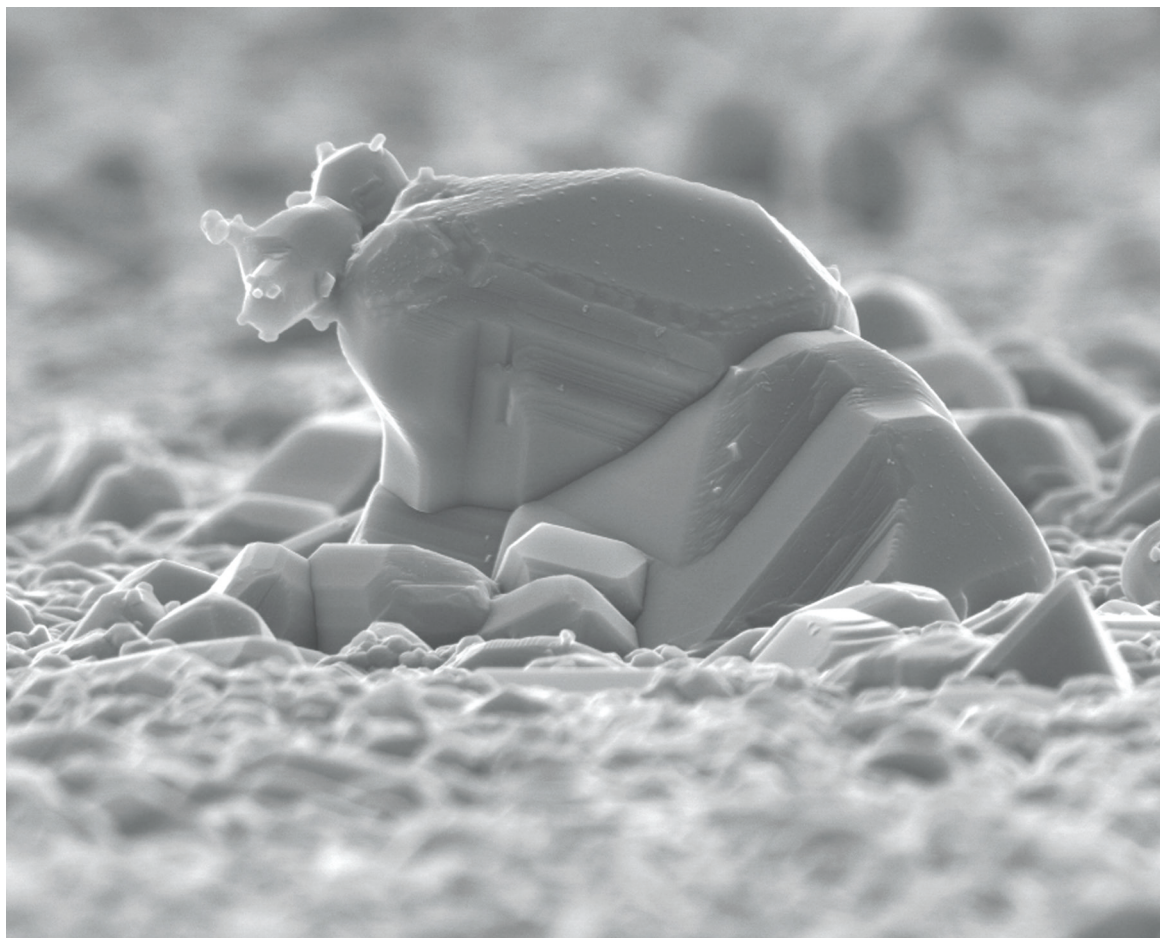




Mechanismen der chrombasierten Degradation von metallgestützten Festoxid-Brennstoffzellen

Alexander Beez

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 413

ISBN 978-3-95806-306-8

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Mechanismen der chrombasierten Degradation von metallgestützten Festoxid-Brennstoffzellen

Alexander Beez

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 413

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-306-8

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

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 413

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2018)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-306-8

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

To the optimist, the glass is half full.
To the pessimist, the glass is half empty.
To the engineer, the glass is twice as big as it needs to be.
- Unknown

Kurzzusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Chromdegradation von metallgesetzten Hochtemperaturbrennstoffzellen (MSC). Ausgangspunkt ist das MSC-Konzept der Firma Plansee SE., welches eine $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) Kathode nutzt. Anhand der Ergebnisse aus drei Arbeitspaketen werden Rückschlüsse gezogen, wie die Chromdegradation auf eine MSC-Kathode wirkt und inwieweit Möglichkeiten bestehen, diese zu verhindern.

Anhand von Dünnschichtproben wird die Strontiumsegregation, ein Schlüsselprozess der Chromdegradation, systematisch untersucht. Erstmals erfolgt dabei ein quantitativer Vergleich zwischen den Kathodenwerkstoffen LSCF und $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{1.00}\text{O}_{3-\delta}$ (LSC) mittels ICP-MS. Die Kombination aus bildgebender (REM) und spektroskopischer (XPS) Analysemethoden gibt deutliche Hinweise darauf, dass die Strontiumsegregation von der thermischen Behandlung der Proben abhängt und beim cobaltreichen LSC stärker ausgeprägt ist als bei LSCF.

Weiterhin wurden beschleunigten Testverfahren entwickelt, um Proben mit porösen Kathoden reproduzierbar zu vergiften. Solche Verfahren erlauben einen schnellen Vergleich verschiedener Kathoden, ehe diese in einem Stacktest eingesetzt werden. Während sich die Vergiftung über die Gasphasen als schlecht reproduzierbar erwies konnte mit einer Festphasenvergiftung der gewünschte Effekt erzielt werden. Es kann gezeigt werden, dass beide Vergiftungsmethoden den gleichen Effekt auf die Impedanzen der Zellen haben.

Das dritte Arbeitspaket behandelt die chrombedingte Alterung auf Stackebene und ihre starke Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Je nach Betriebsbedingungen kann bei LSCF-Kathoden die Abscheidung einer Chromspezies an der Grenze zur Diffusionsbarriere aus gadoliniumdotiertem Ceroxid festgestellt werden. Dies gilt es zu verhindern.

Die Ergebnisse aller drei Arbeitspakete lassen folgende Rückschlüsse zu: (i) Eine niedrige Betriebstemperatur ist förderlich, um die Strontiumsegregation zu verlangsamen. (ii) mit der Festphasenvergiftung steht eine Methode zur Verfügung, welche die systematische und reproduzierbare Vergiftung von Einzelzellen zulässt. Damit lassen sich in kürzester Zeit verschiedene Stadien der Chromdegradation simulieren. (iii) ein zukünftiges MSC-Stackdesign muss darauf ausgerichtet sein, Gradienten im Sauerstoffpartialdruck in der Kathodenschicht zu vermeiden. Andernfalls wird nicht nur die Chromdegradation sondern auch die intrinsische Degradation der LSCF-Kathode verstärkt. (iv) Die effektivste Methode um die Kathode vor der Chromdegradation zu schützen ist der Einsatz einer dichten Interkonnektorschutzschicht.

Abstract

The aim of the present work is the investigation of the chromium degradation of metal supported solid oxide fuel cells (MSC). The starting point is the MSC concept of Plansee SE which utilizes a $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-5}$ (LSCF) cathode. From the results of three work packages, conclusions are drawn how chromium degradation influences a MSC cathode and if there is a possibility to prevent this interaction.

Using thin-film samples, strontium segregation, a key process of chromium degradation, is systematically investigated. For the first time a quantitative comparison between LSCF and $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{1.00}\text{O}_{3-5}$ (LSC) cathode material using ICP-MS is conducted. The combination of imaging (SEM) and spectroscopic (XPS) methods gives strong evidence that the strontium segregation depends on the thermal treatment of the sample and that it is stronger on cobalt rich LSC compared to LSCF.

Moreover, methods for accelerated testing have been developed to poison samples with porous cathode layers reproducibly. Such methods enable a quick comparison of different cathodes before using them in a stack test. While the poisoning via gas phases proved to be poorly reproducible, the desired effect could be achieved with solid state poisoning. It can be shown that both poisoning techniques have the same influence on the impedance spectra of poisoned cells.

The third work package deals with the chromium related degradation on stack level and its dependence on the oxygen partial pressure. Depending on the operation conditions, the deposition of a chromium containing phase can be triggered at the interface between the LSCF cathode and the gadolinium doped ceria diffusion barrier when using an LSCF cathode. This must be prevented.

The combined results of all three work packages allow the following conclusions: (i) a low operation temperature is helpful to slow down the strontium segregation. (ii) with the solid state poisoning, a method for systematic and reproducible poisoning of single cells is available. With this, different stages of chromium poisoning can be simulated in short time. (iii) a future MSC stack design must be geared to avoid gradients in oxygen partial pressure throughout the cathode layer. Otherwise, not only the chromium degradation but also the intrinsic degradation of the LSCF cathode is enhanced. (iv) the most effective way to protect the cathode from chromium poisoning is the use of a dense interconnect coating.

Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

A. Beez, X. Yin, N.H. Menzler, R. Spatschek, M. Bram, Insight into the Reaction Mechanism of (La 0.58 Sr 0.40)(Co 0.20 Fe 0.80)O_{3-δ} Cathode with Volatile Chromium Species at High Current Density in a Solid Oxide Fuel Cell Stack, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) F3028-F3034.

N.H. Menzler, A. Beez, N. Grünwald, D. Sebold, Q. Fang, R. Vaßen, Diffusion-Related SOFC Stack Degradation, ECS Trans. 78 (2017) 2223–2230.

Abkürzungen

APU	Hilfskrafterzeuger
AFC	alkalische Brennstoffzelle
AFM	Rasterkraftmikroskopie
APS	atmosphärisches Plasmaspritzen
ASC	anodengestützte Festoxidbrennstoffzelle
Cermet	Mischung einer Keramik mit einer metallischen Phase
CrP1	Chrompaste mit 6,2 gew.-% Chrom
DBL	Diffusionsbarriereschicht
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESC	elektrolytgestützte Festoxidbrennstoffzelle
FIB-SEM	Rasterelektronenmikroskope mit fokussiertem Ionenstrahl
GDC	gadoliniumdotiertes Ceroxid
IC	Interkonnektor
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ITM	intermediate temperature metal
LSC	$(\text{La,Sr})\text{Co}_3$
LSCF	$(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$
LSF	$(\text{La,Sr})\text{FeO}_3$
LSM	$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$
MCF	Mangan-, Cobalt- und Eisen-Spinell
MCFC	Schmelzcarbonatbrennstoffzelle
MSC	metallgestützte Hochtemperaturbrennstoffzelle
NWG	Nachweisgrenze
OCV	offene Klemmspannung
PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle
PEMFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle
PLD	Laserstrahlverdampfen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle
Temp.	Temperatur
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient

WPS	Nasspulverspritzen
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung.....	I
Abstract	III
Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit	V
Abkürzungen	VII
1. Einleitung	1
1.1. Christian Doppler Labor	3
1.2. Zielsetzung der Arbeit im Rahmen des CD-Labors.....	4
2. Brennstoffzellen – Stand der Technik	7
2.1. Grundlagen der Brennstoffzelle	7
2.2. Arten der Brennstoffzelle	11
2.3. Festoxidbrennstoffzellen	13
2.3.1. Funktionsprinzip der SOFC	13
2.3.2. SOFC-Typen	15
2.3.3. Werkstoffe für die SOFC	16
2.3.4. Kathodenwerkstoff LSCF	19
2.3.5. Strontiumsegregation	22
2.3.6. Plansee MSC Konzept.....	23
2.3.7. Weitere MSC Konzepte	24
2.4. Alterungsmechanismen von SOFC/MSC	25
2.4.1. Nickelagglomeration	26
2.4.2. Reoxidation der Anode	26
2.4.3. Verkokung der Anode	26
2.4.4. Schwefelvergiftung der Elektroden	27
2.4.5. Degradation von Elektrolyt und Diffusionsbarriere	27
2.4.6. Korrosion des Metallsubstrates	28
2.5. Chromdegradation von SOFCs	29
2.5.1. Chromquellen.....	29
2.5.2. Einflussparameter der Chromverdampfung	30
2.5.3. Reaktionsmechanismen	32
2.5.4. Vermeidung der Chromdegradation.....	34

3.	Verfahren und Methoden	37
3.1.	Probentypen und Herstellung.....	37
3.1.1.	Tabletten	37
3.1.2.	Herstellung von Dünnschichten mittels Laserstrahlverdampfen	37
3.1.3.	Modellproben mit porösen Funktionsschichten.....	40
3.2.	Analysemethoden	41
3.2.1.	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	41
3.2.2.	Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	42
3.2.3.	Röntgenbeugung (XRD).....	43
3.2.4.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	44
3.2.5.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	45
3.2.6.	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	47
3.3.	Selektives Ätzen	48
3.4.	Versuchsentwicklung zur reproduzierbaren Vergiftung.....	50
3.5.	Festphasenvergiftung.....	53
3.6.	Elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen	54
4.	Ergebnisse und Diskussion	59
4.1.	Unterschiede zwischen ASC- und MSC-Kathoden	59
4.2.	Untersuchung und Quantifizierung der Strontiumsegregation	61
4.2.1.	Oberflächenanalyse von Kathodenpresslingen	61
4.2.2.	Grundcharakterisierung von PLD-Dünnschichten und Targets	63
4.2.3.	Selektives Ätzen von PLD-Dünnschichten.....	67
4.2.4.	Oberflächenanalytik an PLD-Schichten	73
4.2.5.	Variation der Auslagerungsparameter.....	79
4.2.6.	Bewertung der Ergebnisse	91
4.3.	Vergiftung durch Gasphasenabscheidung	92
4.3.1.	Festlegung der Versuchsparameter	93
4.3.2.	Einfluss von Temperatur und Polarisaton auf die Chromabscheidung	93
4.3.3.	Simulation der Strömungsbedingungen	94
4.3.4.	Bewertung der Ergebnisse	96
4.4.	Festphasenvergiftung.....	97
4.4.1.	Festphasenvergiftung: Impedanzspektroskopie	97

4.4.2.	Vergleich der Fest- und Gasphasenvergiftung durch Einzelzellmessungen	98
4.4.3.	Anwendung bei anodengestützten Zellen	99
4.4.4.	Anwendung bei metallgestützten Zellen	103
4.4.5.	Eignung der Festphasenvergiftung	108
4.5.	Chromvergiftung auf Stackebene	109
4.5.1.	Stackbeschreibung	110
4.5.2.	Stackbetrieb	111
4.5.3.	Stack-Nachuntersuchung	112
4.5.4.	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf LSCF und die Chromdegradation	115
4.5.5.	Bedeutung für ein zukünftiges MSC-Stackdesign	119
4.6.	Alternative Kathodenwerkstoffe für die MSC.....	121
5.	Zusammenfassung	125
6.	Ausblick	133
	Literaturverzeichnis.....	135

1. Einleitung

Im Jahr 2017 wird die Energieversorgung der Industriestaaten maßgeblich durch die Verbrennung fossiler Energieträger, wie Kohle oder Erdgas, gewährleistet. Laut der Prognose des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) für das Jahr 2016 wurde in Deutschland rund 40 % der Energie durch Verbrennung von Stein- und Braunkohle in Dampfkraftwerken und etwa 12 % durch Verstromung von Erdgas mittels Gasturbinenkraftwerken gewonnen [1]. Jedoch ist die Verbrennung fossiler Energieträger mit gravierenden Nachteilen verbunden. So ist die Förderung von Kohle nicht nur energieintensiv, was sich negativ auf die Gesamtenergiebilanz auswirkt, sondern auch mit gesellschaftlichen Belangen verknüpft. So müssen für den in Deutschland üblichen Braunkohletagebau regelmäßig ganze Ortschaften umgesiedelt, neue Infrastruktur geschaffen und ein aufwendiger Plan zur Nutzung der neu entstehenden Landschaften aufgestellt und umgesetzt werden. Und auch wenn die Reserven bei konstanter Förderrate noch einige Jahrzehnte reichen, ist klar, dass die Verfügbarkeit des Brennstoffs Kohle endlich ist. Neben den konventionellen Kohlekraftwerken werden in Deutschland auch Gaskraftwerke zur Stabilisierung des Stromnetzes eingesetzt. Das modernste Gaskraftwerk Deutschlands, Block 4 des Kraftwerks Irsching, erreicht einen elektrischen Wirkungsgrad von knapp über 60 % [2]. Jedoch sind die Kosten zum Betrieb dieser Kraftwerke unter den gegebenen energiepolitischen Randbedingungen recht hoch, weshalb das eben genannte Kraftwerk seit 2013 nur noch im Reservebetrieb läuft und 2017 erneut ein Antrag auf Stilllegung bei der Bundesnetzagentur gestellt wurde [3]. Weiterhin ist man für die Gewinnung des Erdgases häufig auf Importe angewiesen, z. B. aus Russland. Gerade in politisch angespannten Zeiten ist eine solche Abhängigkeit riskant. Zudem teilen sich Gas- und Kohlekraftwerke den Nachteil der prozessbedingten CO₂-Emissionen. So ist der Energiesektor der größte Emittent von CO₂ in Deutschland [1]. Doch auch der Mobilitätssektor trägt nicht unerheblich zur Gesamtbilanz bei [4]. Gemäß den Daten des statistischen Bundesamtes und des Kraftfahrtbundesamtes kamen im Jahr 2000 in Deutschland 475 PKW auf 1000 Einwohner. Dieser Wert stieg binnen zehn Jahre auf 504 und weitere sieben Jahre später auf 684 PKW pro 1000 Einwohner [5–7]. 2010 lag Deutschland bei der Motorisierung im Vergleich mit anderen EU Staaten sogar nur im Mittelfeld [6].

Um der mit der CO₂-Emission verbundenen Klimaveränderung entgegenzuwirken, ist es zwingend nötig den gesteigerten Bedarf an Energie auf möglichst effiziente und gleichzeitig umweltschonende Art und Weise zu gewinnen. Mit Blick auf die stationäre Energieversorgung soll dies in Deutschland durch die Energiewende erreicht werden. So legt das Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (EEG) fest, dass bis zum Jahr 2025 mindestens 45 % der bereitgestellten Energie aus erneuerbaren Quellen stammen muss (Stand 2016: 29 % [1]). Dies kann jedoch nur ein Baustein zur Vermeidung von CO₂-Emissionen sein. Gerade im mobilen Sektor wird man zwingend darauf angewiesen sein, neben konventionellen Verbrennungsmotoren weitere Optionen anzubieten. Bedingt durch die wachsende Weltwirtschaft werden Waren im Binnenland nicht nur mittels

Schienenverkehr, sondern immer häufiger auch mittels Lastkraftfahrzeugen (LKW) über lange Strecken transportiert. Diese nutzen in der Regel drehmomentstarke Dieselmotoren, welche neben CO₂ auch eine erhebliche Feinstaubbelastung produzieren. Zudem laufen die Motoren dieser Lastwagen häufig auch während der Standzeiten und Lenkpausen, um den Bordstrom über einen Generator zu erzeugen. Der Bordstrom wird neben dem Komfort für den Fahrer z. B. für die Kühlung der zu transportierende Ware eingesetzt. Eine derartige Stromerzeugung ist stets ineffizient, da die Motoren auf den Lastbetrieb auf der Straße ausgelegt wurden. Um den hohen Schadstoff-, Feinstaub- und Lärmemissionen Herr zu werden, wurden in den USA bereits Gesetze erlassen, welche es Schwerlasttransportern verbieten, den Motor zur ausschließlichen Gewinnung von elektrischer Energie zu verwenden. Eine Möglichkeit diesen gesetzlichen Regularien zu entsprechen ist der Einsatz einer Auxillary Power Unit (APU), welche eine Brennstoffzelle zur Stromerzeugung einsetzt. Die zentrale Komponente einer solchen APU ist Brennstoffzellenverbund, auch Stack genannt, welcher die Versorgung des Fahrzeugs mit Elektrizität übernimmt. Eine solche APU kann selbst dann arbeiten, wenn der Verbrennungsmotor nicht im Betrieb ist. Während vollelektrische Brennstoffzellenfahrzeuge wie der Toyota Mirai, das erste in Serie gebaute Fahrzeug mit einer Brennstoffzelle als Energiequelle, auf Niedertemperaturbrennstoffzellen setzen, werden für das zuvor genannte APU-Konzept metallgestützte Hochtemperaturbrennstoffzellen (MSC) favorisiert. Dies liegt nahe, da eine solche MSC durch eine interne bzw. vorgeschaltete Reformierung eine hohe Flexibilität in Bezug auf das Brenngas erlaubt und auch kohlenstoffhaltige Edukte wie Dieselreformat verwendet werden können. Dabei wird die Abwärme des Stacks in der Regel genutzt um die Effizienz des Systems zu steigern. Das Metallsubstrat sorgt weiterhin für eine hohe mechanische Stabilität, erlaubt hohe Aufheizraten und ist kostengünstig in der Herstellung und Verarbeitung. Ganz allgemein sind keramische Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) nicht nur für den mobilen Sektor eine vielversprechende Technologie. Auch für die dezentrale Energieversorgung wird die SOFC als eine der Technologien gehandelt, denen die Zukunft gehören wird. So kann ein großes SOFC-System genug Strom und Wärme bereitstellen um beispielsweise ein Einfamilienhaus mit Elektrizität und Warmwasser zu versorgen. Solche CHP-Systeme (CHP: combined heat and power) sind eine Alternative zu konventionellen Blockheizkraftwerken (BHKW) mit angeschlossener Kraft-Wärmekopplung, welche meist mit Erdgas befeuert werden. So gab Junkers, eine Tochtergesellschaft der Robert Bosch GmbH, im März 2016 den Verkaufsstart ihrer ersten Generation von brennstoffzellenbasierten Heizungen für Privathaushalte bekannt [8]. Ein weiterer Anbieter am Markt, der Brennstoffzellensysteme zur Bereitstellung von Strom und Nutzwärme anbietet, ist Solid Power [9].

Obwohl die SOFC bereits seit Jahrzehnten von Forschungsgruppen auf der ganzen Welt intensiv erforscht und weiterentwickelt wurde und nun sogar erste Firmen mit kommerziellen Produkten auf den Markt stoßen, sind die Anstrengungen zur Optimierung bei weitem noch nicht abgeschlossen. Vor allem die Alterung der Systeme im Betrieb ist ein kritischer Punkt, der direkt mit dem Preis eines Produktes korreliert. Ist die Alterung für die angestrebte Lebensdauer zu hoch, muss das System größer dimensioniert werden, damit es

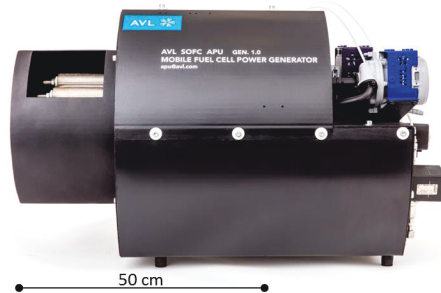
auch nach Jahren des Betriebes noch die geforderte Leistung bringen kann. Im Falle einer APU erhöht sich damit das Systemgewicht, was mit einem höheren Kraftstoffverbrauch des Fahrzeugs einhergeht.

1.1. Christian Doppler Labor

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Christian Doppler Labors für Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen Energiewandlern angefertigt (im Folgenden CD-Labor genannt). Dabei handelt es sich um ein Förderprojekt zur anwendungsorientierten Grundlagenforschung, welches durch die Christian Doppler Gesellschaft in Österreich getragen wird und eine angestrebte Projektlaufzeit von sieben Jahren hat. In diesem CD-Labor kooperieren zwei Partner aus der Forschung, das Forschungszentrum Jülich und die Technische Universität Wien (TU Wien), mit zwei Industriepartnern, der Plansee SE und der AVL List GmbH. Weiterhin ermöglichen die Rahmenbedingungen des CD-Labors, dass weitere Projektpartner hinzukommen können. So wurden die Nissan Motors Company Ltd sowie die Kyushu Universität (Japan) als sogenannter assoziierter Partner für das CD-Labor gewonnen. Die Beteiligung von Nissan unterstreicht die besondere Industrienähe des CD-Labors. Im Folgenden wird kurz die Rolle der einzelnen Partner des CD-Labors umrissen.

Plansee SE. Initiator des CD-Labors ist die Firma Plansee SE, welche in den letzten Jahren maßgeblich die Entwicklung einer metallgestützte Hochtemperaturbrennstoffzelle (metal supported solid oxide fuel cell, MSC) vorantrieb [10]. Als Entwickler und Hersteller der Zellen besteht seitens Plansee ein verstärktes Interesse Verbesserungen an der Zelle möglichst schnell zur Serienreife und in die Produktion zu bringen. Die Motivation zur Entwicklung der MSC ergibt sich unter anderem daraus, dass mit diesem Zelltyp völlig neue Anwendungsmöglichkeiten erschlossen werden können. So ermöglichen erst die gesteigerte Stabilität und das einfache Temperaturmanagement den Einsatz in mobilen Anwendungen. Während beispielsweise die Kathodenentwicklung an einen anderen Projektpartner ausgelagert wurde, unterstützt Plansee vor allem die Anodenentwicklung.

AVL List GmbH. AVL ist einer der bedeutendsten Partner der Automobilindustrie und verfügt über enormes Fachwissen bei der Entwicklung von Verbrennungsmotoren und Antriebstechnologien. Es gibt kaum einen Hersteller von Fahrzeugen, der nicht mit AVL kooperiert. Um auch in Zukunft diese Position am Markt halten zu können, setzt AVL schon seit über einem Jahrzehnt auf die Entwicklung von elektrischen Antriebssystemen, welche eine Brennstoffzelle zur Stromerzeugung einsetzen. Dies umfasst sowohl Nieder- als auch Hochtemperaturbrennstoffzellen und die damit verbundene Leistungs- und Steuerelektronik. Eine aus Sicht von AVL sehr vielversprechende Technologie auf dem Weg zur emissionsfreien Mobilität ist die Auxillary Power Unit (APU), welche in Abbildung 1-1 gezeigt wird.



*Abbildung 1-1: SOFC-APU der ersten Generation der AVL List GmbH.
(Abbildung bereitgestellt von AVL)*

AVL entwickelt bereits die dritte Generation von SOFC-APU zur Bordstromversorgung von Lastkraftwagen. Das Mitwirken am CD-Labor zielt darauf ab, noch leistungsfähigere MSC-Zellen zu entwickeln und die so Leistungsdichte von SOFC Stacks, also die erzielte Leistung pro Volumen oder Gewicht des Systems, kommender APU-Generationen zu erhöhen. Die aktuelle APU-Generation liefert 3 kW elektrische und 10 kW thermische Leistung bei einem Volumen von 80 l und einem Gewicht von 75 kg. Neben dem Einsatz in LKW soll diese Technologie auch im maritimen Sektor und anderen mobilen Anwendungen eingesetzt werden.

Forschungszentrum Jülich GmbH. Im Forschungszentrum Jülich wird am gesamten Spektrum der SOFC geforscht. Dies beginnt mit der Auswahl der geeigneten Werkstoffe für die jeweilige Funktionsschicht, die Optimierung der Mikrostruktur und Herstellungsparameter bis zur Fertigung und dem Betrieb ganzer Stacks bzw. Systeme aus mehreren Stacks. Mit dieser Spannweite ist es ein idealer Partner für die Industrievertreter im CD-Labor. Weiterhin war das Forschungszentrum Jülich an der Entwicklung der Plansee MSC beteiligt. In den ersten drei Jahren des Projektlabors waren zwei Arbeitspakete im Forschungszentrum Jülich angesiedelt. Zum einen die Weiterentwicklung der MSC-Kathoden mit Blick auf Haltbarkeit und Leistungssteigerung. Zum anderen die vorliegende Arbeit, welche sich mit der chrombedingten Degradation beschäftigt.

Technische Universität Wien. Die TU-Wien, vertreten durch das Institut für Chemische Technologien und Analytik, ergänzt das CD-Labor durch Grundlagenforschung im Bereich der Elektrochemie. Hier wurden beispielsweise schwefeltolerante Anoden entwickelt und im Zuge dessen die Vergiftungsmechanismen aufgeklärt. Weiterhin hilft die Expertise im Bereich der Elektrochemie allen übrigen Projektpartnern wenn es um die Interpretation elektrochemischer Analysen geht.

1.2. Zielsetzung der Arbeit im Rahmen des CD-Labors

Wie bei den meisten planaren SOFC-Konzepten ist bei der MSC die Alterung aufgrund von Chromvergiftung der Kathode ein Faktor, welcher die Laufzeit eines Stacks limitiert. Die vorliegende Arbeit befasst sich deshalb mit der chrombedingten Degradation von MSCs. Die

Arbeit gliedert sich in drei wesentliche Arbeitspakete, die parallel durchgeführt wurden. Das erste befasst sich mit den grundlegenden Mechanismen der Chromdegradation und den dafür nötigen Voraussetzungen. Dazu wurden Dünnschichten, welche über Pulsed Laser Deposition (PLD) abgeschieden wurden, mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht und miteinander verglichen. Dieser Ansatz soll zeigen, in wie weit die intrinsischen Eigenschaften eines Materials einen Einfluss auf die Degradation haben. Das zweite Arbeitspaket befasst sich mit der Entwicklung eines Versuchsstands, der die Vergiftung einer Kathode über die Gasphase unter kontrollierten Bedingungen ermöglicht. Das Ziel ist es die gleichen Vergiftungsparameter auf verschiedene Kathodenwerkstoffe anzuwenden ohne dafür zeit- und kostenintensive Stackversuche durchzuführen. Das letzte Arbeitspaket besteht darin, den Prozess der Chromdegradation auf Basis thermodynamischer Daten auf Stackebene greifbar zu machen und eine Aussage darüber treffen zu können, welche Betriebsbedingungen eine Degradation durch Chromabscheidung besonders fördern. Die Ergebnisse aller drei Ansätze geben schließlich Aufschluss über den Reaktionsmechanismus. Das übergeordnete Ziel ist es, anhand der durchgeführten Arbeiten Lösungsstrategien vorzuschlagen, mit denen die Chromdegradation verhindert werden kann, um einen Langzeitbetrieb einer MSC zu ermöglichen.

2. Brennstoffzellen – Stand der Technik

2.1. Grundlagen der Brennstoffzelle

Bei einer Brennstoffzelle handelt es sich um einen elektrochemischen Energiewandler. Sie gehört damit zu den galvanischen Elementen und kann die in einem Brennstoff gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln [11]. Im Gegensatz zu konventionellen Wärme-Kraftmaschinen entfällt der Umweg über die Umwandlung von chemischer in kinetische Energie, welche dann wiederum in elektrische Energie umgewandelt wird, wie es in einem Kohle- oder Gaskraftwerk der Fall ist. Dadurch ist die Brennstoffzelle nicht an die Limitierung durch den Carnot-Wirkungsgrad (Gl. 2-1) gebunden.

$$\eta_c = 1 - \frac{T_{kalt}}{T_{heiß}} \quad \text{Gl. 2-1}$$

Die Brennstoffzelle geht zurück auf die Arbeiten des deutsch-schweizerischen Chemikers und Physikers Christian Friedrich Schönbein (1799 – 1868) und den englischen Juristen und Wissenschaftler Sir William Grove (1811 – 1896). 1838 entdeckte Schönbein das Prinzip, dass einer jeden Brennstoffzelle zu Grunde liegt. Auf Basis von Schönbeins Arbeiten entwickelte Grove eine Batterie, welche die Elektrolyse von Wasser umkehren konnte. Damit war der Grundstein für die Entwicklung einer Vielzahl von Brennstoffzellen gelegt. Bis zur Etablierung von keramischen Brennstoffzellen war es jedoch noch ein weiter Weg. Erst 1899 entdeckte Walther Nernst (1864 – 1941) den Festelektrolyten [12].

Grundsätzlich ähneln sich Brennstoffzellen und Batterien sehr. Der große Unterschied besteht in den Systemgrenzen. Bei einer Batterie (Primärzelle) oder einem aufladbaren Akkumulator (Sekundärzelle) ist der Energiespeicher ein inhärenter Teil des Systems. So findet z. B. zwischen dem Lithium-Ionen-Akkumulator in einem Notebook und der Umgebung kein Austausch von Materie statt. Bei einer Brennstoffzelle dagegen müssen permanent Edukte zu- und Reaktionsprodukte abgeführt werden. Eine Brennstoffzelle kann daher als elektrochemischer Durchflussreaktor beschrieben werden. Neben elektrischem Strom fallen häufig Wasser und Abwärme als Reaktionsprodukte an. Je nach Brennstoffzellen-Art ist es auch möglich, diese nicht nur zur Energieumwandlung sondern auch zur Herstellung von Wertprodukten zu verwenden. Ein Beispiel hierfür ist die partielle Oxidation von Methan. Hierbei fällt neben dem elektrischen Strom auch noch Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) als Wertprodukt an. Über die Prozessführung lässt sich dabei das Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff einstellen.

Im Laufe der Zeit wurden auch Mischungen entwickelt, bei denen z. B. nur auf einer Seite der Zelle ein Materialaustausch mit der Umgebung stattfindet während sich auf der anderen Seite ein Brennstoff in einem regenerierbarem Speicher befindet. Ein Beispiel hierfür sind die oxidkeramischen Batterien (rechargeable oxide battery, ROB) [13–15].

Wie für alle (elektro-) chemischen Umsetzungen lässt sich auch für eine Brennstoffzelle ein theoretischer Wirkungsgrad η_{th} gemäß Gl. 2-2 definieren. Für galvanische Elemente wird

dieser aus dem Verhältnis der maximal erhältlichen elektrischen Energie ΔG und der Reaktionsenthalpie der Zellreaktion ΔH gebildet [11].

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG lässt sich im Allgemeinen durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnen (Gl. 2-3).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gl. 2-3}$$

Sie stellt den Zusammenhang zwischen der bei der Reaktion umgesetzten Wärmeenergie ΔH und der Entropieänderung ΔS bei der Reaktionstemperatur T her. Gerade bei elektrochemischen Reaktionen ist jedoch noch eine andere Formulierung gebräuchlich.

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E_0 \quad \text{Gl. 2-4}$$

Die in Gl. 2-4 dargestellte Gleichung stellt eine Beziehung zwischen der Anzahl der übertragenen Elektronen z und dem Elektrodenpotential E_0 her. Zur Umrechnung des Potentials in eine Enthalpie wird die Faraday-Konstante $F = 96.485,309 \text{ C mol}^{-1}$ benötigt. Abbildung 2-1 zeigt den schematischen Aufbau einer Hochtemperaturbrennstoffzelle bei der Nutzung von Wasserstoff und Sauerstoff als Prozessgase.

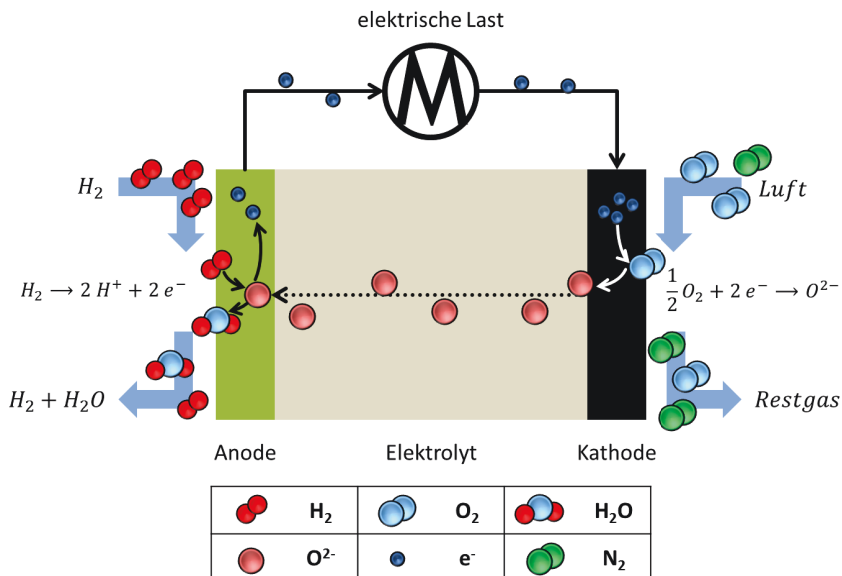


Abbildung 2-1: Schema einer Festoxidbrennstoffzelle mit H_2 und Luft (O_2) als Prozessgase.

Je nach Brennstoffzellen-Typ unterscheidet sich der Ladungsträger, welcher durch den Elektrolyten übertragen wird. Im gezeigten Fall sind dies O^{2-} -Ionen. Bei Niedertemperaturbrennstoffzellen sind es in der Regel H^+ -Ionen (Protonen) welche

entgegengesetzt von der Anode zur Kathode übertragen werden. Die Gesamtreaktion ist für beide Typen gleich und ergibt sich zu R 2-1.



In der dargestellten Form werden bei der Reaktion zwei Elektronen über den äußeren Stromkreis übertragen. Bei Kenntnis der freien Enthalpie lässt sich mit Gl. 2-4 die Gleichgewichtsspannung einer Brennstoffzelle berechnen. Dabei gilt es jedoch den Aggregatzustand des Reaktionsproduktes zu beachten. Bei der Entstehung von flüssigem Wasser beträgt die freie Reaktionsenthalpie von R 2-1 unter Standardbedingungen, also einer Temperatur von 298 K und einem Absolutdruck von 1,013 bar, $\Delta_R G^\theta = -237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ [16]. Eingesetzt in Gl. 2-4 ergibt sich ein Standardpotential von $E_0 = 1,23 \text{ V}$. Bei der Bildung von gasförmigem Wasserdampf als Reaktionsprodukt ist $E_0 = 1,18 \text{ V}$. Das Standardpotential wird in der Elektrochemie auch als thermodynamische Gleichgewichtsspannung U_{00} bezeichnet.

Abbildung 2-2 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ und des Standardpotentials E_0 von der Temperatur. Dabei zeigt sich, dass die Reaktionsenthalpie mit steigender Temperatur zunimmt, die Reaktion also weniger stark exotherm ist. Folglich nimmt auch die Gleichgewichtsspannung mit steigender Temperatur ab. Grundsätzlich lässt sich daraus folgern, dass Niedertemperaturbrennstoffzellen tendenziell eine höhere Gleichgewichtsspannung besitzen können.

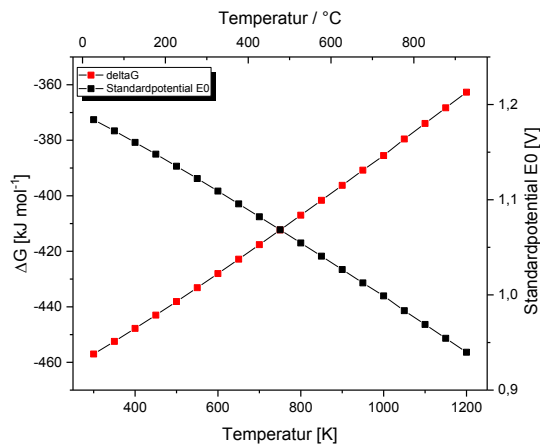


Abbildung 2-2: Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ und des Standardpotentials von Reaktion R 2-1 bei der Bildung von gasförmigem Wasser als Reaktionsprodukt. Thermodynamische Daten aus [17].

In der realen Zelle ist die Gleichgewichtsspannung nicht nur von der Temperatur sondern auch von den Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer abhängig. Während die Aktivität vor allem bei Ionen in wässriger Lösung Verwendung findet, wird bei gasförmigen Reaktionspartnern der Partialdruck als Maß für die Konzentration herangezogen [11,16]. Der Unterschied

zwischen der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung und der realen Ruhespannung ($I = 0$ A) wird als offene Klemmspannung U_{kl} , häufiger jedoch mit dem englischen Begriff open circuit voltage (OCV), bezeichnet. Ihr exakter Wert lässt sich mit der Nernst-Gleichung Gl. 2-5 berechnen.

$$OCV_T = -\frac{\Delta_R G}{z \cdot F} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{(H_2O, Anode)}}{\sqrt{p_{(O_2, Kathode)} \cdot p_{(H_2, Anode)}}} \right) \quad \text{Gl. 2-5}$$

Diese entspricht im Grunde einer Umformung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 2-3) und wurde durch einen Term ergänzt, welcher der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion Rechnung trägt. Gerade bei Hochtemperaturbrennstoffzellen ist darauf zu achten, dass die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ berücksichtigt wird. Diese kann z. B. aus Daten in der Literatur entnommen werden [17]. Wie bereits angedeutet ist die OCV die maximale Spannung, welche eine Zelle erreichen kann. Diese liegt in der Praxis stets unterhalb des theoretischen Maximums, z. B. wegen Leckagen im System, einer unregelmäßigen Temperaturverteilung entlang der Zelle oder einer nicht ausreichenden Gasversorgung der elektrochemisch aktiven Zentren der Elektroden. Deshalb wird die OCV oft als Gütekriterium herangezogen um eine Zelle bzw. einen Zellverbund zu bewerten, noch bevor der Lastbetrieb beginnt.

Unter Last treten dann zusätzliche Verluste auf, welche die reale Zellspannung weiter absenken. Bereits kleine Abweichungen vom stromlosen Gleichgewichtszustand führen zu Gasumsatzverlusten η_{Gas} . Diese kann man sich Anhand von Gl. 2-5 herleiten. Als Folge von Reaktion R 2-1 und der in Abbildung 2-1 aufgeführten Teilreaktionen wird an der Anode Wasser gebildet und Wasserstoff verbraucht, während an der Kathode Sauerstoff umgesetzt wird. Somit hat die Reaktion einen direkten Einfluss auf die Partialdrücke in der Nernst-Gleichung und führt zu einer Abnahme der Zellspannung. Weiterhin treten Aktivierungsverluste η_{akt} auf, da das System sich nicht länger im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Ein weiterer großer Verlustterm fasst die Leitungswiderstände der Zellkomponenten zusammen. Hier spielen die geometrischen Abmessungen und die Mikrostruktur eine Rolle. Anschaulich besitzt ein dicker Elektrolyt einen höheren Widerstand η_{Ohm} für die Ionenleitung als ein dünner. Gerade im Hochlastbetrieb kann es zudem zu Gasdiffusionslimitierungen η_{dif} kommen. Diese treten auf, wenn die Reaktionsgase schneller verbraucht werden als sie zu den elektrochemisch aktiven Zentren an den Elektroden nachgeliefert werden können. Diese Verluste hängen unter anderem von der Mikrostruktur der Elektroden ab. Eine große Anzahl an möglichen Reaktionszentren sorgt dafür, dass eine Gasdiffusionslimitierung tendenziell bei einer höheren Stromdichte einsetzt, sofern nicht ein anderer Effekt nun zum limitierenden Faktor für die Zelleistung wird.

Eine häufig eingesetzte Methode um eine Brennstoffzelle zu charakterisieren und ihre Leistungsfähigkeit zu bewerten ist die Aufnahme einer Kennlinie. Diese stellt die Zellspannung U_z als Funktion des gelieferten Stroms I dar. Gl. 2-6 stellt die vereinfachte

Berechnungsgrundlage eine Kennlinie dar wobei $\Sigma \eta_i$ die Summe aller Widerstände bezeichnet.

$$U_z(I) = U_0(p, T, c) - \sum_i \eta_i \quad \text{Gl. 2-6}$$

In Abbildung 2-3 werden neben einer schematischen Kennlinie die drei typischen Bereiche angezeigt, in denen unterschiedliche Verluste den Kurvenverlauf dominieren. Im Bereich kleiner Stromdichten dominiert die kinetische Hemmung. In diesem Bereich limitiert die Reduktion von Sauerstoff an der Kathode die Zelleistung. Der exponentielle Abfall der Zellspannung direkt zu Beginn wird durch kinetischer Hemmnisse verursacht, unter anderem durch die Bildung von Wasser auf der Anodenseite (siehe Gl. 2-5). Im linearen Bereich ist der Widerstand des Elektrolyten entscheidend bevor schließlich eine Stofftransportlimitierung eintritt. In diesem Bereich können die Edukte nicht schnell genug nachgeliefert und/oder das Reaktionsprodukt nicht schnell genug abtransportiert werden.

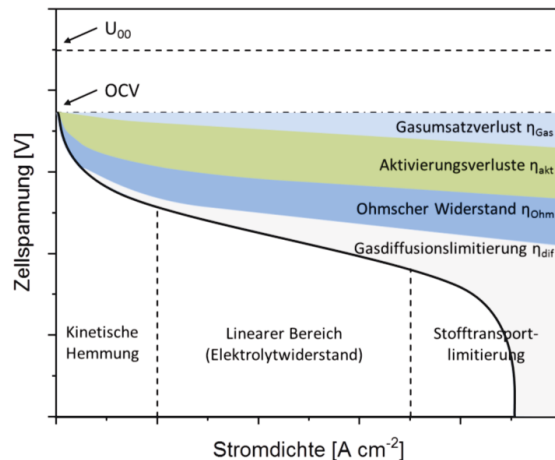


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer U-I-Kennlinie mit den charakteristischen Verlusten

2.2. Arten der Brennstoffzelle

Im Laufe der Jahre wurden verschiedenste Typen von Brennstoffzellen entwickelt. Während sie alle auf dem gleichen Prinzip, der kalten Verbrennung, beruhen, unterscheiden sie sich anhand ihrer Werkstoffe und der diffundierenden Spezies teils deutlich. In der Literatur sind verschiedene Arten der Unterteilung gebräuchlich. Mal wird anhand der Betriebstemperatur zwischen Nieder- und Hochtemperaturbrennstoffzellen unterschieden, mal wird der Ionenleiter zwischen den Elektroden, der Elektrolyt, als maßgebliches Unterscheidungsmerkmal herangezogen. Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die bekanntesten Typen von Brennstoffzellen und deren Charakteristiken. Im Folgenden werden die Unterarten kurz vorgestellt. Die keramischen Hochtemperaturbrennstoffzelle und die von ihr abgeleitete metallgestützte Zelle werden im anschließenden Kapitel beleuchtet.

