
- [Mal12] MALZBENDER, J., BATFALSKY, P., VASSEN, R., SHEMET, V. und TIETZ, F., „Component interactions after long-term operation of an SOFC stack with LSM cathode“, *Journal of Power Sources*, Bd. 201, S. 196–203, 2012.
- [Mas20] MASTERS, Barry R, *Superresolution optical microscopy: the quest for enhanced resolution and contrast*, Bd. 227, Springer Nature Switzerland, 2020.
- [Mat00] MATSUZAKI, Yoshio und YASUDA, Isamu, „Poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration“, *Solid State Ionics*, Bd. 132, Nr. 3, S. 261–269, 2000.
- [Mat16] MATTE, Eric, LUPETIN, Piero und STOLTEN, Detlef, „Evaluation of cathode performance in co-sintered inert substrate-supported SOFC“, *Proceedings of the 12th European SOFC & SOE Forum*, S. B1511, 2016.
- [Mat18] MATTE, Eric, *Cathode Stability and Processing in Inert Substrate-Supported Solid Oxide Fuel Cells*, Dissertation, RWTH Aachen University, 2018.

- [Mat19] MATTE, Eric, HOLZLECHNER, Gerald, EPPLE, Lars, STOLTEN, Detlef und LUPE-TIN, Piero, „Impact of silicate substrate and cosintering on cathode performance in an inert substrate-supported solid oxide fuel cell“, *Journal of Power Sources*, Bd. 413, Nr. September 2018, S. 334–343, 2019.
- [McI04] MCINTOSH, Steven, ADLER, Stuart B., VOHS, John M. und GORTE, Raymond J., „Effect of Polarization on and Implications for Characterization of LSM-YSZ Composite Cathodes“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 7, Nr. 5, S. A111, 2004.
- [Mef19] MEFFERT, Matthias, „Persönliche Mitteilung“, Tech. Ber., Laboratorium für Elektronenmikroskopie (KIT), 2019.
- [Mef20] MEFFERT, M, WANKMÜLLER, F, STÖRMER, H, WEBER, A, LUPETIN, P, IVERS-TIFFÉE, E und GERTHSEN, D., „Optimization of Material Contrast for Efficient FIB-SEM Tomography of Solid Oxide Fuel Cells“, *Fuel Cells*, Bd. 20, Nr. 5, S. 580–591, 2020.
- [Meh07] MEHRER, H, *Diffusion in Solids : Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer, 2007.
- [Men10] MENZLER, Norbert H., TIETZ, Frank, UHLENBRUCK, Sven, BUCHKREMER, Hans Peter und STÖVER, Detlev, „Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells“, *Journal of Materials Science*, Bd. 45, Nr. 12, S. 3109–3135, 2010.
- [MH07] MARTÍN-HERRERO, J. und GERMAIN, Ch, „Microstructure reconstruction of fibrous C/C composites from X-ray microtomography“, *Carbon*, Bd. 45, Nr. 6, S. 1242–1253, 2007.
- [Mic19] MICHLER, Goerg H, *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie, essentials*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2019.
- [Mit98] MITTERDORFER, A und GAUKLER, L, „La₂Zr₂O₇ formation and oxygen reduction kinetics of the La_{0.85}Sr_{0.15}MnyO₃, O₂(g)|YSZ system“, *Solid State Ionics*, Bd. 111, S. 185–218, 1998.
- [Miz91] MIZUSAKI, Junichiro, TAGAWA, Hiroaki, NARAYA, Kazunori und SASAMOTO, Tadashi, „Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}“, *Solid State Ionics*, Bd. 49, S. 111–118, 1991.
- [Miz96] MIZUSAKI, Junichiro, SAITO, Takatoshi und TAGAWA, Hiroaki, „A Chemical Diffusion-Controlled Electrode Reaction at the Compact La_{1-x}Sr_xMnO₃/Stabilized Zirconia Interface in Oxygen Atmospheres“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 143, Nr. 10, S. 3065–3073, 1996.

- [Miz00a] MIZUSAKI, J, YONEMURA, Y, KAMATA, H, OHYAMA, K, MORI, N, TAKAI, H, TAGAWA, H, DOKIYA, M, NARAYA, K, SASAMOTO, T, INABA, H und HASHIMOTO, T, „Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ “, *Solid State Ionics*, Bd. 132, S. 167–180, 2000.
- [Miz00b] MIZUSAKI, Junichiro, MORI, Naoya, TAKAI, Hiroshi, YONEMURA, Yuki, MINAMIUE, Hidehiro, TAGAWA, Hiroaki, DOKIYA, Masayuki, INABA, Hideaki, NARAYA, Kazunori, SASAMOTO, Tadashi und HASHIMOTO, Takuya, „Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ “, *Solid State Ionics*, Bd. 129, Nr. 1, S. 163–177, 2000.
- [Mon91] MONCEAU, D., PETOT, C. und PETOT-ERVAS, G., „Kinetic demixing profile calculation in oxide solid solutions under a chemical potential gradient“, *Solid State Ionics*, Bd. 45, S. 231–237, 1991.
- [Mon94] MONCEAU, D., FILAL, M., TEBTOUB, M., PETOT, C. und PETOT-ERVAS, G., „Kinetic demixing of ceramics in an electrical field“, *Solid State Ionics*, Bd. 73, S. 221–225, 1994.
- [Mor99] MORI, M., ABE, T, ITOH, H, YAMAMOTO, O, SHEN, G, TAKEDA, Y und IMANISHI, N, „Reaction mechanism between lanthanum manganite and yttria doped cubic zirconia“, *Solid State Ionics*, Bd. 123, Nr. 1-4, S. 113–119, 1999.
- [Mül03] MÜLLER, Axel C., WEBER, A, HERBSTTRITT, D und IVERS-TIFFÉE, E., „Long Term Stability of Yttria and Scandia Doped Zirconia Electrolytes“, *Proceedings of the Electrochemical Society*, S. 196–199, 2003.
- [Mül04] MÜLLER, Axel C, *Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2004.
- [Mur98] MURRAY, Erica Perry, TSAI, Tsepin und BARNETT, Scott A, „Oxygen transfer processes in (La, Sr) MnO_3 / Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 cathodes: an impedance spectroscopy study“, *Solid State Ionics*, Bd. 110, S. 235–243, 1998.
- [Ner89] NERNST, Walther, „Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 4U, Nr. 1, 1889.
- [Ner94] NERNST, W., „Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 14U, Nr. 1, 1894.
- [Nie11] NIELSEN, J. und MOGENSEN, M., „SOFC LSM:YSZ cathode degradation induced by moisture: An impedance spectroscopy study“, *Solid State Ionics*, 2011.
- [Nie14] NIELSEN, Jimmi und HJELM, Johan, „Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes“, *Electrochimica Acta*, Bd. 115, S. 31–45, 2014.

- [Njo18a] NJODZEFON, Jean-Claude, MAIER, Nicolas, SCHMIEG, Johannes, MEFFERT, Matthias, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und LUPETIN, Piero, „B0803 Performance and stability evaluation of a novel full-ceramic inert substrate-supported solid oxide fuel cell“, *Proceedings of the 13th European SOFC & SOE Forum*, S. B0803, 2018.
- [Njo18b] NJODZEFON, Jean-Claude, ZHENG, Yingjing, MATTE, Eric und LUPETIN, Piero, „Kinetic investigation of co-sintered LSM / YSZ solid oxide cell oxygen electrodes“, *Proceedings of the 13th European SOFC & SOE Forum*, S. B0808, 2018.
- [Nom00] NOMURA, K., MIZUTANI, Y., KAWAI, M., NAKAMURA, Y. und YAMAMOTO, O., „Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia“, *Solid State Ionics*, Bd. 132, S. 235–239, 2000.
- [Oes93] OESTERGARD, M.J.L. und MOGENSEN, M., „ac Impedance study of the oxygen reduction mechanism on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ in solid oxide fuel cells“, *Electrochimica Acta*, Bd. 38, Nr. 14, S. 2015–2020, 1993.
- [Ohr98] OHRUI, Himeko, MATSUSHIMA, Toshio und HIRAI, Toshiro, „Performance of a solid oxide fuel cell fabricated by co-firing“, *Journal of Power Sources*, Bd. 71, S. 185–189, 1998.
- [Ohs09] OHSER, J und SCHLADITZ, K, *3D Images of Materials Structures: Processing And Analysis*, JohnWiley & Sons, Weinheim, 2009.
- [Pal07] PALCUT, Marián, WIJK, Kjell und GRANDE, Tor, „Cation self-diffusion and non-stoichiometry of lanthanum manganite studied by diffusion couple measurements“, *Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 111, Nr. 2, S. 813–822, 2007.
- [Pap16] PAPURELLO, Davide, LANZINI, Andrea, FIORILLI, Sonia, SMEACETTO, Federico, SINGH, Rahul und SANTARELLI, Massimo, „Sulfur poisoning in Ni-anode solid oxide fuel cells (SOFCs): Deactivation in single cells and a stack“, *Chemical Engineering Journal*, Bd. 283, S. 1224–1233, 2016.
- [Pet08] PETERS, Christoph, *Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2008.
- [Pet09] PETERS, Christoph, WEBER, André, BUTZ, Benjamin, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Grain-size effects in YSZ thin-film electrolytes“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 92, Nr. 9, S. 2017–2024, 2009.
- [Pou00] POULSEN, Finn Willy, „Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_{3-\delta}$ “, *Solid State Ionics*, Bd. 129, S. 145–162, 2000.

- [Pow65] POWELL, R.W., TYE, R.P. und HICKMAN, M.J., „The thermal conductivity of nickel“, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Bd. 8, Nr. 5, S. 679–688, 1965.
- [Pri99] PRIMDAHL, S. und MOGENSEN, M., „Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Nr. 8, S. 2827–2833, 1999.
- [Pri00] PRIMDAHL, S. und MOGENSEN, M., „Durability and thermal cycling of Ni/YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells“, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 30, Nr. 2, S. 247–257, 2000.
- [Rad05] RADHAKRISHNAN, Rajesh, VIRKAR, Anil V. und SINGHAL, S. C., „Estimation of Charge-Transfer Resistivity of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ Cathode on Y_{0.16}Zr_{0.84}O₂ Electrolyte Using Patterned Electrodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 152, Nr. 1, S. A210, 2005.
- [Rah07] RAHAMAN, M N, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, Boca Raton, 1. Aufl., 2007.
- [Rei98] REIMER, L, *Scanning Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl., 1998.
- [Roe15] ROEHRENS, Daniel, HAN, Feng, HAYDN, Markus, SCHAFBAUER, Wolfgang, SEBOLD, Doris, MENZLER, Norbert H. und BUCHKREMER, Hans Peter, „Advances beyond traditional SOFC cell designs“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 40, Nr. 35, S. 11538–11542, 2015.
- [Rot11] ROTSCHOLL, Ingo, *Rekonstruktion einer zweiphasigen Elektrode mittels FIB/REM*, Bachelor thesis, KIT, 2011.
- [Rüg09] RÜGER, Bernd, *Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die Festelektrolytbrennstoffzelle*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2009.
- [Rus20] RUSSNER, N., DIERICKX, S., WEBER, A., REIMERT, R. und IVERS-TIFFÉE, E., „Multiphysical modelling of planar solid oxide fuel cell stack layers“, *Journal of Power Sources*, Bd. 451, Nr. January, 2020.
- [Rus21] RUSSNER, N, *Modellgestützte Analyse des Stackbetriebs von Festoxidzellen (SOC)*, Dissertation, KIT, 2021.
- [Sai94] SAITO, Toyofumi und TORIWAKI, Jun Ichiro, „New algorithms for euclidean distance transformation of an n-dimensional digitized picture with applications“, *Pattern Recognition*, Bd. 27, Nr. 11, S. 1551–1565, 1994.