Tabelle 2-1 Typen von Brennstoffzellen sortiert nach Betriebstemperatur. [12,16,18]

Klasse	Bezeichnung	Abkürzung	Betriebstemp.	Elektrolyt
Niedertemp.	Alkaline FC	AFC	60 – 120 °C	Ca. 6 molare KOH
	Polymer Electrolyte FC	PEMFC	60 - 90 °C	Nafion®
Mitteltemp.	Phosphoric Acid FC	PAFC	200 °C	konzentrierte Phosphorsäure
Hochtemp.	Molten Carbonate FC	MCFC	650 °C	Gemisch aus Lithium- & Kaliumkarbonat
	Solid Oxide FC	SOFC	700 – 1000 °C	Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)

Alkalische Brennstoffzelle. Nicht nur die hohen Kosten sondern auch die Hürden bei der technischen Umsetzung sorgten dafür, dass Brennstoffzellen zunächst dort zum Einsatz kamen, wo Geld und Ressourcen eine untergeordnete Rolle spielen. So wurde die alkalische Brennstoffzelle (AFC) erstmals in den 1960er Jahren im Zuge der Apollo-Missionen der NASA eingesetzt, um nicht nur Strom sondern auch Trinkwasser für die Astronauten bereit zu stellen [12]. Für diese Aufgabe nutzt die AFC einen Elektrolyten aus konzentrierter Kalilauge. Die Ladungsträger, welche den Elektrolyten passieren, sind Hydroxid-Ionen (OH^- -Ionen). Der Einsatz von Kalilauge ist mit hohen Anforderungen an die Prozessgase verbunden. So reagiert beispielsweise Kohlendioxid mit Kalilauge und bildet Karbonate. Der Einsatz von Umgebungsluft als Sauerstoffquelle, welche Spuren von CO_2 enthält, ist daher nicht möglich. Wie bei anderen Niedertemperaturbrennstoffzellen handelt es sich bei den Elektroden um geträgerte Edelmetallkatalysatoren. Eine gängige Kombination ist ein preisgünstiger Graphitträger auf dem Platinpartikel abgeschieden werden. [12,16]

Polymerelektrolytbrennstoffzelle. Die Polymerelektrolytbrennstoffzelle ist die wohl bekannteste Brennstoffzellentechnologie. Viele Fahrzeughersteller präsentierten in den letzten zwei Jahrzehnten Fahrzeuge welche den konventionellen Antriebsstrang samt Benzintank gegen einen Elektromotor, Gastanks und einen PEMFC Stack ersetzen. Auch bei der PEMFC kommen häufig mit Platin geträgerte Graphitelektroden zum Einsatz. Als Elektrolyt wird in der Regel ein festes, ionenleitendes Polymer eingesetzt: Nafion®. Bei den zu transportierenden Ladungsträgern handelt es sich um Protonen. Eine besondere Herausforderung beim Betrieb der PEMFC ist das Wassermanagement. Dieses ist für den Zellbetrieb unerlässlich, da die Nafion-Membran im trockenen Zustand keine Ionen leitet. Zuviel Wasser füllt jedoch die Poren der Elektroden auf und behindert damit die Gasversorgung. Maßgeblich beteiligt an der Lösung dieser Herausforderung ist die Gasdiffusionsschicht auf der Kathodenseite. Diese wird in der Regel mit einer hydrophoben mikroporösen Schicht ausgerüstet, welche dafür sorgt, dass am Betriebspunkt der Zelle exakt so viel Wasser aus der Zelle abgeführt wird, dass die Nafion Membran die optimale Feuchte beibehält. Diese Methode kommt jedoch an ihre Grenzen, wenn die Zelle nicht im

konstanten Lastbetrieb gefahren wird. Dann ist eine komplexe Prozessgasführung nötig um die Zelle am optimalen Betriebspunkt zu halten. Aufgrund der Anfälligkeit des Platin-Katalysators gegenüber Kohlenmonoxid erfordert auch die PEMFC den Einsatz hochreinen Wasserstoffs. Als Kathodengas wird meistens Luft verwendet. [12,16]

Phosphorsäurebrennstoffzelle. Die PAFC nutzt als Elektrolyten konzentrierte Phosphorsäure. Damit wird ein Problem der AFC umgangen: Kohlendioxid ist in kleinen Mengen kein Problem, da keine Reaktion mit dem Elektrolyten erfolgt. Dieser Brennstoffzellentyp eignet sich zur stationären Anwendung. Der benötigte Wasserstoff wird in der Regel aus einem Reformationsprozess gewonnen. Aufgrund des Kohlenmonoxids im Reformat werden häufig Misch-Katalysatoren aus Platin und Ruthenium verwendet. Die Kathode wird mit Luft gespeist. Im Gegensatz zu vielen anderen Brennstoffzellen sind auf einigen Märkten bereits kommerzielle Produkte erhältlich. Dabei handelt es sich um stationäre Systeme die als Ersatz für klassische, mit fossilen Brennstoffen betriebene Blockheizkraftwerke (BHKW) dienen. [12,16]

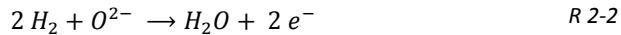
Schmelzkarbonatbrennstoffzelle. Die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (molten carbonate fuel cell = MCFC) ist eine der zwei großen Vertreterinnen der Hochtemperaturbrennstoffzellen und ausschließlich für den stationären Betrieb vorgesehen. Sie arbeitet bei Temperaturen jenseits von 650 °C. Als Elektrolyt nutzt sie eine äußerst reaktive Schmelze von Lithium-, Natrium- und Kaliumcarbonat. Dabei werden Carbonationen (CO_3^{2-}) als Ladungsträger im Elektrolyten genutzt. Ein großer Vorteil dieser Technologie liegt in der Toleranz gegenüber Gasen, welche CO_2 beinhalten. Auch CO stellt kein Problem dar, da es bei Betriebstemperatur an der Anode mit Wasser reagiert. Dabei bildet es neben CO_2 weiteren Wasserstoff, welcher direkt umgesetzt wird. Weiterhin besteht, aufgrund der hohen Betriebstemperatur, die Möglichkeit, Kohlenwasserstoffe wie Erdgas intern zu reformieren. Der größte Nachteil dieses Brennstoffzellentyps liegt im korrosiven Elektrolyten, welcher in Verbindung mit der hohen Betriebstemperatur enorme Anforderungen an alle Zellmaterialien stellt. [12,16]

2.3. Festoxidbrennstoffzellen

2.3.1. Funktionsprinzip der SOFC

Die Festoxidbrennstoffzelle ist die zweite Vertreterin der Hochtemperaturbrennstoffzellen. Im Gegensatz zur MCFC besteht sie aus einem Verbund aus keramischen Funktionsschichten und kommt somit ohne korrosive flüssige Medien aus. Zwei poröse Elektroden werden durch einen dichten Sauerstoffionenleiter getrennt. Als Gase werden Wasserstoff auf der Anoden- und Luft auf der Kathodenseite verwendet. Ein Vorteil der SOFC ist ihre Toleranz gegenüber kohlenstoffhaltigen Brenngasen auf der Anodenseite. So ist es möglich, Dieselreformate anstelle von reinem Wasserstoff zu verwenden. Es ist jedoch, wie bei anderen Brennstoffzellen auch, darauf zu achten, dass keine schädlichen Verunreinigungen wie Schwefelverbindungen im Gas enthalten sind.

Wie zuvor bereits erwähnt erfolgt im Betrieb an der Anode die Oxidation des Brennstoffs unter Abgabe von Elektronen.



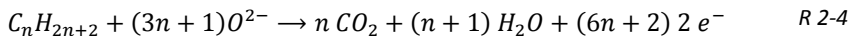
Die Sauerstoffanionen stammen aus der Reduktionsreaktion auf der Kathodenseite.



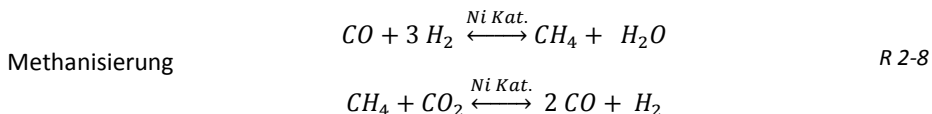
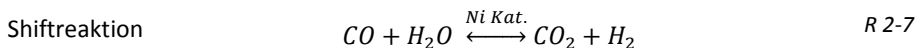
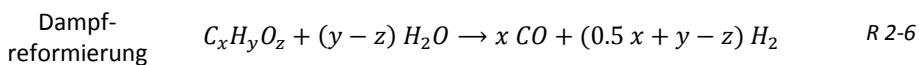
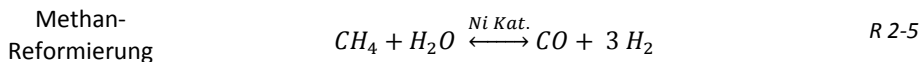
Die Gesamtreaktion R 2-1 ergibt sich aus der Kombination der Teilreaktionen R 2-2 und R 2-3.

Bedingt durch den Gradienten im Sauerstoffpartialdruck zwischen der Anoden- und der Kathodenseite gibt es eine Triebkraft, welche die Diffusion der Sauerstoffionen durch den Elektrolyten ermöglicht [19]. Die Elektronen aus der anodenseitigen Zellreaktion werden über einen äußeren Leiterkreis übertragen und können auf diesem Wege elektrische Arbeit verrichten.

Tatsächlich ist der Betrieb einer SOFC mit Wasserstoff bislang vor allem in der Forschung üblich. In der realen Anwendung ist es von wesentlich größerem Interesse die Zelle mit Kohlenwasserstoffen zu betreiben. Diese können wie in Reaktionen R 2-4 dargestellt in einer Direktoxidation umgesetzt werden.



Bedingt durch die hohe Betriebstemperatur können auch ungewünschte katalytische Reformierungsreaktionen auftreten. Einige Beispiele werden in den Reaktionen R 2-5 bis R 2-8 dargestellt.



Die Möglichkeit, Kohlenwasserstoffe als Brenngase zu verwenden zählt zu den größten Vorteilen der SOFC. Dies hat jedoch Konsequenzen für den Wirkungsgrad der Zelle. Im Betrieb mit Wasserstoff liegt der maximale elektrische Wirkungsgrad bei etwa 83 %. Wird

dagegen Methan eingesetzt steigt der Wirkungsgrad auf fast 92 %. Gleichzeitig nimmt jedoch die theoretische Zellspannung auf nur noch 1,06 V ab [16].

Ein weiterer Vorteil von Hochtemperaturbrennstoffzellen ist die Wärmekopplung. Darunter versteht man, dass die hohen Temperaturen der Gasströme, welche die Zelle verlassen, ebenfalls energetisch verwertet werden. Dann spielt neben dem elektrischen auch noch der thermische Wirkungsgrad eine Rolle. Dieser gibt an, welcher Anteil der chemischen Energie dem Brennstoff in Form von Prozesswärme entnommen werden kann [16]. Eine angeschlossene Wärmekopplung ist vor allem bei stationären Systemen interessant, wenn die Systemgröße weniger kritisch ist als es bei der mobilen Anwendung der Fall ist.

2.3.2. SOFC-Typen

In der Klasse der Hochtemperaturbrennstoffzellen haben sich im Laufe der Zeit zahlreiche Unterarten von SOFCs entwickelt. Diese können erneut anhand ihrer Betriebstemperatur, ihres geplanten Einsatzzwecks oder auch ihrer Bauform unterschieden und eingeteilt werden. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass die meisten SOFC-Typen eher für den stationären Einsatz konzipiert sind. Das ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die keramischen Funktionsschichten nur eine geringe Resistenz gegenüber mechanischer Belastungen besitzen. Erst die metallgestützte SOFC ändert dies und besitzt aufgrund ihres Metallsubstrates genügend Stabilität für mobile Applikationen. Im Folgenden werden die zwei wichtigsten Bauformen von SOFCs anhand von Beispielen vorgestellt.

Siemens Westinghouse tubulare SOFC. Die Siemens AG entwickelte nach der Übernahme von Westinghouse ein tubulares SOFC-Konzept und erprobte dieses bis zum Stack-Level [20]. Ein tubularer Aufbau hat vor allem den Vorteil, dass das Abtrennen der beiden Gasräume gegeneinander sehr einfach zu bewerkstelligen ist. Die Dichtung muss nicht zwangsläufig im Hochtemperaturbereich liegen. Im Gegenzug ist jedoch aus Stabilitätsgründen ein recht dicker Träger nötig. Bei dem Konzept von Siemens Westinghouse handelte es sich um einen Vertreter der inzwischen kaum noch in der Anwendung befindlichen kathodengestützten SOFC. Als Kathode kam mit Calcium und Cer dotiertes LaMnO_3 zum Einsatz, wobei die Schicht bis zu 2,2 mm dick sein konnte. Der Elektrolyt bestand aus mit Yttrium oder Scandium dotiertem ZrO_2 . Diesem wurde in der Anodenschicht Nickel beigemischt. Der Stackverbund wurde schließlich über einen keramischen mit Calcium- und Aluminium dotierten LaCrO_3 -Interkonnektor hergestellt. [21] Dieses Zelldesign wird nach dem Ausstieg von Siemens Westinghouse aus der SOFC-Entwicklung nicht mehr kommerziell verfolgt. Das liegt neben der erhöhten Betriebstemperatur bis zu 950 °C [21] im Vergleich mit planaren Zellen auch an den teuren Materialien, wie den Lanthanchromaten im Interkonnektor oder dem Scandium im Elektrolyten.

Inzwischen haben sich vor allem planare Zellkonzepte etabliert. Hier werden die Funktionsschichten einer SOFC auf eine ebene Trägerstruktur aufgebracht. Realistische Leistungsdichten planarer Zellen liegen im Bereich von 0,5 W cm⁻².

Forschungszentrum Jülich ASC Zellkonzept. Das im Forschungszentrum Jülich entwickelte SOFC-Design nutzt anodengestützte Zellen (anode supported solid oxide fuel cell, ASC). Deren tragendes Substrat ist etwa 500 µm dick und besteht aus einem Cermet von

Nickeloxid und 8 mol-% Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (8YSZ). Es wird über Folienguss hergestellt und bei 1230 °C vorgesintert. Die Anode besteht ebenfalls aus NiO/8YSZ und wird, wie alle Folgeschichten auch, über Siebdruck aufgebracht. Es folgen der etwa 10 µm dicke Elektrolyt aus 8YSZ, die 5 µm dicke Diffusionsbarriere aus 20 mol-% Gadolinium dotiertem Ceroxid (GDC) und die 40 µm dicke strontium- und cobaltdotierte Lanthanferrat-Kathode (LSCF). Nach dem jeweiligen Auftragen der Schichten wird die (Halb-) Zelle bei 1400 °C (Elektrolyt), 1300 °C (Diffusionsbarriere) und 1080 °C (Kathode) gesintert.

Auch metallgestützte Zellen können in einem solchen planaren Stackdesign miteinander verschaltet werden.

Abbildung 2-4 zeigt schematisch den Querschnitt eines planaren Stackdesigns mit metallgestützten Zellen.

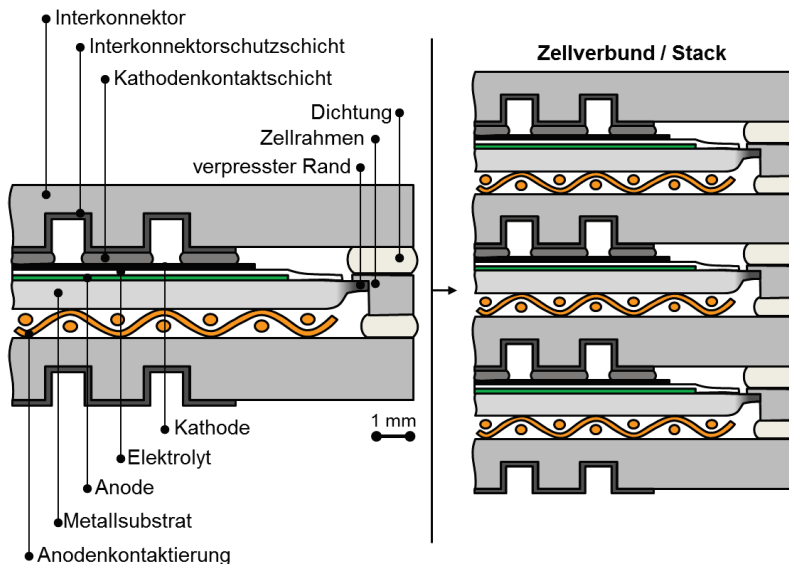


Abbildung 2-4: Vereinfachtes Schema eines planaren Stack-Designs mit metallgestützten Zellen.
(Komponenten in Y-Richtung nicht maßstabsgetreu)

Problematisch ist bei einem solchen Zell- und Stackdesign vor allem die Dichtung der Gasräume. Im Fall einer metallgestützten Zelle besteht eine Möglichkeit darin, den dichten Elektrolyten fast vollflächig über das Metallsubstrat aufzutragen und dieses damit abzudichten. Anschließend können die Ränder des Substrates, auf denen sich keine Funktionsschichten befinden, verpresst und mit einem Rahmen verschweißt werden. Der Stack wird dann abwechselnd aus Zellebenen und Zwischenebenen (Interkonnektoren) aufgebaut. Der Verbund zwischen zwei benachbarten Ebenen erfolgt mittels eines Glaslots, welches während der Fügung des Stacks auskristallisiert.

2.3.3. Werkstoffe für die SOFC

Nachdem die Werkstoffe der Funktionsschichten in gängigen SOFC-Konzepten bereits in den beiden vorherigen Unterkapiteln kurz angesprochen wurden, sollen sie mit Blick auf die Plansee MSC in diesem Abschnitt noch einmal ausführlicher behandelt werden.

Grundsätzlich ist die Wahl eines bestimmten Materials nicht nur eine Frage der Leistungsfähigkeit. Auch die chemische und physikalische Kompatibilität, z. B. mit Blick auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten, der Preis und die Möglichkeit der technischen Verarbeitung müssen stets beachtet werden. Weiterhin ist die Leistung einer Zelle nicht nur von den verwendeten Materialien, sondern mindestens im gleichen Maße von der Mikrostruktur und Schichtanbindung in der Zelle abhängig.

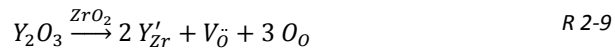
Anode. Die gängigste Anode für die SOFC ist die Nickel/8YSZ-Cermet-Anode. Die elektrochemische Reaktion findet an der Dreiphasengrenze zwischen dem metallischen Nickel, der 8YSZ-Keramik und dem Gasraum statt. Dabei ist das Nickel maßgeblich für die Oxidation des Brennstoffs verantwortlich während das 8YSZ durch seine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit die benötigten Sauerstoffionen aus der Reduktionsreaktion auf der Kathodenseite bereitstellt. Diese rekombinieren schließlich mit den Wasserstoffionen zum Reaktionsprodukt Wasser. Bis heute hat sich die Cermet-Anode vor allem deshalb etabliert weil sie nicht nur kostengünstig zu fertigen ist sondern das metallische Nickel bei typischen Betriebstemperaturen einer SOFC im Bereich 700 °C auch als guter Katalysator sowohl für den Umsatz des Wasserstoffs als auch für etwaige Reformierungsreaktionen geeignet ist [22,23].

Elektrolyt. Der Elektrolyt hat in den meisten planaren SOFCs zwei entscheidende Aufgaben. Zum einen stellt er sicher, dass die Prozessgase der Anode und der Kathode nicht miteinander in Berührung kommen. Er muss folglich gasdicht sein. Zum anderen fungiert er als Ionenleiter, der den Transport der Sauerstoffionen von der Kathodenseite zur Dreiphasengrenze auf der Anodenseite bewerkstelligt. Für diese Aufgabe ist es zwingend erforderlich, dass das Material unter betriebsrelevanten Bedingungen praktisch keine elektrische Leitfähigkeit besitzt. Diese würde einen Kurzschluss auslösen. Doch es gibt noch weitere Anforderungen, welche das Material der Wahl erfüllen muss. So ist eine chemische Stabilität sowohl in oxidierender als auch in reduzierender Atmosphäre unerlässlich und gleichzeitig darf das Material nicht mit den angrenzenden Funktionsschichten reagieren. Und wie für alle anderen Komponenten gilt auch für den Elektrolyten, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient zum Rest des Systems passen muss, um beim Aufheizen bzw. Abkühlen der Zelle nicht zu reißen.

Am häufigsten als Elektrolyt eingesetzt werden stabilisierte Zirkoniumdioxide. Dieses ist ohne Dotierung ein Isolator. Durch Beimischung von Scandium-, Ytterbium- oder Yttriumoxid wird die kubische Phase des Zirkoniumdioxids über den gesamten relevanten Temperaturbereich einer SOFC stabilisiert. Somit durchläuft der Elektrolyt beim Anfahren der Zelle keinen Phasenübergang, welcher mechanische Spannungen in die Zelle eintragen würde. Gleichzeitig werden Defekte im Kristallgitter erzeugt welche letztlich für die Sauerstoffionenleitfähigkeit des Materials verantwortlich sind. Die Wahl der Dotierung des Elektrolyten hängt von den Anforderungen ab. So ermöglicht die Dotierung von Zirkoniumdioxid mit Scandiumoxid (Scandium-stabilized Zirconia, ScSZ) eine höhere ionische Leitfähigkeit als es mit Yttriumoxid (Yttrium-stabilized Zirconia, YSZ) der Fall ist. Dies geht

jedoch mit höheren Materialkosten einher und die Langzeitstabilität ist noch nicht ausreichend untersucht. [24]

Der am weitesten verbreitete Elektrolyt ist deshalb Zirkoniumdioxid mit 8 mol-% Yttriumoxid. Auf Gitterebene besetzen Y^{3+} -Ionen den Platz von vierwertigen Zr^{4+} -Ionen. Um die Neutralitätsbedingung zu erfüllen werden Sauerstoffleerstellen V_{O} gebildet. R 2-9 fasst die Stabilisierung von Zirkoniumdioxid durch Yttriumoxid in der Kröger-Vink-Notation zusammen [25].



Demnach kann das Yttrium auf dem Gitterplatz des Zirkoniums als Punktdefekt aufgefasst werden. Die Defektgleichung zeigt weiterhin, dass die Konzentration der Sauerstoffleerstellen nur von der Konzentration des Dotierungselements abhängig ist. Für zwei Yttrium-Ionen entsteht eine Leerstelle. Darüber hinaus ist die Sauerstoffleerstellenkonzentration unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung. Diese Eigenschaft ist von großer Wichtigkeit, da der Elektrolyt bei Kontakt mit der sauerstoffarmen Atmosphäre auf der Anodenseite und der sauerstoffreichen Atmosphäre auf der Kathodenseite keine chemische Dehnung zeigt. Da eine Sauerstoffleerstelle im Kristallgitter mehr Platz benötigt als ein Sauerstoffion, würde die Bildung zusätzlicher Sauerstoffleerstellen Spannung im Elektrolyten induzieren, welche die Schicht schädigen könnten. Weiterhin nimmt die Leitfähigkeit für Sauerstoffleerstellen mit zunehmender Temperatur exponentiell zu [26]. Gleichzeitig limitiert das Material allerdings die Betriebstemperatur nach unten hin. Im Temperaturbereich um 600 °C ist Ionenleitfähigkeit von 8YSZ so gering, dass lediglich durch den Einsatz eines Dünnschichtelektrolyten noch für eine ausreichende Ionenleitfähigkeit gesorgt werden kann.

Diffusionsbarriere (MSC: DBL-2). Die Diffusionsbarriere zwischen dem Elektrolyten und der Kathode wurde nötig, als man von vornehmlich elektronisch leitenden Kathoden zu Mischleitern wechselte. Diese enthalten meist Strontium welches bei Kontakt mit dem Elektrolyten eine isolierende Strontiumzirkonat-Schicht ausbildet. Um dies zu verhindern wird eine Diffusionsbarriere aus GDC eingefügt. Bei ASCs kann diese entweder mittels Siebdruck und anschließender Sinterung oder als Dünnschicht über beispielsweise Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) aufgebracht werden. In der Praxis zeigt sich, dass siebgedruckte GDC-Schichten trotz Sinterung bei 1300 °C nicht so stark verdichten, dass die Bildung des Strontiumzirkonats unterbunden werden könnte. Der Prozess wird lediglich verlangsamt. Zellen mit über PVD abgeschiedenem GDC hingegen zeigen eine höhere Leistung [27].

Ähnlich wie der Elektrolyt ist auch GDC ein Sauerstoffionenleiter. Im Gegensatz zum 8YSZ ist die Defektchemie des GDC stark abhängig von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck. So besitzt GDC gerade bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken eine nicht zu vernachlässigende elektronische Leitfähigkeit [28]. Trotz dieser Eigenschaft wird GDC auch als Elektrolytmaterial in Betracht gezogen, jedoch

mit der klaren Vorgabe, dass die Betriebstemperatur des Systems hinreichend gering sein muss (max. 600 °C).

Kathode. Bereits zu Beginn der Entwicklung der SOFC wurden keramische Kathodenwerkstoffe vom Perowskit-Typ (ABO_3) eingesetzt. Anfangs wurden vor allem elektronenleitende Keramiken aus der Familie der Lanthanmanganate (LaMnO_3) favorisiert. Um die Leistung der Kathode zu erhöhen wurde das Material mit Strontium dotiert ($(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$) und zusätzlich eine ionenleitende Phase, nämlich 8YSZ, beigemischt. Ein Nachteil dieser Kompositkathoden ist die Begrenzung der Sauerstoffreduktion auf die Dreiphasengrenze zwischen dem Perowskit, dem 8YSZ und dem Gasraum.

Leistungssteigerungen konnten durch den Wechsel auf einphasige mischleitende Kathoden erreicht werden. Besonders die strontium- und cobaltdotierten Lanthanferfite zeigten eine höhere Leistung verglichen mit konventionellen LSM/8YSZ-Kathoden. Jedoch erfordert der höhere Wärmeausdehnungskoeffizient angepasste Sinterbedingungen um die Stabilität der Kathodenschicht zu gewährleisten [29].

Bedingt durch das Strontium auf dem A-Platz findet die im vorigen Abschnitt (Diffusionsbarriere) beschriebene Nebenreaktion mit dem 8YSZ-Elektrolyten statt, welche die GDC-Diffusionsbarriere nötig macht. Tabelle 2-2 fasst die Wärmeausdehnungskoeffizienten einiger potentieller Kathodenmaterialien sowie der GDC-Diffusionsbarriere und des Elektrolyten zusammen.

Tabelle 2-2: Wärmeausdehnungskoeffizienten verschiedene Werkstoffe für die SOFC

Bezeichnung	Zusammensetzung	WAK [$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]	Quelle
LSM	$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.30}\text{Mn}_{1.00}\text{O}_{3-\delta}$	12,3	[30]
LSF60	$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{3-\delta}$	16,3	[31]
LSCF58	$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$	17,4	[29]
LSCF60	$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$	17,5	[32]
LSC60	$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{1.00}\text{O}_{3-\delta}$	20,5	[32]
GDC	$\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$	12,5	[30]
8YSZ	$\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	10,7	[33]

2.3.4. Kathodenwerkstoff LSCF

Aktuell sind LSCF58 und LSCF60 die am häufigsten anzutreffenden Kathodenmaterialien für SOFC im Temperaturbereich um 700 °C, die sogenannten „intermediate temperature“ SOFC (IT-SOFC). Diese zeigen eine geringere elektrische und ionische Leitfähigkeit als beispielsweise LSC, dessen B-Platz nur mit Cobalt besetzt ist [32]. Jedoch ermöglicht das Eisen auf dem B-Platz eine Annäherung des Wärmeausdehnungskoeffizienten an den der Diffusionsbarriere und des Elektrolyten. Weiterhin kommt die Dotierung der Stabilität des Materials zu Gute. Perowskite verfügen häufig über eine (verzernte) kubische Elementarzelle. Darin besetzen die großen A-Platzkationen die Ecken des Würfels und das kleine B-

Platzkation sitzt in der Mitte der Elementarzelle. Eine Möglichkeit die Stabilität eines Perowskit zu bewerten ist die Goldschmidt-Regel (Gl. 2-7).

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad \text{Gl. 2-7}$$

Diese setzt die Ionenradien der A- und B-Platz- sowie der Sauerstoffionen ins Verhältnis und berechnet daraus einen Toleranzfaktor t . Für Perowskite liegt dieser im Bereich von 0,8 – 1,1, wobei Werte $t < 1$ auf eine verzerrte Elementarzelle hindeuten und es bei Werten $t \gg 1$ häufig zur Ausbildung einer Zweitphase kommt [34]. Für Perowskite mit verschiedenen Kationen auf dem A- bzw. B-Platz muss ein der Stöchiometrie entsprechend gemittelter Ionenradius berechnet werden. Tabelle 2-3 fasst die Ionenradien der im LSCF vorhandenen Ionen zusammen.

Tabelle 2-3: Ionenradien im LSCF in Abhängigkeit der Koordination und der Ladung. Daten aus [35].

Element	Koordinationszahl	Ladung	Ionenradius [nm]
Lanthan	12	+3	0,136
Strontium	12	+2	0,144
Cobalt	6	+2/+3/+4	0,0745/0,0545/0,0530
Eisen	6	+2/+3/+4	0,0780/0,0645/0,0585
Sauerstoff	8	-2	0,140

Aufgrund des Ladungsunterschieds und dem damit verbundenen Größenunterschied zwischen den A-Platz-Kationen besitzt LSCF bei einer hinreichend hohen Dotierung mit Strontium keine kubische Elementarzelle, sondern eine verzerrte Abweichung davon. Für die Stöchiometrie $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$ handelt es sich um eine rhomboedrische Elementarzelle ($t = 0,873$). Die leichte Unterstöchiometrie von zwei Prozentpunkten des Lanthans auf dem A-Platz wird eingesetzt, da sich diese positiv auf die Leistung und die Sintereigenschaft der Kathode auswirken soll und wurde im Zuge der Entwicklung anodengestützter Zellen im Forschungszentrum Jülich entwickelt [29] und für die Plansee MSC übernommen.

Defektchemie und Leitfähigkeitsmechanismus von LSCF. Die Leitfähigkeit einer Keramik ist in der Regel direkt mit ihrer Defektchemie gekoppelt. Deshalb ist eine kurze Diskussion der Defekte im Kristallgitter nötig, um die Leitfähigkeit von LSCF zu beschreiben.

Im Fall von LSCF kann die Dotierung mit Strontium auf dem A-Platz als intrinsischer Defekt beschrieben werden. Im Gegensatz zum dreiwertigen Lanthanion ist das Strontiumion nur zweifach positiv geladen. Formal ist das Strontiumion daher negativ geladen. Diese negative Ladung muss vom Kristall kompensiert werden um die Ladungsneutralität zu erhalten. Dies kann gemäß dem Defektgleichgewicht in Gl. 2-8 sowohl über die über die Bildung von zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ als auch über einen Valenzwechsel des Eisens stattfinden, welches vom dreiwertigen zum vierwertigen Ion wechselt [36].

$$[Sr'_{La}] = [Fe_{Fe}] + 2 [V_{\ddot{O}}] \quad Gl. 2-8$$

Das intrinsische Gleichgewicht zeigt damit, weshalb die Sauerstoffleerstellenkonzentration und damit auch die Ionenleitfähigkeit von LSCF mit zunehmendem Strontiumgehalt zunehmen. [32,36]. Zusätzlich kommt es bei hohen Temperaturen zu einer Disproportionierung von Cobalt (Gl. 2-9). Darunter versteht man, dass ein Paar von zwei dreiwertigen Cobaltionen ihre Valenz so wechseln, dass die Summe der Ladungen unverändert bleibt.

$$2[Co_{Co}^x] \rightleftharpoons [Co_{Co}] + [Co'_{Co}] \quad Gl. 2-9$$

Weiterhin steht die Sauerstoffleerstellenkonzentration in direkter Abhängigkeit zum Sauerstoffpartialdruck der Umgebung.

$$[O_{\ddot{O}}^x] + [B_B] \rightleftharpoons [V_{\ddot{O}}] + 2[B_B^x] + \frac{1}{2} O_2 \quad Gl. 2-10$$

Demnach ist die Bildung von Sauerstoffleerstellen mit einer Reduktion eines B-Platzkations verbunden. Zusammengefasst beschreibt Gl. 2-8 das intrinsische Gleichgewicht des Gitters, wohingegen Gl. 2-9 und Gl. 2-10 das Gleichgewicht mit der Umgebung bei einer bestimmten Temperatur und Atmosphäre zeigt.

Weiterhin lässt sich anhand von Gl. 2-8 gut nachvollziehen, warum es sich bei LSCF um einen p-Leiter handelt. Durch den Ladungsausgleich der Strontiumionen auf dem A-Platz entstehen Elektronenlöcher auf dem B-Platz. Diese sind die Ursache für die elektrische Leitfähigkeit des LSCF nach dem sogenannten Sprungmechanismus (engl.: small polaron hopping mechanism). Dieser wird thermisch aktiviert und läuft in zwei Schritten ab. Zunächst springt das Elektronenloch auf den nächsten Nachbar des Eisenions. Dies ist im Perowskit ein Sauerstoffion. Da ein Sauerstoffion mit der Wertigkeit -1 nicht stabil ist, übernimmt es im zweiten Schritt ein Elektron vom nächstgelegenen B-Platz Kation. Auf diese Art sind die Ladungsträger im Kristallgitter mobil. Jedoch zeigt die elektrische Leitfähigkeit von LSCF ein Maximum, welches sowohl von der Temperatur als auch vom Strontiumgehalt abhängt. Für die gängige Stöchiometrie $La_{0,60}Sr_{0,40}Co_{0,20}Fe_{0,80}O_{3-\delta}$ liegt es bei etwa 550 °C [36]. Danach nimmt die elektrische Leitfähigkeit wieder ab. Der Grund für dieses Verhalten ist die bei hoher Temperatur zunehmende Bildung von Sauerstoffleerstellen nach Gl. 2-10. Diese führt nicht nur zur Reduktion der Ladungsträger (die Fe^{4+} - und Co^{4+} -Ionen), sondern auch zu einer Unterbrechung der Leitungswege, wenn das Sauerstoffion als Brücke zwischen zwei B-Platzkationen fehlt.

Stabilität von LSCF. Die bis hier dargestellten Zusammenhänge geben auch eine Übersicht über die Grenzen der Stabilität von LSCF. In einer SOFC-Kathode kann es durch das komplexe Zusammenspiel der Zellreaktion, welche Sauerstoff verbraucht, und der Mikrostruktur der Kathode und Kontaktschicht zur Ausbildung eines mehr oder minder starken Gefälles im Sauerstoffpartialdruck kommen [37]. Mit abnehmendem $p(O_2)$ nimmt die Sauerstoffleerstellenkonzentration im LSCF zu. Dies verringert die elektronische

Leitfähigkeit. Ist der Sauerstoffpartialdruckgradient in der Kathode bezogen auf die Sauerstoffpartialdruck im Kathodengas hinreichend stark ausgeprägt, kann es beim Unterschreiten eines kritischen $p(\text{O}_2)$ zur Zersetzung des Perowskiten kommen [38–40]. Eine Zersetzung in Folge eines verringerten $p(\text{O}_2)$ setzt gemäß Kuhn et al. bei einer Temperatur von 700 °C im Bereich von $p(\text{O}_2) < 1 \times 10^{-8}$ bar ein [39]. Wie in Kapitel 4.5.4 jedoch gezeigt werden wird, kann es bereits oberhalb dieses Wertes zu einer Schädigung der Kathode kommen [40].

2.3.5. Strontiumsegregation

Neben den zuvor vorgestellten Prozessen auf Gitterebene, welche das Leitfähigkeitsverhalten von LSCF erklären, ist die Strontiumsegregation der wohl wichtigste Prozess, wenn es um die Interaktion von strontiumhaltigen Kathoden mit gasförmigen Chromverbindungen geht. Darunter versteht man die Anreicherung einer strontiumreichen Phase an der Oberfläche eines LSCF Partikels, die sowohl bei der Sinterung der Kathode als auch beim Zellbetrieb bei hinreichend hoher Betriebstemperatur auftreten kann. Dieser Prozess lässt sich, je nach Probenotyp und Versuchsführung, mit verschiedenen Methoden analysieren. Bei Dünnschichten haben sich vor allem oberflächensensitive spektroskopische Methoden wie die XPS oder bildgebende Verfahren wie die Rasterkraftmikroskopie etabliert. Aber auch nasschemische Methoden wie die ICP-MS werden in der Literatur zur Quantifizierung der Strontiumspezies beschrieben [41]. Sind die Ausscheidungen hinreichend groß, genügt aber auch ein leistungsfähiges Rasterelektronenmikroskop. Die Strontiumsegregation wurde bereits an zahlreichen Perowskiten untersucht. In Folge dessen gibt es zahlreiche Theorien, welche den Prozess erklären. So kommen Szot et al. in einer frühen Arbeit an SrTiO_3 zum Schluss, dass nur eine kinetische Entmischung der Grund für die Strontiumsegregation sein kann [42]. Ihre Theorie wird zum einen von der vergleichsweise hohen Mobilität von Strontiumionen und zum anderen mit den recht langen Diffusionswegen von eben diesen Ionen gestützt. Tatsächlich besitzen Strontiumionen die höchste Mobilität aller Kationen in LSCF [43]. Triebkraft für die Migration der Strontiumionen können verschiedenste Gradienten sein, wie beispielsweise thermische, elektrische, mechanische oder chemische Unterschiede. Ding et al. untersuchten die Strontiumsegregation von LSCF mittel ab-initio Berechnungen. Auf Basis ihres Modells konnten sie zwei dominierende Triebkräfte für die Strontiumsegregation ausmachen. Bedingt durch seinen höheren Ionenradius (vgl. Tabelle 2-3) steht das Sr^{2+} -Ion stets unter hohen Druckspannung durch die 12 Sauerstoffionen in direkter Nachbarschaft. Eine Möglichkeit diese Spannung zu relaxieren ist das Umlagern der A-Platz-Kationen im Kristallgitter, was schließlich zur Strontiumsegregation führt. Eine weitere Triebkraft ist die Ladung der Ionen. So ist mehr Energie nötig um ein dreiwertiges Kation an der Oberfläche zu stabilisieren im Vergleich zu einem zweiwertigen Ion wie Strontium. [44]

Die Strontiumsegregation ist nicht nur aufgrund der Chromdegradation von Bedeutung. Die Anreicherung von Strontium an der Oberfläche einer porösen Kathode hat auch einen direkten Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften. So konnte gezeigt werden, dass

die Strontiumsegregation zu einer Verminderung der Zelleistung führt, da die für die Reduktion des Sauerstoffs benötigten Zentren nicht mehr erreicht werden können [45,46].

2.3.6. Plansee MSC Konzept

Das Konzept für die Plansee MSC stammt aus einer gemeinschaftlichen Entwicklung mit dem Forschungszentrum Jülich [10,47]. Als Ausgangspunkt diente die im Forschungszentrum Jülich entwickelte planare anodengestützte SOFC, weshalb sich beide Konzepte gerade bei der Wahl der Materialien für die Funktionsschichten sehr ähneln.

Das Substrat für diese MSC ist eine Eigenentwicklung von Plansee und seit 2008 im Produktportfolio. Es handelt sich um eine korrosions- und kriechbeständige ODS-Legierung („oxide dispersion strengthened“) mit der Bezeichnung „intermediate temperature metal“ (ITM). Im Detail handelt es sich um eine Eisenlegierung mit 26 % Chrom und Zusätzen von Molybdän, Titan und Yttriumoxid (exakte Bezeichnung: $\text{Fe}_{26}\text{Cr}(\text{Mo},\text{Ti},\text{Y}_2\text{O}_3)$) [48].

In der MSC wird das ITM-Substrat in Form einer porösen gesinterten Platte eingesetzt und hat eine Dicke im Bereich von 0,3 – 0,8 mm. Auf das Substrat wird zunächst mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition, PVD) eine erste Diffusionsbarriere (DBL-1) aufgebracht. Diese soll die Interdiffusion von Chrom und Eisen aus dem ITM und dem Nickel aus der Anode unterdrücken und besteht aus GDC [49,50]. Sie hat eine Dicke von 0,4 μm . Auf das vorbehandelte Substrat wird nun in drei Schritten die Anode über ein Siebdruckverfahren aufgebracht, wobei die Partikelgröße in der Siebdruckpaste mit jedem Schritt kleiner wird. Dies ist nötig, um zu verhindern, dass die kleinen Partikel der Anode in die Poren des ITMs eindringen. Weiterhin ändert sich neben der mittleren Partikelgröße auch das Nickel/8YSZ-Verhältnis. Dieses liegt in den ersten beiden Schichten bei Ni/8YSZ 60/40. In der letzten Schicht dagegen bei 80/20. Nach jeder Auftragung folgt ein Sinterschritt in reduzierender Wasserstoff-Atmosphäre. Beim Elektrolyten kommt eine spezifische Randbedingung der MSC zum Tragen. Bedingt durch das Metallsubstrat ist eine Sinterung unter Luft und Temperaturen jenseits von 1000 °C ausgeschlossen. Um dennoch einen dichten Elektrolyten zu erzeugen wird eine spezielle Variante des Gasfluss-Sputterns (PVD-GFS) eingesetzt [51]. Dabei handelt es sich um eine Art des Hohlkathoden-Sputterns, bei dem der Gasstrom bzw. das Plasma durch einen Spalt zwischen zwei Targets strömt und der Materialabtrag von den Targets über eine Glimmentladung stattfindet. Diese Methode wird vor allem deshalb gewählt, weil sie in der Lage ist, auch nicht komplett ebene Strukturen, hinreichend dicht und mit der gewünschten Dicke zu beschichten [52]. Auf dem Elektrolyten wird eine weitere Dünnschicht aufgebracht. Dabei handelt es sich um eine zweite Diffusionsbarriere (DBL-2) aus GDC, welche eine Interaktion der siebgedruckten Kathode mit dem Elektrolyten unterbinden soll [50]. Bei der Kathode handelt es sich um einen dotierten Perowskit aus der Familie der Lanthan-Ferrite. Ausgangspunkt ist die im Forschungszentrum Jülich entwickelte $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) Kathode. Diese wird in anodengestützten Zellen im Temperaturbereich von 1040 – 1080 °C unter Luft gesintert. Da dies bei der MSC aus vorgenannten Gründen nicht möglich ist, erfolgt hier eine sogenannte in-situ Aktivierung. Dabei wird der Stack für 100 h bei 850 °C gehalten. In dieser Zeit kristallisiert das Glaslot aus, was zur Dichtung des Stacks führt. Die Kathode wird aktiviert,

indem Luft durch das Kathodenmanifold geleitet wird. Abbildung 2-5 zeigt den Querschnitt einer Plansee MSC mit allen Funktionsschichten.

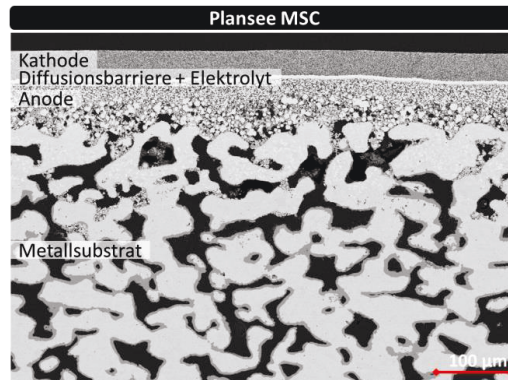


Abbildung 2-5: REM-Querschnitt einer MSC der Firma Plansee SE

2.3.7. Weitere MSC Konzepte

Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark (DTU). Das an der DTU entwickelte MSC Konzept nutzt als tragende Struktur ein foliengegossenes Substrat aus einer Eisenlegierung mit 22 % Chrom auf welche eine Cermet-Stützstruktur für die Anode aufgebracht wird. Dieses Cermet besteht neben der metallischen Eisen/Chrom-Phase aus YSZ. Eine Besonderheit dieses Zellkonzeptes ist, dass das Metallsubstrat und der Elektrolyt, mit Scandium und Yttrium dotiertes ZrO_2 (ScYSZ), mittels Foliengießen getrennt voneinander hergestellt werden und anschließend in einem Laminierprozess verbunden werden. Es folgt der einzige Sinterschritt, welcher unter reduzierender Atmosphäre stattfindet. Im Anschluss erfolgt eine Infiltration mit einer GDC/Nickel-Precursorlösung, welche nach einer Aktivierung bei 350 °C die Anode darstellt. Als Kathode kommt eine Mischung aus einem mischleitenden Perowskit (z. B. LSCF) und GDC zum Einsatz. Ähnlich wie bei der ersten Generation der Plansee MSC wird die Kathode in-situ bei 800 °C aktiviert. [53] Auf Zellebene konnten mit diesem Aufbau Leistungsdichten im Bereich von 400 mW cm^{-2} bei 0,7 V und 650 °C erreicht werden [53].

Ceres Power, Vereinigtes Königreich. Die MSC von Ceres Power ist eine der ersten, welche für den kommerziellen Markt entwickelt wurde. Aufgrund des planaren Metallsubstrates wird die Zelle unter dem Markennamen Steelcell™ vermarktet. Bei dem namensgebenden Metallsubstrat handelt es sich um eine Folie aus einem Niob/Titan stabilisierten ferritischen Stahl. Um die Gasversorgung durch die dichte Folie zu ermöglichen wird diese mittels Laser perforiert [54]. Das Zellkonzept von Ceres Power unterscheidet sich vor allem durch die niedrige Betriebstemperatur im Bereich 500 – 600 °C von anderen Konzepten [55]. Grund für die Limitierung ist der Werkstoff GDC, welcher in allen Funktionsschichten der Zelle vorkommt. Die Anode ist ein Cermet aus Nickel/GDC. Der Elektrolyt besitzt einen symmetrischen Dreischichtaufbau und ist zwischen 10 und 30 µm dick. Die äußeren Schichten des Elektrolyten bestehen aus GDC. Die mittlere Schicht wird als „electron

blocking layer“ bezeichnet, wobei ihre Zusammensetzung unbekannt ist. Bei der Komposit-Kathode handelt es sich um dotierte Lanthanferrite/GDC. [56]

Die geringen Kosten für eine solche MSC sollen unter anderem dadurch zustande kommen, dass die Funktionsschichten über kostengünstige Verfahren wie den Siebdruck aufgebracht werden und lediglich eine Sinterung unter Luftatmosphäre nötig sein soll. In der Literatur wurden Leistungswerte im Bereich von 295 mW cm^{-2} bei 0,75 V und 600 °C berichtet [57].

2.4. Alterungsmechanismen von SOFC/MS

Während gerade zu Beginn der Entwicklung der SOFC die Leistungssteigerung und damit verbunden die Entwicklung neuer Werkstoffe im Vordergrund stand hat sich der Fokus inzwischen etwas verschoben. Es wird intensiv daran gearbeitet die Alterung von SOFC-Systemen einerseits zu verstehen und andererseits so gering wie möglich zu halten [49].

Die Alterung, welche für ein SOFC-System akzeptiert werden kann, hängt maßgeblich mit dem Einsatzzweck zusammen. Für den mobilen Sektor werden Laufzeiten im Bereich von mehreren tausend Stunden angestrebt. Bei größeren Systemen und der damit verbundenen stationären Anwendung sind Laufzeiten von mehreren zehntausend Stunden erstrebenswert [58].