- [Sch02] SCHICHLIN, H, MÜLLER, A C, VOIGTS, M, KRÜGEL, A und IVERS-TIFFÉE, E, „Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells“, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 32, S. 875–882, 2002.
- [Sch03] SCHICHLIN, Helge, *Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Dissertation, KIT, 2003.
- [Sch11] SCHULER, J. Andreas, WUILLEMIN, Zacharie, HESSLER-WYSER, Aicha und VAN HERLE, Jan, „Glass-Forming Exogenous Silicon Contamination in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 14, Nr. 2, S. B20, 2011.
- [Sch12] SCHINDELIN, Johannes, ARGANDA-CARRERAS, Ignacio, FRISE, Erwin, KAYNIG, Verena, LONGAIR, Mark, PIETZSCH, Tobias, PREIBISCH, Stephan, RUEDEN, Curtis, SAALFELD, Stephan, SCHMID, Benjamin, TINEVEZ, Jean-Yves, WHITE, Daniel James, HARTENSTEIN, Volker, ELICEIRI, Kevin, TOMANCAK, Pavel und CARDONA, Albert, „Fiji: an open-source platform for biological-image analysis“, *Nature Methods*, Bd. 9, Nr. 7, S. 676–682, 2012.
- [Sch14a] SCHAFFBAUER, Wolfgang, MENZLER, Norbert H. und BUCHKREMER, Hans P., „Tape Casting of Anode Supports for Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Jülich“, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Bd. 11, Nr. 1, S. 125–135, 2014.
- [Sch14b] SCHÖNLEBER, M, KLOTZ, D und IVERS-TIFFÉE, E., „A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests“, *Electrochimica Acta*, Bd. 131, S. 20–27, 2014.
- [Sch18] SCHMIEG, Johannes, *Mikrostruktur kogesinterteter vollkeramischer Festelektrolyt-brennstoffzellen (SOFCs)*, Masterarbeit, KIT, 2018.
- [Sch20] SCHEFOLD, Josef, BRISSE, Annabelle, SURREY, Alexander und WALTER, Christian, „80,000 Current on/Off Cycles in a One Year Long Steam Electrolysis Test With a Solid Oxide Cell“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 45, Nr. 8, S. 5143–5154, 2020.
- [Sco75] SCOTT, H. G., „Phase relationships in the zirconia-yttria system“, *Journal of Materials Science*, Bd. 10, Nr. 9, S. 1527–1535, 1975.
- [She16] SHEWMON, P, *Diffusion in Solids*, Springer, 2. Aufl., 2016.

- [Shi10] SHIKAZONO, Naoki, KANNO, Daisuke, MATSUZAKI, Katsuhisa, TESHIMA, Hisanori, SUMINO, Shinji und KASAGI, Nobuhide, „Numerical Assessment of SOFC Anode Polarization Based on Three-Dimensional Model Microstructure Reconstructed from FIB-SEM Images“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 5, S. B665–B672, 2010.
- [Shi12] SHIMONOSONO, Taro, KISHIMOTO, Haruo, BRITO, Manuel E., YAMAJI, Katsuhiko, HORITA, Teruhisa und YOKOKAWA, Harumi, „Phase transformation related electrical conductivity degradation of NiO doped YSZ“, *Solid State Ionics*, Bd. 225, S. 69–72, 2012.
- [Sim00] SIMWONIS, D., TIETZ, F. und STÖVER, D., „Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells“, *Solid State Ionics*, Bd. 132, Nr. 3, S. 241–251, 2000.
- [Sim06] SIMONIN, Joel, *Das elektrische Betriebsverhalten der Hochtemperatur-Festelektrolyt- Brennstoffzelle (SOFC) bei Temperaturen deutlich unterhalb der Betriebstemperatur*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2006.
- [Sim09] SIMMONS, J. P., CHUANG, P., COMER, M., SPOWART, J. E., UCHIC, M. D. und DE GRAEF, M., „Application and further development of advanced image processing algorithms for automated analysis of serial section image data“, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Bd. 17, Nr. 2, S. 025002, 2009.
- [Sit02] SITTE, W., BUCHER, E. und PREIS, W., „Nonstoichiometry and transport properties of strontium-substituted lanthanum cobaltites“, *Solid State Ionics*, Bd. 154-155, S. 517–522, 2002.
- [Son08a] SONN, V, LEONIDE, A und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni / 8YSZ Cermet Electrodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, S. B675–B679, 2008.
- [Son08b] SONN, Volker und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Degradation in Ionic Conductivity of Ni / YSZ Anode Cermets“, *Proceedings of 8th European SOFC Forum*, S. B1005, 2008.
- [Stö03] STÖVER, D, BUCHKREMER, H.P. und HUIJSMANS, J.P.P., „Fuel Cell Technology and Application Part 2“, in: *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, S. 1013–1031, 2003.
- [Stö20] STÖRMER, Heike, „Persönliche Mitteilung“, Tech. Ber., Laboratorium für Elektronenmikroskopie (KIT), 2020.
- [Sun97] SUNDE, Svein, „Calculations of impedance of composite anodes for solid oxide fuel cells“, *Electrochimica Acta*, Bd. 42, Nr. 17, S. 2637–2648, 1997.

- [Szá18a] SZÁSZ, Julian, *Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, KIT, 2018.
- [Szá18b] SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, MENZLER, Norbert H. und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „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“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 10, S. F898–F906, 2018.
- [Tai92] TAIMATSU, Hitoshi, WADA, Keiji, KANEKO, Hiroyuki und YAMAMURA, Hiroshi, „Mechanism of Reaction between Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 75, Nr. 2, S. 401–405, 1992.
- [Tan09] TANASINI, P., CANNAROZZO, M., COSTAMAGNA, P., FAES, A., VAN HERLE, J., HESSLER-WYSER, A. und COMNINELLIS, C., „Experimental and Theoretical Investigation of Degradation Mechanisms by Particle Coarsening in SOFC Electrodes“, *Fuel Cells*, Bd. 9, S. 740–752, 2009.
- [Tho13] THOMAS, Jürgen und GEMMING, Thomas, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer-Verlag Wien, Wien, 2013.
- [Thy08] THYDÉN, K, LIU, Y.L. und BILDE-SORENSEN, J.B., „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.
- [Tie08] TIETZ, Frank, MAI, Andreas und STÖVER, Detlev, „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.
- [Tik95] TIKHONOV, A. N., GONCHARSKY, A. V., STEPANOV, V. V. und YAGOLA, A. G., „Numerical methods for the approximate solution of ill-posed problems on compact sets“, in: *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*, Springer Netherlands, Dordrecht, S. 65–79, 1995.
- [Tim08] TIMMERMANN, H., SAWADY, W., CAMPBELL, D., WEBER, A., REIMERT, R. und IVERS-TIFFÉE, E., „Coke Formation and Degradation in SOFC Operation with a Model Reformate from Liquid Hydrocarbons“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 4, 2008.
- [Tip09] TIPLER, Paul A. und MOSCA, Gene, *Physik - Für Wissenschaftler und Ingenieure*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 6. auflage. Aufl., 2009.