In beiden Fällen bedeutet eine hohe Alterung dass das System größer dimensioniert werden muss, um auch nach einer festgelegten Betriebsdauer noch eine zuvor definierte Leistung liefern zu können.

Grundsätzlich lässt sich die Degradation von SOFCs in drei, nicht vollkommen unabhängige, Kategorien unterteilen. Bei der extrinsischen Alterung handelt es sich um Effekte, welche durch das Einbringen von Fremdstoffen und Verunreinigungen in das System ausgelöst werden. Beispiele sind die Chromvergiftung, sofern das Chrom nicht aus dem zelleigenen Interkonnektor stammt, und die Schwefelvergiftung auf der Anodenseite.

Die intrinsische Degradation beruht hingegen auf Prozessen, die innerhalb der Zelle insbesondere an Grenzflächen auftreten und nicht auf einen externen Auslöser angewiesen sind. Solche Prozesse sind häufig thermisch induziert. So können die Elektroden im Betrieb nachsintern, Interdiffusionsprozesse an den Grenzflächen zwischen den Funktionsschichten stattfinden oder auch Phasenumwandlungen auftreten. Vieler dieser Prozesse sind mehrstufig und teilweise schwer zu quantifizieren. Insbesondere, wenn sie erst im Langzeitversuch (jenseits von 20.000 h) in Erscheinung treten.

Die dritte Möglichkeit, die zur Verringerung der Leistung einer SOFC führt, kann sehr allgemein als thermomechanische Degradation beschrieben werden. Bedingt durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten kann es zu mechanischen Schäden (z. B. Rissbildung entlang der Grenzflächen) kommen wenn ein Stack thermozykliert wird. Die dabei auftretenden Defekte im Zellverbund können zu Leistungseinbußen aufgrund von Kontaktverlust bis zur vollständigen Zerstörung einer Zelle führen. [30]

Im Folgenden werden einige der wichtigsten Degradationsmechanismen erklärt. Die Chromvergiftung wird aufgrund ihrer Wichtigkeit für diese Arbeit separat im Kapitel 2.5 ausführlich behandelt.

2.4.1. Nickelagglomeration

Ein weit erforschtes Degradationsphänomen ist die Vergröberung des Nickels in der Anode. Dieser Prozess findet vornehmlich bei hohen Temperaturen statt und führt zur Bildung von Nickel-Agglomeraten und damit verbunden zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche [59–61]. Die Triebkraft für diese Form der Degradation ist dieselbe wie beim Sintern, nämlich eine Reduzierung der freien Oberfläche. Dabei hängt die Geschwindigkeit des Prozesses maßgeblich von den Betriebsparametern der Zelle ab. Eine hohe Temperatur beschleunigt die Alterung der Anode ebenso wie eine hohe Stromdichte und eine hohe Brenngasnutzung, wobei der Prozess auch bei typischen SOFC-Betriebstemperaturen um 700 °C (verlangsamt) abläuft [62,63].

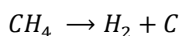
2.4.2. Reoxidation der Anode

Ein weiterer an der Anode beheimateter Degradationsmechanismus ist die Oxidation des Nickels. Dabei handelt es sich um einen Folgeprozess, nachdem es zu einem Sauerstoffdurchtritt von der Kathoden- zur Anodenseite kommt. Gründe für einen Gasdurchtritt können Probleme in der Dichtung des Stacks oder Schäden am Elektrolyt sein. In diesem Fall ist jedoch mit einer gleichzeitigen Beschädigung der Kathode zu rechnen. Auch in einem vollständigen SOFC-System kann es ohne Zellschädigung zu einer Reoxidation der Anode kommen, wenn beispielsweise ein vorgeschalteter Reformer freigebrannt werden muss, um kohlenstoffhaltige Abscheidungen zu entfernen. In diesem Fall wird der Reformer mit Luft betrieben, die im Fall einer unvollständigen Umsetzung die Anode schädigen kann.

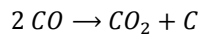
2.4.3. Verkokung der Anode

Wie bereits in der Einleitung beschrieben ist einer der größten Vorteile der SOFC die interne Reformierung des Brenngases. Diese erlaubt den Einsatz von Kohlenwasserstoffen auf der Anodenseite ohne einen vorgeschalteten kostenintensiven Reformer. Von entscheidender Bedeutung für den internen Reformierungsprozess ist metallisches Nickel, welches nicht nur die Oxidation des Wasserstoffs katalysieren kann, sondern auch die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe. Jedoch stellt der Einsatz eines kohlenstoffhaltigen Gases besondere Ansprüche an die anodenseitigen Betriebsparameter der Zelle. So muss der Wasserdampfgehalt so eingestellt sein, dass die entsprechende Reaktion vollständig ablaufen kann. Für die Methanisierung (R 2-5) muss das Verhältnis von Wasser zu Methan mindestens bei 1 : 1 liegen. Enthält der Eingangsvolumenstrom zu wenig Wasser können unerwünschte Nebenreaktionen auftreten (z. B. R 2-10 und R 2-11), welche elementaren Kohlenstoff auf der Anodenoberfläche bilden.

Methan-
Cracking



R 2-10

Boudouard-
Reaktion

R 2-11

Diese Reaktionen werden ebenfalls vom Nickel katalysiert. Dies wird als Verkokung der Anode bezeichnet. Der Kohlenstoff hat gleich mehrere, für die Leistung der Zelle negative Effekte. Die Vergröberung des Nickels wird verstärkt und gleichzeitig werden die aktiven Zentren blockiert, sodass sie nicht für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. [64]

2.4.4. Schwefelvergiftung der Elektroden

Die Vergiftung der Elektroden einer SOFC mit Schwefel gehört zu den bekanntesten extrinsischen Degradationsmechanismen. Der Schwefel kann z. B. als H_2S im Anoden- oder als SO_2 im Kathodengas vorliegen. Anodenseitig handelt es sich bei den Schwefelverbindungen meistens um Reste aus einem vorgeschalteten Reformationsprozess von Kohlenwasserstoffen oder Verunreinigungen im Erdgas. Das vollständige Abtrennen der Schwefelverbindungen aus dem Gas ist technisch zwar möglich jedoch mit hohen Kosten verbunden. Die schwefelbedingte Degradation wird meist mit der Adsorption der Schwefelspezies auf der Oberfläche der Nickelpartikel oder bei hohen Schwefelkonzentrationen (mehrere 100 ppm Schwefel) der Reaktion zum Nickelsulfid in Verbindung gebracht [65]. Grundsätzlich genügen aber bereits Mengen im unteren ppm-Bereich um einen deutlichen Leistungsverlust hervorzurufen [66]. Weiterhin haben Untersuchungen gezeigt, dass die durch Schwefel verursachten Leistungseinbußen mit abnehmender Betriebstemperatur zunehmen und schließlich auch zum Ausfall einer Zelle führen können [67].

Für metallgestützte Zellen wird neben der klassischen Nickel/8YSZ-Anode auch eine Nickel/GDC-Anode vorgeschlagen [68]. Im Zuge dieser Entwicklung konnte in Modellversuchen am Werkstoff GDC nachgewiesen werden, dass unter reduzierenden Bedingungen Schwefel in das GDC-Gitter eingebaut wird [69]. Auch ein solcher Prozess kann die Leistung einer Anode beeinflussen.

Auf der Kathodenseite einer SOFC wird Schwefel vor allem dann interessant, wenn es sich um Tests unter realen Bedingungen handelt. Wird ein Fahrzeug mit SOFC-Technologie beispielsweise in der Nähe eines größeren Industriehafens bewegt, ist mit einem erhöhten Schwefelgehalt aus den Abgasen der Schiffsdiesel zu rechnen. Diese Schwefelspezies reagieren vornehmlich mit dem Strontium aus der Kathode und bilden dabei SrSO_4 -Kristallite [70].

2.4.5. Degradation von Elektrolyt und Diffusionsbarriere

Der Elektrolyt in einer SOFC ist zum einen für den Transport der O^{2-} -Ionen von der Kathode zur Anode verantwortlich. Weiterhin trennt er auch die beiden Gasräume und ist damit auf der Kathodenseite mit einer oxidierenden Atmosphäre und auf der Anodenseite mit einer stark reduzierenden Atmosphäre in direktem Kontakt. Es erscheint daher wenig verwunderlich, dass auch der Elektrolyt im Zuge des Stackbetriebs Alterungserscheinungen zeigt.

Bei den stationären Systemen bestehend aus anodengestützten Zellen mit siebgedruckten Schichten gibt es mehrere Einflüsse. Zum einen ist die Reinheit der Ausgangsmaterialien sehr wichtig um einen dichten Elektrolyten zu erhalten. Ein weiteres Problem, welches im Zuge eines 34.000 h Stacktests entdeckt wurde, ist die Mangandiffusion im Stack. Es zeigte sich, dass Mangan-Ionen in kleinen Poren im Elektrolyten zu Manganoxid reagieren können. Dabei werden mechanische Spannungen im Elektrolyten aufgebaut und die Schicht bricht schließlich [71].

Ein weiterer Degradationsmechanismus welcher mit Veränderungen des Elektrolyten zusammenhängt ist die Ausbildung von SrZrO_3 an der Grenze zur Kathode. Um diese unerwünschte Reaktion zu verhindern wird eine Diffusionsbarriere zwischen der Kathode und dem Elektrolyten eingefügt. Diese besteht meist aus gadoliniumdotiertem Ceroxid (GDC). Für anodengestützte Zellen wird diese Schicht aus Kostengründen meist siebgedruckt und bei Temperaturen von ca. 1300 °C gesintert. Diese Temperatur reicht jedoch nicht um eine dichte Schicht zu erzeugen. Dadurch verhindert die Zwischenschicht die Ausbildung der Strontiumzirkonatschicht nicht vollständig und verlangsamt den Prozess nur auf ein tolerables Maß. Der Dünnschichtelektrolyt der MSC besitzt nicht nur eine spezifische Mikrostruktur, sondern führt auch zu geänderten elektrochemischen Bedingungen an den Grenzflächen zu den benachbarten Funktionsschichten. So erhöht sich bedingt durch den geringeren Elektrolytwiderstand bei gleicher Stromdichte die Zellspannung, wenn die Dicke des Elektrolyten abnimmt. Erschwerend kommt hinzu, dass bislang praktisch keine verwertbaren Langzeitmessungen von MSCs nach dem Plansee-Konzept vorliegen.

Im Plansee-Konzept der metallgestützten Zelle wird nicht nur der Elektrolyt sondern auch die Diffusionsbarriere über einen Sputterprozess aufgebracht. Die damit erzeugte Barrierschicht ist dünner, gleichzeitig aber auch dichter. Sie unterdrückt daher die Reaktion zwischen dem Strontium aus der Kathode und dem Zirkoniumdioxid im Elektrolyten effektiver.

2.4.6. Korrosion des Metallsubstrates

Die Korrosion des Metallsubstrates ist ein rein MSC-spezifisches Problem. Der Einsatz eines Metallsubstrates birgt große Vorteile, wenn es um die Thermozyklrierbarkeit und die mechanische Stabilität der Zellen geht [49]. Dafür muss es jedoch auch eine hinreichende elektrische Leitfähigkeit bereitstellen und in den harschen Bedingungen auf der Anodenseite stabil bleiben.

Das in der Plansee-MSC eingesetzte ITM-Substrat bildet eine Cr_2O_3 -Schutzschicht aus, welche das Substrat vor weiterer Korrosion schützen soll. Trotz des geringen Sauerstoffpartialdrucks auf der Anodenseite ist festes Chromoxid unter SOFC-Betriebsbedingungen stabil [72]. Auslagerungsversuche zeigten jedoch, dass diese Schicht nicht langzeitstabil ist, wenn ein hoher Wasserdampfanteil im Anodengas vorliegt. Dieser ergibt sich, wenn eine hohe Brenngasnutzung vorliegt und das Gleichgewicht der Reaktion R 2-1 auf der Seite des Produktes liegt. Der Wasserdampf kann eine kritische Oxidation des Substrates auslösen. Schreitet diese voran, kann es zu einer Unterbrechung der metallischen

Leitungspfade im ITM kommen, wodurch der elektrische Widerstand des Metallsubstrates massiv ansteigt. Und auch die Verdampfung gasförmiger Chromspezies auf der Anodenseite darf nicht vernachlässigt werden, denn das Abdampfen von Chrom wird nicht nur durch Sauerstoff sondern auch durch Wasser begünstigt und führt in diesem Fall zur Bildung von sechswertigen Chromhydroxid-Verbindungen [73]. Eine Verarmung der Substratlegierung an Chrom sorgt nach hinreichend langer Zeit für eine Oxidation des Eisens.

Um dieses Problem zu unterbinden entwickelte Plansee eine der Geheimhaltung unterliegende Schutzschicht für das Metallsubstrat um den Betrieb mit höherer Brenngasnutzung und damit verbunden die einem höheren Wassergehalt im Brenngas zu ermöglichen. Weiterhin besitzt ITM im Vergleich mit anderen Stählen, wie sie z. B. für Interkonnektoren eingesetzt werden, einen höheren Chromanteil, welcher eine kritische Oxidation hinauszögert und damit längere Betriebsdauern ermöglicht.

2.5. Chromdegradation von SOFCs

2.5.1. Chromquellen

Die Chromdegradation ist einer der wichtigsten Prozesse wenn es um den Langzeitbetrieb der SOFC geht. Im Zuge der Entwicklung der SOFC-Technologie wurde die Betriebstemperatur sukzessive verringert. Waren früher Betriebstemperaturen im Bereich von 1000 °C üblich, sind es aktuell nur noch 600 °C – 800 °C. Diese Verringerung der Betriebstemperatur ermöglichte es die teuren, keramischen Interkonnektoren wie z. B. LaCrO_3 gegen metallische Werkstoffe zu ersetzen. Diese sind in der Regel kostengünstiger in der Anschaffung, unkomplizierter in der Verarbeitung, mechanisch stabiler als eine Keramik und besitzen eine hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit [73]. Besonders eisenhaltige Stähle mit mehr als 20% Chrom sowie Chrombasislegierungen wurden als vielversprechende Interkonnektorwerkstoffe in Betracht gezogen [73]. Diese bilden unter oxidierender Atmosphäre eine Oxid- oder Spinellschicht auf ihrer Oberfläche, welche den darunterliegenden Stahl vor weiterer Korrosion schützt. Jedoch sind genau diese Oxidschichten teilweise für die chrombedingte Degradation verantwortlich. Das bereits in Kapitel 2.3.6 vorgestellte ITM (Plansee) sowie das in Jülich entwickelte Crofer22APU (ThyssenKrupp) sind zwei gängige metallische Interkonnektoren. Ihre Zusammensetzungen sind in Tabelle 2-4 zusammengefasst.

Tabelle 2-4: Zusammensetzung von ITM und Crofer22APU. Angaben in Gew.-% [74]

Material	Fe	Cr	Ni	Al	Si	Mn	Ti	Y	C	N	La	Mo
Crofer22APU	76,72	22,7	0,020	0,02	0,02	0,38	0,07	-	0,002	0,004	0,06	-
ITM	73,14	26,0	0,016	0,03	0,01	0,34	0,20	0,25	0,010	0,004	-	1,90

ITM zählt zu jenen Metallen, die unter oxidierender Atmosphäre eine Schutzschicht aus Chromoxid bilden. Crofer22APU hingegen bildet eine Doppelschicht, bestehend aus einem (Cr,Mn)-Spinell und darunter ebenfalls eine Chromoxid-Schicht. Es zeigte sich jedoch, dass diese Schutzschichten unter SOFC-typischen Betriebsbedingungen nicht hinreichend stabil

sind und eine merkliche Chromdabdampfung zu beobachten ist, wenn keine weiteren Gegenmaßnahmen getroffen werden.

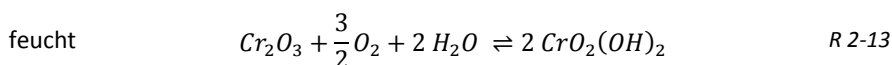
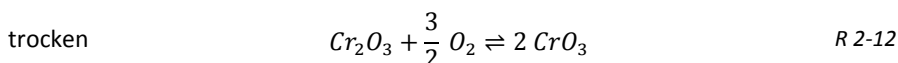
Eine Methode um die Menge an Chrom zu quantifizieren, welche von einer Probe abdampft, ist die Transpirationsmethode [75]. Dabei wird eine Probe mit exakt definierter Geometrie und Oberfläche in einem Rohrofen erhitzt und mit einem Trägergasstrom überströmt. Am Ende des Ofens befindet sich eine Chromfalle, in welcher das Chrom gebunden und anschließend mittels nasschemischer Analyse untersucht werden kann. Dabei sind verschiedene Ausführungen der Chromfalle möglich. Eine recht einfache Möglichkeit besteht darin, einen Reaktionspartner für die gasförmige Chromspezies anzubieten. Hier hat sich Natriumkarbonat (Na_2CO_3) etabliert [75]. Eine andere Möglichkeit besteht in einer Kühlfalle, welche den Luftstrom aus dem Ofen schlagartig auf eine Temperatur abkühlt, bei welcher das Chrom wieder in den festen Aggregatzustand wechselt [74]. Gerade die letzte Methode hat den Nachteil, dass die Messapparatur nach dem Versuch mit Flusssäure gespült werden muss, um zu gewährleisten, dass sämtliches Chrom erfasst wird. Eine Weiterentwicklung besteht darin, den Gasstrom durch ein Flüssigkeitsbad mit definierter Leitfähigkeit zu leiten [76]. Durch das Lösen der Chromspezies in der Flüssigkeit verändert sich deren Leitfähigkeit. Mit Hilfe einer Kalibrierreihe kann nun mit einer Leitfähigkeitsmessung der Chromgehalt online gemessen werden. Aufwändiges Lösen der Chromspezies mit korrosiven Medien entfällt.

Transpirationmessungen verschiedener Interkonnektorwerkstoffe haben gezeigt, dass sich die Ausprägung der Chromabdampfung je nach Art der äußeren Oxidschicht unterscheidet. Stähle, die eine Cr_2O_3 -Schicht ausbilden, zeigen die höchste Chromverdampfung, wobei der Unterschied zu den Stählen mit einer Spinell-Schicht nicht groß ausfällt [74].

Gerade auf Systemebene gibt es neben den Interkonnektoren noch weitere mögliche Chromquellen. So bestehen in der Regel auch die Zuleitungen zum Stack und vorgeschaltete Systemelemente (engl.: balance-of-plant (BoP) components) aus metallischen, chromhaltigen Werkstoffen. Werden diese, z. B. aus Effizienzgründen oder wegen eines vorgeschalteten Reformers, vorgeheizt, kann auch von ihnen eine signifikante Menge Chrom abdampfen und in den Stack eingetragen werden.

2.5.2. Einflussparameter der Chromverdampfung

Der Grund für das Abdampfen der Chromspezies ist die begrenzte thermodynamische Stabilität des Chromoxids und anderer chromhaltiger Oxidschichten. In oxidierender Atmosphäre reagieren diese mit Sauerstoff und, sofern vorhanden, mit Wasserdampf gemäß der Reaktionen R 2-12 und R 2-13.



Beide Reaktionen hängen von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck ab. Gerade bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken können sich auch andere Spezies mit einem geringen

Sauerstoffgehalt bilden. Beispiele hierfür sind CrO_2 unter trockenen Bedingungen und CrO(OH) bei Anwesenheit von Wasser. Für die SOFC sind diese Spezies jedoch von untergeordneter Bedeutung, da ihr Gleichgewichtspartialdruck sehr niedrig ist. Deshalb besteht vor allem an der Kathode die Gefahr einer chrombedingten Degradation.

Einer der wichtigsten Parameter für die Verdampfung von Chrom ist der Wasserdampfpartialdruck. Er entscheidet letztlich, welche gasförmige Chromspezies vornehmlich entsteht. Abbildung 2-6 zeigt den maximalen Chrompartialdruck unter Gleichgewichtsbedingungen in trockener und feuchter Luft (3% H_2O (absolut)) als Funktion der Temperatur. Hierbei fällt auf, dass der Chrompartialdruck unter trockenen Bedingungen stärker von der Temperatur abhängt als bei feuchten Bedingungen. Dieser Umstand ist vor allem bei der Bewertung von Stacktests relevant, da diese häufig mit trockener Luft betrieben werden. Bei einem Wechsel auf anwendungsnahe Testbedingungen mit unbehandelter, feuchter Umgebungsluft auf der Kathodenseite ist folglich mit höheren Chrompartialdrücken zu rechnen.

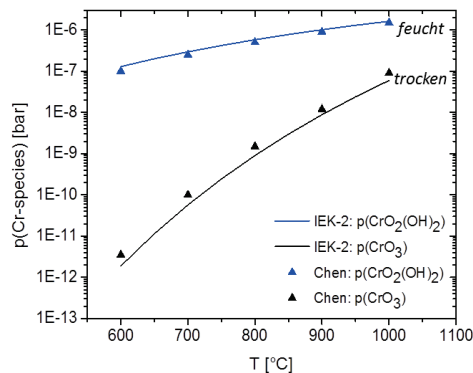


Abbildung 2-6: $p(\text{Cr})$ in trockener und feuchter (3% absolute Luftfeuchte) Luft. Durchgezogene Linien: Berechnungen von X. Yin, IEK-2, Forschungszentrum Jülich; Symbole: Daten von Chen et al. aus Ref. [77].

In der Praxis sind die unter idealisierten Bedingungen bestimmten Gleichgewichtspartialdrücke über einer Cr_2O_3 -Schüttung jedoch von untergeordneter Rolle. Das liegt vor allem daran, dass Stacks in der Regel mit einem hohen Luftverhältnis λ betrieben werden. Darunter versteht man, dass mehr Luft auf der Kathodenseite angeboten wird, als zur Umsetzung des Wasserstoffs auf der Anodenseite nötig wäre (Gl. 2-11).

$$\lambda = \frac{m_{\text{Luft,real}}}{m_{\text{Luft,benötigt}}} \quad \text{Gl. 2-11}$$

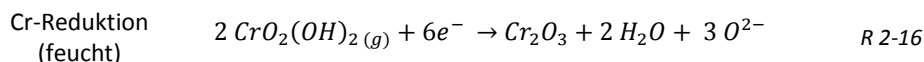
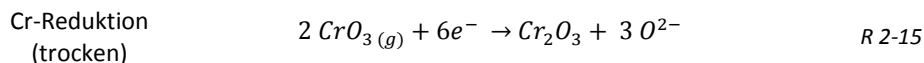
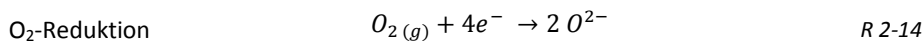
Abhängig vom Zell- bzw. Stackdesign erreicht das Gas in den Strömungsprofilen Geschwindigkeiten von mehreren Metern pro Sekunde. Die Abdampfrate des Chroms und damit der sich einstellende Partialdruck hängen von eben dieser Strömungsgeschwindigkeit ab [78]. Folglich ist der effektive Chrompartialdruck im System deutlich geringer als der Gleichgewichtspartialdruck über einer Festphase in ruhender Atmosphäre.

2.5.3. Reaktionsmechanismen

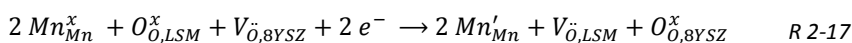
Nachdem in den letzten zwei Kapiteln der Ursprung des Chroms und die wesentlichen Parameter, welche den Chrompartialdruck bestimmen, dargestellt wurde, soll nun der Fokus auf jene Prozesse gerichtet werden, welche für die chrombedingte Alterung einer SOFC verantwortlich sind. Dabei hängt der Reaktionsmechanismus der gasförmigen Chromspezies maßgeblich von den im Stack verwendeten Materialien ab. Im Folgenden soll zunächst auf die Reaktion mit gängigen SOFC-Kathoden eingegangen werden. Dazu wird LSM als ein Vertreter der vornehmlich elektronenleitenden und LSCF als Vertreter der mischleitenden Kathoden ausgewählt. In der Literatur ist die Chromvergiftung beider Materialien ausführlich behandelt worden [79–83].

Dort werden im Wesentlichen zwei Reaktionsmechanismen beschrieben. Einem liegt eine elektrochemische Wechselwirkung zugrunde, während es sich bei dem zweiten Ansatz um eine rein chemische Wechselwirkung handeln soll. Beide Reaktionsmechanismen sind auf Basis der veröffentlichten Studien nicht immer eindeutig zu trennen, da sie sowohl von der Art der Proben als auch von den Versuchsbedingungen abhängen. Im Folgenden werden beide Ansätze vorgestellt.

Elektrochemische Chromdegradation. Dieser Reaktionsmechanismus wird vor allem für LSM-basierte Kathoden vorgeschlagen und beruht auf der Überlegung, dass die Reduktion einer Chromspezies aus der Gasphase (R 2-15 und R 2-16) in Konkurrenz zur Sauerstoffreduktion an der Kathode ablaufen kann (R 2-14).



Dieser Ansatz erklärt die Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen, bei denen nach dem Zellbetrieb unter Last eine chromhaltige Phase an der Grenze zwischen der Kathode und dem Elektrolyt detektiert wurde, während im lastfreien Betrieb praktisch keine Chromabscheidung auf oder in der Kathode festzustellen war [79,80]. Entgegen den Reaktionen R 2-15 und R 2-16 wird als Reaktionsprodukt der Chromdegradation in der Regel kein reines Chromoxid nachgewiesen, sondern eine Oxidphase welche neben Chrom auch eine signifikante Menge Mangan enthält [84]. Hierbei handelt es sich um eine Spinell-Phase. Voraussetzung für die Bildung dieser Phase ist die Verfügbarkeit von Mangan. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Bindungsenergie des Mangans im Kristallgitter von LSM mit zunehmender Polarisation abnimmt und eine Reduktion von Mn^{+3} zu Mn^{+2} auftritt (in der Kröger-Vink-Notation: $\text{Mn}_{\text{Mn}}^x \rightarrow \text{Mn}_{\text{Mn}}'$) [85,86].

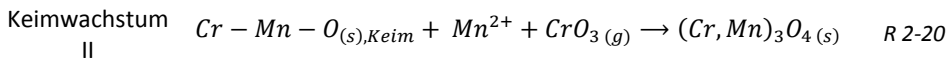
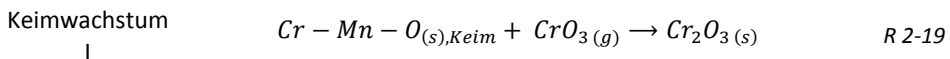
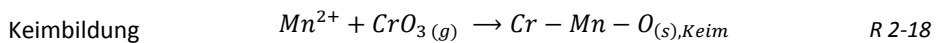


Dieser Valenzwechsel hat zwei Folgen. Zum einen ist das Mn^{+2} -Ion mobil und kann das Perowskitgitter des LSM verlassen [87,88]. Dadurch ändert sich zum einen die Zusammensetzung der Kathode und die Leistung der Zelle nimmt ab. Zum anderen steht das Mangan für Reaktionen mit der Chromspezies zur Verfügung.

Die eigentliche Reaktion zwischen dem Mangan und der Chromspezies wird mittels der Keimbildungstheorie beschrieben [89]. Demnach ist die Chromabscheidung von zwei Faktoren abhängig:

1. Der Anzahl der verfügbaren Mn^{+2} -Keimbildungszentren. Diese ist wiederum abhängig von der Polarisation der Kathode. Bei hohen Stromdichten ist mit einer höheren Chromabscheidung zu rechnen.
2. Der Kinetik der Reaktion zwischen dem Mangan und der gasförmigen Chromspezies. Diese ist vor allem von der Temperatur abhängig.

In einem ersten Schritt reagiert die gasförmige Chromspezies mit einem Mn^{2+} -Ion um einen oxidischen Keim zu bilden (R 2-18). An diesem Keim erfolgt dann das weitere Wachstum mit Chrom aus der Gasphase und Mangan-Ionen aus dem LSM (R 2-19 & R 2-20).

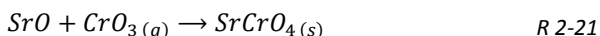


Diese Theorie kann auch die Langzeitdegradation von Stacks mit LSM/8YSZ-Kathode anschaulich erklären. Zunächst nimmt die Zelleistung stark ab, da viele Keimbildungszentren zur Verfügung stehen. Sind diese mit Chrom gesättigt, nimmt die Degradationsgeschwindigkeit ab. Die weitere Chromabscheidung ist nun eine Kristallisation und Wachstum der (Cr,Mn)-Spinellphase. Wurde dem Perowskit zu viel Mangan entzogen, wird dieser schließlich instabil und es tritt eine katastrophale Degradation durch Zersetzung der Kathode auf. [84]

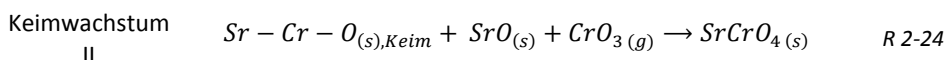
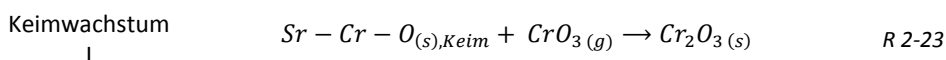
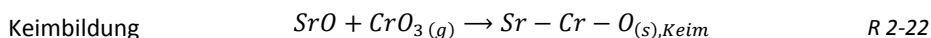
Chemische Chromdegradation. Der chemische Reaktionsmechanismus zwischen einer gasförmigen Chromspezies und einer Kathode wird vornehmlich für mischleitende Perowskite wie LSCF angenommen. Hierbei findet sich das Reaktionsprodukt in der Regel auf der Oberfläche der Kathode [82,90,91]. Vor allem unter den Stegen des Interkonnektorstahls wird in der Regel eine massive Abscheidung eines chromhaltigen Reaktionsproduktes festgestellt, wobei auch unter den Kanälen mit Kristallwachstum zu rechnen ist [92]. Bei Kathoden wie LSCF und LSC handelt es sich bei diesem Reaktionsprodukt um $SrCrO_4$. Der Grund, weshalb bei diesen Werkstoffen von einer Wechselwirkung ausgegangen wird, welcher ein rein chemischer Prozess zugrunde liegt, ist der Befund, dass die Bildung der chromhaltigen Oxidphase unabhängig vom Polarisationszustand der Zelle ist. Auch im

lastfreien Betrieb können signifikante Mengen an Chrom in den Zellen nachgewiesen werden [91].

Wie Strontiumchromat als Reaktionsprodukt nahelegt, ist der Reaktionspartner für die gasförmige Chromspezies das Strontium vom A-Platz des LSCF. Wie in Kapitel 2.3.5 ausführlich dargestellt segregiert dieses zur Oberfläche der Kathode und steht dadurch als Reaktionspartner gemäß R 2-21 zur Verfügung.



Gemäß der Literatur lässt sich auch diese Form der Degradation mittels der Keimbildungstheorie beschreiben. Dabei wird die Reaktion R 2-21 in mehrere Teilreaktionen unterteilt, wobei der formale Ablauf identisch zur Interaktion des LSM mit einer gasförmigen Chromspezies ist. Nach einer Keimbildung (R 2-22) folgt eine Kristallisationsreaktion mit weiterem Chrom aus der Gasphase und an der Oberfläche der Kathode verfügbarem Strontium (R 2-24).



In der Literatur wird in der Regel noch ein weiterer Zwischenschritt angegeben, welcher zur Bildung von festem Chromoxid führen soll (R 2-23). Dieser ist thermodynamisch jedoch fraglich, da Chromoxid unter SOFC Betriebsbedingungen thermodynamisch nicht stabil ist, solange der Gasraum nicht mit der dominierenden Chromspezies gesättigt ist [93]. Damit ist im realen System nicht zuletzt wegen des hohen Luftvolumenstroms nicht zu rechnen.

Abschließend soll kurz umrissen werden, weshalb es beim Werkstoff LSM trotz des Strontiums auf dem A-Platz nicht zur Bildung von $SrCrO_4$ kommt. Der Grund liegt in der Stabilität des Materials. Im Fall von LSCF sorgt die Dotierung mit Strontium auf dem A-Platz für einen Valenzwechsel des Eisens, als auch für die Bildung von Sauerstoffleerstellen (Gl. 2-8), welche schließlich für die Ionenleitfähigkeit des Materials verantwortlich sind. Bei LSM hingegen wechselt das Mangan auf dem B-Platz seine Valenz von Mn^{3+} zu Mn^{4+} und es werden kaum Sauerstoffleerstellen gebildet [94,95]. Dadurch entfällt eine Triebkraft für die Strontiumsegregation (die Gitterspannungen durch die großen Sauerstoffleerstellen). Dem entsprechend verbleibt das Strontium bei LSM eher im Perowskitgitter. Die Interaktion mit einer gasförmigen Chromspezies findet dann anhand des zuvor beschriebenen elektrochemischen Reaktionsmechanismus statt, welcher maßgeblich vom Valenzwechsel des Mangans auf dem B-Platz abhängt.

2.5.4. Vermeidung der Chromdegradation

Mit den Jahren der Forschung bezüglich der Chromdegradation von SOFC ging selbstverständlich auch die Entwicklung möglicher Gegenmaßnahmen einher.

Ein Ansatz besteht darin, mögliche Chromspezies bereits durch das Zelldesign auszuschließen. Dies ist beispielsweise bei tubularen SOFC-Konzepten, wie jenem vom Siemens Westinghouse, der Fall. Hier kann eine chrombedingte Alterung dadurch ausgeschlossen werden, dass im heißen Bereich der Zelle keine metallischen Komponenten vorkommen. Sämtliche Chromquellen, z. B. im Bereich der Dichtung und der Gaseinlässe, können auf einer Temperatur gehalten werden, bei der praktisch kein Chrom in die Gasphase übergeht.

Setzt man dagegen auf ein planares Design, führt kaum ein Weg an metallischen Interkonnektoren vorbei. Eine Möglichkeit, die Verdampfung einer Chromspezies auszuschließen, ist der Einsatz von chromfreien Legierungen. Bedingt durch die Betriebstemperatur einer SOFC kommen hierfür beispielsweise Nickelbasislegierungen in Frage [96]. Diese sind in der Regel teuer und besitzen gleichzeitig einen deutlich höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten als gängige chromhaltige Interkonnektorstähle.

Um auch mit chromhaltigen Legierungen einen Langzeitbetrieb ohne nennenswerten Einfluss durch chrombedingte Degradation zu ermöglichen, wurden deshalb Beschichtungen entwickelt, welche das Chrom aus dem Interkonnektor entweder durch eine chemische Reaktion binden oder dessen Diffusion durch eine dichte Schicht massiv verlangsamen.

WPS-Schutzschichten. Bei der ersten Kategorie von Schutzschichten handelt es sich um Reaktivschichten, welche eine gasförmige Chromspezies durch eine chemische Reaktion binden. Ein Beispiel für eine solche Schicht ist poröses Manganoxid (im Folgenden verallgemeinert als MnO_x bezeichnet). Dieses kann über Nasspulverspritzen (engl.: wet powder spraying = WPS) auf einen beliebig geformten Interkonnektor aufgetragen werden. Ein Merkmal dieser Schichten ist die hohe Porosität. Abbildung 2-7a zeigt den Querschliff einer solchen Schicht [40].

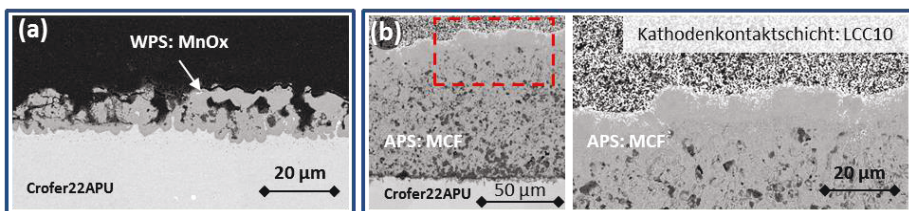


Abbildung 2-7: REM-Analyse von Schutzschichten auf Crofer22APU Interkonnektor. (a) poröse nasspulvergespritzte MnO_x -Schicht, (b) dichte Schicht aus einem Mn-Co-Fe-Spinell, abgeschieden über atmosphärisches Plasmaspritzen in zwei Vergrößerungsstufen [40].

In der Praxis zeigt sich, dass gasförmige Chromspezies durchaus mit der Schicht reagieren. Jedoch können trotzdem signifikante Mengen Chrom auf der Kathodenoberfläche nachgewiesen werden.

APS-Schutzschichten. Eine bessere Chromrückhaltung versprechen dichte Schichten, welche über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) hergestellt werden [97]. Ein möglicher Werkstoff für eine solche APS-Schicht ist ein Mn-Co-Fe-Spinell (MCF). Trebbels et al. konnten zeigen, dass die Abdampfrate bei einem APS-beschichteten Crofer22APU Interkonnektor um fast

zwei Größenordnungen abnimmt [74]. Ein Stack mit anodengestützten Zellen und eben diesen APS-Schutzschicht erreichte im Forschungszentrum Jülich eine Betriebszeit von über 34.500 h mit einer Alterung von nur $0,3 \% \text{ kh}^{-1}$ [98]. Der größte Nachteil dieser Beschichtungsmethode für den Einsatz in einer SOFC sind die hohen Fertigungskosten. Deshalb wird auch weiterhin intensiv daran gearbeitet eine günstigere Methode zur Unterdrückung der Chromdegradation zu finden.

Chromsammlerschichten. Ein weiterer Ansatz um die Reaktion einer gasförmigen Chromspezies mit der Kathode zu unterbinden ist der Einsatz einer Zwischenschicht, welche gleichzeitig den elektrischen Kontakt zwischen der Kathode und dem Interkonnektor herstellt und als Chromsammler fungiert. Als reaktive Spezies eignet sich beispielsweise $\text{Sr}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ (SNO) [99,100]. Diese bindet nicht nur gasförmige Chromspezies, sondern auch Schwefelverbindungen unter Bildung von SrCrO_4 bzw. $\text{Sr}(\text{Cr,S})\text{O}_4$. Ein Nachteil dieser Form von Chromfängern besteht darin, dass sich nach hinreichend langem Betrieb die Eigenschaften der Schicht verändern und beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit abnimmt oder es zu einem Kontaktverlust mit dem Interkonnektor kommt. Während ein Filter vor dem Stack eventuell noch getauscht werden kann, ist dies mit einer Schicht im Stack undenkbar. Die im Forschungszentrum Jülich entwickelte Kathodenkontaktschicht LCC10, ein La-Co-Cu-Mn-Perowskit, fungiert ebenfalls als Chromfänger, wenngleich die primäre Aufgabe der Schicht eigentlich darin besteht, den metallischen Interkonnektor elektrisch mit der Kathode zu verbinden. Im Fall von LCC10 kommt es im Zuge der Chromdegradation zu einer Substitution von Kupfer durch Chrom im Perowskitgitter. So konnte bei Einsatz einer LSM-Kathode an der Grenzfläche zum Elektrolyten anstelle eines Cr,Mn-Spinells ein Cr,Mn,Cu-Spinell nachgewiesen werden [101].

Chromfänger. Wie zuvor erwähnt ist der Interkonnektor nicht die einzige Chromquelle in einem SOFC System. Vor allem Zuleitungen zum Stack, welche ebenfalls aus chromhaltigen Stählen gefertigt werden, können eine Chromquelle sein, wenn sie hinreichend hohe Temperaturen erreichen. Auch für diese Chromquellen wird an Methoden gearbeitet, um den Eintrag gasförmiger Chromspezies in das SOFC-System zu minimieren. Ein naheliegender Ansatz ist der Einbau eines Filtermediums, direkt vor dem Lufteinlass des Stacks. In der Literatur werden verschiedene Chromsammler vorgeschlagen. So kann beispielsweise ein Kathodenmaterial wie LSC eingesetzt werden [102].

3. Verfahren und Methoden

In diesem Kapitel werden zunächst die Arten von Proben vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Anschließend werden die angewandten Analysemethoden in ihren Grundzügen dargestellt. Dabei werden die Analysemethoden vor allem unter den für die Arbeit wichtigen Gesichtspunkten beschrieben.

3.1. Probentypen und Herstellung

3.1.1. Tabletten

Zur Untersuchung von Materialeigenschaften wurde im Zuge erster Vorversuche auf Tabletten zurückgegriffen. Die für diese Arbeit verwendeten Presslinge wurden mittels eines mehrstufigen Pressverfahrens, gefolgt von einer Sinterung hergestellt. Zunächst wird etwa 1 g des Ausgangspulvers in einer Pressform mit 13 mm Durchmesser vorgelegt und uniaxial mit 200 MPa vorgepresst. Dabei wird das Pulver 2 min unter Druck belassen, ehe dieser schrittweise verringert wird. Anschließend werden die Tabletten kaltisostatisch mit 300 MPa gepresst. Die Sinterung erfolgt bei 1250 °C mit einer Heizrate von 3 K min⁻¹ und einer Haltezeit von 3 h.

Im Anschluss an die Sinterung werden die Tabletten einseitig poliert. Dazu werden Schleifpapiere der Körnungen 800, 1200 und 4000 verwendet. Die abschließende Politur erfolgt auf einem Vlies mit verschiedenen wasserfreien Diamantsuspensionen. Hierfür kommen die Größen 9, 3 und 1 µm zum Einsatz. Diese Art der Probenpräparation hat zwei Nachteile. Zum einen ist die Oberflächenrauigkeit mit mindestens 1 µm noch relativ groß. Ausscheidungsprozesse, wie die Bildung von SrO, lassen sich an einer solchen Oberfläche nur sehr eingeschränkt beobachten. Zum anderen ist die Reproduzierbarkeit des Prozesses begrenzt. Während sich die Polierzeit noch relativ einfach messen lässt, ist dies bei der Anpresskraft der Probe auf das Poliertuch nicht möglich. Dadurch kann selbst bei zwei Proben aus dem gleichen Material nicht gewährleistet werden, dass die Probenoberfläche identisch ist.

3.1.2. Herstellung von Dünnschichten mittels Laserstrahlverdampfen

Eine weit verbreitete Methode zur Herstellung von Dünnschichten komplexer Oxide ist das Laserstrahlverdampfen (engl.: Pulsed Laser Deposition = PLD). Mit dieser Methode ist es möglich sehr dünne Schichtsysteme herzustellen und gleichzeitig die Oberflächeneigenschaften gezielt einzustellen [103]. Ziel dieses Prozesses ist es, ein Material aus einer festen Quelle, Target genannt, in eine Schicht mit einer Dicke im Nanometerbereich zu überführen. Die Herstellung der Targets entspricht der Präparationsmethode, die im vorherigen Unterkapitel beschrieben wurde. Es wird mittels eines keramischen Zweikomponentenklebers auf einer Halterung fixiert. Abbildung 3-1a zeigt je ein Target vor und nach einer PLD-Abscheidung.

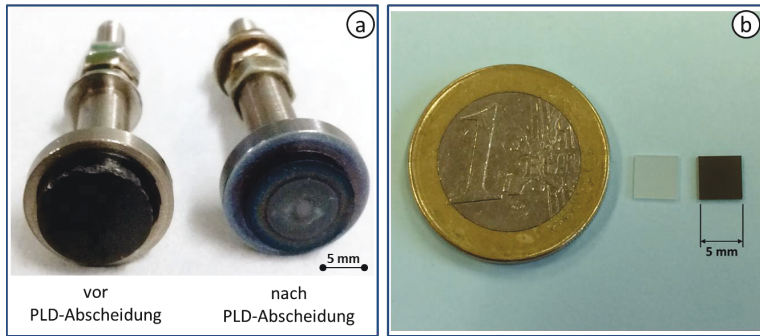


Abbildung 3-1: (a) PLD Targets vor und nach einer Abscheidung. (b) PLD-Dünnschichten (transparent: 9.5 YSZ Substrat ohne Schicht, dunkelgrau: LSC-Dünnschicht).

Auf der Oberfläche des rechten Targets ist ein kreisrundes Muster zu erkennen, welches das Resultat des Beschusses mit dem Laser ist. Die runde Form entsteht, da das Target während des Abscheidevorgangs rotiert. Gegenüber anderen Herstellungsmethoden, wie dem Dioden-Sputtern, hat die PLD mehrere Vorteile. Zum einen lassen sich sehr glatte und geordnete Oberflächen erzeugen, welche es ermöglichen verschiedene Werkstoffe ohne Einfluss der Mikrostruktur zu vergleichen. Weiterhin wird in der Literatur beschrieben, dass die PLD-Technik das Potential besitzt, die Stöchiometrie einer Multikationenoxidphase annähernd exakt auf das Substrat zu übertragen [104].

Die Dünnschichten werden auf einkristallinen, polierten 9.5YSZ Substraten (ZrO_2 mit 9,5 mol-% Y_2O_3 von CrysTec GmbH, Deutschland) mit (100)-Orientierung abgeschieden. Diese haben eine Größe von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ und eine Dicke von $500 \text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 3-1b).

Ablauf einer PLD-Abscheidung. Die Stofftransportprozesse in einem PLD-Prozess sind sehr komplex und es können sowohl flüssige als auch gasförmige Targetbestandteile über die Gasphase transportiert werden. Der grundsätzliche Ablauf einer solchen Abscheidung lässt sich jedoch einfach beschreiben. Abbildung 3-2 zeigt die Anordnung des Targets und des Substrates, wie sie im Zuge dieser Arbeit verwendet wurde.

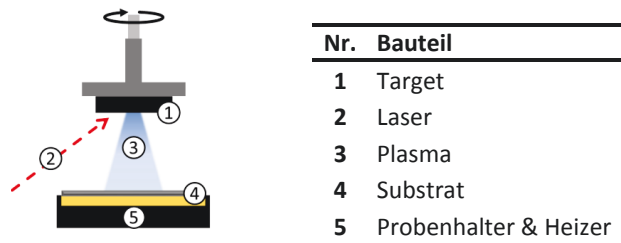


Abbildung 3-2: Anordnung von Substrat und Target in der PLD-Kammer der TU Wien. Abstand zwischen Substrat und Target ist variabel zwischen 6 cm und 7,5 cm.