- [Tof74] TOFIELD, B. C. und SCOTT, W. R., „Oxidative nonstoichiometry in perovskites, an experimental survey; the defect structure of an oxidized lanthanum manganite by powder neutron diffraction“, *Journal of Solid State Chemistry*, Bd. 10, S. 183–194, 1974.
- [Tom00] TOMLINS, Gregory W., ROUTBORT, Jules L. und MASON, Thomas O., „Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 87, Nr. 1, S. 117–123, 2000.
- [Tu04] TU, Hengyong und STIMMING, Ulrich, „Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 127, Nr. 1-2, S. 284–293, 2004.
- [Tuc17] TUCKER, Michael C., „Development of High Power Density Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells“, *Energy Technology*, Bd. 5, Nr. 12, S. 2175–2181, 2017.
- [Utz10] UTZ, A., STÖRMER, H., LEONIDE, A., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Degradation and Relaxation Effects of Ni Patterned Anodes in H₂–H₂O Atmosphere“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 6, S. B920, 2010.
- [Utz11a] UTZ, A., HANSEN, K.V., NORRMAN, K., IVERS-TIFFÉE, E. und MOGENSEN, M., „Impurity features in Ni-YSZ-H₂-H₂O electrodes“, *Solid State Ionics*, Bd. 183, Nr. 1, S. 60–70, 2011.
- [Utz11b] UTZ, A., LEONIDE, A., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Studying the CO–CO₂ characteristics of SOFC anodes by means of patterned Ni anodes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7217–7224, 2011.
- [Utz11c] UTZ, A., STÖRMER, H., GERTHSEN, D., WEBER, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Microstructure stability studies of Ni patterned anodes for SOFC“, *Solid State Ionics*, Bd. 192, Nr. 1, S. 565–570, 2011.
- [Utz11d] UTZ, Annika, *The Electrochemical Oxidation of H₂ and CO at Patterned Ni Anodes of SOFCs*, Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie, 2011.
- [Van94a] VAN ROOSMALEN, J. A.M., CORDFUNKE, E. H.P., HELMHOLDT, R. B. und ZANDBERGEN, H. W., „The defect chemistry of LaMnO_{3±δ}. 2. structural aspects of LaMnO_{3+δ}“, 1994.
- [Van94b] VAN ROOSMALEN, J.A.M. und CORDFUNKE, E.H.P., „The Defect Chemistry of LaMnO_{3±δ}. 3. The Density of (La,A)MnO_{3+δ} (A= Ca, Sr, Ba)“, 1994.
- [Van08] VANCE, Andrew A. und MCINTOSH, Steven, „Performance and Activation Behavior of Surface-Doped Thin-Film La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3±δ} Cathodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 1, S. B1–B7, 2008.

- [Vaß01] VASSEN, R., SIMWONIS, D. und STÖVER, D., „Modelling of the agglomeration of Ni-particles in anodes of solid oxide fuel cells“, *Journal of Materials Science*, Bd. 36, S. 147–151, 2001.
- [Vel95] VELFSINK, J W, VAN DAMME, R M J, VERSTEEG, G F und VAN SWAAIJ, W P M, „The use of the dusty-gas model for the description of mass transport with chemical reaction in porous media“, *Chemical Engineering Journal*, Bd. 57, S. 115–125, 1995.
- [Vla87] VLASOV, A. N. und PERFILIEV, M. V., „Ageing of ZrO₂-based solid electrolytes“, *Solid State Ionics*, Bd. 25, S. 245–253, 1987.
- [Voi05] VOISARD, Cyril, „Manufacturing Solid Oxide Fuel Cells for the Sulzer Hexis Stationary System“, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Bd. 1, Nr. 1, S. 31–35, 2005.
- [vR92] VAN ROOSMALEN, J. A M und CORDFUNKE, E. H P, „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, S. 303–312, 1992.
- [vR94a] VAN ROOSMALEN, J. A M und CORDFUNKE, E.H.P., „The Defect Chemistry of LaMnO₃±δ. 5. Thermodynamics“, *Journal of Solid State Chemistry*, Bd. 110, S. 113–117, 1994.
- [vR94b] VAN ROOSMALEN, J. A.M. und CORDFUNKE, E. H.P., „The defect chemistry of LaMnO₃±δ. 4. Defect Model for LaMnO₃+δ“, 1994.
- [vS07] VON SCHWEIDLER, Egon Ritter, „Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika“, *Annalen der Physik*, Bd. 329, Nr. 14, S. 711–770, 1907.
- [Wag13] WAGNER, Karl Willy, „Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika“, *Annalen der Physik*, Bd. 345, Nr. 5, S. 817–855, 1913.
- [Wal55] WALKER, Raymond F, „Mechanism of Material Transport During Sintering“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 38, Nr. 6, 1955.
- [Wan16] WANG, Hongqian, GAO, Zhan und BARNETT, Scott A., „Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Single Step Reduced-Temperature Co-Firing“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 3, S. F196–F201, 2016.
- [Wan17] WANKMÜLLER, Florian, SZÁSZ, Julian, JOOS, Jochen, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Correlative tomography at the cathode / electrolyte interfaces of solid oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 360, S. 399–408, 2017.
- [Wan18] WANKMÜLLER, F, SZÁSZ, J, MEFFERT, M, STÖRMER, H und SCHMIEG, J, „Performance of LSM-YSZ cathodes in an inert- supported and co-sintered SOFC design“, in: *13th European SOFC & SOE Forum 2018*, July, S. 2018

- [Wan19] WANKMÜLLER, Florian, RUSSNER, Niklas, WEBER, André, MEFFERT, Matthias, SCHMIEG, Johannes, STÖRMER, Heike, NJODZEFON, Jean Claude, LUPETIN, Piero, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Microstructure and performance analysis of solid oxide fuel cells co-sintered on inert substrates“, *ECS Transactions*, Bd. 91, Nr. 1, S. 501–509, 2019.
- [Wan20] WANKMÜLLER, Florian, MEFFERT, Matthias, RUSSNER, Niklas, WEBER, André, SCHMIEG, Johannes, STÖRMER, Heike, DICKEL, Thorsten, LUPETIN, Piero, MAIER, Nicolas, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Multi-scale characterization of ceramic inert-substrate-supported and co-sintered solid oxide fuel cells“, *Journal of Materials Science*, Bd. 55, Nr. 25, S. 11120–11136, 2020.
- [War99] WARBURG, E., „Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom“, *Annalen der Physik und Chemie*, Bd. 303, Nr. 3, S. 493–499, 1899.
- [Web02] WEBER, André, *Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Komponenten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2002.
- [Web04] WEBER, A., IVERS-TIFFÉE, Ellen, HORITA, T und YOKOKAWA, Harumi, „CHEMICAL POTENTIAL DIAGRAMS FOR POLARIZED (La,Sr)MnO₃+d-Cathode/8YSZ-Electrolyte-Interfaces“, *Proceedings of the Fifth International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, 2004.
- [Web13] WEBER, A., DIERICKX, S., KROMP, A. und IVERS-TIFFÉE, E., „Sulfur poisoning of anode-supported SOFCs under reformat operation“, *Fuel Cells*, Bd. 13, Nr. 4, S. 487–493, 2013.
- [Wei98] WEICKERT, J, *Anisotropic diffusion in image processing*, Teubner, Stuttgart, 1. Aufl., 1998.
- [Wel92] WELLER, M. und SCHUBERT, H., „Defects in ZrO₂-Y₂O₃ Studied by Mechanical and Dielectric Loss Measurements“, *Solid State Ionics*, S. 569–574, 1992.
- [Wil09] WILLIAMS, David B. und CARTER, C. Barry, *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*, Springer Science+Business Media, 2009.
- [Wil19] WILLEMINK, Martin J und NOEL, Peter B., „The evolution of image reconstruction for CT — from filtered back projection to artificial intelligence“, *European Radiology*, Bd. 29, S. 2185–2195, 2019.
- [Wit07] WITZ, Grégoire, SHKLOVER, Valery, STEURER, Walter, BACHEGOWDA, Sharath und BOSSMANN, Hans-Peter, „Phase Evolution in Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 90, Nr. 9, S. 2935–2940, 2007.

- [Yam95] YAMAMOTO, Osamu, ARATI, Yoshinori, TAKEDA, Yasuo, IMANISHI, Nobuyuki, MIZUTANI, Yasumobu, KAWAI, Masayuki und NAKAMURA, Yasuhisa, „Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia“, *Solid State Ionics*, Bd. 79, S. 137–142, 1995.
- [Yam98] YAMAMOTO, O., ARACHI, Y., SAKAI, H., TAKEDA, Y., IMANISHI, N., MIZUTANI, Y., KAWAI, M. und NAKAMURA, Y., „Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells“, *Ionics*, Bd. 4, Nr. 5-6, S. 403–408, 1998.
- [Yam13] YAMAMOTO, T., YASUMOTO, K., YOSHIKAWA, M., MORITA, H. und MUGIKURA, Y., „Performance Evaluations for Long Term Durability and Reliability of Segment-In-Series Tubular Type SOFCs“, *ECS Transactions*, Bd. 57, Nr. 1, S. 763–770, 2013.
- [Yan04] YANG, Chih-chung T, WEI, Wen-cheng J und ROOSEN, Andreas, „Reaction Kinetics and Mechanisms between La_{0.65}Sr_{0.3}MnO₃ and 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 87, Nr. 6, S. 1110–1116, 2004.
- [Yas01] YASUMOTO, K., MORI, N., MIZUSAKI, J., TAGAWA, H. und DOKIYA, M., „Effect of Oxygen Nonstoichiometry on Electrode Activity of La_{1-x}A_xMnO_{3±δ} Cathode“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 148, Nr. 1, S. A105, 2001.
- [Yok91] YOKOKAWA, Harumi, SAKAI, Natsuko, KAWADA, Tatsuya und DOKIYA, Masayuki, „Thermodynamic Analysis of Reaction Profiles Between LaMO₃ (M=Ni,Co,Mn) and ZrO₂“, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 138, Nr. 9, S. 2719–2727, 1991.
- [Yok92] YOKOKAWA, Harumi, SAKAI, Natsuko, KAWADA, Tatsuya und DOKIYA, Masayuki, „Thermodynamic stabilities of perovskite oxides for electrodes and other electrochemical materials“, *Solid State Ionics*, Bd. 52, Nr. 1-3, S. 43–56, 1992.
- [Yok93] YOKOKAWA, H, SASAKI, N, KAWADA, T und DOKIYA, M, „Phase Diagram Calculations for ZrO₂ Based Ceramics: Thermodynamic Regularities in Zirconate Formation and Solubilities of Transition Metal Oxides“, in: V S Badwal; M Banister und R Hannink (Editoren), *Science and Technology of Zirconia*, Schweiz: Technomic Publishing AG, Basel, S. 59–67, 1993.
- [Yok08] YOKOKAWA, Harumi, TU, Hengyong, IWANSCHITZ, Boris und MAI, Andreas, „Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability“, *Journal of Power Sources*, Bd. 182, S. 400–412, 2008.
- [Yok11] YOKOKAWA, Harumi, KISHIMOTO, Haruo, YAMAJI, Katsuhiko, HORITA, Teruhisa, WATANABE, Takao, YAMAMOTO, Tohru, EGUCHI, Koichi, MATSUI, Toshiaki, SASAKI, Kazunari, SHIRATORI, Yusuke, KAWADA, Tatsuya, SATO, Kazuhisa, HASHIDA, Toshiyuki, UNEMOTO, Atsushi, KABATA, Tatsuo und TOMIDA, Kazuo, „Cooperative Investigations on Degradation of Cathode Materials in Segment-In-Series Cells by MHI“, *ECS Transactions*, Bd. 35, Nr. 1, S. 2191–2200, 2011.

- [Zha09] ZHANG, T S, CHAN, S H, WANG, W, HBAIEB, K, KONG, L B und MA, J, „Effect of Mn addition on the densification, grain growth and ionic conductivity of pure and SiO₂-containing 8YSZ electrolytes“, *Solid State Ionics*, Bd. 180, S. 82–89, 2009.

Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien

ISSN 2192-9963

- Band 1 Prachai Norajitra
Divertor Development for a Future Fusion Power Plant.
ISBN 978-3-86644-738-7
- Band 2 Jürgen Prokop
Entwicklung von Spritzgießsondervverfahren zur Herstellung von Mikrobautteilen durch galvanische Replikation.
ISBN 978-3-86644-755-4
- Band 3 Theo Fett
New contributions to R-curves and bridging stresses – Applications of weight functions.
ISBN 978-3-86644-836-0
- Band 4 Jérôme Acker
Einfluss des Alkali/Niob-Verhältnisses und der Kupferdotierung auf das Sinterverhalten, die Strukturbildung und die Mikrostruktur von bleifreier Piezokeramik $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$.
ISBN 978-3-86644-867-4
- Band 5 Holger Schwaab
Nichtlineare Modellierung von Ferroelektrika unter Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit.
ISBN 978-3-86644-869-8
- Band 6 Christian Dethloff
Modeling of Helium Bubble Nucleation and Growth in Neutron Irradiated RAFM Steels.
ISBN 978-3-86644-901-5
- Band 7 Jens Reiser
Duktilisierung von Wolfram. Synthese, Analyse und Charakterisierung von Wolframlaminaten aus Wolframfolie.
ISBN 978-3-86644-902-2
- Band 8 Andreas Sedlmayr
Experimental Investigations of Deformation Pathways in Nanowires.
ISBN 978-3-86644-905-3

- Band 9 Matthias Friedrich Funk
Microstructural stability of nanostructured fcc metals during cyclic deformation and fatigue.
ISBN 978-3-86644-918-3
- Band 10 Maximilian Schwenk
Entwicklung und Validierung eines numerischen Simulationsmodells zur Beschreibung der induktiven Ein- und Zweifrequenzrandschichthärtung am Beispiel von vergütetem 42CrMo4.
ISBN 978-3-86644-929-9
- Band 11 Matthias Merzkirch
Verformungs- und Schädigungsverhalten der verbundstrang-gepressten, federstahldrahtverstärkten Aluminiumlegierung EN AW-6082.
ISBN 978-3-86644-933-6
- Band 12 Thilo Hammers
Wärmebehandlung und Recken von verbundstrang-gepressten Luftfahrtprofilen.
ISBN 978-3-86644-947-3
- Band 13 Jochen Lohmiller
Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction.
ISBN 978-3-86644-962-6
- Band 14 Simone Schreijäg
Microstructure and Mechanical Behavior of Deep Drawing DC04 Steel at Different Length Scales.
ISBN 978-3-86644-967-1
- Band 15 Zhiming Chen
Modelling the plastic deformation of iron.
ISBN 978-3-86644-968-8
- Band 16 Abdullah Fatih Çetinel
Oberflächendefektausheilung und Festigkeitssteigerung von niederdruckspritzgegossenen Mikrobiegebalken aus Zirkoniumdioxid.
ISBN 978-3-86644-976-3
- Band 17 Thomas Weber
Entwicklung und Optimierung von gradierten Wolfram/EUROFER97-Verbindungen für Divertorkomponenten.
ISBN 978-3-86644-993-0

- Band 18 Melanie Senn
Optimale Prozessführung mit merkmalsbasierter Zustandsverfolgung.
ISBN 978-3-7315-0004-9
- Band 19 Christian Mennerich
Phase-field modeling of multi-domain evolution in ferromagnetic shape memory alloys and of polycrystalline thin film growth.
ISBN 978-3-7315-0009-4
- Band 20 Spyridon Korres
On-Line Topographic Measurements of Lubricated Metallic Sliding Surfaces.
ISBN 978-3-7315-0017-9
- Band 21 Abhik Narayan Choudhury
Quantitative phase-field model for phase transformations in multi-component alloys.
ISBN 978-3-7315-0020-9
- Band 22 Oliver Ulrich
Isothermes und thermisch-mechanisches Ermüdungsverhalten von Verbundwerkstoffen mit Durchdringungsgefüge (Preform-MMCs).
ISBN 978-3-7315-0024-7
- Band 23 Sofie Burger
High Cycle Fatigue of Al and Cu Thin Films by a Novel High-Throughput Method.
ISBN 978-3-7315-0025-4
- Band 24 Michael Teutsch
Entwicklung von elektrochemisch abgeschiedenem LIGA-Ni-Al für Hochtemperatur-MEMS-Anwendungen.
ISBN 978-3-7315-0026-1
- Band 25 Wolfgang Rheinheimer
Zur Grenzflächenanisotropie von SrTiO₃.
ISBN 978-3-7315-0027-8
- Band 26 Ying Chen
Deformation Behavior of Thin Metallic Wires under Tensile and Torsional Loadings.
ISBN 978-3-7315-0049-0

- Band 27 Sascha Haller
Gestaltfindung: Untersuchungen zur Kraftkegelmethode.
ISBN 978-3-7315-0050-6
- Band 28 Nicht erschienen
- Band 29 Gunnar Picht
Einfluss der Korngröße auf ferroelektrische Eigenschaften dotierter $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ Materialien.
ISBN 978-3-7315-0106-0
- Band 30 Esther Held
Eigenspannungsanalyse an Schichtverbunden mittels inkrementeller Bohrlochmethode.
ISBN 978-3-7315-0127-5
- Band 31 Pei He
On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels.
ISBN 978-3-7315-0141-1
- Band 32 Jan Hoffmann
Ferritische ODS-Stähle – Herstellung, Umformung und Strukturanalyse.
ISBN 978-3-7315-0157-2
- Band 33 Wiebke Sittel
Entwicklung und Optimierung des Diffusionsschweißens von ODS Legierungen.
ISBN 978-3-7315-0182-4
- Band 34 Osama Khalil
Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hoch-warmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni).
ISBN 978-3-7315-0208-1
- Band 35 Nicht erschienen
- Band 36 Christoph Hage
Grundlegende Aspekte des 2K-Metallpulverspritzgießens.
ISBN 978-3-7315-0217-3
- Band 37 Bartłomiej Albiński
Instrumentierte Eindringprüfung bei Hochtemperatur für die Charakterisierung bestrahlter Materialien.
ISBN 978-3-7315-0221-0