Das rotierende Target wird mit einem gepulsten KrF Excimer Laser (Lambda COMPexPro 201F) mit einer Wellenlänge von 248 nm beschossen, wobei die Belichtungsfrequenz bei 5 Hz und die Belichtungszeit bei 50 ns liegen. Aufgrund der begrenzten Wärmeleitfähigkeit

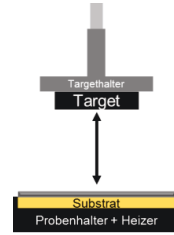
des Targets führt der Laserbeschuss zu einer rapiden Aufheizung der Targetoberfläche noch während eines Laserpulses und Komponenten aus dem Target werden ionisiert. Dies führt zur Ausbildung eines Plasmas und dem schlagartigen Verdampfen von Teilen der Targetoberfläche. Dieser Prozess wird in der Literatur als Phasenexplosion bezeichnet, was ein extrem schnelles Aufheizen der Probenoberfläche meint [105]. Dies ist anhand greller Lichtblitze (engl.: plasma plume) zu erkennen die auftreten, wenn der Laser das Substrat trifft. Das gebildete Plasma besteht dann aus Ionen und Elektronen aber auch aus Atomen und Molekülen. Die Zusammensetzung hängt maßgeblich von den Prozessparametern ab.

Die herausgelösten Targetkomponenten werden schließlich aufgrund von Coulomb-Kräften im Plasma beschleunigt und bewegen sich vom Target weg. Sie scheiden sich dann auf der nächsten verfügbaren Oberfläche ab. Dies ist im besten Fall das unter dem PLD-Target platzierte Substrat. Um Kollisionen der Komponenten aus dem Target mit Gasmolekülen zu vermeiden wird die PLD-Kammer evakuiert und gleichzeitig mit Sauerstoff gespült. Über ein Regelventil wird dadurch eine kontrollierte Sauerstoffatmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von 4×10^{-5} bar eingestellt. Die Substrattemperatur während einer Abscheidung wurde in dieser Arbeit auf 600 °C eingestellt. Die Temperatur kann während einer Abscheidung aber nur ungenau gemessen werden. Zum einen befindet sich im oberen Bereich der PLD-Kammer ein Pyrometer, welches auf den Emissionsgrad (ein Maß für die Wärmeabstrahlungsfähigkeit) der Substrate eingestellt ist. Solange keine Abscheidung vorgenommen wird, liefert dieses zuverlässige Werte. Durch das Schichtwachstum während einer Abscheidung verändert sich jedoch die Probenoberfläche und das Pyrometer kann nicht länger zur Bestimmung der Temperatur herangezogen werden. Deshalb befindet sich unter der Heizplatte des Probenhalters ein weiteres Thermoelement.

Ein weiterer entscheidender Abscheideparameter ist der Abstand zwischen dem Target und dem Substrat. Der Ausgangswert liegt bei 6 cm und hat sich im Zuge früherer Abscheidungen von LSC-Schichten an der TU-Wien etabliert und wurde in dieser Arbeit sowohl für LSC als auch für LSF übernommen. Für LSCF wurde der Abstand von anfänglich 6 cm auf 7,5 cm erhöht. Die Auswirkung des Targetabstandes auf das Verhalten der LSCF-Schichten wurde in einer Masterthesis an der TU Wien parallel zu dieser Arbeit detailliert untersucht [106]. Schichten, welche mit dem größeren Abstand abgeschieden wurden, werden mit dem Anhang „-7.5“ versehen (z. B. LSCF58-7.5). Tabelle 3-1 fasst die wesentlichen Beschichtungsparameter zusammen. Die darin aufgeführte Kühlrate beschreibt, mit welchem Temperaturgradient die Probe nach der Abscheidung abgekühlt wird, ehe die PLD-Kammer Raumtemperatur erreicht. Die Abkühlung erfolgt unter der gleichen Atmosphäre, unter der auch die Abscheidung vorgenommen wird und wird über den Heizer unterhalb der Probe eingestellt.

Tabelle 3-1: PLD Beschichtungsparameter für LSCF- & LSC-Schichten.

Parameter	Wert
Energie pro Puls	400 mJ
Pulsfrequenz	5 Hz
Abscheidedauer (LSCF / LSC + LSF)	60 / 22,5 min
Substrattemperatur	600 °C
Sauerstoffpartialdruck	4×10^{-5} bar
Abstand Substrat <-> Target (Ausgangswert)	6 cm
Kühlrate nach Abscheidung (600 °C → Raumtemp.)	15 K min ⁻¹



3.1.3. Modellproben mit porösen Funktionsschichten

Eine Möglichkeit, um Prozesse in einer SOFC zu untersuchen ist der Einsatz von Modellproben. Dabei handelt es sich in der Regel um symmetrische Zellen, bei denen der Kathodenwerkstoff beidseitig auf einer freitragenden Elektrolytfolie aufgebracht wird, oder um Vollzellen verschiedener Größen. Symmetrische Zellen eignen sich aufgrund ihres Aufbaus besonders für elektrochemische Untersuchungen, wenn das Verhalten einer Elektrode untersucht werden soll. Die in dieser Arbeit eingesetzten symmetrischen Zellen nutzen als Träger 8YSZ Elektrolytfolien (Fa. Kerafol, Deutschland) mit 200 µm (+/- 10 µm) Dicke. Auf diese wird beidseitig mittel physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) eine etwa 1 µm dicke Schicht von gadoliniumdotiertem Ceroxid als Diffusionsbarriere abgeschieden. Die zu untersuchende Kathode wird mittels Siebdruck aufgebracht.

Neben den symmetrischen Zellen wurden in dieser Arbeit verschiedene Arten von Vollzellen verwendet. Dabei handelt es sich um anodengestützte Knopfzellen ($\varnothing = 20$ mm, Kathode 10 mm, Fa. CeramTec) und metallgestützte Zellen mit quadratischer Grundfläche (25 cm², Kathode 16 cm², Fa. Plansee SE). Zu Beginn dieser Arbeit war noch kein angepasstes Sinterprogramm für MSCs verfügbar. Deren sogenannte in-situ Aktivierung für 100 h bei 800 °C führte schon bei kleinen Modellproben zu einer Delamination der Kathode und machte eine systematische Untersuchung der Wechselwirkung mit gasförmigen Chromspezies unmöglich. Da der grundsätzlich Ablauf der chrombedingten Degradation für die MSC den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie der bei ASC folgen sollte und, um einen Startpunkt zu setzen, wurde deshalb zunächst das Sinterprogramm der ASC für verschiedene Experimente übernommen.

Tabelle 3-2: Vergleich der Sinterbedingungen für anodengestützte und metallgestützte SOFC [107]

Parameter	ASC	MSC
Temperatur	1040 °C	950 °C
Atmosphärendruck	Luft	Argon
O ₂ -Partialdruck	$2,1 \times 10^{-1}$ bar	$< 1 \times 10^{-13}$ bar
Haltezeit	3 h	3 h

Parallel zu dieser Arbeit wurde ein angepasstes Sinterprogramm für MSCs entwickelt. Dieses besteht aus einer Sinterung unter Argonatmosphäre bei 950 °C. Tabelle 3-2 fasst die Sinterbedingungen für ASCs und MSCs zusammen.

Die Anwesenheit des Metallsubstrats hat einen enormen Einfluss auf die Atmosphäre während der Sinterung, da es den $p(\text{O}_2)$ durch Aufnahme von Sauerstoff weiter absenkt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Kathode beim Aufheizen der Zelle (oder beim Fügen eines Stacks) an Luft reoxidiert werden kann. Bei 750 °C benötigt die Reoxidation einige Stunden. Oberhalb von 800 °C genügen bereits einige Minuten. Da zu dieser Zeit die Gasräume der Anode und der Kathode bereits getrennt sind und das Metallsubstrat mit einer Argon-Atmosphäre beaufschlagt werden kann, wirkt es nicht länger als Sauerstoffs Senke, welche die Kathode beeinflussen könnte [107]. Wird eine nach MSC-Programm gesinterte Kathode nicht sofort nach der Sinterung reoxidiert (Zeitraum: bei großen Zellen binnen Stunden, bei kleinen binnen Minuten) reagiert das während der Zersetzung der Kathode gebildete La_2O_3 mit der Feuchtigkeit der Umgebungsluft und führt durch die Bildung von $\text{La}(\text{OH})_3$ zu einer Delamination der Kathodenschicht. Eine Methode um Proben auch über längere Zeit haltbar zu machen, ist das Einschweißen in eine luftdichte Folie.

3.2. Analysemethoden

3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Untersuchung der Mikrostrukturen von Bruchflächen, Schliffen oder Oberflächen wurde vornehmlich auf die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zurückgegriffen. Bei diesem Verfahren wird ein Elektronenstrahl mittels Magnetspulen, den sogenannten Elektronenlinsen, fokussiert und anschließend zeilenweise über die Probe gerastert. Als Messsignal werden die stattfindenden Streuprozesse zwischen den Elektronen und der Probe ausgewertet. Das Signal eines jeden Punktes der Probe wird verstärkt, in einen Grauwert umgewandelt und als Bild ausgegeben. Um Wechselwirkungen der Elektronen mit der Umgebung zu vermeiden, herrscht im REM ein Hochvakuum. [108]

Die möglichen Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe sind vielfältig. So können Rückstreuелеktronen detektiert werden. Dabei handelt es sich um jene Elektronen, die mit einem Atomkern kollidierten und dabei elastisch gestreut wurden. Diese Elektronen verlieren im Vergleich mit der Energie des primären Elektronenstrahls nur relativ wenig Energie und haben, je nach Material und Anregungsenergie des Elektronenstrahls, eine Eindringtiefe in der Größenordnung von ~ 100 nm. Sie werden mit einem 4-Quadranten-Halbleiter-Detektor erfasst. Bilder, welche mit einem RE-Detektor aufgenommen wurden zeigen meist einen sehr hohen Materialkontrast, wirken jedoch zweidimensional und haben kaum Tiefenschärfe.

Die sogenannten Sekundärelektronen entstehen aus der inelastischen Streuung von Elektronen. Anschaulich wird ein Elektron aus der äußersten Schale durch den Elektronenstrahl herausgeschlagen. Dieses Elektron kann anschließend selbst gestreut

werden (elastisch und/oder inelastisch) oder die Probe verlassen und mittels SE-Detektor erfasst werden. Die Energie der Sekundärelektronen ist relativ gering, weshalb sie ausschließlich aus der äußersten Schicht im Bereich von 50 nm der Probe stammen. Angeregte Elektronen aus tieferliegenden Gebieten verlieren auf dem Weg an die Probenoberfläche durch weitere Streuung zu viel Energie, um die Probe zu verlassen und anschließend detektiert zu werden. Aufgrund dieser Oberflächensensitivität besitzen Bilder, welche mit einem SE-Detektor aufgenommen wurden, in der Regel eine hohe Tiefenschärfe und bilden auch feine Gefüge sehr deutlich ab. Sekundärelektronen können außerdem mit einem Inlens-Detektor erfasst werden. Dieser befindet sich im Bereich der Elektronenlinsen und ist ringförmig. Die Bilder dieses Detektors wirken meist weniger plastisch, bieten aber eine höhere Auflösung als der SE-Detektor.

Durch die Anregung der Probe mit einem Elektronenstrahl kann es neben den bereits genannten Streueffekten auch zur Emission von Röntgenstrahlen kommen. Dabei wird ein Elektron aus einer inneren Schale eines Atoms herausgeschlagen. Das entstehende Elektronenloch ist instabil. Deshalb fällt ein Elektron aus einer äußeren Schale auf das niedrigere Energieniveau zurück. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants abgegeben. Diesen Effekt macht man sich in der energiedispersive Röntgenspektroskopie zu Nutze. Diese arbeitet in der Regel mit höheren Beschleunigungsspannungen (z. B. 15 kV), um die zur Erzeugung eines Elektronenlochs nötige Energie aufbringen zu können. Zur Unterscheidung verschiedener Elemente nutzt man die Tatsache aus, dass die Röntgenstrahlung für jedes Element eine charakteristische Energie besitzt. Wenngleich die EDX eine der wichtigsten Methoden zur Phasenanalyse ist, ist ihre Anwendung mit gewissen Einschränkungen verbunden. Da die Anregungsbirne des Elektronenstrahls je nach Beschleunigungsspannung mehrere Mikrometer in die Probe hineinragen kann, darf eine quantitative EDX Analyse nur an homogenen und dichten Proben vorgenommen werden. Bei einer porösen Struktur, wie sie bei SOFC-Elektroden vorkommt, besteht die Gefahr, dass die Anregungsbirne auch Poren umfasst. Dies verfälscht das Ergebnis der Analyse. EDX-Analysen an porösen Strukturen sind daher stets qualitative Analysen und können keine Aussage über das Mengenverhältnis der enthaltenen Elemente machen, sofern nicht mehrere Mikrometer große Strukturen betrachtet werden. Für die Analysen wurde vornehmlich ein FEG-SEM Ultra 55 (Zeiss, Deutschland) eingesetzt.

3.2.2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Grundprinzip des Rasterkraftmikroskops (engl.: atomic force microscope, AFM) beruht darauf, dass eine Probe zeilenweise abgerastert wird und aus dem Messsignal ein Bild erstellt wird. Das AFM wird vornehmlich zur Oberflächenanalyse verwendet, wenn die Oberflächenrauigkeit im Submikrometerbereich liegt. Im Gegensatz zum REM wird hier eine Messsonde, ein sogenannter Cantilever, über die Probenoberfläche geführt. Dabei wird die Auslenkung des Cantilevers gemessen, während dieser sich über die Probe bewegt. In der Praxis sind verschiedene Messmodi gebräuchlich. Eine der am weitesten verbreiteten Methoden ist der sogenannte Tapping-Modus. Dabei wird der Cantilever in eine Schwingung mit definierter Amplitude und Frequenz versetzt. Durch attraktive (anziehende) und/oder

repulsive Wechselwirkungen mit der Probe wird die Schwingung des Cantilever verstärkt oder gedämpft. Somit lassen sich Strukturen abbilden, deren Profilhöhe sich im Bereich weniger Nanometer befindet. Die Auslenkung des Cantilevers wird häufig über einen Laser bestimmt, welcher auf die Rückseite des Cantilevers gerichtet ist. Kommt es zu einer Auslenkung, verändert sich die Distanz, welcher der Laser zurücklegen muss, ehe er den Detektor erreicht. Dies kann in eine Spannung übersetzt und sehr präzise gemessen werden.

Das AFM spielt vor allem dann seine Vorteile aus, wenn das Probenmaterial eine extrem geringe Oberflächenrauigkeit aufweist. Jedoch bieten AFM-Bilder keinerlei Informationen über die tatsächliche chemische Zusammensetzung. Mit dem in dieser Arbeit eingesetzten AFM CypherS (Oxford Instruments Asylum Research Inc, USA) ist es jedoch möglich, verschiedene Materialien zu unterscheiden. Das sogenannte Phasenbild kommt dadurch zustande, dass die Wechselwirkungen zwischen dem Cantilever und der Probenoberfläche vom Material abhängen. Das sogenannte Amplitudenbild hingegen enthält ausschließlich Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit und kann daher nicht zur Unterscheidung verschiedener Materialien herangezogen werden.

3.2.3. Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) ist eine der am häufigsten angewandten Methoden zur Charakterisierung kristalliner Phasen. Dabei wird ausgenutzt, dass bei kristallinen Feststoffen die Atome nicht nur eine Nah- sondern auch eine Fernordnung besitzen. Durch den geordneten Aufbau eines Kristalls folgt die Interaktion der Röntgenstrahlen mit den Elektronen im Kristallgitter der Probe einigen Regeln, die zur Strukturaufklärung herangezogen werden können. Amorphe Festkörper oder Flüssigkeiten können aufgrund der fehlenden Fernordnung nicht mittels XRD analysiert werden. In Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlung und der Orientierung der Probe werden die Röntgenstrahlen an verschiedenen Netzebenen des Kristallgitters gebeugt. Dabei wird die sogenannte Bragg-Bedingung (Gl. 3-1) ausgenutzt [109].

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Gl. 3-1}$$

Diese besagt, dass unter einem Winkel θ eine konstruktive Interferenz von gebeugten Röntgenstrahlen dann auftritt, wenn der Abstand zwischen zwei Netzebenen ein ganzzahliges Vielfaches ($n = 1, 2, 3, \dots$ in Gl. 3-1) der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung ist. Um in nur einer Messung sämtliche Netzebenen zu erfassen, werden XRD-Messungen meist mit einer sogenannten $\Theta/2\Theta$ -Anordnung durchgeführt. Das bedeutet, dass sich nicht nur der Detektor, sondern auch die Strahlungsquelle bewegt. Mittels einer solchen Messung werden alle möglichen Reflexe erfasst und in einem Diffraktogramm dargestellt. Meist erfolgt die Auswertung einer solchen Messung durch Vergleich mit Referenzen, welche in Datenbanken hinterlegt sind (z. B. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) des FIZ Karlsruhe).

Eine weitere, häufig bei der Untersuchung von Dünnschichten eingesetzte Methode, ist die Messung unter streifendem Einfall. Dabei wird der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung zur

Probe besonders flach gewählt, um zu erreichen, dass die Interaktion in den äußersten Schichten der Probe stattfindet und beispielsweise keine Reflexe vom Substrat einer Probe im Diffraktogramm erscheinen. Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem Gerät vom Typ Bruker D4 mit einer Cu K α Strahlenquelle durchgeführt.

3.2.4. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Impedanzspektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden zur elektrochemischen Charakterisierung von Halb- oder Vollzellen. Die Methode befasst sich mit der Bestimmung des Wechselstromwiderstandes, welcher auch Impedanz genannt wird. Während die Auswertung einer Impedanzmessung einer Reihe von nicht immer eindeutig zu interpretierenden Annahmen unterliegt, ist die Messmethode vergleichsweise einfach: Das zu betrachtende System, beispielsweise eine symmetrische Zelle, wird durch eine sinusförmige Spannung angeregt. Dabei steht ω für den Phasenwinkel und t für die Zeit.

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{Gl. 3-2}$$

Das System antwortet auf diese Anregung mit einem ebenfalls sinusförmigem Strom I , wobei die Stromstärke von den Systemeigenschaften sowie der Anregungsfrequenz abhängt und eine Phasenverschiebung θ möglich ist.

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \theta) \quad \text{Gl. 3-3}$$

Bei der SOFC ist das übergeordnete Ziel der EIS, die einzelnen Beiträge des Zellwiderstands zu trennen, um zum Beispiel Degradationsprozesse zu identifizieren und ihre Abhängigkeit untereinander besser zu verstehen. Um die EIS zur Aufklärung komplexer (Transport-) Phänomene in einem elektrochemischen System einsetzen zu können, ist es in der Regel nötig, bereits eine gute Vorstellung der zu erwartenden Prozesse zu haben. Für die Auswertung ist es notwendig, die ablaufenden Prozesse durch ein Ersatzschaltbild zu beschreiben und mit Hilfe dieses Modells die gemessenen Impedanzen zu simulieren. Dabei können die Prozesse sowohl parallel wie auch in Serie auftreten. Durch Variation von Versuchsparametern (z. B. der Temperatur) kann dann geprüft werden, ob sich das Modell so verhält, wie die EIS-Messung.

Eine derart detaillierte Analyse und vor allem die Modellbildung sind nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit. In dieser Arbeit wird die EIS zum qualitativen Vergleich von symmetrischen Zellen nach Reaktion mit einer Chromspezies verwendet. Dabei wird vor allem der Polarisationswiderstand R_{Pol} als Kriterium herangezogen. Dieser ist durch die Breite des Spektrums in einem Nyquist-Plot gegeben. In einem solchen Diagramm, welches beispielhaft in Abbildung 3-3 gezeigt wird, ist der Realteil Z'_s auf der X-Achse und der Imaginärteil Z''_s auf der Y-Achse aufgetragen.

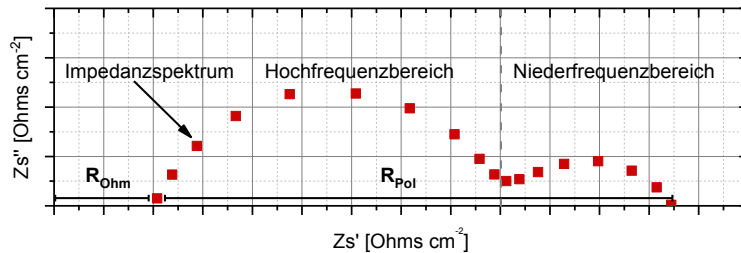


Abbildung 3-3: Ergebnis einer Impedanzmessung, dargestellt als Nyquist-Plot.

Der Polarisationswiderstand (R_{Pol}) entspricht der Breite des Spektrums. Der ohmsche Widerstand (R_{Ohm}) kann ebenfalls aus dieser Darstellung abgelesen werden und entspricht dem ersten Schnittpunkt des Spektrums mit der X-Achse. Im Fall der SOFC-Einzelzellmessung wird der ohmsche Widerstand vor allem mit dem Elektrolytwiderstand in Verbindung gebracht. Er ist jedoch auch mit dem Einbau der Zelle in den Messstand verknüpft und kann bei identischen Proben schwanken, wenn die Zellen nicht identisch kontaktiert wurden.

Die in dieser Arbeit verwendeten symmetrischen Proben mit einem Substratdurchmesser von 14 mm wurden bei einer Temperatur von 750 °C und einer Spannung von 0,2 V gemessen. Der Frequenzbereich reichte von 1×10^{-2} Hz bis 1×10^6 Hz.

3.2.5. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie handelt es sich um ein spektroskopisches Messverfahren welches auf dem äußeren Photoeffekt beruht. Durch das Bestrahlen einer Probe mit Röntgenstrahlung einer definierten Energie E_{Photon} werden Elektronen mit der kinetischen Energie E_{kin} emittiert. Damit dies passiert muss die eingebrachte Energie größer sein als die Bindungsenergie E_B der Elektronen in der Verbindung. Weiterhin muss die Austrittsarbeit ϕ aufgebracht werden. Gl. 3-4 stellt den Zusammenhang zwischen den Messgrößen her.

$$E_{kin} = E_{photon} - E_B - \Phi \quad \text{Gl. 3-4}$$

In der Praxis kann die XPS dazu genutzt werden die chemische Zusammensetzung einer Probe, die Bindungsverhältnisse und die elektronische Struktur zu identifizieren. Dabei wird ausgenutzt, dass sich die Bindungsenergien der Rumpfelektronen, also jene Elektronen die nicht an einer Bindung beteiligt sind, nur wenig ändern, wenn ein Element in einer Verbindung eingebaut ist. Dadurch sind die Rumpfelektronen praktisch der chemische Fingerabdruck eines jeden Elements. Dies gilt nicht für die Valenzelektronen, deren Bindungsenergie ganz erheblich davon abhängt, in welcher Verbindung das betreffende Element sich befindet und welcher Bindungstyp vorliegt (z. B. Ionenbindung oder kovalente Bindung).

Der wohl größte Vorteil der XPS liegt in ihrer Eignung zur Oberflächenanalyse. Gängige Anregungsenergien liegen im Bereich zwischen 100 und 1500 eV. Daraus ergibt sich eine

Informationstiefe zwischen 0,5 und 3 nm oder 2 bis 15 Atomlagen. Damit eignet sich XPS vor allem zur Untersuchung von Oberflächeneffekten, insbesondere an Schichten mit geringer Oberflächenrauigkeit. Durch Variation des Detektorwinkels lässt sich außerdem die Dicke einer Oberflächenschicht abschätzen. Dies wird allgemein als winkelaufgelöste XPS (engl.: angle resolved XPS (AR-XPS)) bezeichnet und wird demonstrativ in Kapitel 4.2.1 erklärt.

Das Ergebnis einer XPS-Messung besteht in der Regel aus einem Diagramm in dem die Intensität über die Bindungsenergie aufgetragen wird. Ein Beispiel wird in Abbildung 3-4 gezeigt.

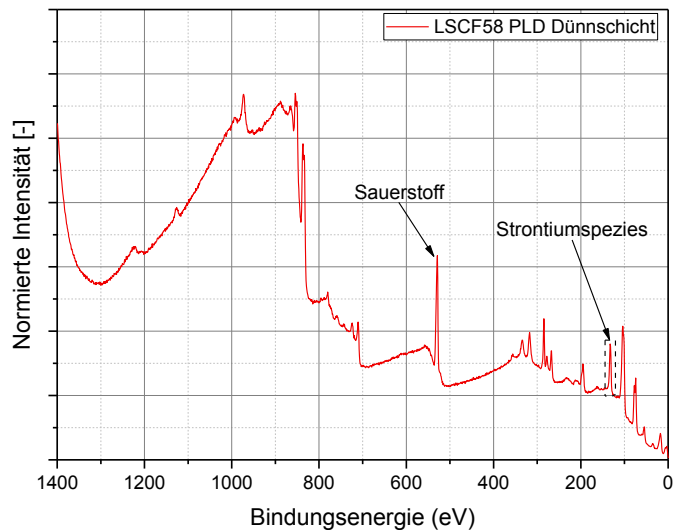


Abbildung 3-4: XP-Spektrum einer Dünnschichtprobe aus LSCF58.

In Abhängigkeit von der Herkunft eines Elektrons, also aus welchem Orbital und welcher Unterschale es stammt, kommt es zu Ausbildung von Dubletts. Ein Beispiel, welches für diese Arbeit von besonderer Bedeutung ist, ist die Aufspaltung der Emissionslinien des Strontiums. Der Grund für diese Aufspaltung ist die Spin-Bahn-Kopplung. Stark vereinfacht geht es dabei um das Zusammenspiel der quantenmechanischen Größen Bahndrehimpuls l und Spin s . Der Spin nimmt die Werte $\pm \frac{1}{2}$ an. Der Gesamt-Bahndrehimpuls j ist die Vektorsumme des Bahndrehimpulses und des Spins. Für Elektronen aus d-Orbitalen ist $l = 2$. Folglich kann der Gesamt-Bahndrehimpuls j die Werte $j = 2 \pm \frac{1}{2}$ annehmen. Die Dubletts der Elektronen aus dem 3d-Orbital des Strontiums werden deswegen mit $Sr3d_{3/2}$ und $Sr3d_{5/2}$ bezeichnet. Um das Ausgangsspektrum mit einem Fit zu beschreiben wird ausgenutzt, dass das Intensitätenverhältnis der Sr3d-Dubletts konstant ist. Die Intensität drückt sich dabei durch die Fläche unter den Kurven aus. Für das Sr3d-Dublett liegt das Intensitätenverhältnis bei $2 : 3$ ($Sr3d_{3/2} : Sr3d_{5/2}$). Anhand der Position im XP-Spektrum, also der Bindungsenergie, kann außerdem unterschieden werden, ob das Strontium im Perowskitgitter gebunden ist oder in einer davon abweichenden Phase an der Probenoberfläche vorliegt. Letztere zeigt in der Regel eine etwas höhere Bindungsenergie

und ist gegenüber dem Strontium im Perowskitgitter nach links verschoben. Mit diesen Informationen kann das gemessene Spektrum durch Variation des Verhältnisses der Dubletts des Strontiums in einer Oberflächenphase zum Strontium im Perowskitgitter angeglichen werden. Abbildung 3-5 zeigt die Dubletts des Sr3d-Orbitals als Fit einer Dünnschichtprobe.

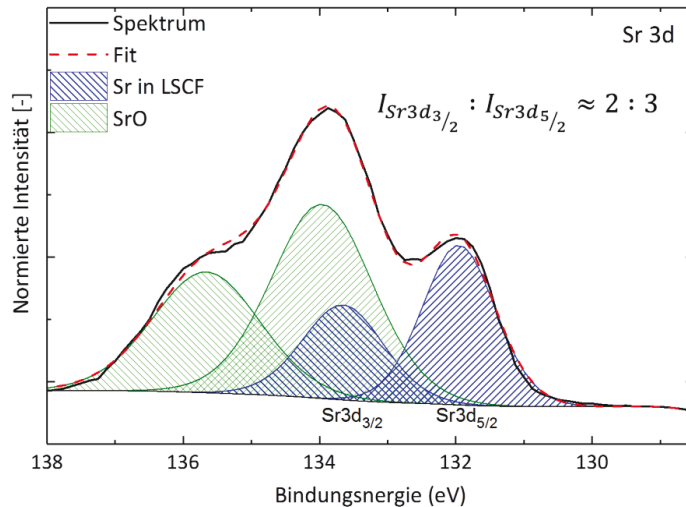


Abbildung 3-5: Strontium-Dubletts des Sr3d Orbitals für eine Phase an der Oberfläche (grün) und im Kristallgitter gebundenes Strontium (blau).

Im gezeigten Beispiel ist Strontium sowohl in einer Oberflächenspezies (grün) als auch im Perowskit (blau) enthalten. Das Gesamtspektrum (schwarz) hat deshalb ein Intensitätsmaximum bei etwa 134 eV, weil es hier zur Überlappung zwischen den Dubletts kommt. Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit zwei baugleichen Anlagen vom Typ Phi5000 VersaProbe II, ULVAC-Phi Inc. (USA) durchgeführt.

3.2.6. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Bei der Massenspektroskopie handelt es sich um eine Methode, welche sich vornehmlich mit der Quantifizierung eines Elements in einer Probe beschäftigt. Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) ist eine besonders empfindliche Messmethode, welche sich in der Spurenanalytik etabliert hat und gehört inzwischen zu den Standardmethoden. Dazu wurde ein Gerät vom Typ Agilent 7500 (Agilent Technologies, USA) verwendet.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen beruhen darauf, dass eine flüssige Probe in einem Argon-Plasma versprüht und dabei ionisiert wird. Die Ionen im Plasmastrahl werden anschließend einem sogenannten Quadrupol-Analysator zugeführt, dort anhand ihrer Masse getrennt und analysiert. Der große Vorteil dieser Methode liegt in den sehr niedrigen Nachweisgrenzen (NWG). Für zahlreiche Elemente liegt diese im einstelligen ppb-Bereich (ppb = parts per billion). Jedoch muss man auch darauf achten, dass die Konzentration der Messlösung nicht zu hoch ist. Dies könnte den Detektor beschädigen.

Wird die niedrige Nachweisgrenze der ICP-MS nicht benötigt kann als Alternative auf die Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) zurückgegriffen werden. Diese Methode wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit verwendet wenn es um die Konzentrationsbestimmung weit oberhalb des ppm-Bereichs geht, beispielsweise um die Stöchiometrie eines synthetisierten Kathodenwerkstoffs zu überprüfen. Da die gängigen Werkstoffe der SOFC in der Regel nicht flüssig vorliegen, ist als vorbereitender Schritt häufig ein saurer Aufschluss nötig. Zur Bestimmung der abgeschiedenen Menge von Chrom nach einem Zell- oder Stacktest erfolgt dieser mit Perchlorsäure [110]. Für die ICP-OES-Messungen wurde auf eine Anlage vom Typ iCAP7600 (Thermo Fisher Scientific, USA) zurückgegriffen.

3.3. Selektives Ätzen

Beim selektiven Ätzen handelt es sich um eine Messroutine die an der TU-Wien für PLD-Dünnschichten des Werkstoffs $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ (LSC) entwickelt wurde [41,111]. Ziel der Methode ist es, eine Dünnschicht durch Wechsel des Lösungsmittels schrittweise aufzulösen um damit Informationen über ihren Aufbau zu erhalten. Dabei wird ausgenutzt, dass Strontiumspezies an der Probenoberfläche wasserlöslich sind. Eine Messung ist abgeschlossen, wenn die gemessene Konzentration wieder auf den Ausgangswert (das Grundrauschen) abgeflacht ist. Damit ist das Verfahren z. B. gegenüber einer SIMS-Messung (secondary ion mass spectroscopy) im Vorteil, da dort nur das Verhältnis der Ionen zueinander gemessen wird, nicht jedoch die exakte Menge. Das selektive Ätzen umfasst zwei Messmethoden. Im Zuge dieser Arbeit wurde zunächst mit der in-situ Methode gearbeitet und später auf das Batch-Verfahren gewechselt. Als Analysemethode kommt bei beiden Verfahren die hochsensitive ICP-MS zu Einsatz. Da auch SrCrO_4 , das Reaktionsprodukt der Chromdegradation bei einer LSCF-Kathode, wasserlöslich ist, wurde die Methode erstmals dazu verwendet auch eine chromhaltige Oxidphase von PLD-Dünnschichten zu lösen und zu analysieren.

In-situ Methode. Bei dieser Methode wird eine PLD-Dünnschicht (Substratgröße: $5 \times 5 \text{ mm}^2$) in einen Teflon-Probenhalter eingeklemmt, welcher mit Flüssigkeit durchströmt werden kann. Dieser ist in Abbildung 3-6 dargestellt.

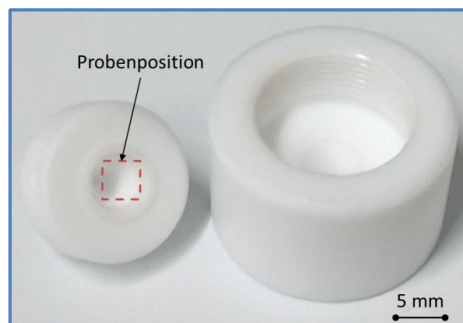


Abbildung 3-6: Teflon-Probenhalter für in-situ ICP-MS Verfahren.

Direkt hinter dem Probenhalter befindet sich eine Y-Verbindung. In diesem Stück laufen die Volumenströme aus der Probenkammer und der Standardmatrix zusammen. Die Standardmatrix besteht aus 2% HCl und einem internen Standard (10 ppb Cu). Dadurch ergibt sich hinter dem Y-Stück eine effektive Säurekonzentration von 1 % wenn Wasser als Lösungsmittel verwendet wird. Diese Beimischung der Standardmatrix ist nötig um zu verhindern, dass hinter der Probenkammer Probenbestandteile ausfallen können und damit die Anlage nicht trocken läuft wenn keine Probe gemessen wird.

Durch den Wechsel der Lösungsmittels von Wasser auf geringe Konzentrationen von Salzsäure (maximal 10% um die Anlage nicht zu beschädigen) kann die Probe schrittweise aufgelöst werden. Dies funktioniert für das Kathodenmaterial LSC zuverlässig.

Vor jeder Messkampagne (bzw. immer wenn das Plasma der ICP-Anlage neu gezündet wurde) muss die Anlage kalibriert werden. Dies geschieht über Standardlösungen mit bekannten Konzentrationen. Die Konzentrationen der Standards lagen zwischen 1 ppb und 1 ppm (Tabelle 3-3).

Tabelle 3-3: Konzentration der Standards für La, Sr, Co, Fe für die ICP-MS Analytik.

Standard-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konz. [ppb]	1	2	5	10	20	50	100	200	500	1000

Neben der Kalibrierung der Anlage gilt es auch die Nachweisgrenzen der einzelnen Elemente zu beachten. Diese liegen für Lanthan, Strontium und Cobalt im unteren einstelligen ppb-Bereich. Eisen jedoch ist schwierig zu messen. Dies liegt daran, dass der eingesetzte Quadrupol-Detektor die Ionen nach Masse trennt. Die Ionen, welche aus der zu analysierenden Verbindung stammen, liegen einwertig vor (z. B. Fe^{1+}). Aufgrund des Trägergases Argon und dem Sauerstoff aus der Verbindung bildet sich jedoch auch ArO^{1+} in großer Menge. Dieses hat exakt die gleiche Masse wie das Hauptisotop von Eisen und sorgt für ein starkes Grundrauschen und die im Vergleich zu Lanthan, Strontium und Cobalt schlechtere Nachweisgrenze im Bereich von 10 – 20 ppb. Für jene ICP-MS Analysen, welche im Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik (ZEA-3) des Forschungszentrum Jülich durchgeführt wurden, wurde die Nachweisgrenze für Eisen exakt bestimmt und liegt bei $4 \mu\text{g l}^{-1}$ (entspricht 4 ppb). Diese Verbesserung ist durch Einsatz einer sogenannten Kollisionskammer möglich, welche anstelle von Argon auf Helium zurückgreift.

Grundsätzlich empfiehlt es sich, die Anlage häufig mit einem sogenannten Blank zu spülen. Ein Blank besteht aus der Standardmatrix (1% HCl) und dem internen Standard. Dadurch kann auch zwischen mehreren Messungen geprüft werden, ob die Anlage noch zuverlässig misst. Weiterhin werden Verschleppungen zwischen verschiedenen Proben verhindert. Der größte Nachteil der insitu-Methode liegt im hohen Zeitaufwand. Der Einbau der Probe in den Probenhalter und der Wechsel zwischen den Proben muss manuell erfolgen und kann nicht automatisiert werden. Dadurch dauert die Messung einer Probe rund 12 Minuten.

Batch Methode. Diese Methode ist eine Alternative, wenn eine Tiefenprofilierung der Probe nicht benötigt oder aufgrund der Beschaffenheit der Probe unmöglich ist. Im Gegenzug ist

die Verwendung eines vollautomatischen Probennehmers möglich. Dadurch erhöht sich der theoretisch mögliche Probendurchsatz immens. Im Zuge der Probenvorbereitung wird je eine Probe in ein Plastikgefäß (Vial genannt) mit 1,6 ml Reinstwasser versetzt. Dabei wird die Masse des zugegebenen Wassers dokumentiert. Die Probe bleibt insgesamt 60 Minuten im Wasserbad, wobei das Gefäß mit der Probe für die letzten zehn Minuten in ein Ultraschallbad gestellt wird. Nachdem sich die wasserlöslichen Spezies von der Probe getrennt haben, wird das Substrat dekantiert und die Lösung mit einer Mischung aus verdünnter Salzsäure und dem internen Standard gemischt. Dabei soll die Säure verhindern, dass gelöste Spezies ausfallen. Auch hier muss die Masse der zugegebenen Flüssigkeit dokumentiert werden. Die Proben sind nun bereit für die Messung. Anhand der Ergebnisse und den zuvor notierten Massen kann über eine einfache gravimetrische Berechnung auf die exakte Menge der gelösten Komponenten von der Probenoberfläche zurückgerechnet werden. Dieses Verfahren wurde sowohl an der TU Wien als auch im Forschungszentrum Jülich angewandt. Dabei wurde der interne Standard von Cu (TU Wien) auf Rh (Forschungszentrum Jülich, ZEA-3) gewechselt, was für das Ergebnis jedoch nicht weiter von Bedeutung ist.

3.4. Versuchsentwicklung zur reproduzierbaren Vergiftung

Ein grundlegendes Problem bei der Untersuchung der Chromdegradation besteht darin, dass das Phänomen in der Regel während Langzeitstacktests auftritt, deren Versuchsdauer jenseits von 1000 h liegt. Entsprechend ist die Untersuchung der Degradation gleichermaßen zeitintensiv und mit beträchtlichem experimentellem Aufwand verbunden. Deshalb ist ein Ziel dieser Arbeit einen Versuch zu entwickeln, der die Untersuchung der Chromdegradation standardisiert und im Idealfall einen beschleunigten Testablauf ermöglicht. Die Zielvorgaben für den Versuch sind daher:

- Kurze Versuchsdauer
- Hohe Reproduzierbarkeit
- Geringer experimenteller Aufwand
- Nahe an den Bedingungen während des Betriebs eines Stacks
- Viele Freiheitsgrade bei der Versuchsführung

Da in einem Stack kein direkter Kontakt zwischen der Chromquelle, beispielsweise dem Interkonnektorstahl, und der Kathode besteht, soll auch im Versuch der Stofftransport über die Gasphase erfolgen. Ausgehend von den genannten Vorgaben wurden im Zuge dieser Arbeit mehrere Iterationen zur Optimierung des Versuchsaufbaus durchgeführt.

Grundaufbau. Das Prinzip des Versuchs ist relativ einfach und wird in Abbildung 3-7 dargestellt. In einem Rohrofen (Carbolite Typ: CTF) mit Quarzglasrezipienten wird eine Chromquelle vor der zu vergiftenden Probe platziert und mit einem Trägergas überströmt. Die dazu eingesetzte Luft kann mittels einer vorgeschalteten Waschflasche befeuchtet werden. Die Experimente wurden in einem Temperaturbereich von 600 – 850 °C durchgeführt.

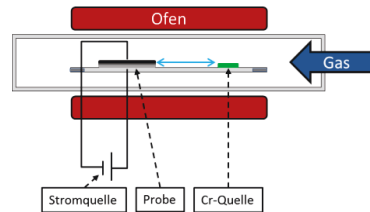


Abbildung 3-7: Grundlegender Aufbau des Vergiftungsmesstandes zur Gasphasenabscheidung von Chrom.

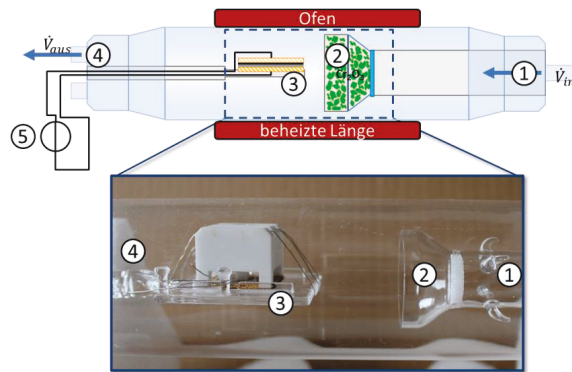
Bei den Proben handelt es sich in der Regel um elektrolytgestützte Halbzellen (Elektrolyt bis Kathode) oder um symmetrische Zellen mit siebgedruckten Kathoden. Die 8YSZ-Elektrolytfolien haben eine Größe von $25 \times 25 \text{ mm}^2$ und eine Dicke von $200 \text{ }\mu\text{m}$.

Im ersten Anlauf wurde als Chromquelle ein Pressling aus Cr_2O_3 -Pulver (13 mm Durchmesser, 10 mm Höhe) eingesetzt, welcher direkt vor der Probe platziert wurde. Durch Umströmung der Tablette mit dem Luftstrom sollte das Cr_2O_3 verdampfen und die gebildete gasförmige Chromspezies mit der Probe reagieren.

Dieser Aufbau erbrachte jedoch nicht die gewünschte Vergiftung und Chrom konnte weder mittels REM noch nasschemischer Analyse nachgewiesen werden. Weiterhin ist die Handhabung dieses Aufbaus schwierig, da der Abstand zwischen der Chromquelle und der Probe kaum gesteuert werden kann. Nachdem der Probenhalter in die heiße Zone des Ofens geschoben wurde, kann eine Verschiebung der Probe oder der Chromquelle nicht mehr überprüft werden.

Um diese Probleme zu lösen wurden mehrere Varianten dieses Versuchs entwickelt, welche schließlich zu einem Aufbau führten in dem sowohl die Position der Probe als auch der Chromquelle fixiert ist.

Finaler Aufbau. Der final eingesetzte Versuchsaufbau besteht, abgesehen vom Ofenrohr selbst, aus zwei Flanschen, welche fest mit den für die Versuchsdurchführung wesentlichen Komponenten verbunden sind und so deren Position im Ofen fixieren. Abbildung 3-8 zeigt den zentralen Teil des Aufbaus.



Nr.	Bauteil	Ofenrohr	Maß
1	Lufteinlass	Innendurchmesser	5,5 cm
2	Chromquelle (Cr ₂ O ₃ -Granulat)	Länge	122 cm
3	Probenhalter mit Goldnetzen	beheizte Länge	75 cm
4	Luftauslass	Volumen	2899 cm ³
5	Anschluss der Spannungsquelle	Flansche	
		Länge Flansch Luft_ein	64 cm
		Durchmesser Chromquelle	3,4 cm
		Länge Flansch Luft_aus	55,5 cm

Abbildung 3-8: Finaler Aufbau zur Chromvergiftung mittels Gasphasenabscheidung.

Auf der Lufteingangsseite wird die Luft durch ein Rohr geleitet, an dessen Ende sich eine Quarzfritte und ein trichterförmiger Fortsatz befindet. Der Raum zwischen Fritte und dem offenen Ende ist mit Cr₂O₃ Granulat gefüllt. Dieses wird verwendet da das Material den höchst möglichen Chrompartialdruck liefert (Werte siehe Abbildung 2-6) und gleichzeitig als Granulat sehr gut zu handhaben ist. Bedingt durch die Überströmung mit Luft ist davon auszugehen, dass der effektive Chrompartialdruck im Bereich der Probe kleiner ist, als der maximale Gleichgewichtspartialdruck. Exakte Werte bezüglich der Abdampfraten von Cr₂O₃-Granulat sind bislang nicht verfügbar. Jedoch wurde die Abhängigkeit des Chrompartialdrucks von der Überströmungsgeschwindigkeit bereits für verschiedene Interkonnektorstähle, welche ebenfalls Cr₂O₃-Schutzschichten ausbilden, mittels der Transpirationmethode bestimmt [112]. Dabei nahm bei 800 °C und bei Verwendung von feuchter Luft die Abdampfrate um etwa eine Größenordnung ab, wenn die Strömungsgeschwindigkeit von 0 auf 0,5 l min⁻¹ erhöht wurde. Demnach ist im vorgestellten Versuchsaufbau bei einer Temperatur von 800 °C mit einem maximalen Chrompartialdruck von 1×10^{-3} bar im Bereich der Probe zu rechnen. Der Trichter, in dem sich das Cr₂O₃-Granulat befindet, wird durch ein grobmaschiges Platinnetz in Richtung der Probe abgeschlossen und die Chromquelle damit in Position gehalten.

Der Probenhalter ist in diesem Aufbau fest mit dem Flansch der Luftausgangsseite verbunden. Er besteht aus einer Platte aus Quarzglas, auf welcher zwei Begrenzungen

angebracht wurden, welche die Probe in Position halten. Der Aufbau wurde mit Drahtführungen ausgestattet, welche es erlauben, je ein Goldnetz über und unter der Probe mit einem Platindraht zu kontaktieren. Damit ist es möglich, die Probe in der heißen Zone des Ofens zu polarisieren. Als Spannungsquelle wird dazu ein Labornetzteil (Keithley 2000, USA) eingesetzt welches bei vorgegebener Spannung den Strom automatisch regelt. Unter dem Probenhalter befindet sich weiterhin eine Halterung für ein Thermoelement. Damit kann die Abweichung zwischen der eingestellten Ofentemperatur und der Proben temperatur bestimmt und entsprechend angepasst werden. Im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 850 °C ist die Temperatur im Ofeninneren rund 25 K niedriger als die eingestellte Ofentemperatur. Der Abstand zwischen dem Probenhalter und der Chromquelle beträgt etwa 25 mm. Dadurch, dass sowohl der Probenhalter als auch die Chromquelle mit jeweils einem Flansch fix verbunden sind, ist ihr Abstand bei jedem Versuch identisch. Um die Chromdegradation der Proben zu bewerten wird auf die nasschemische ICP-OES zurückgegriffen. Da häufig sowohl eine mikrostrukturelle Informationen als auch der Chromgehalt der Probe von Interesse ist, werden die Proben nach dem Versuch geteilt. Dies geschieht durch Brechen über einen steifen Metalldraht. Im Gegensatz zum Laserschneiden, eine Trennmethode die zur Präparation von Proben aus Stacks häufig nötig ist, hat das mechanische Teilen von Proben den Nachteil, dass diese unsymmetrisch brechen. Da es zur exakten Berechnung des Chromgehalts einer Probe nötig ist die geometrische Fläche der Probe zu kennen wird diese mittels Bildverarbeitung (analySIS Pro (Version 5.0)) ermittelt.

3.5. Festphasenvergiftung

Die Methode der Festphasenvergiftung wurde als Ergänzung zur im vorherigen Kapitel vorgestellten Chromabscheidung über die Gasphase entwickelt. Dabei ist das Ziel zum einen die mangelnde Reproduzierbarkeit der Gasphasenabscheidung zu umgehen und gleichzeitig eine Methode zur Verfügung zu stellen, welche auch die Vergiftung realer MSC-Vollzellen erlaubt. Solange kein fertiges MSC-Stackkonzept vorliegt, sind Einzelzellmessung die einzige Möglichkeit, um die Interaktion einer Chromspezies mit einer MSC-Kathode an einer Realstruktur zu untersuchen.

Das Grundprinzip der Festphasenvergiftung ist einfach: Anstelle einer Abscheidung von Chrom über die Gasphase wird ein chromhaltiger Feststoff direkt auf die Kathodenoberfläche aufgebracht. Dabei sind die Anforderungen an die Methode eine hohe Reproduzierbarkeit und ein ähnliches Vergiftungsbild wie bei der Gasphasenabscheidung.

In der Literatur findet sich ein Ansatz, bei dem Kathoden mit Chromnitratlösungen unterschiedlicher Konzentrationen behandelt werden [113]. Durch eine thermische Behandlung werden die Nitrate zur Reaktion gebracht. Die nitrosen Gase entweichen und das Chrom reagiert mit dem Kathodenwerkstoff. Dadurch, dass der Chromgehalt ausschließlich von der Konzentration der eingesetzten Nitratlösungen abhängt, lässt sich die Chromabscheidung in der Kathode sehr einfach steuern. Jedoch entspricht die dadurch erzeugte Vergiftung der Kathode im Beispiel LSCF in keiner Weise dem, was man bei der Reaktion von LSCF und einer gasförmigen Chromspezies erwarten würde. Anstelle einer

Ausbildung von SrCrO_4 -Kristalliten an der Oberfläche der Kathode ist dieses zufällig in der Kathodenschicht verteilt. Dem entsprechend ist mit einem völlig anderen Einfluss auf die Leistung der Zelle zu rechnen.

Um genau dieses Problem zu umgehen wurde in der vorliegenden Arbeit die Methode der Festphasenvergiftung entwickelt. Cr_2O_3 -Pulver wird mit einem Transportmittel (6 Gew.-% Ethylzellulose (Sigma Aldrich) + 94 Gew.-% Terpineol (Du Pont)) erst händisch verrührt und anschließend in einem Zentrifugalmixer (Thinky Mixer) für 6 min (3 x 2 min) mit 1000 rpm gemischt. Die resultierende Paste kann mittels Siebdruck auf eine Halb- oder Vollzelle aufgetragen werden.

Die weitere Prozessierung richtet sich nach der Art der Zelle. Symmetrische Proben, die für die Impedanzspektroskopie gedacht sind, können wegen des fehlenden Metallsubstrates an Luft thermisch behandelt werden. Metallgestützte Zellen werden hingegen mit der getrockneten Druckschicht in einen Einzelzellmessplatz eingebaut. Die Reaktion zwischen der Cr_2O_3 -Siebdruckschicht und der Kathode wird bei Inbetriebnahme der Zelle ausgelöst, indem eine Haltezeit bei hoher Temperatur ohne Stromfluss eingeplant wird.

Die in dieser Arbeit verwendete Chrompaste, im Folgenden CrP1 genannt, hat einen Chromgehalt (nicht Cr_2O_3) von 6,2 Gew.-%. Diese Menge wurde gewählt, da damit unter Einbeziehung der Nassschichtdicke des für den Siebdruck verwendeten Siebes eine Menge an Chrom pro cm^2 Kathode erreicht werden sollte, welche etwa dem entspricht, was frühere Stacktests nach über 1.000 h Betrieb lieferten.

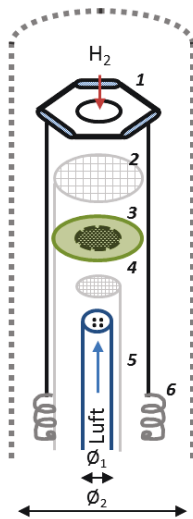
Ein wichtiger Parameter für die Herstellung der Paste ist die Partikelgrößenverteilung des eingesetzten Cr_2O_3 -Pulvers. Hierbei wurde ein Pulver (Fluka, USA) mit einem d_{50} -Wert von $0,99\ \mu\text{m}$ eingesetzt. Damit sind die Partikel groß genug, um nicht in die Poren einer gesinterten LSCF-Kathode einzudringen. Vorversuche haben gezeigt, dass bei der CrP1 mindestens 12 h bei $750\ ^\circ\text{C}$ nötig sind, damit das Cr_2O_3 auf der Probenoberfläche nahezu vollständig mit der LSCF-Kathode reagiert. Bei Pasten mit einem höheren Chromgehalt ist dieser Wert eventuell nach oben zu korrigieren.

3.6. Elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen

Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei Typen von Einzelzellmessungen durchgeführt. Bei dem ersten Typ handelt es sich um anodengestützte Knopfzellen. Die Substrate dieser Proben sind rund, haben einen Durchmesser von 20 mm und einen Kathodendurchmesser von 10 mm. Bei den Substraten handelt es sich um kommerziell zugekaufte Halbzellen (CeramTec, Deutschland), auf welche eine LSCF58 Kathode mittels Siebdruck aufgebracht und bei $1080\ ^\circ\text{C}$ für 3 h gesintert wurde.

Bei dem zweiten Zelltyp handelt es sich um metallgestützte Zellen mit einer Substratgröße von $50 \times 50\ \text{mm}^2$. Die Kathode mit einer Fläche von $40 \times 40\ \text{mm}^2$ wurde auch hier mittels Siebdruck aufgebracht und reduzierend gesintert (siehe Tabelle 3-2). Die Reoxidation der Kathode erfolgt beim Aufheizen während der Einzelzellmessung.

ASC Einzelzellmessung. Abbildung 3-9 zeigt den schematischen Aufbau des Messstandes der zur Messung von anodengestützten Einzelzellen verwendet wurde.



Nr.	Bauteil
1	H ₂ Einlass
2	Pt/Ni Stromabnehmer (Anode)
3	Anodengestützte Vollzelle, Kathode unten
4	Pt Stromabnehmer (Kathode)
5	Lufteinlass
6	Federn zur Fixierung der Zelle

Dimensionen

Ø ₁ (Probenaufnahme/Lufteinlass)	20 mm
Ø ₂ (Probostat; Innendurchmesser)	30 mm
Höhe des Aufbaus:	500 mm

Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Einzelzellmessstandes für anodengestützte Knopfzellen im IEK-9. (Aufbau und Versuchsdurchführung: K. Schiemann, IEK-9; Skizze nicht maßstabsgetreu)

Die Zellen mit einer aktiven Kathodenfläche von $0,785 \text{ cm}^2$ werden mit einer nach unten gerichteten Kathode eingebaut. Kathodenseitig wird mit einem Platinnetz, anodenseitig mit einem Nickelnetz kontaktiert. Dabei wird das Nickelnetz zusätzlich mit einem Platinnetz kontaktiert, welches anschließend über einen Platindraht mit der Messelektronik verbunden ist. Die Dichtung der Gasräume gegeneinander erfolgt mittels eines Goldrings auf der Kathodenseite. Nach dem Einbau der Zelle wird der Messstand, analog zum Impedanzmessplatz, mittels eines keramischen Gewichts belastet und über drei Federn zusätzlich Druck aufgebaut. Dieser Druck ist nötig, damit der Goldring zuverlässig dichtet. Im ersten Schritt wird die Zelle auf 900°C aufgeheizt und anschließend aktiviert. Als Gase werden synthetische trockene Luft auf der Kathodenseite und Wasserstoff (ebenfalls trocken) auf der Anodenseite eingesetzt. Abbildung 3-10 zeigt die Änderung der Zusammensetzung des Brenngasstroms während der Aktivierung der Anode.

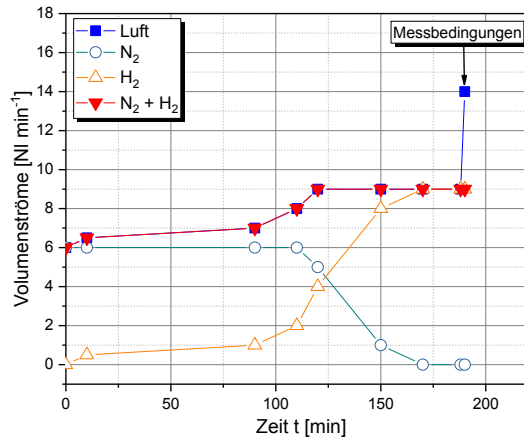
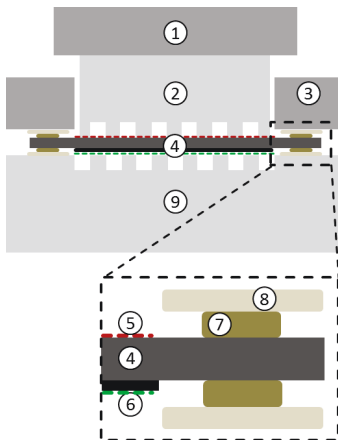


Abbildung 3-10: Aktivierung der Ni-Anode bis zum Erreichen der finalen Messbedingungen bei 900 °C. Offene Symbole: H₂ und N₂. Geschlossene Symbole: Luft und Gesamtvolumenstrom Anode (H₂ + N₂).

Die Aktivierung erfolgt über mehrere Zwischenschritte, wobei der erste Reduktionsschritt mit nur 8,33 % H₂ im Anodengas mit 90 min die längste Zeit in Anspruch nimmt. Die Folgeschritte benötigen nur rund 20 min. Die finalen Volumenströme liegen bei 14 Nl min⁻¹ Luft und 9 Nl min⁻¹ H₂. Der hohe Luftüberschuss wird gewählt, um Diffusionslimitierungen der Kathode zu vermeiden und einen Vollumsatz des Wasserstoffs zu ermöglichen. Nach dem Erreichen der finalen Volumenströme wird die Zelle zur Stabilisierung mindestens vier Stunden unter OCV-Bedingungen gehalten.

Die Impedanzmessungen werden potentiostatisch bei 0,7 V durchgeführt. Beginnend bei 900 °C wurden in 50 K Schritten Messungen durchgeführt. Die Abkühlung zwischen den Messungen erfolgt mit einer Kühlrate von 1 K min⁻¹.

MSC Einzelzellmessung. Bedingt durch die Zellgröße von 5 x 5 cm² (Kathode: 4 x 4 cm²) und den Eigenschaften der MSC unterscheidet sich das Prozedere und der Teststand von dem zuvor beschriebenen Messplatz für anodengesützte Zellen. Abbildung 4-10 zeigt eine schematische Darstellung des Teststandes und des Einbaus der Zelle.



Nr.	Bauteil
1	Fügegewicht
2	Kontaktstempel mit Gaskanälen
3	Fügegewicht auf Rahmen
4	MSC
5	Ni-Netz (Anodenseite)
6	Pt-Netz (Kathodenseite)
7	Umlaufende Glaslotdichtung
8	Keramikrahmen (beidseitig)
9	Grundplatte mit Gaskanälen

Abbildung 3-11: Schematische Darstellung des Einzelzellmessstandes für metallgestützte Zellen (MP2) im IEK-9, Forschungszentrum Jülich.

Im ersten Schritt werden die MSCs mit einem keramischen Rahmen und einer umlaufenden Dichtung aus Glaslot ausgestattet. Durch diese Art der Dichtung lässt sich ein Durchtritt von Brenngasen zur jeweils anderen Elektrode hinreichend gut vermeiden. Da die Kathode reduzierend gesintert wurde, ist diese empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit. Daher müssen der Einbau und die Inbetriebnahme sehr schnell erfolgen um Schäden zu vermeiden. Die Zelle wird anodenseitig mit einem Nickel- und kathodenseitig mit einem Platinnetz als Stromabnehmer kontaktiert. Die Anströmung der Elektroden erfolgt im Gegenstromprinzip. Nach dem Einbau werden die Proben zunächst mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} auf 350 °C erhitzt und dort für eine Stunde gehalten. Dabei wird die Zelle gedichtet. Anschließend werden die Gasflüsse auf $17 \text{ NI h}^{-1} \text{ N}_2$ und $3 \text{ NI h}^{-1} \text{ H}_2$ auf der Anode und 40 NI h^{-1} Luft auf der Kathodenseite eingestellt und die Zelle erneut mit 1 K min^{-1} bis auf 850 °C aufgeheizt. Es folgt die Aktivierung der Anode. Dazu werden schrittweise die Volumenströme auf der Anodenseite geändert. Abbildung 3-12 stellt dieses Prozedere dar.

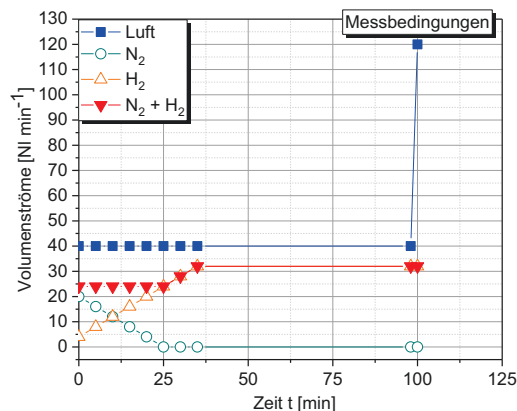


Abbildung 3-12: Aktivierung der Ni-Anode und Einstellen der finalen Messbedingungen. Offene Symbole: H_2 und N_2 . Geschlossene Symbole: Luft und Gesamtvolumenstrom Anode ($\text{H}_2 + \text{N}_2$).

Beginnend bei 850 °C wird schrittweise die Temperatur um 50 K abgesenkt (Kühlrate: 1 K min⁻¹) und bei jeder Stufe eine U-I-Kennlinie aufgenommen. Die letzte Kennlinie wird bei 650 °C aufgenommen. Anschließend wird die Zelle abgekühlt. Nachdem die Messungen abgeschlossen sind, werden die Zellen mit 1 K min⁻¹ bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Während des Abkühlens wird ein letztes Mal die Gaszufuhr geändert und die gleichen Volumenströme wie beim Hochfahren der Zelle eingesetzt. Bei diesen Messungen war eine Messung der Impedanzen aufgrund einer technischen Einschränkung des Messstandes nicht möglich. Daher werden zur Auswertung dieser Messungen die U-I-Kennlinien herangezogen.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden sämtliche im Zuge dieser Arbeit erreichten Ergebnisse zusammengefasst und im entsprechenden Kontext diskutiert. Dazu wird zunächst die besondere Mikrostruktur einer MSC-Kathode im Vergleich mit einer konventionellen, an Luft gesinterten ASC-Kathode vorgestellt (Kapitel 4.1). Die Untersuchung der Strontiumsegregation an PLD-Schichten liefert grundlegende Erkenntnisse zum Ablauf des Segregationsprozesses (Kapitel 4.2). Die Strontiumsegregation ist das Schlüsselement der Chromdegradation für LSCF- und LSC-Kathoden. Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen werden in den folgenden, eher anwendungsnahen Kapiteln dazu genutzt, um das Reaktionsverhalten realer Kathodenschichten besser zu erklären. So zielt das reproduzierbare Vergiften (Kapitel 4.3 und 4.4) darauf ab, die zur Untersuchung der Chromdegradation benötigte Zeit zu verkürzen, die Anzahl zeit- und kostenintensive Stacktests zu verringern und vor allem Zellen unter Variation verschiedener Einflussparametern wie der Temperatur oder der Probenpolarisation zu vergleichen. Das letzte Arbeitspaket ist schließlich die Chromdegradation auf Stackebene, welche anhand thermodynamischer Berechnungen und in Abhängigkeit der Betriebsparameter beschrieben wird (Kapitel 4.5).

4.1. Unterschiede zwischen ASC- und MSC-Kathoden

Bevor die Ergebnisse der Experimente bezüglich der Chromdegradation dargestellt werden ist es sinnvoll, die größten Unterschiede zwischen Kathoden welche an Luft gesintert wurden und jenen, die nach MSC-Standard in Argon gesintert wurden herauszuarbeiten. Abbildung 4-1 zeigt den direkten Vergleich zwischen einer konventionellen ASC mit einer an Luft gesinterten LSCF Kathode und einer siebgedruckten GDC-Diffusionsbarriere und einer bei 950 °C unter Ar/H₂ gesinterten MSC mit einer 1 µm dicken GDC-Diffusionsbarriere, welche über PVD abgeschieden wurde.

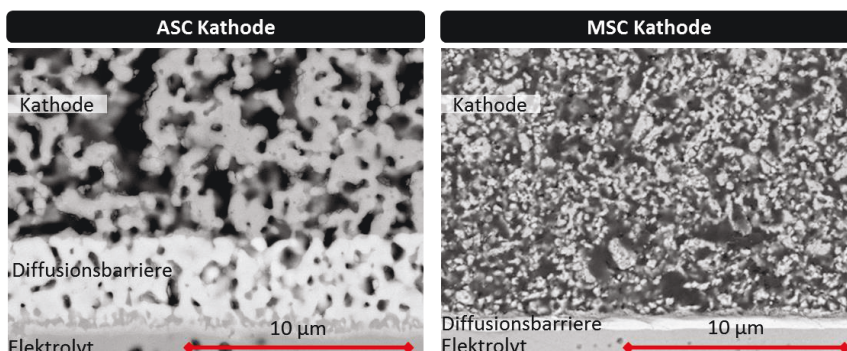


Abbildung 4-1: Vergleich einer ASC- und einer MSC-LSCF-Kathode. Jeweils inkl. GDC-Diffusionsbarriere und Grenze zum Elektrolyten.

Für beide Zellen wurde die gleiche Kathodenpaste eingesetzt. Es fällt auf, dass die reduzierende Sinterung (mit anschließender Reoxidation bei 800 °C an Luft) bei der MSC zu

einer Mikrostruktur mit sehr kleinen Poren führt. Die ASC hingegen besitzt ein offenes, zusammenhängendes Gefüge. Für beide Kathoden wurde die Porosität mittels Bildverarbeitungssoftware (analySIS Pro, Version 5.0) abgeschätzt. Diese liegt für beide Kathoden bei etwa 40 %. Es gilt jedoch zu beachten, dass diese Werte mit einem Fehler belastet sind. Die Grenzwerte, die definieren welche Bildteile als Kathode und welche als Pore zu werten sind, müssen händisch gesetzt werden. Dies ist insbesondere bei der MSC-Kathode schwierig, weil das Gefüge sehr fein ist und damit der Unterschied zwischen Pore und Kathode schwerer zu erkennen ist. Um den Fehler zu minimieren wurden für die MSC 40 Bilder aus vier verschiedenen Zellen ausgewertet und daraus der Mittelwert gebildet. Dabei zeigt sich bereits, dass die Porosität von Probe zu Probe variiert, sodass Werte zwischen 34,5 % und 47,4 % vorkommen, wobei die Standardabweichung bei 3,3 Prozentpunkten liegt. Ein Grund für die große Streubreite der Porosität könnte das Verfahren der reduzierenden Kathodensinterung für MSCs sein, welches noch weitere Optimierungen erfordert. So ist beispielsweise bekannt, dass die Kathodenhaftung prinzipiell schlechter wird, wenn sich während der Sinterung mehrere Zellen im Ofen befinden. Dies wird auf die Sauerstoffaufnahme des ITM-Substrats zurückgeführt [107].

Bedingt durch die kleinen Poren in der Kathode ist der Strömungswiderstand für eine konvektive Strömung hinein in eine MSC-Kathode höher als bei einer ASC. Wichtiger sind jedoch die Diffusionseigenschaften, welche ebenfalls maßgeblich vom Gefüge der Kathode abhängen. Nehmen Größe und Durchmesser der Poren ab, wird die freie Gasphasendiffusion gestört und es findet eine sogenannte gehinderte Diffusion statt. Liegt die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Moleküle in der gleichen Größenordnung wie die geometrischen Abmaße der Mikrostruktur, so spielen Transportmechanismen wie die Knudsen-Diffusion eine Rolle. Die mittlere freie Weglänge kann mittels Gl. 4-1 abgeschätzt werden, wobei die Boltzmann-Konstante ($1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), die absolute Temperatur T , der Druck p und der effektive molekulare Durchmesser des diffundierenden Mediums d_g (im Fall der Kathode: Sauerstoff $d_{g,O_2} = 346 \text{ pm}$) benötigt werden.

$$\lambda_{MFWL} = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot d_g^2} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Für eine Temperatur von 750 °C und Sauerstoff als diffundierendes Teilchen ergibt sich eine mittlere Weglänge von $\lambda_{MFWL,O_2} = 275 \text{ nm}$. Das Kriterium, um zu bewerten, ob Interaktionen der Gasteilchen mit den Porenwänden eine Rolle spielen, ist die Knudsen-Zahl (Gl. 4-2), welche das Verhältnis der mittleren freien Weglänge und dem Durchmesser der Pore darstellt.

$$K_n = \frac{\lambda_{MFWL}}{d_{Pore}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Für Werte von $K_n \gg 1$ überwiegen die Wechselwirkungen der Gasteilchen mit dem begrenzenden Medium, also den Wänden der Pore, und es kommt zu einer Verlangsamung

des Stofftransports. Diese Betrachtung ist stark vereinfacht, zumal anhand von Abbildung 4-1 zu erkennen ist, dass bereits die Definition eines Porendurchmessers bei beiden Strukturen schwierig ist. Neben größeren Porenvolumen mit einer Größe im μm -Bereich finden sich auch Strukturen mit unter 200 nm Breite ($K_{n,200\text{ nm}} = 1,37$). In diesen Teilen der Kathode ist mit einer Beeinflussung der freien Diffusion zu rechnen. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei der MSC-Kathode der Diffusionsprozess stärker durch die Struktur beeinträchtigt wird, als es bei der ASC der Fall ist.

Auch die elektrochemischen Eigenschaften der MSC-Kathode werden sich aufgrund der Mikrostruktur von jenen einer ASC unterscheiden. So stellt die Kathode eine merklich höhere Oberfläche zur Reduktion des Sauerstoffs zur Verfügung. In Verbindung mit einer im Vergleich zur ASC verringerten Diffusionsgeschwindigkeit durch die Kathodenschicht könnte dies zur Ausbildung eines $p(\text{O}_2)$ -Gradienten durch die Zelle führen. Dies kann, wie in Kapitel 4.5.4 noch näher beleuchtet wird, zu Problemen bei der Langzeitstabilität der Kathode führen.

4.2. Untersuchung und Quantifizierung der Strontiumsegregation

4.2.1. Oberflächenanalyse von Kathodenpresslingen

Der erste Schritt, um die Strontiumsegregation am Werkstoff LSCF zu untersuchen, ist die Analyse von dicht gesinterten und anschließend polierten Tabletten. Die Politur dient dabei vor allem dem Zweck, mittels einer standardisierten Prozedur vergleichbare Oberflächen auf unterschiedlichen Proben zu erzeugen. Im ersten Schritt wurden zwei Proben aus dem Werkstoff LSCF58 mittels winkelaufgelöster XPS analysiert. Bei der ersten Probe handelt es sich um eine Referenz, direkt nach dem Polieren. Hier ist mit keiner nennenswerten Strontiumsegregation zu rechnen, da mögliche Oberflächenspezies nach dem Sintern durch das Schleifen und Polieren entfernt werden. Die zweite Probe wurde vor der Analyse bei 800 °C für 10 h unter Luftatmosphäre ausgelagert.

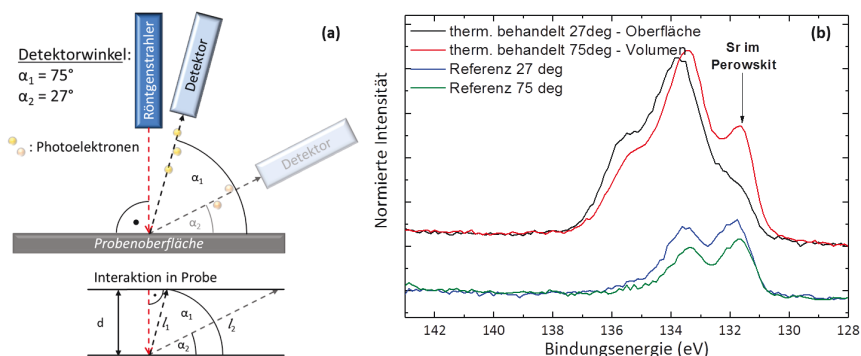


Abbildung 4-2: (a) Messanordnung der winkelaufgelösten XPS zur Bestimmung der Schichtdicke d . (b) Analyse von zwei LSCF58-Presslingen: Schwarz/rot: thermisch ausgelagerte Probe; blau/grün: Referenzprobe.

Abbildung 4-2 zeigt die Auswertung des Strontiumsignals der XPS-Untersuchung unter den Detektorwinkeln 27° und 75°. Wie erwartet, zeigt die Referenzprobe unter beiden Winkeln einen nahezu identischen Verlauf. Dies deutet darauf hin, dass die Deckschicht der Probe identisch zu dem darunter liegenden Volumen ist. Die leichte Intensitätsabnahme des Spektrums unter dem 75°-Winkel hängt mit dem veränderten Signal-zu-Untergrund Verhältnis zusammen, das eine Funktion des Messwinkels ist. Die thermisch ausgelagerte Probe zeigt einen Intensitätsanstieg und gleichzeitig einen merklichen Unterschied zwischen der Oberflächen- und der Volumenkomponente. Die schwarze Kurve, welche unter dem flachen Detektorwinkel aufgenommen wurde, zeigt ein Maximum bei einer Bindungsenergie von etwa 134 eV. Dies ist die charakteristische Bindungsenergie von Strontium im SrO, das bevorzugt an der Probenoberfläche gebildet wird. Das Strontium aus dem Perowskitgitter, welches bei etwas niedrigeren Bindungsenergien liegen würde, ist nur noch schwach im Spektrum vertreten. Erst unter dem weniger oberflächensensitiven Winkel von 75° ist das Strontium im Perowskitgitter wieder nachweisbar.

Grundsätzlich ist es möglich, anhand der XPS-Daten die Dicke einer Oberflächenschicht abzuschätzen, indem man die Winkelabhängigkeit der Intensität ausnutzt [114]. Voraussetzung dafür ist, dass es sich bei um eine kontinuierliche Schicht handelt und keine voneinander getrennten Kristallite auf der Probenoberfläche vorliegen.

Ob dies bei LSCF und artverwandten Werkstoffen der Fall ist, wird in Kapitel 4.2.4 geklärt.

Die gemessene Intensität I (Gl. 4-3) hängt von ihrem Ausgangswert und einem Schwächungsterm ab. Letzterer enthält Informationen über die Wechselwirkungen der Photoelektronen auf ihrem Weg zum Detektor. Er setzt sich zusammen aus der Strecke, welche die Elektronen durch die Schicht hindurch zurücklegen müssen, und der inelastischen mittleren freien Weglänge λ_{imfp} (imfp = inelastic mean free path) [115]. Für Oxide nimmt λ_{imfp} in der Regel Werte im Bereich von 5 Å an. Anschaulich beschreibt λ_{imfp} welche Wegstrecke ein Elektron zwischen zwei inelastischen Kollisionen mit anderen Teilchen zurücklegt. Dabei sei angemerkt, dass zwischen zwei inelastischen Stößen auch elastische Stöße stattfinden können.

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-l}{\lambda_{imfp}}\right) \quad \text{Gl. 4-3}$$

Misst man die gleiche Probe unter zwei verschiedenen Winkeln, können die Intensitäten beider Messungen ins Verhältnis gesetzt werden, wobei sich die Ausgangsintensität aus der Gleichung kürzt (Gl. 4-4).

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{\exp\left(\frac{-l_1}{\lambda_{imfp}}\right)}{\exp\left(\frac{-l_2}{\lambda_{imfp}}\right)} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Über die Winkelabhängigkeit lassen sich die Längen (l_1 & l_2) ersetzen (Gl. 4-5).

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{\exp\left(\frac{d}{\cos(\alpha_1) \cdot \lambda_{imfp}}\right)}{\exp\left(\frac{d}{\cos(\alpha_2) \cdot \lambda_{imfp}}\right)} \quad \text{Gl. 4-5}$$

Dieser Term lässt sich unter Anwendung des natürlichen Logarithmus nach der Schichtdicke d umstellen (Gl. 4-6).

$$d = \ln\left(\frac{I_A}{I_B}\right) \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\cos(\alpha_1)} - \frac{1}{\cos(\alpha_2)}\right)} \cdot \lambda_{imfp} \quad \text{Gl. 4-6}$$

Wendet man diesen Zusammenhang auf die in Abbildung 4-2 gezeigte Messung, an ergibt sich bei der thermisch behandelten Probe eine Schichtdicke von etwa 1,5 nm. Der Wert liegt damit ungefähr bei der Hälfte dessen, was in der Literatur bei LSC-Dünnschichten mittels selektivem Ätzen nachweisen konnten [111]. In Anbetracht dessen, dass die Strontiumsegregation mit steigendem Cobaltgehalt auf dem B-Platz des Perowskiten zunimmt, ist dies bereits eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden unterschiedlichen Messmethoden.

Um Unterschiede aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit der Proben auch beim Vergleich verschiedener Kathodenwerkstoffe zu vermeiden, wurden für die folgenden Versuche Dünnschichten verwendet, welche mittels PLD abgeschieden wurden.

4.2.2. Grundcharakterisierung von PLD-Dünnschichten und Targets

Grundsätzlich eignen sich PLD-Dünnschichten aufgrund ihrer glatten Oberfläche gut als Ausgangspunkt zur Untersuchung der Strontiumsegregation [41,116]. Um zu gewährleisten, dass die von früheren Experimenten an der TU Wien übernommenen Abscheideparameter auch für LSCF geeignet sind, wurden zunächst einige Untersuchungen durchgeführt, um die Schichten zu charakterisieren.

Die gebräuchlichste Methode, um die kristallographische Phasenzusammensetzung einer Probe zu bestimmen ist die Röntgenbeugung. Diese gestaltet sich bei PLD-Dünnschichten anders als bei Pulverproben schwierig, da die Informationstiefe der Methode die Schichtdicke deutlich übersteigt. Daher ist es wichtig, die Reflexlage der Schichten schon vor der Messung zu kennen, um die Diffraktogramme interpretieren zu können. Abbildung 4-3 zeigt die Diffraktogramme verschiedener PLD-Dünnschichten im Ausgangszustand und eine LSCF-Schicht nach einer thermischen Auslagerung. Wie erwartet stammen auch bei den beschichteten Proben die stärksten Reflexe vom Substrat. Dennoch lassen sich die Deckschichten anhand der Position und Lage der Reflexe zuordnen. So gehören alle Schichten zur Klasse der Perowskite. Der Unterschied zwischen den beiden LSCF-Varianten ist minimal. Lediglich das LSC zeigt bei höheren Winkeln eine Verschiebung der Reflexe hin zu höheren Werten. Dies passt mit der etwas kleineren Gitterkonstante ($a_{LSC58} = 3,798 \text{ \AA}$) im Vergleich zu LSCF ($a_{LSCF58-7.5} = 3,897 \text{ \AA}$) zusammen.

Weitere wichtige Parameter sind die tatsächliche Zusammensetzung und die Schichtdicke. Tabelle 4-1 fasst die Stöchiometrie der eingesetzten PLD-Targets gemäß ICP-OES-Analyse zusammen. Diese bilden den Ausgangswert, der auf die Substrate übertragen werden soll. Abbildung 4-4 zeigt das Ergebnis der Analyse der Schichtzusammensetzung verschiedener PLD-Schichten. Die Menge der Kationen wurde durch vollständiges Auflösen der Perowskitschichten mit konzentrierter Salzsäure und anschließender ICP-MS Messung bestimmt. Die Daten zeigen, dass der PLD-Prozess alle drei Materialien mit hoher Reproduzierbarkeit abscheiden kann, jedoch die Gesamtstoffmenge einer Schicht stark vom Werkstoff abhängt. Trotz einer kürzeren Abscheidedauer von nur 22,5 min ist die abgeschiedene Stoffmenge bei den LSC-Schichten merklich höher als bei LSCF und LSF.

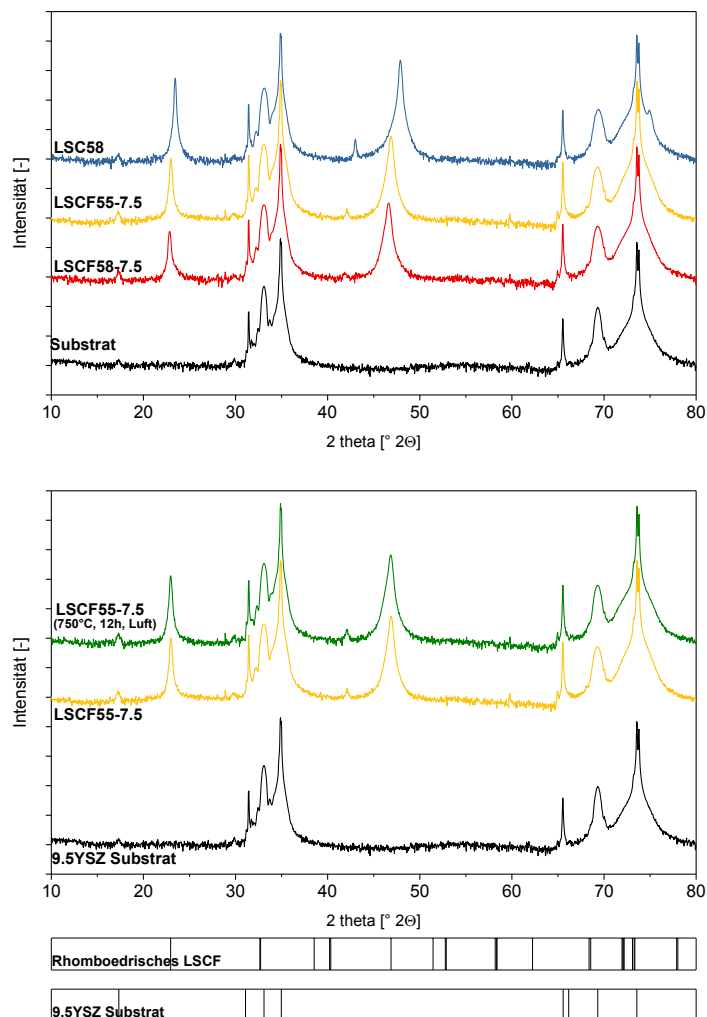


Abbildung 4-3: XRD-Messungen von LSCF & LSC PLD-Dünnschichten auf 9.5YSZ-Substraten. (a) Proben im Ausgangszustand (AD). (b) Probe im Ausgangszustand und nach thermischer Behandlung (750 °C, 12 h, trockene Luft).

Tabelle 4-1: ICP-OES Analyse der Targetmaterialien für das selektive Ätzen.

Bezeichnung	Soll-Zusammensetzung	Ist-Zusammensetzung	Target Herstellung
LSCF58	$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-6}$	$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-6}$	Sprühtrocknung
LSC58	$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{1.00}\text{O}_{3-6}$	$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{1.00}\text{O}_{3-6}$	Sprühtrocknung
LSF58	$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{3-6}$	$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{3-6}$	Pechini-Methode
LSCF55	$\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-6}$	$\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.41}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.81}\text{O}_{3-6}$	Pechini-Methode

Der Unterschied zwischen LSCF und LSF fällt hingegen klein aus, was bei nur 20 % Co auf dem B-Platz naheliegt. Es zeichnet sich weiterhin der Trend ab, dass die Ausgangsstöchiometrie der Targets nicht exakt in die Schichten überführt werden kann.

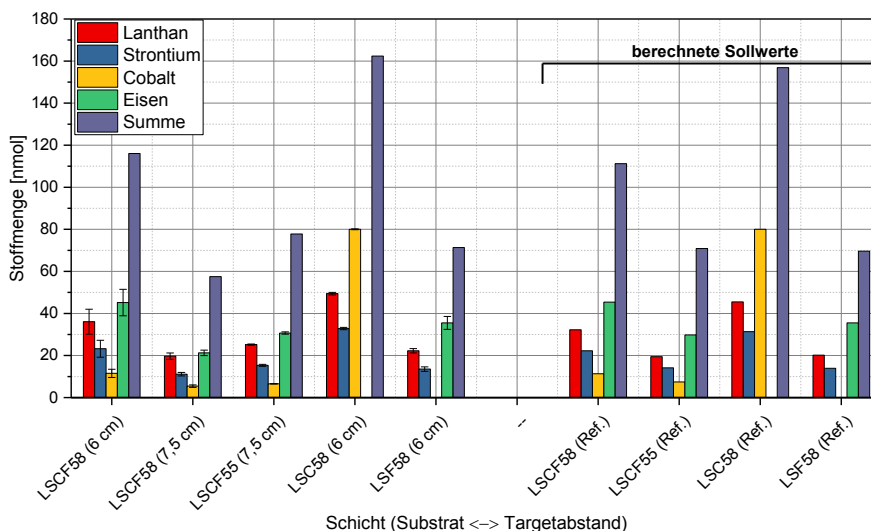


Abbildung 4-4: Schichtzusammensetzung der PLD-Schichten bestimmt durch ICP-MS Messung und auf Basis der Summe der B-Platz-Kationen berechnete Idealzusammensetzung (Sollwert).

Trotz der guten Reproduzierbarkeit der Beschichtung kann in sämtlichen gemessenen Schichten ein Überschuss an A-Platz-Kationen festgestellt werden. Tabelle 4-2 gibt eine Übersicht über das Verhältnis der Kationen in den jeweiligen PLD-Schichten.

Der Vergleich von LSC und LSF zeigt dabei, dass es offenbar keinen Unterschied macht, ob Eisen oder Cobalt auf dem B-Platz sitzt. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Ergebnis ist eine präferentielle Abscheidung aufgrund der Atommasse der Elemente, wie er für den PLD-Prozess auch von anderen Perowskiten bekannt ist [117,118]. Demnach hängen sowohl die Stöchiometrie als auch die Oberflächenbeschaffenheit der PLD-Schichten vom Abstand zwischen dem Target und dem Substrat, der Energie und Pulsdauer des Lasers und der Gasatmosphäre in der PLD-Kammer ab. Der Überschuss an A-Platzkationen kommt dadurch zustande, dass leichte Elemente (in diesem Fall Cobalt und Eisen) stärker an den Gasmolekülen in der PLD-Kammer gestreut werden als die schwereren. Die Einstellung der Schichtzusammensetzung ist möglich, indem die zuvor genannten Abscheideparameter

angepasst werden. Dies ist jedoch schwierig, da die Variation von nur einer Prozessgröße alle übrigen direkt beeinflusst. Für diese Arbeit wird daher eine Verschiebung der Stöchiometrie in Kauf genommen, solange die Probenoberfläche entsprechend glatt war und dadurch die Vergleichbarkeit verschiedener Schichten gegeben war. Die Schichtdicke zu messen ist aufgrund der geringen Probengröße schwierig. Die Substrate lassen sich mechanisch kaum bearbeiten.

Tabelle 4-2: Verhältnis der Kationen in auf dem A- und B-Platz in den PLD-Schichten

Verhältnis	LSCF58	LSCF55	LSC58	LSF58
La : Sr (ist)	1,55 : 1	1,64 : 1	1,51 : 1	1,64 : 1
La : Sr (soll)	1,45 : 1	1,38 : 1	1,45 : 1	1,45 : 1
Co : Fe (ist)	0,26 : 1	0,21 : 1	-	-
Co : Fe (soll)	0,25 : 1	0,25 : 1	-	-
A : B (ist)	1,15 : 1	1,09 : 1	1,03 : 1	1,02 : 1
A : B (soll)	0,98 : 1	0,95 : 1	0,98 : 1	0,98 : 1

Eine exakte Messung wäre beispielsweise durch die Kombination einer FIB-SEM (focused ion beam – scanning electron microscope) mit einem Transmissionselektronenmikroskop möglich. Alternativ kann sie mittels Gleichung Gl. 4-7 anhand der Menge der Kationen in einer Schicht näherungsweise berechnet werden.

$$d_{\text{Schicht}} = \frac{M_{\text{Perowskit}} \cdot \frac{n_{\text{Kationen}}}{2}}{d_{\text{theoretisch}}} \quad \text{Gl. 4-7}$$

Die theoretische Dichte (in g cm^{-3}) für LSCF, LSC und LSF kann aus der Literatur entnommen werden [36,119] und muss mit der Probenfläche ($0,025 \text{ cm}^2$) multipliziert werden. Tabelle 4-3 fasst alle relevanten Daten und die berechneten Schichtdicken auf Basis der Daten aus Abbildung 4-4 zusammen. Dabei werden für die theoretische Dichte die Werte der vollstöchiometrischen Perowskite (z. B. $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Fe}_{1.00}\text{O}_{3.5}$) herangezogen.

Tabelle 4-3: Berechnete Schichtdicken der PLD-Proben.

Schicht	M [g mol^{-1}]	n_{Kationen} [nmol]	$\rho_{\text{theo.}}$ [g cm^{-3}]	d_{Schicht} [nm]
LSCF58	220,08	116,1	6,36	80
LSCF58-7.5	220,08	57,5	6,36	39
LSCF55-7.5	215,91	77,8	6,36	53
LSC58	222,55	162,0	6,95	104
LSF58	219,46	71,3	6,46	49

Demnach nimmt die Schichtdicke bei der Erhöhung des Abscheidungsabstands im PLD-Prozess ab. LSCF58-7.5 erreicht knapp 40 nm, wohingegen LSC58 trotz deutlich geringerer Abscheidedauer auf über 100 nm Schichtdicke kommt.

4.2.3. Selektives Ätzen von PLD-Dünnschichten

In-situ Messungen. Für die ersten Messungen mit der in-situ Methode wurden zunächst LSC-Schichten, anschließend auch LSCF- und LSF-Schichten im Ausgangszustand, also ohne eine zusätzliche thermische Behandlung, eingesetzt. Die in Abbildung 4-5 dargestellten Ergebnisse der ersten ICP-MS-Analysen im in-situ-Verfahren zeigen bereits merkliche Unterschiede zwischen den Materialien. So gibt es eine klare Tendenz, dass LSC stärker zum Ausbau von Strontium aus dem Perowskitgitter neigt, als es bei den übrigen Werkstoffen der Fall ist. Gleichzeitig fällt auf, dass die Methode nur eine sehr geringe Reproduzierbarkeit aufweist und teils drastische Ausreißer vorkommen. Vor allem bei LSC zeigt sich innerhalb einzelner Chargen (eine Charge = vier Proben, welche gleichzeitig abgeschieden wurden) kein nachvollziehbarer Trend.

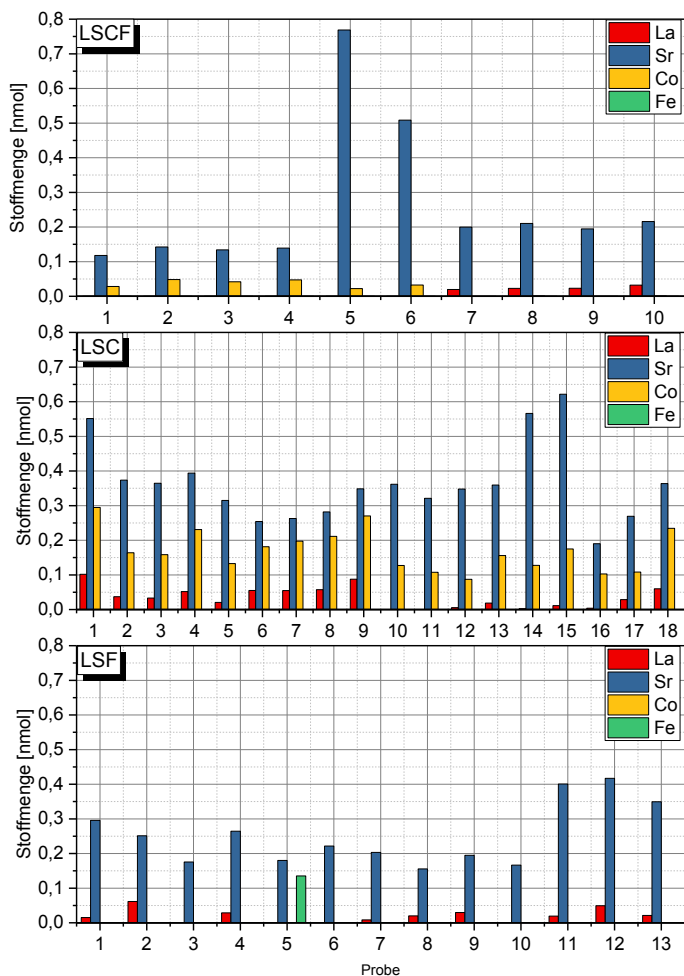


Abbildung 4-5: Ergebnisse des selektiven Ätzens von LSCF58, LSC58 & LSF58 Dünnschichten (Proben im Ausgangszustand ohne thermische Behandlung).

Bereits während der Messreihe wurden Versuche unternommen, um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen. So wurde die Equilibrierungsphase während einer PLD-Abscheidung erhöht und die Temperatur, bei welcher die PLD-Kammer nach einer Abscheidung geöffnet werden darf, gesenkt. Beide Maßnahmen zeigten jedoch keinen Einfluss auf das Ergebnis. Da die Analyse der Schichtzusammensetzung (Abbildung 4-4) im Gegensatz zum Ergebnis des Wasserätzens eine gute Reproduzierbarkeit aufweist, ist es nicht auszuschließen, dass die sporadischen Ausreißer auf der ICP-Analyse bzw. der hier angewandten in-situ Methode selbst beruhen. Vor allem das manuelle Einstecken der Probenkammer in den Flüssigkeitskreislauf bietet Fehlerpotenzial. Zudem kann eine Luftblase in der Probenkammer einen Teil der Probe besetzen und damit ein gleichmäßiges Ablösen der Strontiumspezies verhindern. Im Fall von LSC lässt sich dies daran feststellen, dass die Probe nach dem Ausbau aus dem Probenhalter zwei unterschiedlich gefärbte Flächen aufweist, welche durch eine scharfe Kante voneinander getrennt sind. Bei LSCF und LSF ist ein nachträgliches Feststellen einer solchen Blase nicht möglich, da diese Schichten stabiler sind und sich im Zuge des Wasserätzens nicht verfärben. Die geringere Stabilität der LSC-Schichten zeigt sich auch daran, dass bereits beim Wasserätzen Lanthan und Cobalt in relevanten Konzentrationen gemessen werden können.