- Band 38 Tim Feser
Untersuchungen zum Einlaufverhalten binärer alpha-Messinglegierungen unter Ölschmierung in Abhängigkeit des Zinkgehaltes.
ISBN 978-3-7315-0224-1
- Band 39 Jörg Ettrich
Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids.
ISBN 978-3-7315-0241-8
- Band 40 Melanie Syha
Microstructure evolution in strontium titanate Investigated by means of grain growth simulations and x-ray diffraction contrast tomography experiments.
ISBN 978-3-7315-0242-5
- Band 41 Thomas Haas
Mechanische Zuverlässigkeit von gedruckten und gasförmig abgeschiedenen Schichten auf flexiblem Substrat.
ISBN 978-3-7315-0250-0
- Band 42 Aron Kneer
Numerische Untersuchung des Wärmeübertragungsverhaltens in unterschiedlichen porösen Medien.
ISBN 978-3-7315-0252-4
- Band 43 Manuel Feuchter
Investigations on Joule heating applications by multiphysical continuum simulations in nanoscale systems.
ISBN 978-3-7315-0261-6
- Band 44 Alexander Vondrous
Grain growth behavior and efficient large scale simulations of recrystallization with the phase-field method.
ISBN 978-3-7315-0280-7
- Band 45 Tobias Kennerknecht
Fatigue of Micro Molded Materials – Aluminum Bronze and Yttria Stabilized Zirconia.
ISBN 978-3-7315-0293-7
- Band 46 Christopher Scherr
Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur.
ISBN 978-3-7315-0296-8

- Band 47 Konstantin Frölich
Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen.
ISBN 978-3-7315-0334-7
- Band 48 Benedikt Haspel
Werkstoffanalytische Betrachtung der Eigenschaften von mittels neuartiger RTM-Fertigungsprozesse hergestellten glasfaserverstärkten Polymerverbunden.
ISBN 978-3-7315-0337-8
- Band 49 Marco Berghoff
Skalenübergreifende Modellierung und Optimierung vom atomistischen kristallinen Phasenfeldmodell bis zur mesoskopischen Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-0416-0
- Band 50 Michael Selzer
Mechanische und Strömungsmechanische Topologieoptimierung mit der Phasenfeldmethode.
ISBN 978-3-7315-0431-3
- Band 51 Michael Mahler
Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells.
ISBN 978-3-7315-0441-2
- Band 52 Christoph Bohnert
Numerische Untersuchung des Verformungs- und Bruchverhaltens von einkristallinem Wolfram auf mikroskopischer Ebene.
ISBN 978-3-7315-0444-3
- Band 53 Stefan Guth
Schädigung und Lebensdauer von Nickelbasislegierungen unter thermisch-mechanischer Ermüdungsbeanspruchung bei verschiedenen Phasenlagen.
ISBN 978-3-7315-0445-0
- Band 54 Markus Klinsmann
The Effects of Internal Stress and Lithium Transport on Fracture in Storage Materials in Lithium-Ion Batteries.
ISBN 978-3-7315-0455-9

- Band 55 Thomas Straub
Experimental Investigation of Crack Initiation in Face-Centered Cubic Materials in the High and Very High Cycle Fatigue Regime.
ISBN 978-3-7315-0471-9
- Band 56 Maren Lepple
Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen.
ISBN 978-3-7315-0482-5
- Band 57 Stefan Andreas Slaby
Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauteilen aus 17-4PH Edelstahl. Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material.
ISBN 978-3-7315-0484-9
- Band 58 Kumar Ankit
Phase-field modeling of microstructural pattern formation in alloys and geological veins.
ISBN 978-3-7315-0491-7
- Band 59 Kuo Zhang
Characterization and Modeling of the Ratcheting Behavior of the Ferritic-Martensitic Steel P91.
ISBN 978-3-7315-0503-7
- Band 60 Nicht erschienen
- Band 61 Fabian Lemke
Untersuchung des Sinterverhaltens von SrTiO₃ unter Berücksichtigung der Defektchemie.
ISBN 978-3-7315-0510-5
- Band 62 Johannes Kümmel
Detaillierte Analyse der Aufbauschneidenbildung bei der Trockenerspannung von Stahl C45E mit Berücksichtigung des Werkzeugverschleißes.
ISBN 978-3-7315-0518-1
- Band 63 László Hagymási
Modellierung der Stoffübertragung beim Niederdruckcarbonitrieren mit Ammoniak und Acetylen.
ISBN 978-3-7315-0568-6

- Band 64 Reza Eslami
A novel micro-mechanical model for prediction of multiaxial high cycle fatigue at small scales.
ISBN 978-3-7315-0583-9
- Band 65 Sebastian Schulz
Phase-field simulations of multi-component solidification and coarsening based on thermodynamic datasets.
ISBN 978-3-7315-0618-8
- Band 66 Markus Stricker
Die Übertragung von mikrostrukturellen Eigenschaften aus der diskreten Versetzungsdynamik in Kontinuumsbeschreibungen.
ISBN 978-3-7315-0658-4
- Band 67 Luis Straßberger
Untersuchung und Modellierung des viskoplastischen Verformungsverhaltens oxidpartikelverstärkter Stähle.
ISBN 978-3-7315-0674-4
- Band 68 Mark Wobrock
Microplasticity of idealized single crystalline Ag cantilevers characterized with methods of high resolution.
ISBN 978-3-7315-0682-9
- Band 69 Amritesh Kumar
Micromechanical study on the deformation behaviour of directionally solidified NiAl-Cr eutectic composites.
ISBN 978-3-7315-0694-2
- Band 70 Johannes Hötzer
Massiv-parallele und großskalige Phasenfeldsimulationen zur Untersuchung der Mikrostrukturentwicklung.
ISBN 978-3-7315-0693-5
- Band 71 Thomas Hupfer
Herstellung von LATP für den Einsatz als Festkörperelektrolyt und dessen Eigenschaften.
ISBN 978-3-7315-0702-4
- Band 72 Florentin Pottmeyer
Schädigungsverhalten von in CFK-Laminaten eingebetteten Inserts unter bauteilnahen Beanspruchungen.
ISBN 978-3-7315-0719-2