Batch-Verfahren. Um einen höheren Probendurchsatz zu ermöglichen und dadurch eventuell klären zu können, ob die bisher beobachtete Schwankung der Werte prozessbedingt ist, wurde für alle weiteren Versuche auf das Batch-Verfahren gewechselt. Um einen möglichen Einfluss des PLD-Prozesses auf die Reproduzierbarkeit zu untersuchen wurde die Position der Proben innerhalb der PLD-Kammer gemäß dem Schema in Tabelle 4-4 erfasst.

Tabelle 4-4: Positionierung der Proben in der PLD-Kammer

Orientierung	Kürzel	Schema	
Nordwest	NW		
Nordost	NO		
Südwest	SW		
Südost	SO		

Es wurden drei PLD-Zyklen mit gleichen Bedingungen durchgeführt, was zwölf Proben entspricht. Zehn dieser Proben wurden für 3 h bei 1040 °C in trockener, synthetischer Luft ausgelagert. Die verbliebenen zwei Proben wurden als Blindproben bei der ICP-Serie hinzugefügt, um die Auswirkung der thermischen Auslagerung nachvollziehen zu können. Abbildung 4-6 fasst die absoluten Stoffmengen der Messungen zusammen.

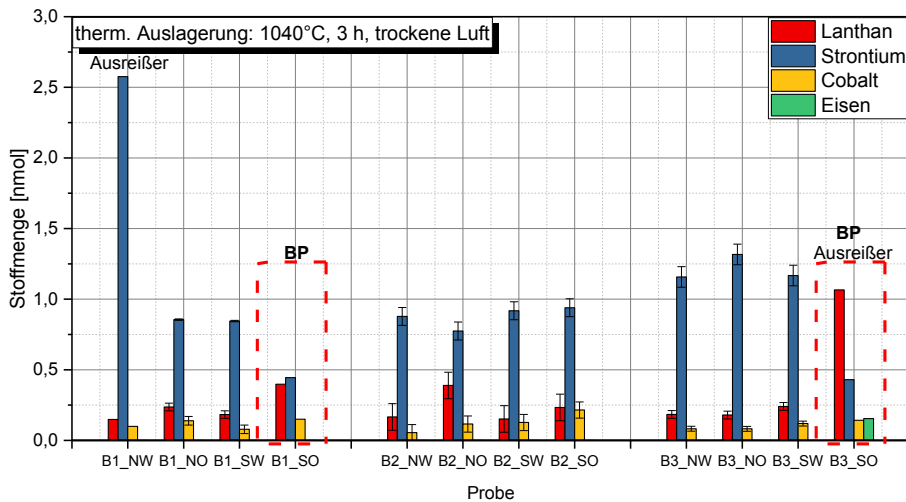


Abbildung 4-6: Selektives Ätzen im Batch-Verfahren von LSCF58 Schichten nach thermischer Auslagerung bei 1040 °C, 3 h, trockene Luft. BP: Blindproben ohne thermische Auslagerung.

In der ersten Serie fällt die erste Probe durch eine viel zu hohe Strontiumkonzentration auf. Diese entspricht etwa 10 % des Strontiums der gesamten Schicht. Dies wird auf ein Problem mit der ICP-Messung zurückgeführt. Wäre die Probe beschädigt, müssten auch andere Elemente in einer höheren Konzentration auftreten. Im Vergleich mit den übrigen Messungen liegen die Werte für Lanthan und Cobalt jedoch im erwarteten Bereich und Eisen, wie bei allen Proben, unterhalb der Nachweisgrenze. Die vierte Probe dieser Serie ist eine der beiden Blindproben und zeigt eine etwa 50 % niedrigere Strontiumkonzentration. Serie 2 zeigt keine Auffälligkeiten und alle vier Proben zeigen ein ähnliches Bild. In Verbindung mit den übrigen Proben aus den Serie 1 und 3 lässt sich keine merkliche Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung von der Probenposition während der PLD ableiten. Die letzte Blindprobe (B3_SO) zeigt ebenfalls ein unerwartetes Bild. In diesem Fall ist es nicht der Strontium-, sondern der zu hohe Lanthangehalt, welcher heraussticht. Der direkte Vergleich zwischen einer thermisch ausgelagerten LSCF-Schicht und einer identisch prozessierten LSC-Schichten zeigt, dass die Menge an segregiertem Strontium bei LSC etwa 38 % höher liegt (siehe Abbildung 4-7).

Um einen tieferen Einblick in die an der Oberfläche ablaufenden Prozesse zu erhalten, wurde zusätzlich zu den ICP-MS-Messungen zwei Dünnschichten mittels XPS untersucht. Abbildung 4-8 zeigt den Vergleich der XP-Spektren im Ausgangszustand, nach der thermischen Auslagerung und schließlich nach dem selektiven Ätzen.

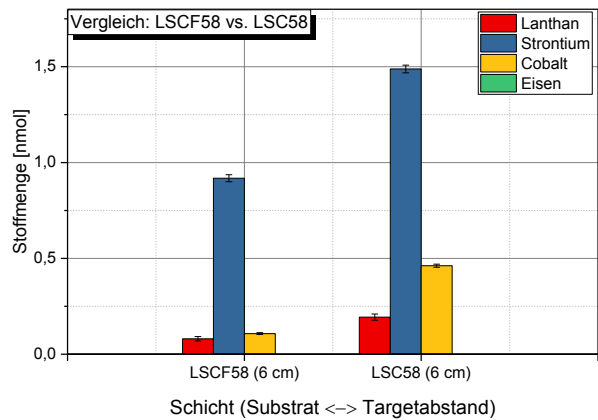


Abbildung 4-7: Selektives Ätzen im Batch-Verfahren von LSCF58 und LSC58 Schichten nach therm. Auslagerung bei 1040 °C, 3 h, trockene Luft.

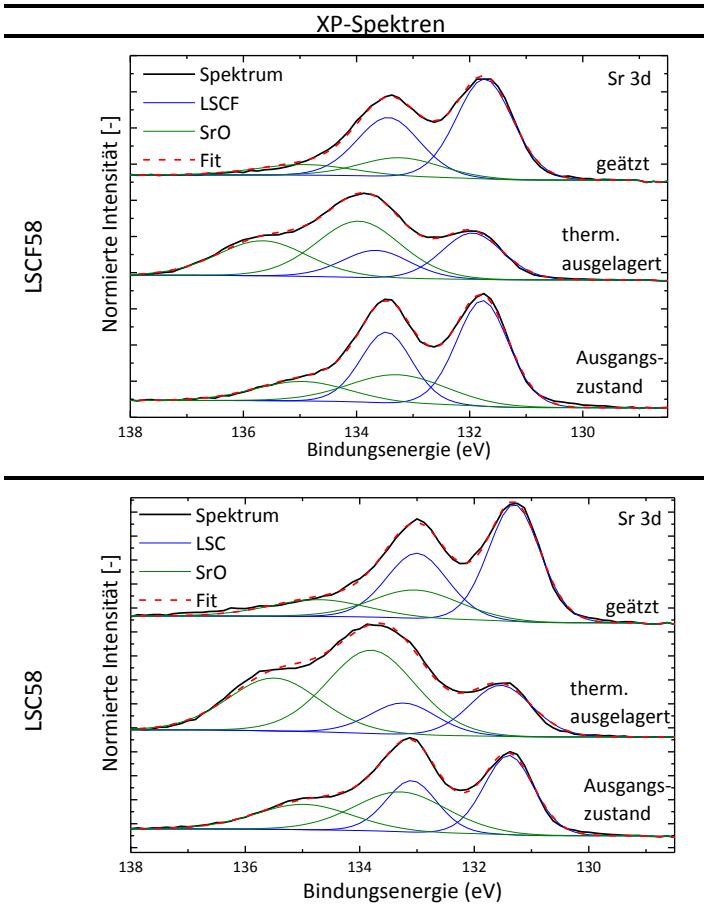


Abbildung 4-8: XPS-Analyse an PLD-Dünnschichten. Messung im Ausgangszustand, nach therm. Auslagerung (1040 °C, 3h) und nach dem Wasserätzen. (Detektorwinkel: 45°)

Bei beiden Schichten ist die Zunahme der Strontiumkonzentration an der Probenoberfläche als Folge der thermischen Auslagerung deutlich anhand der Spektrenform erkennbar. Über die Intensitäten kann die Oberflächenzusammensetzung berechnet werden. Tabelle 4-5 fasst die Ergebnisse der XPS-Analyse zusammen.

Tabelle 4-5: XPS-Analyse von PLD-Schichten nach verschiedenen Behandlungen (therm. Auslagerung: 1040 °C, 3 h, trockene Luft). α = Detektorwinkel.

Zustand	α	LSCF58		LSC58	
		LSCF [%]	SrO [%]	LSC [%]	SrO [%]
Ausgangszustand	45°	64,9	35,1	44,0	56,0
	75°	66,7	33,3	51,8	48,2
thermisch ausgelagert	45°	33,2	66,8	26,4	73,6
	75°	37,3	62,7	30,1	69,9
geätzt	45°	79,1	20,9	69,0	31,0
	75°	78,6	21,4	71,0	29,0

Für die LSCF-Schichten ist im Ausgangszustand kein Unterschied zwischen den beiden Detektorwinkeln feststellbar. Das bedeutet, dass die Zusammensetzung der Oberfläche größtenteils chemisch homogen ist. Beim LSC hingegen ist bereits im Ausgangszustand ein Unterschied von rund 14 % messbar. Dies legt den Schluss nahe, dass bei LSC bereits eine dünne Schicht einer Strontiumspezies vorliegen muss, welche nicht im regulären Perowskitgitter eingebaut ist. Der Unterschied in Abhängigkeit des Detektorwinkels zeigt, dass die Schicht dünner sein muss als die Informationstiefe der Messmethode.

Die thermische Auslagerung sorgt bei beiden Schichten für eine Zunahme der Strontiumkonzentration an der Probenoberfläche. Im Fall von LSCF steigt diese um 47 % (unabhängig vom Detektorwinkel). Bei LSC hingegen um 31 % bzw. 24 % bei einem Detektorwinkel von 75° bzw. 45°. Die prozentual gesehen geringere Zunahme der Strontiumkonzentration bei LSC kann dadurch zustande kommen, dass bereits vor der thermischen Behandlung eine höhere Menge an Strontium an der Probenoberfläche vorlag. Wie die ICP-MS Analyse zeigt, ist die Stoffmenge des Strontiums, welche durch das selektive Ätzen gelöst werden kann, auch nach der thermischen Auslagerung bei LSC am höchsten.

Bislang war es üblich, dass die Proben nach der Analyse der Dünnschicht in Königswasser ausgekocht werden, um die Deckschicht aus LSCF, LSC oder LSF zu entfernen und das Substrat erneut einsetzen zu können. Sowohl GDC als auch das YSZ-Substrat sind unempfindlich gegenüber Königswasser. Dieses Verfahren hat sich während früherer Untersuchungen an der TU Wien etabliert. Im Laufe der Versuche fiel jedoch eine Verfärbung der Substrate auf. Dies äußerte sich dadurch, dass nach der Temperaturbehandlung bei 1040 °C auf den ehemals glatten Deckschichten Verfärbungen und/oder Flecken erschienen. Abbildung 4-9 zeigt den Vergleich einer LSC-Schicht im Ausgangszustand und einer thermisch behandelten Probe.

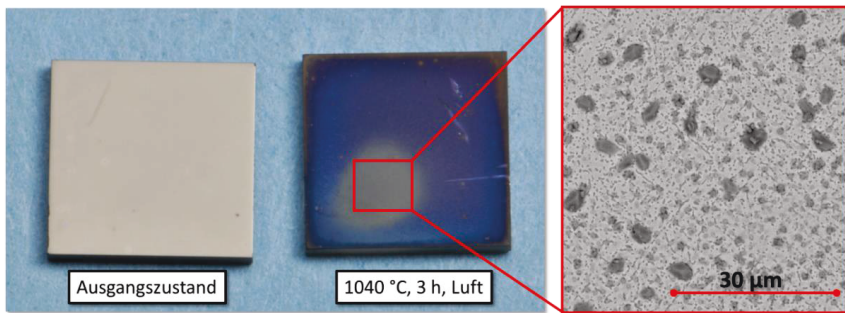


Abbildung 4-9: LSC58 Dünnschichten. Links: Ausgangszustand. Rechts: Nach thermischer Auslagerung bei 1040 °C, 3h in trockener Luft.

Die REM-Analyse der thermisch ausgelagerten Probe zeigt, dass sich die Deckschicht vollflächig zersetzt hat. An der blanken Stelle sind nur noch kleinste Fragmente der Ausgangsschicht vorhanden. Zunächst wurde vermutet, dieses Phänomen wäre auf eine Kontamination der zur Auslagerung verwendeten Öfen zurückzuführen oder die Gasversorgung wäre schadhaft gewesen. Jedoch trat es auch unter kontrollierten Bedingungen bei zahlreichen rezyklierten Substraten auf. Triebkraft für dieses Verhalten ist wahrscheinlich die Diffusion von Kationen durch die GDC-Diffusionsbarriere. Die Diffusion von Strontium aus der Kathode durch die Diffusionsbarriere ist bereits aus dem Stackbetrieb bekannt und findet vornehmlich während der Sinterung der Kathode statt. Im Fall der PLD-Dünnschichten trat dieser Effekt bislang nicht auf, da diese nur selten thermisch zyklisiert werden. Jene Proben, welche die in Abbildung 4-9 dargestellte Zersetzung zeigten, wurden zuvor schon mehrfach für PLD-Abscheidungen mit einer maximalen Temperatur von 600 °C und rund zehnmals für thermische Auslagerungen bei 1040 °C eingesetzt. Dies entspricht, unter Vernachlässigung der Aufheiz- und Abkühlphasen, mindestens 30 h bei über 1000 °C. In Anbetracht der dünnen GDC Schicht (50 nm) erscheint eine Kationendiffusion von der Perowskitschicht in das YSZ Substrat wahrscheinlich.

Somit könnte das Alter der ursprünglich eingesetzten PLD-Schichten ein weiterer Grund für die schwankende Reproduzierbarkeit beim selektiven Ätzen sein. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das in Abbildung 4-6 gezeigten Ergebnisse vom Zustand der Substrate beeinflusst wurden. Bei diesen Experimenten kamen verschiedene Substrate zum Einsatz, wobei einige erst wenige Male recycelt wurden und im Zuge des Versuchs das erste Mal bei 1040 °C ausgelagert wurden. Andere Schichten waren bereits mehrfach thermisch behandelt. Eine nachträgliche Zuordnung ist jedoch nicht möglich, da die Problematik zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt war und entsprechend nicht sortiert wurden. Da es bei diesen Proben jedoch nicht zu einer Verfärbung des Substrates kam und die Ergebnisse, von den Ausreißern während der ICP-Messungen abgesehen, konsistent und schlüssig sind, ist es unwahrscheinlich, dass die Substrate bei diesen Versuchen bereits schadhaft waren. Um einen Einfluss der Substrate auf die weiteren Untersuchungen ausschließen zu können, wurden für die letzte Versuchsreihe erneut neue Substrate angeschafft und mit GDC beschichtet.

4.2.4. Oberflächenanalytik an PLD-Schichten

Um Diffusionsprobleme zu vermeiden, wurde zudem die Temperatur für die thermische Auslagerung auf eine realistische MSC Betriebstemperatur von 750 °C gesenkt und die Haltezeit angepasst. Außerdem wurde für diese Schichten, wie bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben, der Targetabstand zur Abscheidung der LSCF-Schichten auf 7,5 cm erhöht. Im Zuge der Masterthesis an der TU Wien wurde untersucht, wie die Menge des ausgeschiedenen Strontiums mit der Haltezeit der thermischen Auslagerung skaliert. Dabei tritt im Temperaturbereich um 800 °C bei trockener, synthetischer Luft nach 12 h eine Sättigung des Strontiums auf. Wird der Luft 3% Wasserdampf beigemischt, genügen bereits 3 h [106].

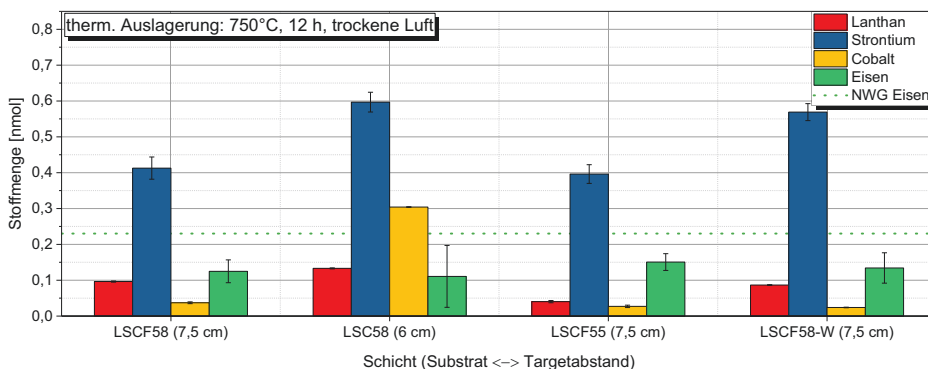


Abbildung 4-10: Selektives Ätzen (ICP-MS) von PLD-Dünnschichten auf neuen Substraten nach therm. Behandlung 750 °C, 12h, trockener Luft. „-W“ Endung: 3% H₂O in synthetischer Luft.

Um zu verhindern, dass ein undefinierter Zwischenzustand gemessen wird, wurde die Haltezeit auf 12 h (Aufheiz- und Abkühlphasen nicht eingerechnet) erhöht und die Temperatur auf 750 °C gesenkt. Abbildung 4-10 fasst die Ergebnisse des Wasserätzens dieser Proben zusammen. Im Gegensatz zu den Analysen welche an der TU Wien durchgeführt wurden, wurde das Eluat bei diesen Proben aliquotiert und eine dreifache Bestimmung durchgeführt. Dadurch lassen sich mögliche Ausreißer wesentlich einfacher identifizieren. Für eine statistisch aussagekräftige Validierung wären jedoch weit mehr Messungen nötig, als im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden konnten.

Zur Analyse dieser letzten Proben wurde, auf eine Kombination von bildgebenden und spektroskopischen Methoden, zurückgegriffen, um verschiedene Zustände der PLD-Schichten miteinander zu vergleichen. So werden die Proben im Ausgangszustand, nach einer thermischen Auslagerung bei 750 °C für 12 h in trockener Luft und nach dem Ätzen mit Wasser untersucht. Als Konsequenz aus den bisher erzielten Ergebnissen beim selektiven Ätzen wurde zusätzlich zu den bereits verwendeten Werkstoffen LSCF58 und LSC58 das bereits in Tabelle 4-2 aufgeführte LSCF55 (La_{0,55}Sr_{0,40}Co_{0,20}Fe_{0,80}O_{3-δ}) Target eingesetzt. Ziel war es, die Schichtstöchiometrie nicht durch eine langwierige Modifikation der PLD-

Prozessparameter zu erreichen sondern dadurch, dass weniger Lanthan im Target angeboten wird.

Abbildung 4-11 zeigt die Aufsicht auf die Proben in den verschiedenen Zuständen. Bei unbehandelten Schichten zeigt sich eine schwach texturierte Probenoberfläche.

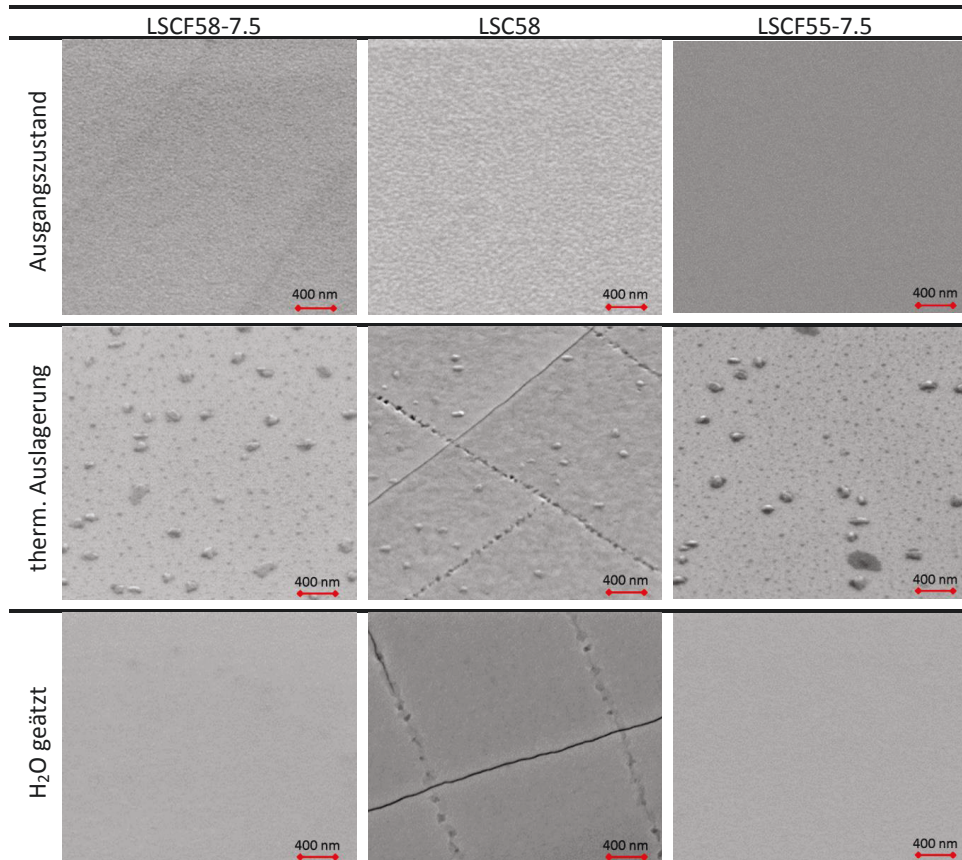


Abbildung 4-11: REM-Untersuchung von thermisch ausgelagerten (750 °C, 12 h, trockene synthetische Luft) und anschließend mit Wasser geätzten PLD-Dünnschichten.
(REM-Untersuchung: Dr. D. Grüner, IEK-2)

Es sind keine einzelnen Kristallite zu erkennen. Die XPS Analyse in Abbildung 4-12 zeigt bereits bei diesen Proben eine starke Anreicherung von Strontium an der Oberfläche. Im Fall von LSC werden über 50 % des Strontiums als Oberflächenspezies detektiert. Die Oberflächenrauigkeit der Schichten korreliert mit den XPS-Daten. Demnach zeigt die glatteste Schicht, LSCF55-7.5, auch die geringste Strontiumkonzentration. Es ist daher naheliegend, dass die Texturierung auf die Ausbildung der Strontiumspezies zurückzuführen ist. Tabelle 2-1 fasst die Oberflächenzusammensetzung der Schichten zusammen. Durch die thermische Behandlung in trockener Luft kam es bei der LSC58-Schicht zur Ausbildung von Rissen. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen ist der Unterschied im Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen der LSC-Deckschicht und dem Substrat höher als bei den übrigen Schichten (siehe Tabelle 2-2). Zum anderen sind die LSC-Schichten dicker als

die LSCF-Schichten. Die geringere Dicke der LSCF-Schichten liegt vermutlich darin begründet, dass LSCF stabiler ist als LSC und der Materialabtrag in der PLD bei gleichen Abscheideparametern niedriger ist.

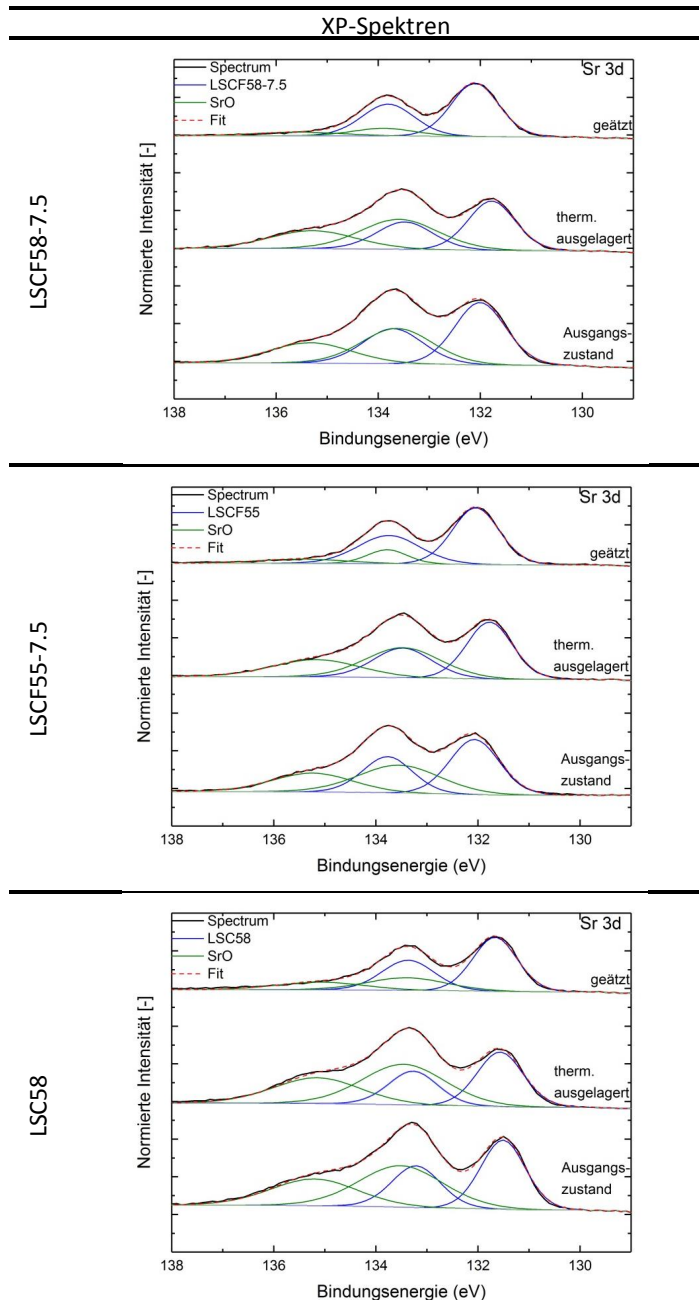


Abbildung 4-12: XPS-Analyse an PLD-Dünnschichten. Messung im Ausgangszustand, nach thermischer Auslagerung (750 °C, 12 h) und nach dem Wasserätzen.

Tabelle 4-6: XPS-Analyse von PLD-Schichten nach verschiedenen Behandlungen
(thermische Auslagerung: 750 °C, 3 h, trockene Luft)

Zustand	α	LSCF58-7.5		LSC58		LSCF55-7.5	
		LSCF [%]	SrO [%]	LSC [%]	SrO [%]	LSCF [%]	SrO [%]
Ausgangszustand	45°	55,8	44,2	42,8	57,2	54,5	45,5
therm. ausgelagert	20°	36,0	64,0	33,1	66,9	36,2	63,8
	45°	50,0	50,0	46,8	53,2	53,7	46,3
	80°	58,1	41,9	53,1	46,9	61,0	39,0
geätzt	20°	72,6	27,4	73,2	26,8	81,5	18,5
	45°	78,0	22,0	70,6	29,4	82,6	17,4
	80°	79,2	20,8	66,1	33,9	85,1	14,9

Neben den Rissen fällt die Bildung kleiner Kristallite an der Probenoberfläche aller drei Schichten auf. Diese sind eher unregelmäßig geformt, was ihre Identifikation erschwert. Die AFM-Analyse (Abbildung 4-13) einer thermisch behandelten LSCF55-7.5-Schicht zeigt jedoch anhand des Phasenbildes, dass die aufgewachsenen Kristallite eine andere chemische Zusammensetzung besitzen wie der Untergrund, auf dem sie aufgewachsen sind.

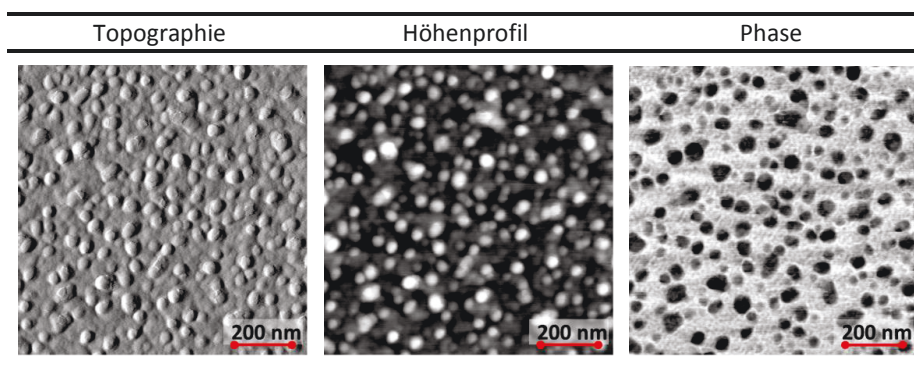


Abbildung 4-13: AFM-Analyse einer thermisch behandelten LSCF55-7.5 Schicht.
Bildausschnitte: 1 μm^2 . (thermische Auslagerung: 750 °C, 3 h, trockene Luft)

Im Phasenbild, welches keine Informationen über die Topographie der Probe enthält, ist die Oberflächenspezies dunkler gefärbt als der Untergrund. Dies lässt keinen direkten Rückschluss auf die Zusammensetzung der Phase zu. Es zeigt jedoch, dass ein Segregationsprozess ablief. Weiterhin ist das AFM in der Lage, ein weiteres Detail darzustellen, welches im REM nicht zu erkennen ist. Demnach befindet sich in direkter Nachbarschaft zu einem segregierten Kristallit an der Probenoberfläche ein Bereich, in dem der Flächenanteil und die Größe der Oberflächenkristallite abnehmen. Abbildung 4-14 zeigt die direkte Nachbarschaft von zwei Kristalliten an der Probenoberfläche. In allen drei Bildern ist zu erkennen, dass die Anzahl der Kristallite in unmittelbarer Nähe zu den größeren Kristalliten geringer ist. Dies ist ein Hinweis, dass vereinzelte Kristallite an der

Probenoberfläche durch eine Ostwald-Reifung wachsen, welche vornehmlich von Oberflächendiffusion getrieben wird.

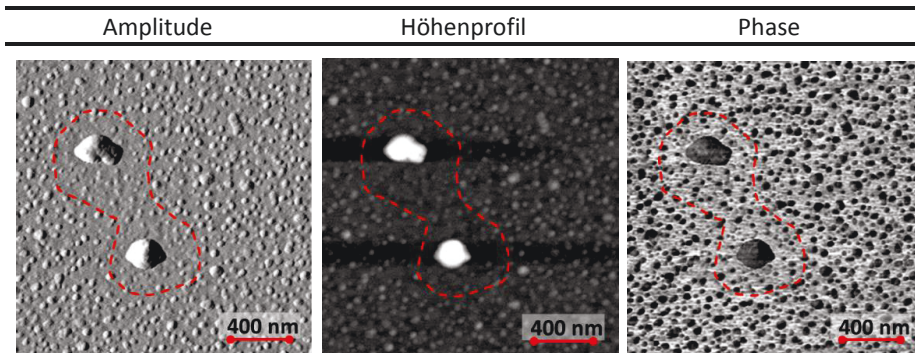


Abbildung 4-14: Reduzierte Anzahl der Oberflächenkristallite in der direkten Umgebung der größeren Kristalliten auf einer LSCF55-7.5 Schicht. (thermische Auslagerung: 750 °C, 3 h, trockene Luft)

Während für beide LSCF-Varianten mittels XPS eine Zunahme der Strontiumkonzentration festgestellt wird, nimmt diese für LSC unter einem Detektorwinkel von 45° um vier Prozentpunkte gegenüber dem Ausgangszustand ab. Dies widerspricht den Ergebnissen des selektiven Ätzens (Abbildung 4-10), wo für LSC die höchste Strontiumkonzentration gemessen wurde. Weiterhin ist der Unterschied im Vergleich mit der bei 1040 °C ausgelagerten LSC-Schicht sowohl beim selektiven Ätzen als auch bei der XPS-Messung groß. Die REM-Bilder legen den Schluss nahe, dass dieser temperaturabhängige Unterschied neben der Schwankung zwischen verschiedenen Proben (und Chargen) zu einem erheblichen Teil durch Diffusionsprozesse bestimmt wird. Es handelt sich bei LSCF und LSC zwar um den gleichen Segregationsmechanismus, dieser ist aber aufgrund der Ausgangsbedingungen unterschiedlich ausgeprägt. So liegt bei LSC im Ausgangszustand eine höhere Strontiumkonzentration vor. Durch das thermische Auslagern wird eine Triebkraft geschaffen, um die Segregation weiter voran zu treiben. Bei niedrigen Temperaturen geschieht dies vornehmlich über Oberflächendiffusion. Wird die Temperatur weiter erhöht, kommt die Volumendiffusion hinzu. Im Fall der Proben, die bei 1040 °C ausgelagert wurden, konnte das Strontium dank seiner hohen Mobilität schneller zur Probenoberfläche diffundieren und zu deren Wachstum beitragen. Bei niedrigen Temperaturen ist diese Volumendiffusion jedoch nur schwach ausgeprägt und die Mobilität des Strontiums ist auf die Oberflächendiffusion beschränkt. Diese führt verstärkt zur Bildung einzelner Kristallite, da diese die geringste Oberfläche besitzen. Ist nun bereits eine dichte strontiumhaltige Schicht vorhanden, wie beim LSC, so hindert diese das weitere Wachstum der strontiumhaltigen Kristallite. Deshalb finden sich auf den LSCF-Schichten nach der thermischen Auslagerung mehr Kristallite an der Probenoberfläche als beim LSC. Abbildung 4-15 zeigt die thermisch ausgelagerten Schichten von LSCF58-7.5, LSC58 und LSCF55-7.5 analog zu Abbildung 4-11 bei niedrigerer Vergrößerung. Dabei lässt sich der beschriebene Mechanismus nachvollziehen, da die Konzentration der Kristallite an der Probenoberfläche bei beiden LSCF-Varianten höher ist als bei LSC. Der Grund, weshalb die im XPS gemessene

Strontiumkonzentration sogar abnimmt, liegt daran, dass die Methode extrem oberflächensensitiv ist. Nimmt die Dicke der Kristallschicht zu Gunsten des Wachstums vereinzelter größerer Kristalle ab, so nimmt auch die gemessene Intensität für Strontium ab, solange der gewachsene Kristall dicker ist als die Informationstiefe der Messmethode. Damit bleibt die Absolutmenge der segregierten Spezies beim LSC insgesamt höher als bei LSCF, was beim selektiven Ätzen nachgewiesen wurde.

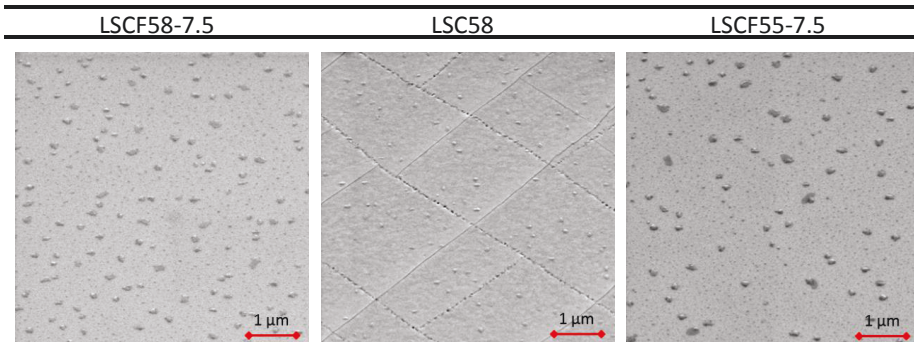


Abbildung 4-15: REM-Untersuchung an thermisch ausgelagerten (750 °C, 12 h, trockene synthetische Luft) PLD-Dünnschichten. (REM-Untersuchung: Dr. D. Grüner, IEK-2)

Lediglich die Topographie der Proben unterscheidet sich. Abbildung 4-16 stellt den vorgeschlagenen Mechanismus der Strontiumsegregation für LSCF und LSC gegenüber.

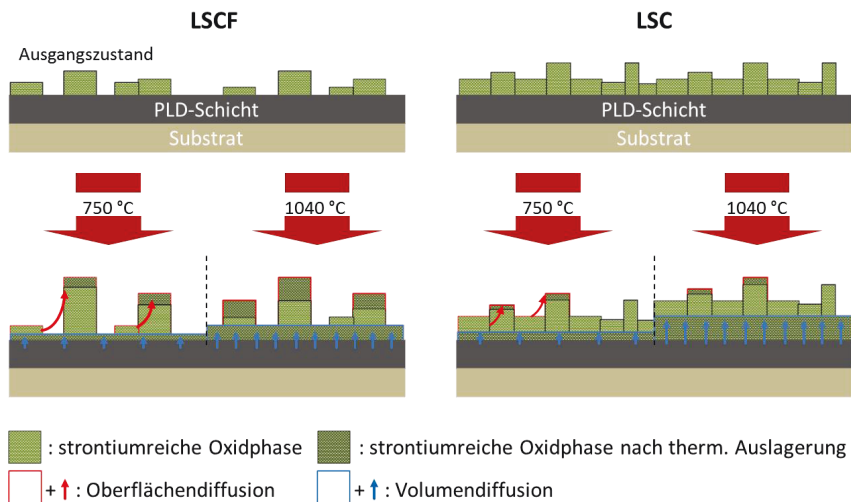


Abbildung 4-16: Schema des Schichtwachstums einer strontiumreichen Oxidphase auf LSCF und LSC Dünnschichten nach thermischen Auslagerung in trockener Luft.

Die LSCF55-Schichten sollten, entsprechend dem vorgeschlagenen Mechanismus, durch den geringeren Lanthangehalt eine schwächere Strontiumsegregation aufweisen. Anhand der REM-Bilder lässt sich im Ausgangszustand tatsächlich eine geringere Oberflächenrauigkeit als bei den übrigen Dünnschichten feststellen. Die thermische Auslagerung führt, wie bei den

LSCF58-7.5-Schichten, zum Wachstum vereinzelter Kristallite. Der Unterschied zum LSCF58 ist gering. Auch im XPS ist der Unterschied zwischen LSCF58 und LSCF55 marginal.

Das Ätzen der Dünnschichten von LSCF58-7.5, LSC58 und LSCF55-7.5 mit Wasser führt schließlich zu glatten Probenoberflächen ohne sichtbare Rauigkeit oder Kristallite. Nur vereinzelt sind noch kleinste Strukturen erkennbar. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei der Spezies an der Probenoberfläche direkt nach der Herstellung um die vermutete Strontiumspezies handelt.

4.2.5. Variation der Auslagerungsparameter

Befeuchtete Luft. Da SOFC-Stacks im Anwendungsfall häufig mit Umgebungsluft betrieben werden, ist es von Interesse, die fundamentalen Prozesse auch unter realistischeren Bedingungen zu untersuchen. Deshalb wurde eine Charge von PLD-Schichten des Werkstoffs LSCF58 während der thermischen Auslagerung mit 3% Wasserdampf in der synthetischen Luft beaufschlagt. Abbildung 4-17 zeigt eine solche Probe direkt nach der thermischen Behandlung und nach dem selektiven Ätzen der Schicht.

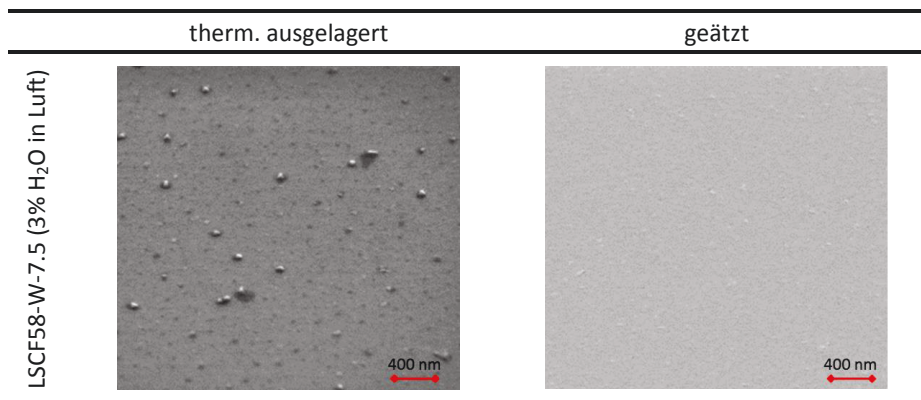


Abbildung 4-17: Auslagerung von PLD-Schichten in synthetischer Luft (750 °C, 12h 3% H₂O (abs.)). (REM-Untersuchung: Dr. D. Grüner, IEK-2)

Optisch ist der Unterschied zu einer Probe, welche in Abwesenheit von Wasser ausgelagert wurde, eher gering. Unterschiede treten jedoch beim selektiven Ätzen der Schichten auf, wie die Ergebnisse in Abbildung 4-10 (LSCF58-W) zeigen. Im Mittel wurde von den in feuchter Atmosphäre ausgelagerten Proben 27 % mehr Strontium herausgelöst als von den in trockener Atmosphäre ausgelagerten LSCF58. In der XPS-Messung kann diese Zunahme nicht nachgewiesen werden. Das liegt an der Oberflächensensitivität der XPS. Da der Bedeckungsgrad der Kristallite auf der Probenoberfläche im Rahmen der Probenschwankung gleich bleibt, detektiert die XPS auch die gleiche Projektionsfläche. So lag die mittels XPS bestimmte Konzentration der Strontiumspezies für diese Probe bei 51,7 % und damit nur etwa zwei Prozentpunkte über dem, was für die LSCF58 Dünnschicht unter trockenen Bedingungen gemessen wurde. Es kann somit festgehalten werden, dass der Einfluss von Wasserdampf in der Atmosphäre besser mittels selektiven Ätzens untersucht werden kann.

Demnach ist unter Anwesenheit von Wasser mit einer stärkeren Strontiumsegregation und damit auch mit einer höheren Alterung einer LSCF-Kathode zu rechnen.

Chromvergiftung von PLD-Schichten. Nachdem sich die Methode des selektiven Ätzens zur Untersuchung der Strontiumsegregation etabliert hat, ist es naheliegend, die Technik auch für die direkte Untersuchung der Reaktion flüchtiger Chromspezies mit dem auf der Oberfläche gebildeten SrO zu nutzen. Da das zu erwartende Reaktionsprodukt (SrCrO_4) in geringem Maße wasserlöslich ist, kann das selektive Ätzen auch für die quantitative Analyse dieses Reaktionsproduktes verwendet werden. Die Chromabscheidung erfolgt mittels einer konventionellen Gasphasenreaktion. Dazu wurden die PLD-Schichten auf einem ZrO_2 -Blättchen gelegt, welches in einem Al_2O_3 -Tiegel mit Cr_2O_3 -Pulver in einem Rohrofen platziert (Abbildung 4-18).

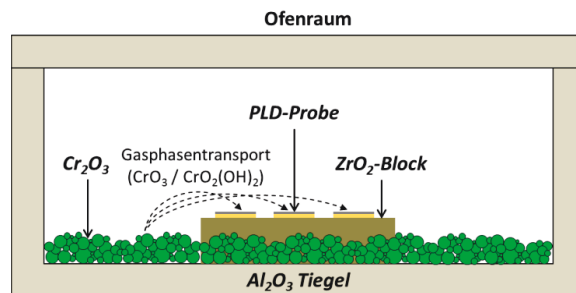


Abbildung 4-18: Auslagerung von PLD-Dünnschichten mit Cr_2O_3 -Pulver in Al_2O_3 -Tiegel.

Dieser wurde mit trockener, synthetischer Luft gespült und die Gaszufuhr anschließend geschlossen. Das Zirkoniumoxid-Blättchen soll dafür sorgen, dass die PLD-Schichten keinen physikalischen Kontakt mit dem Cr_2O_3 haben und die Vergiftung der Proben ausschließlich über Gasphasendiffusion stattfindet. Die Auslagerungszeit wurde auf 72 h gesetzt und die Temperatur auf 800 °C erhöht. Die in Abbildung 4-19 gezeigten Ergebnisse der REM- bzw. AFM-Untersuchungen zeigen bis zu 10 μm große Kristallite auf der Probenoberfläche. Die Wachstumszentren der Kristallite lassen sich vor allem mittels AFM gut sichtbar machen.

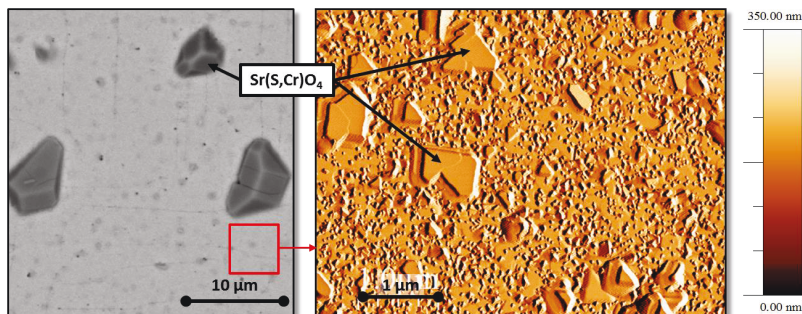


Abbildung 4-19: REM und AFM Untersuchung einer LSCF58 PLD-Schicht nach thermischer Auslagerung (800 °C, 72h, Raumluft) in Anwesenheit von Cr_2O_3 .

Zunächst wurde vermutet, dass es sich bei den Kristalliten ausschließlich um SrCrO_4 handelt. Mittels XPS-Analyse wurde nachgewiesen, dass diese Proben neben Chrom auch Schwefel enthalten. Dies ist ein unerwarteter Befund, da die Gasversorgung für den zur Auslagerung eingesetzten Ofen über eine Gasflasche mit synthetischer Luft gewährleistet wird. Auch wurde in dem eingesetzten Ofen zu keiner Zeit mit schwefelhaltigen Gasen gearbeitet. Um die Schwefelkontamination an weiteren Proben zu unterbinden wurde die gesamte Verrohrung des Ofens ausgetauscht und das Experiment (auch in Abwesenheit von Cr_2O_3) wiederholt. Auf sämtlichen Proben trat die Schwefelkontamination erneut auf. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist der Massenflussregler, welcher zum Einregeln der Luft eingesetzt wurde, ebenfalls stark kontaminiert. Abbildung 4-20 zeigt die XP-Übersichtsspektren je einer LSC58 und einer LSCF58 Dünnschicht nach thermischer Auslagerung in einem Tiegel mit Cr_2O_3 -Pulver. Neben Chrom lässt sich auch Schwefel auf der Probenoberfläche detektieren.

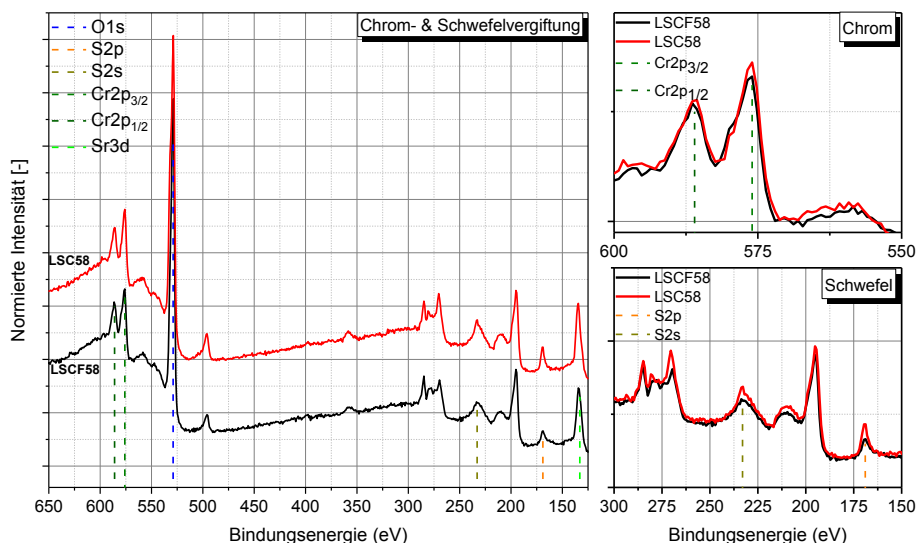


Abbildung 4-20: XP-Übersichtsspektren einer LSC58- und einer LSCF58-Dünnschicht nach thermischer Auslagerung bei 750 °C in einem Tiegel mit Cr_2O_3 -Pulver.

Der Vergleich der Intensitäten der Übersichtsspektren zeigt bei der LSC-Schicht eine leicht höhere Intensität für die Elemente Chrom, Schwefel und Strontium. Dies deutet darauf hin, dass LSC aufgrund der höheren Strontiumkonzentration anfälliger gegenüber Vergiftungen durch Chrom und Schwefel ist als LSCF. Jedoch muss beachtet werden, dass die Übersichtsspektren einer XPS-Messung weniger genau sind als die zur Auswertung herangezogenen Einzelelementmessungen. Weiterhin kann, aufgrund der Schwefelkontamination, nicht abgeschätzt werden, ob sich während der thermischen Behandlung überhaupt homogene Verhältnisse im verwendeten Tiegel ausgebildet haben. Deshalb ist dieses Teilergebnis nur als Tendenz zu verstehen.

Jene Proben, die in Anwesenheit von Cr_2O_3 ausgelagert wurden, zeigen in der REM-Analyse zwei neue Phasen an der Probenoberfläche. Abbildung 4-21 fasst die REM-Analyse der chromvergifteten Schichten zusammen. Zum einen bilden sich rundliche Kristallite mit einer

Größe von mehreren hundert nm. Zudem sind sowohl bei LSCF als auch bei LSC kleine, meist rechteckige Kristallite erkennbar, die im Vergleich zum Untergrund heller erscheinen. Diese bleiben auch nach dem Wasserätzen zurück, während sich die rundlichen Kristalle praktisch restlos entfernen lassen. Die schlechte Löslichkeit in Wasser und die Immobilität der kleinen Kristalle lässt im eingeschränkten Maße Schlüsse auf die Zusammensetzung zu. Wird dem Perowskit aufgrund der Strontiumsegregation und der Folgereaktion mit einer Chrom- und/oder Schwefelspezies Strontium entzogen, wird dieser mit fortschreitendem Verlauf der Reaktionen instabil. Zur Stabilisierung müssen daher B-Platz-Kationen ausgebaut werden. Da LSF stabiler ist als LSC ist vornehmlich mit der Ausscheidung von Cobalt zu rechnen, welches dann als Cobaltoxid auf der Probenoberfläche vorliegt. Als mögliche Phasen kommen sowohl CoO als auch Co_2O_3 in Frage, wobei letzteres aufgrund der Auslagerungstemperatur wahrscheinlicher ist. Beide Oxide weisen eine sehr geringe Wasserlöslichkeit auf und besitzen darüber hinaus annähernd kubische Elementarzellen, welche zur Form der Kristallite passen. Beim LSCF ist auch die Ausbildung einer sekundären Oxidphase denkbar, welche neben Cobalt auch Eisen enthält.

Für diese Phase ist eine Spinellstruktur wahrscheinlich, wie beispielsweise CoFe_2O_4 . Um die Zusammensetzung dieser kubischen Kristallite näher zu bestimmen wurden EDX-Messungen durchgeführt. Dabei gilt es zu beachten, dass genau wie bei der XRD-Messung, die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Probe größer ist als die Schichtdicke. Demnach tritt in allen Spektren auch ein starkes Signal des Zirkoniums aus dem Substrat auf. Abbildung 4-22 zeigt das Ergebnis der EDX-Analyse einer LSC58 Schicht nach Auslagerung in einer chromhaltigen Luftatmosphäre.

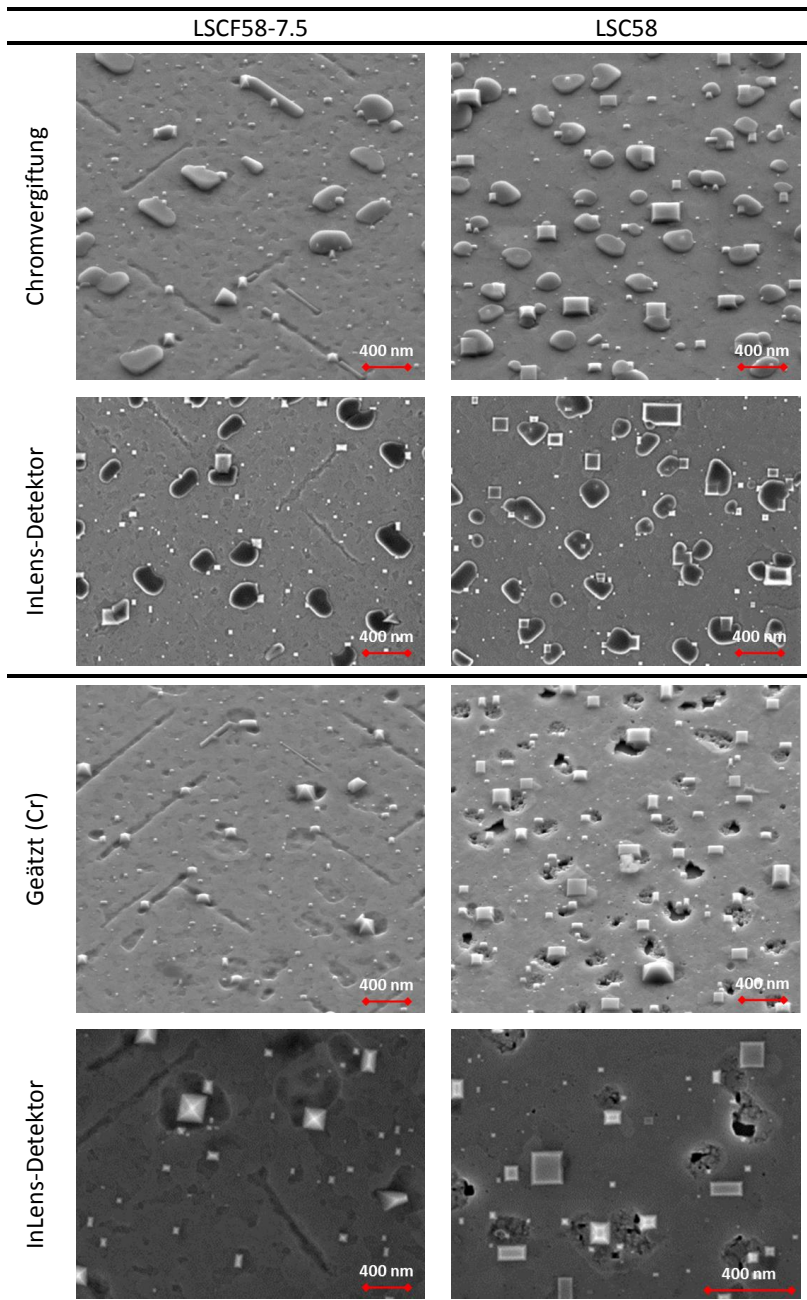


Abbildung 4-21: REM-Analyse (je ein Bild SE- und InLens-Detektor) von chromvergifteten (800 °C, 72 h, trockene synthetische Luft) und anschließend mit Wasser geätzten PLD-Dünnschichten. (REM-Untersuchung: Dr. D. Grüner, IEK-2)

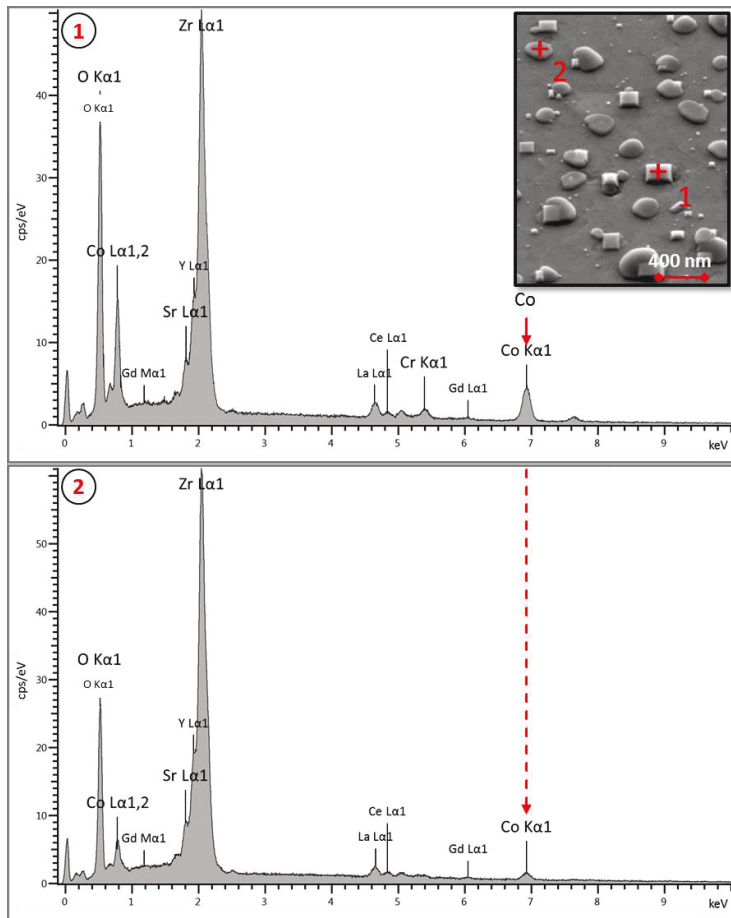


Abbildung 4-22: EDX Analyse einer in chromhaltiger Atmosphäre ausgelagerten LSC58 PLD-Dünnschicht. (EDX-Untersuchung: Dr. D. Grüner, IEK-2)

Die EDX-Messungen bestätigen, dass es sich bei den gleichmäßig geformten, rechteckigen Kristalliten um eine cobaltreichere Phase handelt. Weiterhin ist das Lanthansignal in diesem Spektrum ausgeprägter als in der Analyse der unregelmäßig geformten Oberflächensezies. Dies kann ein möglicher Hinweis auf die Abwesenheit von Strontium sein, welches präferentiell in einer Verbindung mit Schwefel und/oder Chrom gebunden ist. Tatsächlich ist die EDX-Analyse jedoch nicht in der Lage, die Zusammensetzung der unregelmäßig geformten Kristallite exakt zu bestimmen. Dafür ist die Methode (gerade im Vergleich mit der XPS) nicht ausreichend oberflächensensitiv.

Das Ätzen einer kontaminierten Probe mit Wasser bringt nicht nur die hellen Kristallite zum Vorschein, sondern zeigt auch die Position der chrom- und schwefelhaltigen Phase durch kleine Krater an der Oberfläche. Abbildung 4-23 zeigt beispielhaft das Spektrum der LSCF58-Probe. Darin tritt ein Chromsignal auf, während Schwefel unterhalb der Nachweisgrenze liegt und nicht mehr nachgewiesen werden kann.

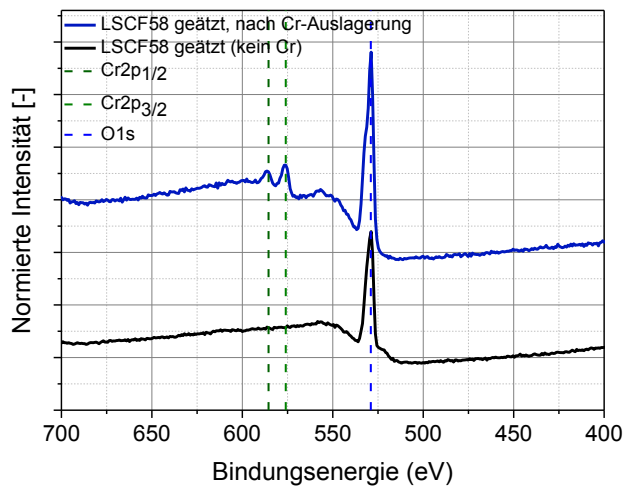


Abbildung 4-23: XPS-Spektren von geätzten LSCF58-7.5 PLD-Schichten. Blau: geätzt nach Auslagerung in einer chrom- und schwefelhaltigen Atmosphäre. Schwarz: geätzte Probe ohne Kontakt zu Chrom.

Dieses Ergebnis ist ein klares Indiz dafür, dass das Chrom aus der Gasphase nicht nur mit der Strontiumspezies an der Probenoberfläche reagiert, sondern auch in den Perowskit eingebaut werden kann. Perowskite mit Chrom auf dem B-Platz sind auch in der Literatur bekannt und werden beispielsweise als keramische Interkonnektoren verwendet [120].

Das selektive Ätzen der vergifteten Proben ergab keine weiteren Ergebnisse, welche einen Rückschluss auf die Quantität des Chroms an der Probenoberfläche zulassen.

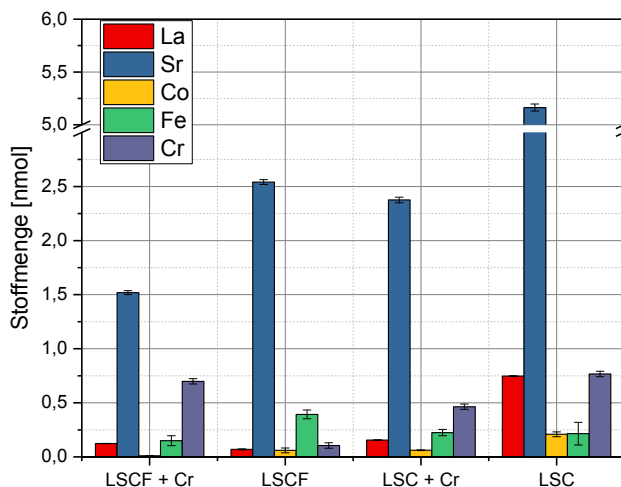


Abbildung 4-24: Selektives Ätzen an kontaminierten PLD-Dünnschichten von LSCF58-7.5 und LSC58.

Die absoluten Stoffmengen der gemessenen Elemente sind in Abbildung 4-24 dargestellt. Bei diesen Messungen fallen die Limitierungen der ICP-MS auf. Zum einen kann selbst im

eisenfreien LSC eine kleine Menge Eisen gemessen werden, wobei der Wert sehr nah an der Nachweisgrenze liegt und daher auf das Grundrauschen der Messung zurückzuführen ist. Die Standardabweichung deutet bereits darauf hin, dass hier ein Messfehler vorliegt. Gleichzeitig ist Eisen ein häufiges Kontaminationselement von Salzsäure, welche den Proben in Form der Standardmatrix beigegeben wird. Auch Chrom kann nicht verlässlich bestimmt werden. So wurde der höchste Chromgehalt bei einer Probe gemessen, die nicht in einer chromhaltigen Atmosphäre ausgelagert wurde. Zudem ist es schwierig, Eisen und Chrom mittels ICP-MS parallel zu messen. Dies liegt unter anderem daran, dass die Atommassen der Hauptisotope von Chrom (^{52}Cr : 51,996 u) und Eisen (^{56}Fe : 55,845 u) eng beieinander liegen und vom Detektor der ICP-MS insbesondere bei Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze nur schwer getrennt werden können. Weiterhin liegen die Isotope ^{53}Cr und ^{54}Cr noch näher an der Atommasse des Eisens.

Als letzte Möglichkeit, Schwefel von den Proben fernzuhalten, wurde eine Waschflasche zwischen die Gaszufuhr und den Ofen gesetzt. Die Zerklüftung der Probenoberfläche (siehe Abbildung 4-25) ist jedoch ein Indiz dafür, dass es dennoch zu einer Schichtzersetzung gekommen ist. Somit ließ sich mit den vorhandenen Öfen bzw. der angeschlossenen Peripherie keine gezielte Chromvergiftung auf den PLD-Schichten erzeugen.

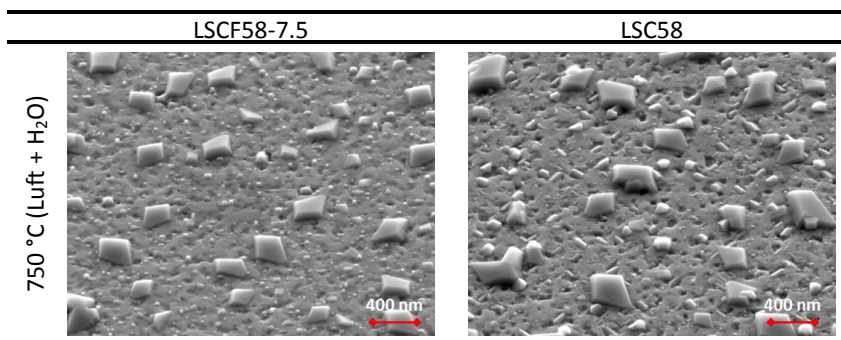


Abbildung 4-25: Auslagerung von PLD-Schichten in synthetischer Luft mit Waschflasche in der Gaszufuhr (ohne Chromquelle, 12 h, 750 °C).
(REM-Untersuchung: Dr. D. Grüner, IEK-2)

Reduzierendes Sintern von PLD-Schichten. Die letzten noch vorhandenen PLD-Schichten wurden der reduzierenden Sinterung für MSC ausgesetzt. Tabelle 4-7 gibt eine Übersicht über die reduzierend gesinterten Schichten. Die Proben geben damit nicht nur eine Übersicht über die Auswirkungen der Reduktion, sondern auch darüber, ob frühere Segregationsprozesse einen Einfluss auf das Ergebnis haben.

Tabelle 4-7: Probenliste der reduzierend gesinterten PLD-Schichten.

Proben-Nr.	Schicht	Zustand
1	LSCF58-7.5	Ausgangszustand
2	LSC58	Ausgangszustand
3	LSCF55-7.5	Ausgangszustand
4	LSCF58-7.5	Thermisch ausgelagert (750 °C, 12 h, trockene Luft)
5	LSC58	Thermisch ausgelagert (750 °C, 12 h, trockene Luft)
6	LSCF55-7.5	Thermisch ausgelagert (750 °C, 12 h, trockene Luft)
7	LSCF58-7.5	H ₂ O-geätzt
8	LSC58	H ₂ O-geätzt
9	LSCF55-7.5	H ₂ O-geätzt

Die REM-Analyse (Abbildung 4-26) von drei Dünnschichten im Ausgangszustand zeigt einen gravierenden Unterschied im Reaktionsverhalten. Beide LSCF-Schichten zeigen auch nach der Auslagerung in Argon eine Oberfläche, welche so glatt ist, dass das REM nicht in der Lage ist diese scharf darzustellen. Hier ist ein AFM nötig, um eine Aussage über die Oberflächenbeschaffenheit treffen zu können.

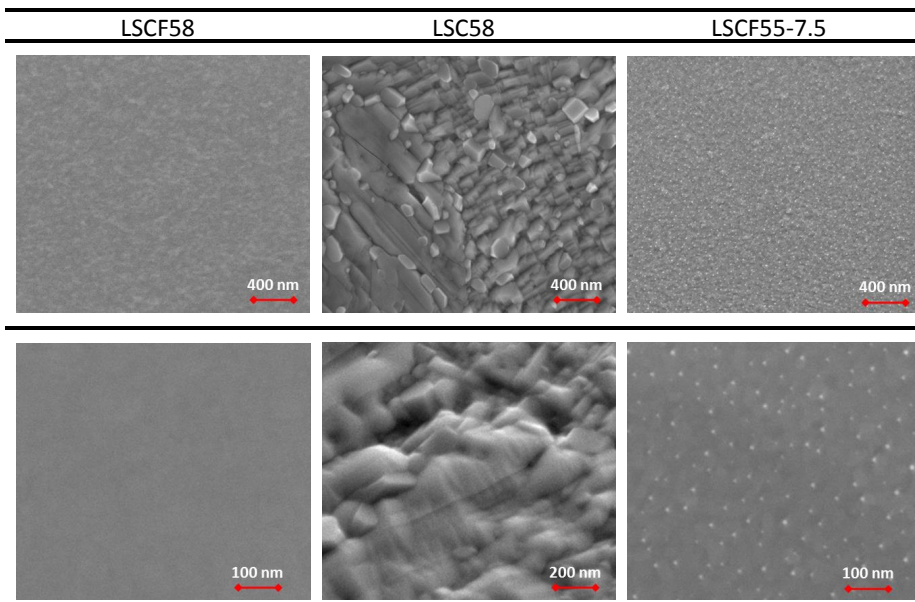


Abbildung 4-26: REM-Untersuchung an reduzierend gesinterten (950 °C, 3 h, Argon) PLD-Dünnschichten. (REM-Untersuchung: Dr. D. Grüner, IEK-2)

Auffällig ist im Vergleich der beiden LSCF-Schichten, dass bei der LSCF55-7.5 Schicht helle Punkte auf der Probenoberfläche erscheinen. Dabei könnte es sich um die cobalt- oder eisenhaltige Kristallite handeln, welche schon zuvor im Zuge der Chromvergiftung aufgetaucht sind. Diese sind nach der Reduktion jedoch bei weitem kleiner (wenige nm) und

gleichmäßig über die gesamte Probenoberfläche verteilt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass auch das LSCF55 sich im Zuge der Reduktion zu zersetzen beginnt. Um die Oberfläche besser charakterisieren zu können wurde eine LSCF55-7.5-Schicht mittels AFM untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-27 dargestellt.

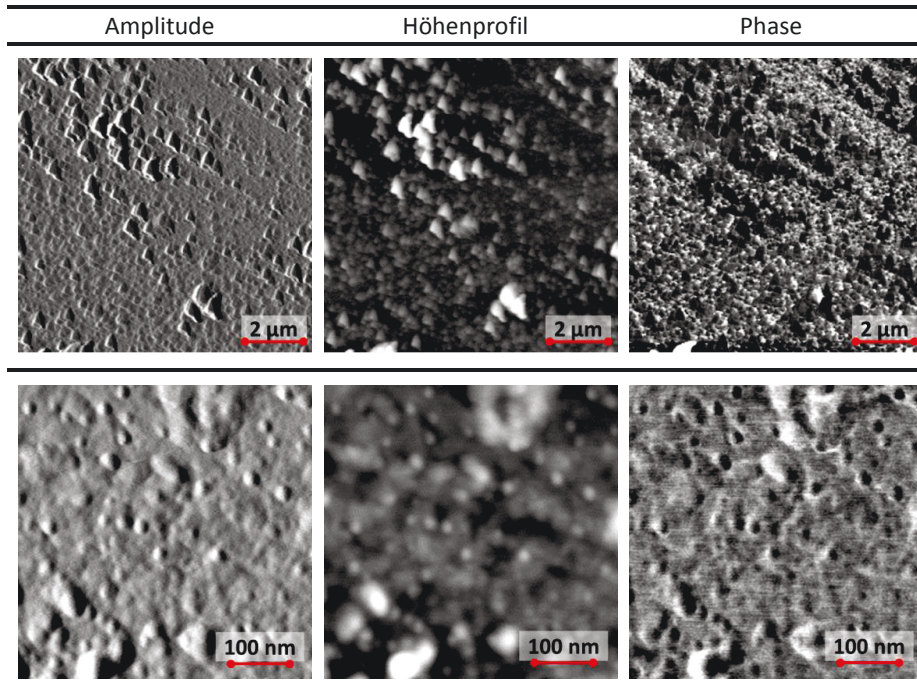


Abbildung 4-27: AFM-Analyse einer LSCF55-7.5 Probe nach reduzierender Sinterung.

Demnach ist die Oberfläche der Probe weniger glatt, als es die REM-Analyse zunächst erwarten lässt. Auch hier zeigt das Phasenbild, dass sich die Oberflächenspezies chemisch vom Untergrund unterscheidet. Jedoch scheint der Kontrast zwischen der segregierten Phase und dem Untergrund nicht so ausgeprägt zu sein wie bei den unter Luft ausgelagerten Proben. Dies könnte, ähnlich wie bei der LSC58-Probe, ein Zeichen dafür sein, dass die Schicht sich in der Argonatmosphäre in stärkerem Ausmaß zersetzt, als es bei der Auslagerung an Luft der Fall ist.

Die Oberfläche der LSC-Schicht ist nach der Reduzierung sehr rau und mit einer kristallinen Phase bedeckt. Eine EDX-Analyse (Abbildung 4-28) zeigt, dass die Zusammensetzung der Kristallite nicht homogen ist und sowohl strontium- wie auch cobaltreiche Kristalle vorliegen.

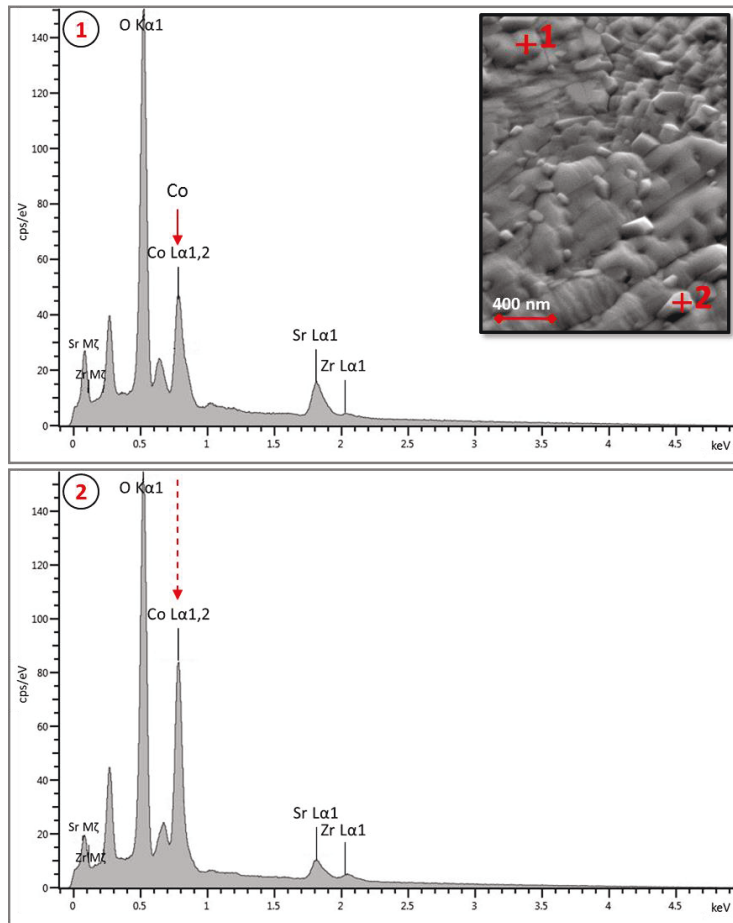


Abbildung 4-28: EDX Analyse einer in chromhaltiger Atmosphäre ausgelagerten LSC58 PLD-Dünnschicht. (EDX-Untersuchung: Dr. D. Grüner, IEK-2)

Das Wasserätzen (Abbildung 4-29) an den reduzierend gesinterten Proben bestätigt weitestgehend das Ergebnis der REM-Untersuchung.

Demnach fällt die Strontiumkonzentration bei LSC am höchsten aus. Im Gegensatz zu früheren Messungen kann jedoch bei allen Proben eine Zunahme der Lanthankonzentration und im Fall des LSC auch der Cobaltkonzentration festgestellt werden. Bedingt durch die begrenzte Nachweisgenauigkeit ist das Eisen auch bei dieser Analyse ein Parameter, welcher die quantitative Auswertung erschwert. Bei zwei der LSCF-Schichten tritt es in Konzentrationen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze auf. Insgesamt deuten die Ergebnisse der ICP-MS- und REM-Untersuchungen darauf hin, dass die reduzierende Sinterung zu einer teilweisen Zersetzung der Schichten führt. Dies konnte im Zuge einer anderen Arbeit an MSC-Zellen mittels Hochtemperatur-XRD bestätigt werden [121].

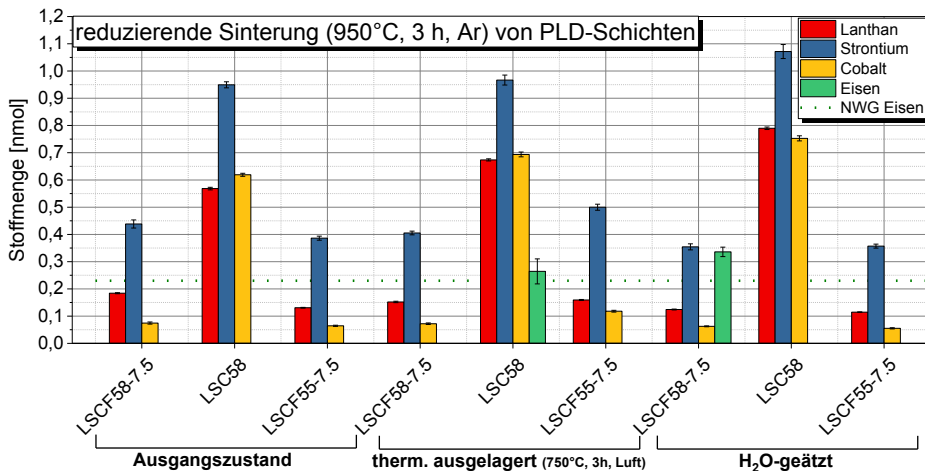


Abbildung 4-29: Selektives Ätzen von reduzierend gesinterten PLD-Schichten.

Diese Zersetzung lässt sich anschaulich mit dem Defektgleichgewicht der Perowskite erklären. So ist die Konzentration der Sauerstoffleerstellen im Perowskit direkt abhängig vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung (Gl. 2-10). Während der reduzierenden Sinterung wird dem Perowskit Sauerstoff entzogen und die Sauerstoffleerstellenkonzentration steigt.

Da eine Sauerstoffleerstelle mehr Platz im Kristallgitter einnimmt als ein Sauerstoffion werden Druckspannungen im Gitter aufgebaut, welche eine der Triebkräfte der Strontiumsegregation sind. Ein Grund für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von LSCF und LSC könnte in diesem Fall die Kombination aus Probeneigenschaften und Material sein. Vor allem bei der Reduktion kommt die stärkere Tendenz zur Bildung von Sauerstoffleerstellen im LSC zum Tragen. Dies treibt die Strontiumsegregation voran. Verglichen mit den LSCF-Schichten sind die LSC-Schichten jedoch auch dicker und zeigen bereits unter Luftatmosphäre und nur 750 °C Risse in den Schichten. Sollten diese auch bei der Reduktion auftreten, vergrößern sie die Oberfläche der Probe und können damit zu einer Schädigung der Schicht führen. Es wäre daher von großem Interesse, diesen Versuch mit Schichten zu wiederholen, welche annähernd die gleiche Dicke haben und nicht zur Ausbildung von Rissen neigen. Als Startwert bieten sich die rund 50 nm der LSCF58-7.5 Schicht an.

Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Vorbehandlung der Probe keinen sichtbaren Einfluss auf das Ergebnis des selektiven Ätzens nach der Reduzierung zu haben scheint. So lässt sich anhand der Stoffmengen in Abbildung 4-29 nicht nachvollziehen, welche Probe bereits vorher thermisch ausgelagert oder sogar geätzt wurde (und damit bereits Strontium abgegeben hatte). Bei einer wiederholten thermischen Auslagerung an Luft gefolgt von einem weiteren Ätzschritt nimmt die segregierte Strontiummenge bei LSC um rund 30 % ab. Dies zeigt, dass die reduzierende Sinterung einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die Stabilität des Perowskiten hat, als eine thermische Behandlung an Luft.

4.2.6. Bewertung der Ergebnisse

Anhand der Arbeiten mit den PLD-Schichten kann der Unterschied zwischen den Kathodenwerkstoffen LSCF und LSC nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ dargestellt werden. Dabei zeigt sich eine Temperaturabhängigkeit. Bereits im Ausgangszustand kann mittels winkelaufgelöster XPS-Analyse eine Anreicherung von Strontium auf der Probenoberfläche nachgewiesen werden. Demnach sind bei LSCF58-7.5 rund 44 % der Oberfläche mit einer Strontiumspezies besetzt und bei LSC58 54 %. Die thermische Auslagerung bei 1040 °C führt zu einer Zunahme der Strontiumkonzentration bei beiden Materialien, wobei LSC58 die stärkere Segregation zeigt. Dies deckt sich mit dem in der Literatur beschriebenen Einfluss der Cobalt-Dotierung auf dem B-Platz [44]. Mittels selektivem Ätzen kann für LSC nach der Auslagerung bis zu 1,5 nmol Strontium von der Probe geätzt werden. Bei LSCF58 sind es etwa 0,9 nmol.

Wird die Temperatur auf 750 °C reduziert fällt die Stoffmenge des geätzten Strontiums auf 0,4 nmol für LSCF58-7.5 und 0,6 nmol für LSC58. Die XPS-Analyse zeigt für das LSC eine leichte Abnahme der Oberflächenkonzentration gegenüber dem Ausgangszustand. Diese wird auf die höhere Ausgangskonzentration des Strontiums in Verbindung mit der Oberflächendiffusion zurückgeführt. Dieser Befund zeigt auch, weshalb trotz der Strontiumsegregation mit einer LSCF-Kathode Stacklaufzeiten über 80.000 h (ASC-Stack, trockene Luft auf der Kathodenseite) erreicht werden können [122]. Bei typischen SOFC-Betriebsbedingungen im Bereich von 750 °C ist die Strontiumsegregation langsam und Oberflächenprozesse bestimmen das Verhalten des Strontiums. Die Alterung des genannten Stacks pendelte sich nach 40.000 h Betrieb auf etwa 0,3 % kh^{-1} ein. Seit diesem Zeitpunkt wurde keine weitere Änderung der Alterung mehr beobachtet.

Zusätzlich zur Strontiumsegregation lässt sich, anhand der Arbeiten mit den PLD-Schichten, auch der Einfluss der Umgebungsparameter auf die Stabilität der Schichten feststellen. Bei einer thermischen Behandlung in feuchter Luft nimmt die Menge der Strontiumspezies an der Probenoberfläche um rund 27 % zu. Befindet sich eine reaktive Spezies wie Chrom oder Schwefel in der Atmosphäre, steigt die Menge wasserlöslichen Strontiums weiter, wobei in diesem Fall ein Mischoxid in Form von SrCrO_4 oder $\text{Sr}(\text{Cr,S})\text{O}_4$ von der Probe geätzt wird. Die Bildanalyse dieser Proben zeigt eine ausgeprägte Oberflächentexturierung sowie Kristallite, welche aus der Schicht herauswachsen. Befindet sich Chrom in der Gasphase, wachsen Kristalle mit einem kubischen Habitus Seite an Seite mit unregelmäßig, rundlich geformten Spezies. Letztere lassen sich mittels Wasserätzen von der Probenoberfläche entfernen, während die kubischen Kristallite zurückbleiben. Dies legt den Schluss nahe, dass es sich dabei um ein Oxid der B-Platzkationen handelt. Die Quantifizierung der abgeschiedenen Fremdphase scheiterte an der Nachweisgrenze der ICP-MS. Die XPS-Messungen deuten zudem darauf hin, dass Chrom in die Perowskitschicht eingebaut werden kann.

Die reduzierende Sinterung von PLD-Schichten führt bei allen getesteten Materialien zu einer Schichtzersetzung welche sich in Form einer erhöhten Lanthankonzentration beim selektiven Ätzen darstellt. Im Fall von LSC nimmt auch die Cobaltkonzentration zu, wobei bereits im REM die Auswirkungen der Reduzierung sichtbar werden. Dies ist in guter

Übereinstimmung mit dem Defektgleichgewicht dieser Perowskite, bei denen die Sauerstoffleerstellenkonzentration, und damit eine Triebkraft für die Strontiumsegregation, mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck zunimmt. Während die Probenoberflächen verschiedener LSCF-Proben eine leichte Texturierung zeigen, im Großen und Ganzen aber glatt bleiben, kommt es beim LSC58 zu einer Zersetzung der Schicht. Es lassen sich neben einer strontiumreichen Phase auch cobalthaltige Kristallite nachweisen. Dies zeigt einmal mehr, worin die Schwierigkeiten bei der reduzierenden Sinterung einer LSC-Kathode bestehen. Die hohe Reaktivität des Materials ist mit der beobachteten Instabilität beim Sintern unter reduzierender Atmosphäre verbunden.

Zusammengefasst geben die bislang durchgeführten Experimente einen Einblick in die chemischen Eigenschaften der Kathodenmaterialien. Es bleibt jedoch zu klären, in wieweit sich diese Art von Experiment auf Kathoden übertragen lässt, die eine poröse Mikrostruktur aufweisen. So wurde in der Literatur ein Ansatz vorgestellt [123], in dem Proben mit porösen LSCF-Kathoden (gesintert bei 1100 h an Luft) ebenfalls selektiv geätzt wurden. Um die Oberfläche der porösen Struktur zu bestimmen, wurde auf die FIB-SEM Tomographie zurückgegriffen. Auch hier konnte der Einfluss der Temperatur auf die Menge der segregierten Strontiumspezies nachgewiesen werden, wobei sich die gleichen Trends zeigen, wie in dieser Arbeit: Mit zunehmender Temperatur nimmt die Menge des Strontiums an der Probenoberfläche zu. Die apparative Ausrüstung vorausgesetzt, lässt das selektive Ätzen also auch für poröse Elektroden einsetzen. Trotz der größeren Anwendungsnähe hat ein solches Experiment aber auch Einschränkungen, die es zu beachten gilt. So ist beispielsweise eine detaillierte Analyse von Oberflächenprozessen mittels AFM nicht mehr möglich, da dieses an porösen Proben nicht angewendet werden kann. Weiterhin muss beim selektiven Ätzen einer porösen Schicht sichergestellt werden, dass es innerhalb der Kathode keine geschlossene Porosität gibt, die dann nicht zur Erhöhung der Strontiumkonzentration im Lösungsmittel beiträgt. Ein solcher Fall könnte auch bei einer sehr feinporigen MSC-Kathode auftreten. Grundsätzlich ist die Übertragung des selektiven Ätzens auf reale Strukturen ein logischer und interessanter Folgeschritt zu den in dieser Arbeit auf sehr grundlegender Ebene durchgeführten Experimenten. Dabei könnte geklärt werden, in wieweit sich die Tendenz, dass die Strontiumsegregation bei LSC ausgeprägter ist als bei LSCF, in einer realen Kathode in Abhängigkeit von der Mikrostruktur niederschlägt.

4.3. Vergiftung durch Gasphasenabscheidung

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, konnte mit den ersten Versionen des Versuchs nur wenig Chrom auf Proben abgeschieden werden. Nach über 170 h Auslagerung bei 800 °C wurden Chrombeladungen von wenigen $\mu\text{g cm}^{-2}$ mittels ICP-OES detektiert. Deshalb werden im Folgenden ausschließlich die Ergebnisse dargestellt, welche mit dem in Kapitel 3.4 vorgestellten finalen Versuchsaufbau erreicht wurden.

4.3.1. Festlegung der Versuchsparameter

Wie bereits in Abbildung 2-6 dargestellt hat der Chrompartialdruck eine starke Abhängigkeit vom Wassergehalt der Luft. Deshalb wurden zunächst Versuche mit trockener, synthetischer Luft und anschließend mit gezielt befeuchteter Luft durchgeführt. Die Befeuchtung erfolgt über ein Wasserbad (absolute Luftfeuchte $\sim 3\%$).

Die Versuche in trockener Luft bei einer Temperatur von $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ führten zu geringen Chromkonzentrationen in der Kathode von $6 - 26\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ bei 72 h Auslagerungszeit. Das Zuschalten der Befeuchtung führte zu einer Erhöhung mit Werten im Bereich von $70 - 115\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$. Bei der Festlegung der Versuchszeit gilt es einen Kompromiss zu finden. Einerseits muss eine messbare Menge an Chrom auf der Probe abgeschieden werden. Andererseits soll die Zeit pro Experiment so kurz wie möglich sein, um einen hohen Probendurchsatz zu ermöglichen. Da eine MSC in der mobilen Anwendung mit Umgebungsluft betrieben wird, wurde die Befeuchtung als Standardparameter festgehalten.

Mit dem finalen Versuchsaufbau konnte bereits bei $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Versuchsdauer von 72 h eine signifikante Menge Chrom auf den Proben abgeschieden werden. Deshalb wurde die Versuchsdauer für sämtliche Folgeversuche auf 72 h gesetzt.

4.3.2. Einfluss von Temperatur und Polarisation auf die Chromabscheidung

Im Zuge der Untersuchung der Einflussparameter auf die Chromabscheidung wurde ein Messprogramm durchgeführt, welches neben der Betriebstemperatur als zusätzlichen Parameter die Polarisation einführt. Die Temperaturen wurden analog zu möglichen Betriebstemperaturen der MSC gewählt und lagen bei $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Da noch kein definierter Betriebspunkt bezüglich der Zellspannung einer MSC vorlag, wurde für die Polarisation der Probe mit $0,7\text{ V}$ ein gängiger Wert von ASC-Stacks übernommen.

Abbildung 4-30 fasst die Ergebnisse der nasschemischen Analyse der getesteten Zellen zusammen. Aus den Daten ist ein klarer Trend bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Chromdegradation zu erkennen. Mit steigender Temperatur wird mehr Chrom abgeschieden. Ein Einfluss der Polarisation der Probe kann nicht nachgewiesen werden. Dies passt zum vornehmlich durch eine chemische Reaktion dominierten Degradationsmechanismus für LSCF-Kathoden. Weiterhin muss beachtet werden, dass die angelegte Spannung mit $0,7\text{ V}$ eher moderat gesetzt und der resultierende Strom mit $0,1\text{ A}$ über die gesamte Zelle (entspricht 17 mA cm^{-2}) entsprechend gering war. Höhere Ströme führen bei den eingesetzten symmetrischen Proben zu einer Zellschädigung, welche zu einer Delamination der Kathodenschichten führt. In Verbindung mit der kurzen Versuchsdauer von 72 h ist es wahrscheinlich, dass der Einfluss der Polarisation in der allgemeinen Schwankung der Messwerte untergeht. Diese ist bei allen gemessenen Temperaturen hoch. Am Beispiel der Messungen bei $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $0,7\text{ V}$ liegt die Streubreite der Werte bei $42,15\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ und damit im Bereich des Mittelwerts der Versuche bei $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bedingt durch die feste Positionierung aller Komponenten während des Versuchs sind die möglichen Gründe für die hohe Schwankung begrenzt.

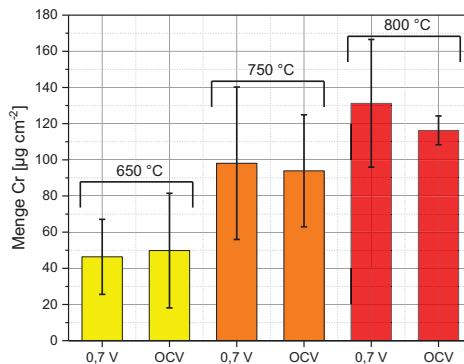


Abbildung 4-30: Flächenbezogene Chromkonzentration in Abhängigkeit von Temperatur und Polarisation. Fehlerbalken: Streubreite der Messwerte.
(25 x 25 mm² symmetrische Zellen mit 24 x 24 mm² Kathode)

Eine Möglichkeit ist die Positionierung der Probe auf dem Probenhalter. Dieser ist zwar passgenau für das Goldnetz und die Probengröße gefertigt, hat aber dennoch ein kleines Übermaß, damit die Zelle beim Einbau nicht bricht. Weiterhin ist das unter der Probe befindliche Goldnetz nicht exakt plan, da es zur elektrischen Kontaktierung mit einem Kontakt verbunden werden musste. Auf der Oberseite wird die Probe mit zwei Streifen Platinfolie kontaktiert. Darauf befindet sich ein Block aus Al₂O₃, welcher den mechanischen Kontakt zwischen dem Platin und der Probe verbessert, den gesamten Aufbau stabilisiert und den Gaskanal über der Probe bereitstellt. Kommt es während des Einbaus der Probe zu einer Verkipfung, sodass die angeströmte Kante angehoben wird, kann entweder der Rand der nach unten gerichteten Gegenelektrode vergiftet werden oder die Strömungsbedingungen an der Probe anderweitig beeinflusst werden. Da bei der ICP-OES Analyse beide Seiten der Probe abgelöst und analysiert werden kann im Nachgang nicht nachvollzogen werden, ob das Chrom von der tatsächlichen Kathode (oben) oder von der Gegenelektrode (unten) stammt.

4.3.3. Simulation der Strömungsbedingungen

Grundsätzlich war der Versuchsaufbau so konzipiert, dass der mit Chrom angereicherte Volumenstrom über die Probe geleitet wird und damit die gesamte Probenoberfläche vergiftet. Dies konnte jedoch im Versuch nicht erreicht werden. So findet sich beispielsweise eine große Menge des abgeschiedenen Chroms an der angeströmten Kante der Probe, nicht jedoch in den Bereichen unterhalb der Gaskanäle. Um die geringe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse weiter zu untersuchen, wurden die Strömungsbedingungen im Rohrfen mittels CFD-Simulation (CFD = Computational Fluid Dynamics) untersucht. Abbildung 4-35 zeigt den Querschnitt der Probenhalter und das Ergebnis der CFD-Simulation.