- Band 73 Andres Höweling
Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinellen.
ISBN 978-3-7315-0728-4
- Band 74 Tabea Gisela Schwark
Deformation and Fracture Properties of the Soft Magnetic Composite Somaloy 700 3P on Different Length Scales.
ISBN 978-3-7315-0759-8
- Band 75 Klaudia Lichtenberg
Metallmatrixverbunde mit Verstärkungselementen aus metallischem Glas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ – Herstellung und Charakterisierung.
ISBN 978-3-7315-0782-6
- Band 76 Claudio Findeisen
Charakterisierung und Modellierung von instabilen Metamaterialien.
ISBN 978-3-7315-0869-4
- Band 77 Nilescha Mishra
Influence of strain on the functionality of ink-jet printed thin films and devices on flexible substrates.
ISBN 978-3-7315-0853-3
- Band 78 Simon Werner Bonk
Plastische Verformungsmechanismen in hochgradig kaltgewalzten, ultrafeinkörnigen Wolframblechen.
ISBN 978-3-7315-0878-6
- Band 79 Tim Gräning
Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von austenitischen ODS Stählen.
ISBN 978-3-7315-0732-1
- Band 80 Peter Rupp
Herstellung, Prüfung und Modellierung neuartiger hybrider Aluminiumschaum-CFK-Sandwichverbunde.
ISBN 978-3-7315-0880-9
- Band 81 Benjamin Sebastian Ehreiser
Einfluss mechanischer Lasten auf die Herstellung von Stahl-Glaskeramik-Verbunden.
ISBN 978-3-7315-0954-7

- Band 82 Hans Giel
Weiterentwicklung experimenteller Methoden zur Ermittlung thermodynamischer Werkstoffdaten von Lithium-Ionen-Batterien.
ISBN 978-3-7315-0981-3
- Band 83 Anna Trauth
Characterisation and Modelling of Continuous-Discontinuous Sheet Moulding Compound Composites for Structural Applications.
ISBN 978-3-7315-0950-9
- Band 84 Jonas Johannes Hüther
The Impact of Recycling on the Fibre and the Composite Properties of Carbon Fibre Reinforced Plastics.
ISBN 978-3-7315-0983-7
- Band 85 Nicolas A. Mayer
Thermodynamik von Kobaltoxid Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien und ihr elektrochemisches Verhalten.
ISBN 978-3-7315-0996-7
- Band 86 Ulrich Führer
Untersuchung und Modellierung des Haltezeiteinflusses auf die zyklische Entfestigung ferritisch-martensitischer Stähle.
ISBN 978-3-7315-0837-3
- Band 87 Ebru Cihan
Structure evolution in tribological interfaces studied by multilayer model alloys.
ISBN 978-3-7315-0999-8
- Band 88 Markus Sudmanns
Entwicklung einer Kontinuumsbeschreibung für die Versetzungsmobilität in Versetzungsnetzwerken.
ISBN 978-3-7315-1001-7
- Band 89 Tao Zhang
Phase-field Modeling of Phase Changes and Mechanical Stresses in Electrode Particles of Secondary Batteries.
ISBN 978-3-7315-1002-4

- Band 90 Markus Ganser
**On the Electro-Chemo-Mechanical Coupling
in Solid State Batteries and its Impact
on Morphological Interface Stability.**
ISBN 978-3-7315-1047-5
- Band 91 Michael Kellner
**Modellierung mehrkomponentiger Materialsysteme
für die Phasenfeldmethode und Analyse der simulierten
Mikrostrukturen.**
ISBN 978-3-7315-1044-4
- Band 92 Felix Schröckert
**Herstellung dünner Folien aus Lithium-Lanthan-Titanat
zur Anwendung als Festkörperelektrolyt.**
ISBN 978-3-7315-1008-6
- Band 93 Ephraim Schoof
**Chemomechanische Modellierung der Wärmebehandlung
von Stählen mit der Phasenfeldmethode.**
ISBN 978-3-7315-1050-5
- Band 94 Alexander Valentin Brabänder
**Registrierende Härtemessung an neutronenbestrahlten
Materialien bei hohen Temperaturen.**
ISBN 978-3-7315-1097-0
- Band 95 Denny Schmidt
**Einfluss der Kompaktierung auf die Elektrodenmikrostruktur
und elektrochemische Performance bei Lithium-Ionen-Zellen.**
ISBN 978-3-7315-1098-7
- Band 96 Svenja Dittrich
**Entwicklung von Siebdruckpasten zur Herstellung
von Glaslotfugungen für die Festoxidbrennstoffzelle.**
ISBN 978-3-7315-1085-7
- Band 97 Michael Dippon
**Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen
von Lithium-Ionen Batterien.**
ISBN 978-3-7315-1123-6
- Band 98 Patricia Haremski
**Diffusionseigenschaften von Nickel in einer Festoxid-
Brennstoffzelle.**
ISBN 978-3-7315-1124-3

Band 99 Florian Wankmüller
**Mehrskalige Charakterisierung der Hochtemperatur-
Brennstoffzelle (SOFC).**
ISBN 978-3-7315-1142-7

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)
SCHRIFTENREIHE DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN

Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (engl. solid oxide fuel cell, SOFC) als Strom- und Wärmeproduzent der Zukunft stellt eine wichtige Schlüsseltechnologie für eine klimafreundliche stationäre Energieversorgung dar. Als vorrangige Entwicklungsziele stehen die Verbesserung der Lebensdauer und die Verringerung der Kosten der SOFC-Komponenten im Mittelpunkt. Im Rahmen dieser Arbeit werden mikrostrukturelle Veränderungen, die während der Zellherstellung und im Betrieb (Alterungsverlauf) auftreten, durch den Einsatz mehrskaliger Untersuchungsmethoden identifiziert. Die Mikrostruktur- und Materialcharakterisierung erfolgt mittels Laser-, Elektronenmikroskopie und Mikroröntgentomographie. Durch ergänzende Methoden wie die elektrochemische Impedanzspektroskopie werden die mikrostrukturellen Eigenschaften und das elektrochemische Verhalten modellgestützt korreliert. Anhand eines neuartigen Zellkonzepts wird so das Auftreten von Fremdphasen bei der Herstellung untersucht und die Auswirkungen auf das elektrochemische Verhalten bestimmt. Zudem wird erstmals an einem anodengestützten Zellkonzept ein dominierender mikrostruktureller Alterungseffekt (Abnahme der Nickelperkolation) quantifiziert.

ISSN 2192-9963

ISBN 978-3-7315-1142-7