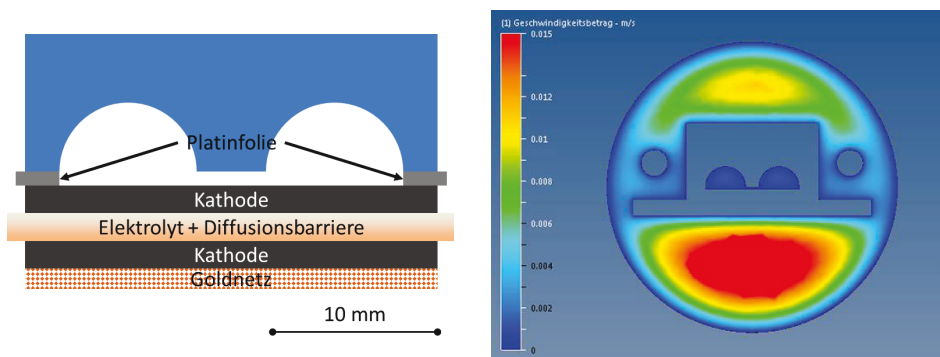


Abbildung 4-31: (a) Querschnitt Probenhalter. (b) CFD-Simulation zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit (Simulation: Roland Peters, Forschungszentrum Jülich, IEK-3)

Bei einer Betriebstemperatur von 750 °C strömen demnach nur 0,3% des eingesetzten Luftvolumenstroms im Bereich der Strömungskanäle. Unter dem Steg des Al_2O_3 -Profils kommt die Strömung mit einer Geschwindigkeit von nur $2,4 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ praktisch zum Erliegen. Wie im EDX-Mapping in Abbildung 4-32 dargestellt ist dies genau jener Bereich, in dem die Bildung von SrCrO_4 -Kristalliten festgestellt wurde.

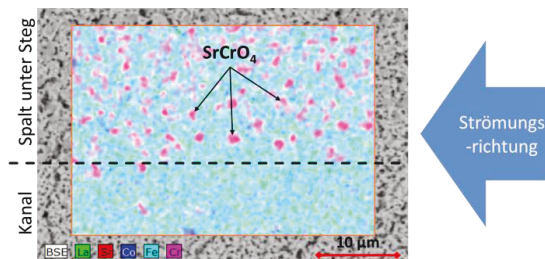
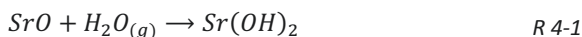


Abbildung 4-32: REM Aufsicht mit EDX Mapping einer LSCF-Kathode im Randbereich des Stegs.

Dieses Ergebnis widerspricht dem, was man anhand der Strömungsverhältnisse erwarten würde. Unter Annahme einer homogenen Abdampfrate des Chroms von der Cr_2O_3 -Quelle ist der Konzentrationsgradient in jenen Bereichen, die mit einer hohen Strömungsgeschwindigkeit überströmt werden, zu jedem Zeitpunkt größer, als es im Bereich der stehenden Luft der Fall ist. In diesem schmalen Spalt unterhalb des Stegs ist die Diffusion der dominierende Stofftransportmechanismus.

Das Ergebnis der Strömungssimulation legt den Schluss nahe, dass mindestens ein weiterer Effekt die Abscheidung des Chroms an anderen Stellen der Probe behindert. Eine Möglichkeit ist das Abreagieren des Strontiums an der Probenoberfläche gemäß Reaktion R 4-1.



Das Reaktionsprodukt $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ist bei hohen Temperaturen nicht stabil und siedet bei 710 °C [124]. Der Gleichgewichtspartialdruck über einer festen SrO-Phase wurde analog zu den Chromspezies mittels FactSage™ berechnet (Abbildung 4-33)

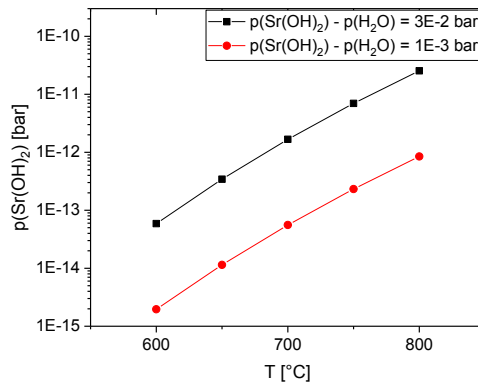


Abbildung 4-33: FactSage™ Berechnung des Gleichgewichtspartialdrucks von $\text{Sr}(\text{OH})_2$ in Abhängigkeit der Temperatur und des Wasserdampfpartialdrucks (Berechnung: X. Yin, Forschungszentrum Jülich, IEK-2)

Die Berechnung zeigt, dass die Strontiumspezies sowohl bei trockenen Bedingungen als auch bei Befeuchtung der Luft einen niedrigeren Gleichgewichtspartialdruck besitzt als CrO_3 bzw. $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Jedoch muss auch beachtet werden, dass das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei der Strontiumspezies einen Einfluss auf das Abdampfen haben kann. Folgt das Wachstum der Strontiumspezies an der Probenoberfläche annähernd dem Verhalten, welches an den PLD-Schichten beobachtet wurde, so stehen anstelle einer durchgängigen Schicht viele kleine Kristallite mit geringem Volumen und großer Oberfläche zur Verfügung. Wechseln diese temperaturbedingt in die Gasphase entsteht zum einen eine Senke für das Strontium, welches der Kathode permanent entzogen wird. Zum anderen fehlt der Reaktionspartner für die gasförmige Chromspezies. In Bereichen mit sehr langsamer Strömung hingegen kann das Strontium nicht schnell genug abtransportiert werden und die Bildung des SrCrO_4 ist thermodynamisch möglich. Der Entzug von Strontium im oberen Bereich der Kathode muss dabei nicht zwangsläufig ein Problem sein. Solange die elektrische Leitfähigkeit hinreichend hoch ist und die Anbindung zur Kathodenkontaktschicht bzw. dem Interkonnektor gegeben ist, kann die Kathode einen Verlust von Strontium tolerieren. Erst wenn eine der genannten Eigenschaften stark beeinflusst wird, wird sich dies in Form eines Spannungsverlustes bemerkbar machen. Verliert die Kathode Strontium im elektrochemisch aktiven Bereich, also nahe der GDC-Grenzschicht [125] kann sich dies auch in Abwesenheit von Chrom schon früher negativ auf die Zelleistung auswirken, sofern die Kathode die leistungslimitierende Komponente in der Zelle ist.

4.3.4. Bewertung der Ergebnisse

Abschließend kann festgehalten werden, dass die meisten der gestellten Anforderungen erfüllt wurden. Die Dauer zum Erreichen einer signifikanten Vergiftung über die Gasphase ist mit 72 h kurz im Vergleich mit der Vergiftung im Stackbetrieb. Gleichzeitig ist der experimentelle Aufwand gering und die Möglichkeiten zur Variation der Versuchsparameter umfangreich. Der wichtigste Punkt, die Reproduzierbarkeit, ist jedoch weiterhin nicht

gegeben. Die durchgeführten Messungen deuten darauf hin, dass eine Polarisierung der Probe mit 0,7 V keinen signifikanten Einfluss auf die Abscheidung des Chroms an der Probenoberfläche hat. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass der Einfluss in der Schwankung der Messwerte untergeht. Gleiches gilt für den Einsatz einer LSC-Kathode im Vergleich mit LSCF. Aufgrund der stärkeren Strontiumsegregation sollte dieses anfälliger für die Abscheidung von Chrom sein. Dies lässt sich anhand der durchgeführten Experimente nicht belegen. Grundsätzlich kann auf einer LSC-Kathode nur dann mehr Chrom abgeschieden werden, wenn die Abscheidung bereits der limitierende Schritt ist. Ist hingegen der Transport der Chromspezies durch die Gasphase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Prozesskette, ist die Abscheidung bei beiden Materialien gleich schnell. Eine solche Limitierung kann auch in diesem Versuch nicht ausgeschlossen werden.

Aufgrund der genannten Nachteile dieses Versuchsaufbaus wurde die Methode der Festphasenvergiftung entwickelt.

4.4. Festphasenvergiftung

4.4.1. Festphasenvergiftung: Impedanzspektroskopie

Um den Nachweis zu erbringen, dass die Methode der Festphasenvergiftung grundsätzlich dazu geeignet ist SOFCs verschiedener Größen kontrolliert zu vergiften, wurden mehrere elektrochemische Analysen durchgeführt.

Zunächst wurden zwei symmetrische Zellen mit LSCF-Kathode nach den in Tabelle 3-2 aufgeführten Sinterbedingungen für MSCs reduzierend gesintert und reoxidiert. Anschließend wurde an einer Probe beide LSCF-Schichten mit der Chrompaste CrP1 bedruckt und für 12 h bei 750 °C zur Reaktion gebracht. Die chromfreie Referenz wurde ebenfalls für 12 h bei 750 °C thermisch ausgelagert, um die Proben, abgesehen von der Chromvergiftung, identisch zu behandeln. Die Überprüfung, ob das gesamte Cr₂O₃ an der Probenoberfläche umgesetzt wurde, erfolgte mittels XRD (Abbildung 4-34).

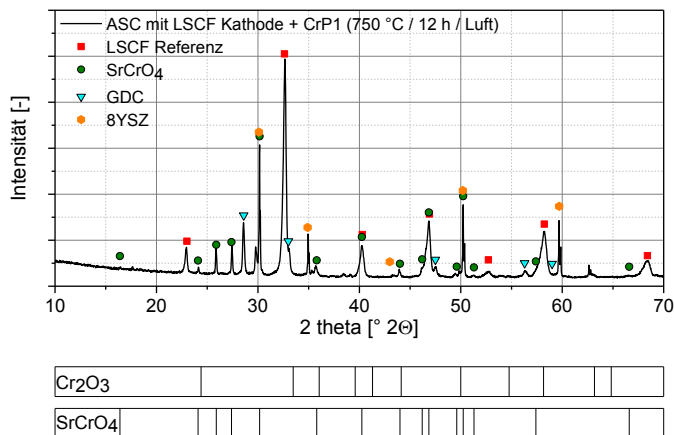


Abbildung 4-34: XRD-Analyse einer mit CrP1 vergifteten ASC nach 12 h thermischer Auslagerung.

97

Im Diffraktogramm der Zelle erscheinen keinerlei Reflexe, die auf Cr_2O_3 hinweisen. Lediglich das Reaktionsprodukt, SrCrO_4 , ist stark vertreten.

In Abbildung 4-35 werden beide Impedanzmessungen verglichen, welche bei 750°C durchgeführt wurden. Der Vergleich zwischen der unbehandelten und der vergifteten Probe zeigt eine merkliche Änderung des ohmschen Widerstands. Liegt dieser bei der Referenzmessung im Bereich von $3\ \Omega$, steigt er für die zweite Probe auf etwa $6,67\ \Omega$ an. Dies kann durch (mindestens) zwei Effekte erklärt werden. Entweder ist der Kontaktwiderstand bei der zweiten Probe größer, da ein Teil der Kathodenfläche durch SrCrO_4 bedeckt ist oder die Probe wurde mechanisch ungleichmäßig durch das Pt-Netz kontaktiert, was bei dem Aufbau des Teststandes nie ausgeschlossen werden kann.

Während es zu einem Unterschied der Impedanzen im Hochfrequenzbereich kommt, zeigt sich für beide Messungen im Niederfrequenzbereich ein ähnlicher Verlauf des Spektrums.

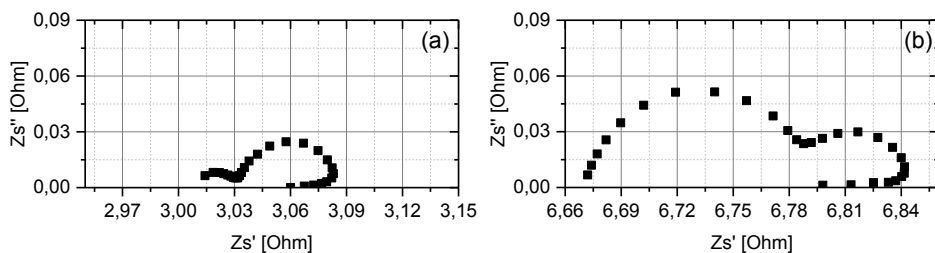


Abbildung 4-35: Impedanzmessungen symmetrischer Proben mit $\varnothing = 10\ \text{mm}$ Kathode (MSC Sinterung) bei 750°C . a.) Referenzzelle b.) Mit Chrompaste 1 vergiftete Zelle.

Eine exakte Zuordnung der ablaufenden Prozesse ist auf Basis der vorliegenden Daten praktisch nicht möglich. Im Niederfrequenzbereich werden im Allgemeinen eher langsame Prozesse erwartet, wie beispielsweise Gastransportphänomene und Diffusionsprozesse. Der Hochfrequenzbereich wird dagegen eher durch schnelle Prozesse bestimmt. Ein Beispiel ist der Ladungstransport von den Platin-Stromsammlern zur Kathode, welches durch die Bildung von SrCrO_4 auf der Kathode behindert werden könnte.

Auch in der Literatur finden sich recht ähnliche Versuche, bei denen symmetrische Zellen durch Chromvergiftung künstlich gealtert werden [113,126]. Ein Vergleich mit den hier durchgeführten Experimenten ist jedoch schwierig, da sowohl die Messparameter als auch die Probengeometrie einen Einfluss auf die Impedanzen haben. Lee et al. vergifteten ihre symmetrischen Zellen mit LSCF-Kathoden (Sinterung an Luft) durch Infiltration mit einem Chromnitrat-Precursor. Dabei stellten sie bei einer hohen Chromkonzentration und einer Messtemperatur von 800°C eine ähnliche Veränderung des Impedanzspektrums im Hochfrequenzbereich fest [126].

4.4.2. Vergleich der Fest- und Gasphasenvergiftung durch Einzelzellmessungen

Während sich die Impedanzspektroskopie sehr gut dafür eignet, um einen generellen Effekt auf nur eine Elektrode nachzuweisen, ist natürlich auch von Interesse, das Verhalten einer kompletten Zelle zu untersuchen. Dafür wurde eine Messreihe mit drei anodengestützten Einzelzellen durchgeführt, welche in Tabelle 4-8 zusammengefasst werden.

Tabelle 4-8: Übersicht der ASCs zur Untersuchung der Methode der Festphasenvergiftung.

Probennummer	Vergiftung über	Therm. Behandlung f. Vergiftung	Atmosphäre
1	Keine	-	-
2	Festphase	12 h bei 750 °C	Umgebungsluft
3	Gasphase	72 h bei 750 °C	Umgebungsluft

Der Einsatz von anodengestützten Zellen anstelle von metallgestützten Zellen ist vor allem deshalb vorteilhaft, weil eine ASC problemlos unter Luftatmosphäre thermisch ausgelagert werden kann. Dadurch ist es möglich, eine Zelle über eine Gasphasenabscheidung zu vergiften und direkt zu bewerten, ob die Vergiftung über die Chrompaste den gleichen Effekt hat. Für MSC-Zellen ist die Vergiftung über die Gasphase problematisch, da eine thermische Auslagerung an Luft das Metallsubstrat und das Nickel der Anode oxidieren würde.

Die Festphasenvergiftung wurde, wie auch bei den symmetrischen Zellen für die Impedanzmessungen, mittels der CrP1 Paste vorgenommen. Um eine ASC über die Gasphase zu vergiften wurden diese unter einem Rahmen aus Al_2O_3 (Höhe: 2 mm) platziert und dieser mit einem Stück des Interkonnektorstahls ITM abgedeckt. Dieser bildet, wie bereits in Kapitel 2.4.6 beschrieben, eine Cr_2O_3 -Schutzschicht unter oxidierender Atmosphäre [74]. Die Zelle samt Rahmen und ITM wurde für 72 h bei 750 °C ausgelagert.

4.4.3. Anwendung bei anodengestützten Zellen

Um den Einfluss der verschiedenen Vergiftungsarten auf die Zelleistung zu bewerten gibt es zwei Möglichkeiten. Eine besteht darin, die Zelleistung anhand der Kennlinien zu vergleichen. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass die Ausgangsleistung der verwendeten Knopfzellen bereits ohne Vergiftung einer gewissen Schwankung unterliegt. Diese Schwankung ist neben der Güte der Zellen vor allem von der Kontaktierung im Messstand abhängig. Eine verlässlichere Art den Einfluss der Chromdegradation zu bewerten ist auch hier die Impedanzspektroskopie. Abbildung 4-36 zeigt den Vergleich der Impedanzspektren der drei Zellen bei 700 °C und einer Spannung von 0,7 V.

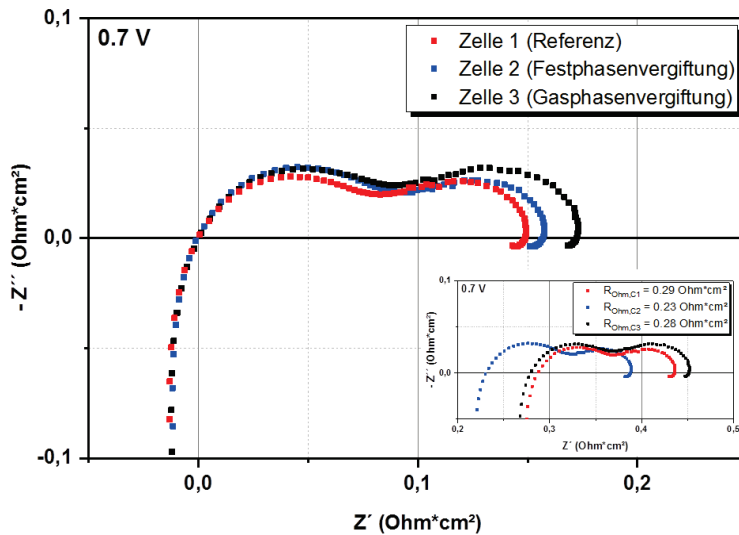


Abbildung 4-36: Vergleich der Impedanzspektren von zwei vergifteten Zellen mit einer chromfreien Referenz bei 0,7 V und 700 °C. Kleine Abbildung: Originaldaten ohne Subtraktion des ohmschen Widerstandes. (Messungen durchgeführt von K. Schiemann, IEK-9)

Um die Vergleichbarkeit der Datensätze zu vereinfachen wurde der ohmsche Widerstand der Spektren abgezogen. Der ohmsche Widerstand ist meist mit physikalischen Parametern der Zelle verknüpft. Eine Ursache für die Unterschiede des ohmschen Widerstandes könnten Unterschiede in der Dicke des Elektrolyten sein. Abbildung 4-37 zeigt den Bereich in direkter Umgebung des Elektrolyten für alle drei elektrochemisch charakterisierten Zellen.

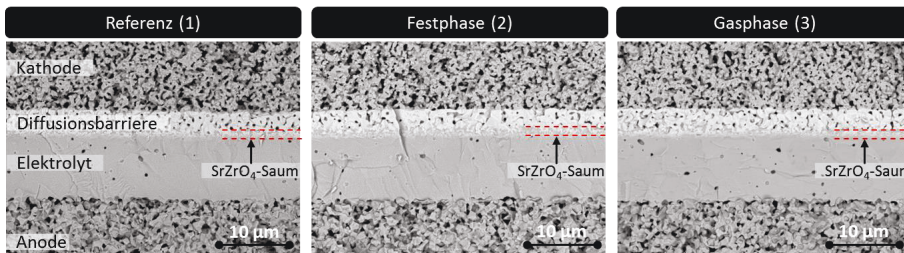


Abbildung 4-37: Vergleich der Elektrolyte und der angrenzenden Schichten für alle drei Zellen anhand von Bruchkanten.

Es zeigt sich jedoch, dass alle drei Zellen einen identischen Zellaufbau und die gleiche Mikrostruktur besitzen. Direkt an der Grenzfläche zwischen der GDC-Diffusionsbarriere und dem Elektrolyten kommt es zur Ausbildung einer SrZrO_3 -Phase (rote Markierungen in Abbildung 4-37). Diese entsteht vornehmlich während der Sinterung der Kathode. Dabei diffundiert Strontium aus der Kathode durch die poröse Diffusionsbarriere und reagiert dort mit dem Zirkonium aus dem Elektrolyten. Die Bildung dieser Schicht lässt sich unterdrücken bzw. verlangsamen, indem eine dichte Diffusionsbarriere eingesetzt wird. Dies ist

beispielsweise bei der Plansee MSC der Fall, so dass hier ein geringerer Einfluss der SrZrO_3 -Bildung zu erwarten ist.

Die Mikrostrukturanalyse gibt somit keinen Aufschluss darüber, wie es zu den unterschiedlichen ohmschen Widerständen der Zelle kommt. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Unterschiede vor allem dem Einbau der Zelle im Messstand und deren Kontaktierung geschuldet sind.

Der Vergleich der drei Spektren zeigt eine gute Übereinstimmung in Form und Größe. Der Polarisationswiderstand nimmt durch die Chromvergiftung zu. Dies zeigt sich vor allem im Niederfrequenzbereich und ist damit in guter Übereinstimmung mit der Literatur, in der Kathodenprozesse genau diesem Bereich des Impedanzspektrums einer Vollzelle zugeordnet werden [91,113]. Besonders hervorzuheben ist dabei der Umstand, dass beide Methoden der Chromvergiftung den gleichen Effekt im Impedanzspektrum zeigen.

Als nächstes muss geklärt werden, ob Form und Menge der gebildeten Kristallite auf der Probenoberfläche auf ein ähnliches Verhalten der Proben schließen lässt.

Unter Anwendung beider Vergiftungsarten wurden je drei Proben hergestellt. Tabelle 4-9 fasst die Ergebnisse der ICP-OES Analyse zur Bestimmung des Chromgehalts zusammen. Die jeweils erste Zelle (2a & 3a) wurden für die elektrochemische Charakterisierung eingesetzt und folglich erst nach den Einzelzellmessungen auf Chrom untersucht.

Tabelle 4-9: ICP-OES Analyse zur Bestimmung des Chromgehalts der ASCs.

	Probe	Cr-Beladung [$\mu\text{g cm}^{-2}$]
Festphasenvergiftung (Solid State Poisoning)	2a	58,01
	2b	55,70
	2c	54,71
Gasphasenvergiftung (Gas Phase Poisoning)	3a	135,5
	3b	100,65
	3c	151,46

Es zeigt sich, dass die Menge des abgeschiedenen Chroms durch den Siebdruckprozess reproduzierbar ist. Bei der Gasphasenabscheidung hingegen schwanken die Werte deutlich. Für die Bewertung der Chromdegradation ist vor allem die Kathodenschicht relevant. Dabei werden in der Regel die Oberfläche der Kathode und ihr Querschnitt näher untersucht. Abbildung 4-38 zeigt die Aufsicht und die Bruchkante der Kathode der drei Zellen.

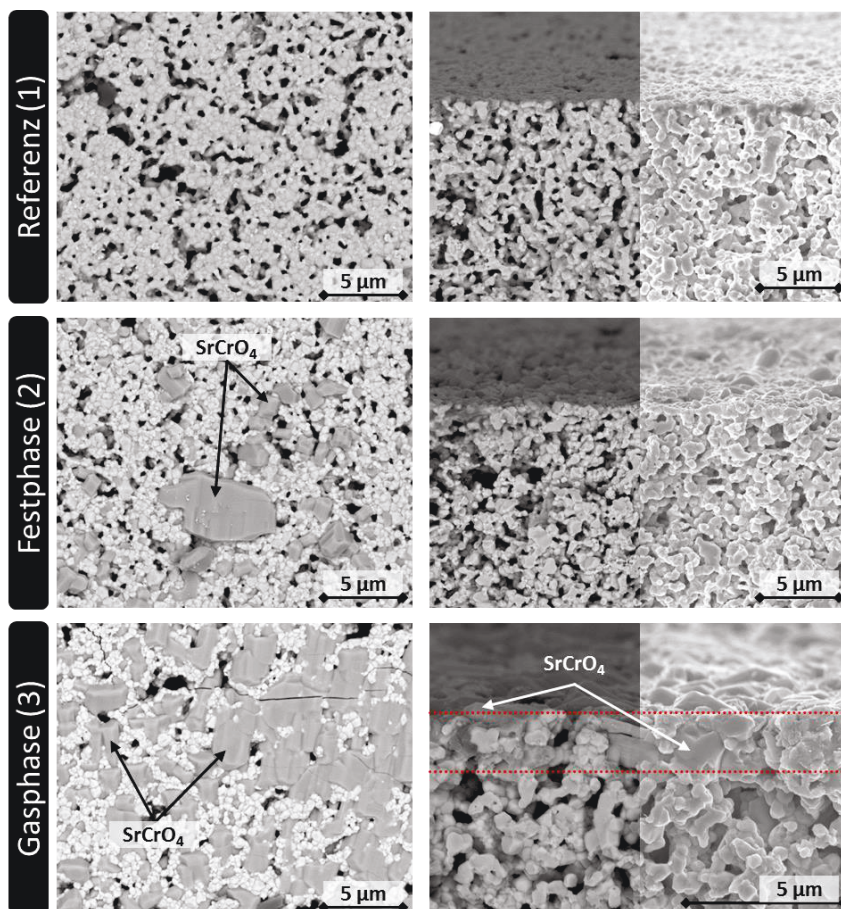


Abbildung 4-38: REM-Analyse der drei ASC-Knopfzellen nach der elektrochemischen Charakterisierung. Links: Aufsicht. Rechts: Bruchkante der Kathode (Rückstreuelektronenbild und In-Lens Detektor).

Im Vergleich zur chromfreien Referenz fallen in den Zellen 2 und 3 die Kristallite an der Probenoberfläche auf. Dabei handelt es sich um SrCrO_4 . Dieses ist bei Zelle 2 unregelmäßig verteilt und die Größe der Kristallite streut stark. Dies ist auf die Partikelgröße des Cr_2O_3 -Pulvers zurückzuführen, welches für die Herstellung der Chrompaste verwendet wurde. Außerdem lässt sich eine gewisse Inhomogenität der SrCrO_4 -Partikel auf der Probenoberfläche feststellen, welche auf den Siebdruckprozess zurückzuführen ist.

Bei Zelle 3 erscheint das Wachstum der SrCrO_4 -Kristalle homogener. Praktisch die gesamte Kathodenoberfläche zeigt das gleiche Vergiftungsbild. Die Kristallite wachsen 2 – 3 μm in die Kathode hinein, wohingegen die Vergiftung über die Chrompaste praktisch ohne Infiltration verläuft. Das bedeutet auch, dass die Chromspezies während des Betriebs der Zelle keine merkliche Mobilität aufweisen und ausschließlich auf der Probenoberfläche verbleiben.

4.4.4. Anwendung bei metallgestützten Zellen

Nachdem das Prinzip der Festphasenvergiftung bereits bei ASC-Knopfzellen reproduzierbare Ergebnisse lieferte, wurde die Methode auch auf die größeren MSCs übertragen. Dazu wurden zwei Zellen direkt nach der reduzierenden Sinterung mit der Chrompaste CrP1 bedruckt und für eine Stunde im Trockenschrank (Argon-Spülung) bei 70 °C getrocknet. Anschließend wurde sie luftdicht verschweißt.

Insgesamt wurden vier MSCs gemessen. Zwei Zellen wurden mit trockenen Prozessgasen betrieben, die übrigen mit rund 10 % Wasserdampf im Anodengas. Dies simuliert eine Brenngasnutzung und ist damit etwas näher an realen Betriebsbedingungen. Die Messbedingungen sind in Tabelle 4-10 zusammengefasst.

Tabelle 4-10: Messbedingungen für MSC-Einzelzellmessungen

Messbedingungen →		Kathode	Anode		OCV (750 °C)
Zelle ↓	Temp. [°C]	$\dot{V}_{Luft}$ [NI h ⁻¹]	$\dot{V}_{H_2}$ [NI h ⁻¹]	$\dot{V}_{H_2O}$ [NI h ⁻¹]	U [V]
MSC1_Ref_dryH2	850 – 650	120	32	0	1,042
MSC2_CrP1_dryH2	850 – 650	120	32	0	1,115
MSC3_Ref_wetH2	850 – 650	120	32	3,3	1,057
MSC4_CrP1_wetH2	850 – 650	120	32	3,3	1,053

Die Schwankung der OCV-Werte ist entweder auf die Güte der Zellen und/oder die Dichtung mittels Glaslot zurückzuführen. Trotz des hohen Maßes an Standardisierung kann es während der gesamten Prozesskette zu kleinen Unterschieden zwischen Zellen einer Serie kommen. Dies betrifft sowohl den Siebdruckprozess als auch die Sinterung der Kathode. Wahrscheinlicher ist jedoch eine kleine Undichtigkeit. Wie zuvor bereits beschrieben, werden die MSCs für die Einzelzellmessung beidseitig mit einem keramischen Rahmen und einer umlaufenden Dichtung aus Glaslot versehen. Im Messstand kommt es jedoch häufig zu einer leichten Verbiegung der MSC. Auslöser dieser Biegung sind unter anderem Unterschiede in der Wärmeausdehnung der Schichten der Zelle. Als Ergebnis kann ein Spalt zwischen dem Glaslot und der Zelle auftreten und dadurch einen Gasdurchtritt verursachen. Eine solche Undichtigkeit führt zu einer Abnahme der OCV, ist für den Zellbetrieb aber weniger von Bedeutung, solange nur wenig Gas auf die jeweils andere Seite der Zelle strömt. Für beide verwendeten Messbedingungen kann der Einfluss der Chromvergiftung anhand der Kennlinien nachvollzogen werden. Abbildung 4-39 zeigt die Kennlinien jener Zellen, die mit trockenem Wasserstoff betrieben wurden. Die Kennlinien in Abbildung 4-40 gehören zu den Zellen mit Befeuchtung des Anodengases.

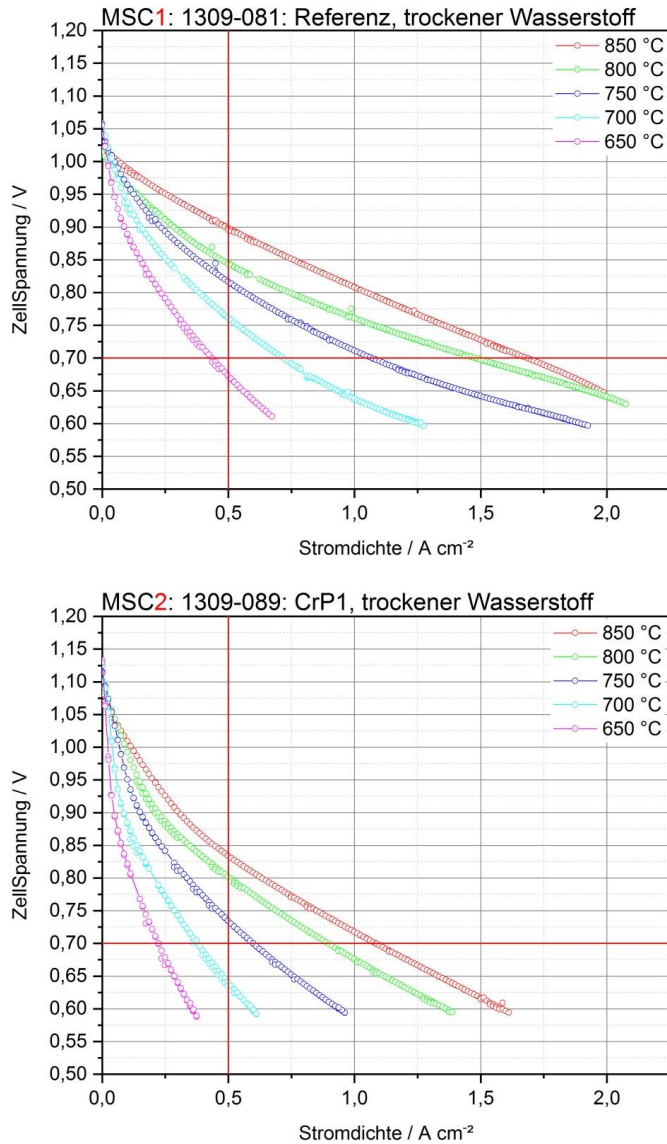


Abbildung 4-39: Kennlinien der MSC bei Betrieb mit trockenem Wasserstoff. MSC1: Referenz ohne Chrom. MSC2: Mit CrP1 vergiftete Zelle. (Messungen durchgeführt: IEK-9)

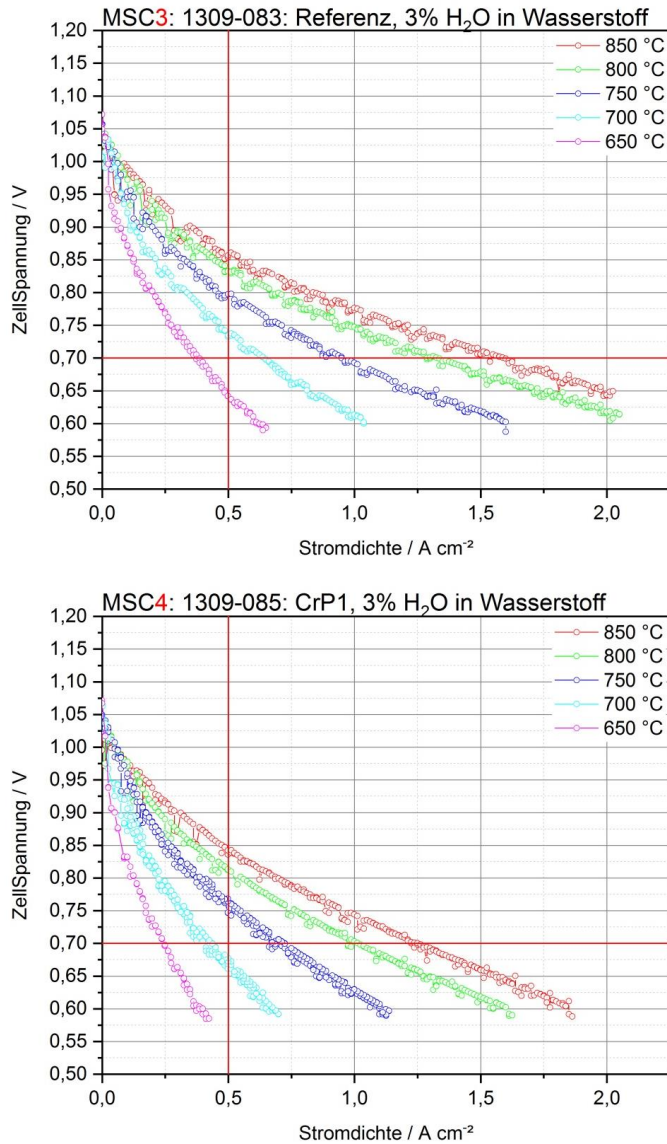


Abbildung 4-40: Kennlinien der MSC bei Betrieb mit 10% H₂O im Wasserstoff. MSC3: Referenz ohne Chrom. MSC4: Mit CrP1 vergiftete Zelle. (Messungen durchgeführt: IEK-9)

Der direkte Vergleich der jeweiligen Referenz mit der zugehörigen vergifteten Zelle zeigt einen temperaturabhängigen Abfall der Stromdichte. Die Werte sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst.

Tabelle 4-11: Abnahme der Stromdichte durch Chromvergiftung in Abhängigkeit der Temperatur bei 0,7 V.

	Temperatur [°C]	$J_{Ref.}[A\ cm^{-2}]$	$J_{CrP1}[A\ cm^{-2}]$	Verlust [%]
trockener H_2	850	1,710	1,132	33,8
	800	1,657	0,887	46,5
	750	1,259	0,612	51,4
	700	0,794	0,386	51,4
	650	0,466	0,234	49,8
	Temperatur [°C]	$J_{Ref.}[A\ cm^{-2}]$	$J_{CrP1}[A\ cm^{-2}]$	Verlust [%]
3 % H_2O in H_2	850	1,688	1,400	17,1
	800	1,439	1,078	25,1
	750	1,035	0,722	30,2
	700	0,695	0,436	37,3
	650	0,421	0,257	39,0

Im direkten Vergleich ist die Abnahme der Stromdichte höher, wenn die Zelle mit trockenem Wasserstoff betrieben wird. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass beispielsweise Leckagen zu einer verminderten Leistungsfähigkeit führen können, welche sich schließlich auch in der Stromdichte niederschlägt. So zeigt beispielsweise die vergiftete Zelle MSC2, welche mit trockenem Wasserstoff betrieben wurde, die höchste OCV.

Abbildung 4-41 und Abbildung 4-42 fassen die Mikrostrukturanalyse der Kathodenseite der vier Zellen zusammen. Im Gegensatz zu den ASC-Knopfzellen fällt bei MSC2 und MSC4 die höhere Oberflächenkonzentration von $SrCrO_4$ auf. Diese ist darauf zurückzuführen, dass beim Druck der Chrompaste wegen der Zellgröße mit einem anderen Sieb gearbeitet werden musste, dessen Nassschichtdicke um etwa 20 % größer ist. Deshalb sind keine isolierten $SrCrO_4$ -Kristallite sichtbar. Stattdessen ist die gesamte Oberfläche der mit CrP1 behandelten Proben mit der gebildeten Chromspezies bedeckt. Nur vereinzelt ist die darunterliegende LSCF-Kathode noch zu erkennen. Die Querschliffe der Proben zeigen keine Auffälligkeiten, welche auf die Chromvergiftung zurückzuführen wären. In drei der Zellen tritt anodenseitig ein leichter Saum im Elektrolyten auf. Dieser ist auf ein Problem mit dem PVD-Prozess während der Herstellung der Proben zurückzuführen und könnte erklären, weshalb MSC2 die höchste OCV zeigte, obwohl sie mit CrP1 behandelt wurde. Denn in dieser Zelle ist der Saum am schwächsten ausgeprägt. Der Querschliff der Oberflächen der beiden vergifteten Zellen zeigt keinerlei Auffälligkeiten. Während bei MSC2 noch vereinzelt Reste der Chromspezies auf der Kathodenoberfläche zu erkennen sind, sind diese bei MSC4 nicht sichtbar. Dies ist ein bekanntes Phänomen, welches mit der Probenpräparation der Schliffe zusammenhängt. Bei der Politur wird die $SrCrO_4$ -Phase häufig abgelöst/abgetragen und ist daher im Schliff nicht zu erkennen, obwohl die Aufsicht eine hohe Oberflächenkonzentration

zeigt. Deswegen wird, wann immer dies möglich ist, eine Bruchkante bevorzugt. Aufgrund des Metallsubstrates ist dies bei einer MSC jedoch nicht möglich.

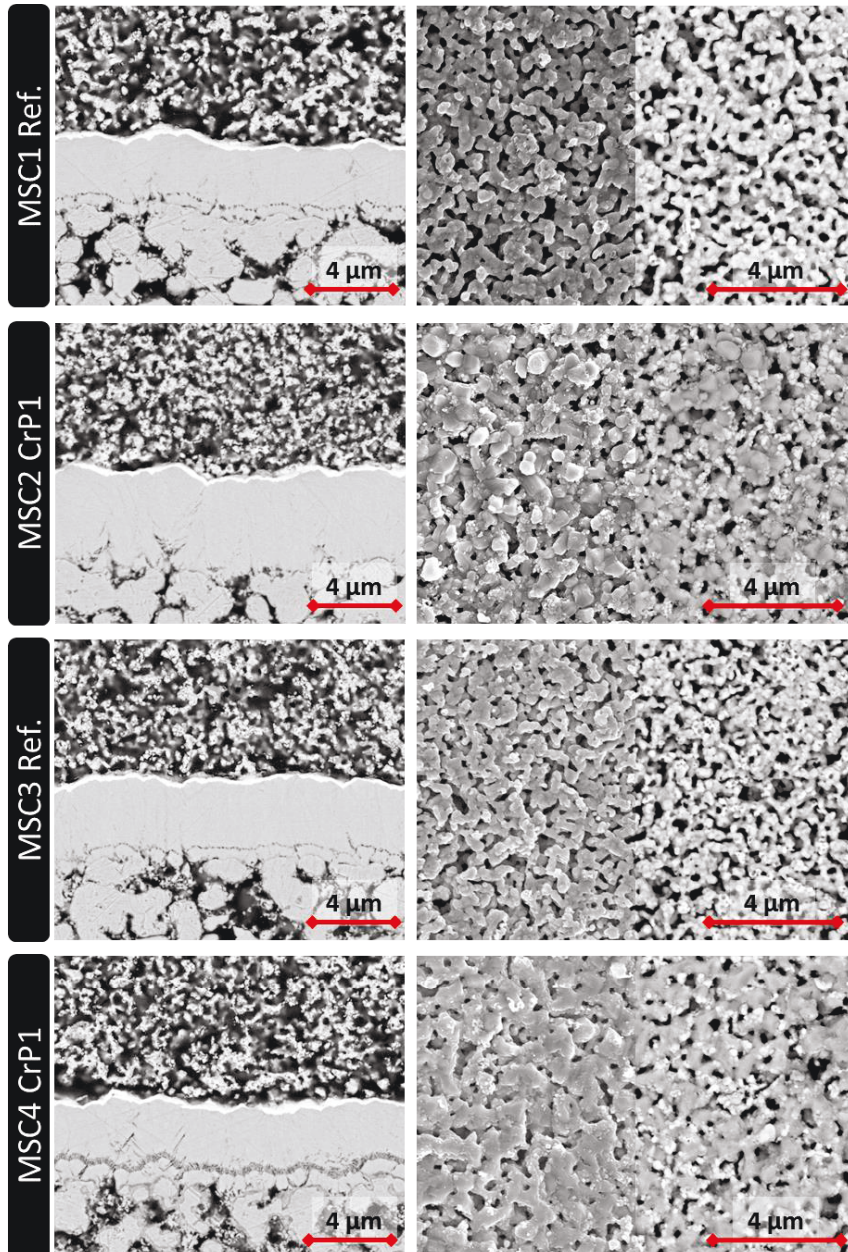


Abbildung 4-41: Mikrostrukturanalyse der vier MSC. MSC2 und MSC4 wurden mit CrP1 behandelt.
Kathodenaufsicht: Links: InLens-Detektor, recht: Rückstreuelektronendetektor.

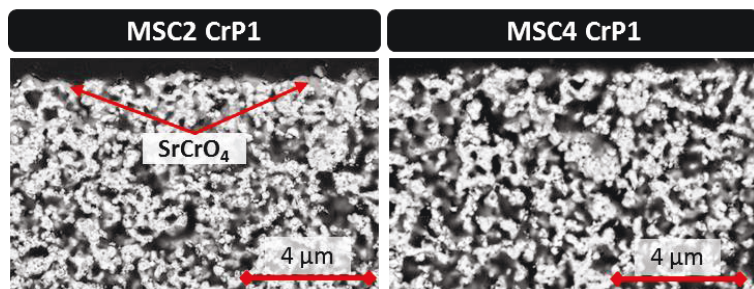


Abbildung 4-42: Querschliff der Kathodenoberfläche der mit CrP1 vergifteten Zellen MSC2 und MSC4.

4.4.5. Eignung der Festphasenvergiftung

Die bisher erzielten Ergebnisse sind vor allem mit Blick auf die Vergleichbarkeit mit der Gasphasenabscheidung und der Reproduzierbarkeit vielversprechend. Das SrCrO_4 ist nach der Reaktion vornehmlich an der Oberfläche der LSCF-Kathode lokalisiert und liefert damit ein vergleichbares Ergebnis wie man es auch aus dem Stackbetrieb erwarten würde. Weiterhin ist die SrCrO_4 -Phase während der Einzelzellmessungen praktisch nicht mobil. Die Festphasenreaktion scheint daher bevorzugt gegenüber dem Verdampfen und nachträglichem Abreagieren von Cr_2O_3 .

Die Festphasen- und Gasphasenvergiftung führten bei den Einzelzellmessungen mit ASC Knopfzellen zu ähnlichen Ergebnissen. Es bleibt jedoch anzumerken, dass die Menge des abgeschiedenen Chrms über die Gasphase höher lag. Dies könnte ein Grund sein, weshalb der Polarisationswiderstand dieser Probe am höchsten ausfiel. Dass beide Vergiftungsarten den gleichen Einfluss auf die Zellen hatten ist in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur mehrfach vorgeschlagenen chemischen Reaktionsmechanismus von LSCF Kathoden [91,110,127]. Die Mikrostrukturanalyse der Zellen zeigt, dass es durch die Abscheidung der SrCrO_4 -Kristallite zu einer Limitierung im Sauerstofftransport in die Kathode kommen kann, da Poren durch die Ausbildung von SrCrO_4 -Kristallen verschlossen werden. Die elektrochemisch aktiven Zentren, welche sich vornehmlich in den letzten Mikrometern der Kathode vor der GDC-Diffusionsbarriere befinden, scheinen von der chromhaltigen Phase an der Oberfläche der Kathode jedoch weitestgehend unberührt zu bleiben. Es konnte keine chromhaltige Phase in diesem Bereich festgestellt werden.

Auch konnte mit den Einzelzellmessungen gezeigt werden, dass das SrCrO_4 an der Probenoberfläche keine größeren Kontaktierungsprobleme nach sich zog, obwohl seine Leitfähigkeit (bei 800 °C) rund sechs Größenordnungen kleiner ist als jene von LSCF [128]. Es ist jedoch zu beachten, dass während der Zelltests der Fokus nicht darauf lag eine besonders hohe Leistungsdichte zu erzielen. Ein Betrieb bei hoher Stromdichte könnte durchaus durch die schlechte Leitfähigkeit des SrCrO_4 limitiert werden.

Da die Methode der Festphasenvergiftung dafür entwickelt wurde, die zur Abscheidung des Chrms benötigte Zeit drastisch zu reduzieren, lohnt ein Blick auf aktuelle Stacktests um die Größenordnung des Chrms abzuschätzen, die mit der Methode auf der Oberfläche deponiert werden soll. Zunächst hängt die Menge des Chrms, welche während des

Stackbetriebs in der Kathode abgeschieden wird, von zahlreichen Parametern ab. Dazu zählen der Luftvolumenstrom, die Stacktemperatur, der verwendete Interkonnektorwerkstoff und vor allem dessen Beschichtung. Für zwei Stacks mit einer ineffizienten WPS-Interkonnektorschutzschicht wurden nach 1.200 und 17.000 h Betrieb Chromabscheidungen im Bereich von $100 - 200 \mu\text{g cm}^{-2}$ festgestellt [40,110]. Obwohl der zweite Stack über 14-mal länger im Betrieb war (bei sonst sehr ähnlichen Betriebsparametern) ist der Unterschied in der abgeschiedenen Menge Chrom gering, wobei die Chromdegradation nicht der Grund war, weshalb der Langläufer den Betrieb einstellen musste. Bis heute ist noch nicht abschließend geklärt, was die genaue Ursache für diese Art der Sättigung ist. Wie in Kapitel 4.2.4 dargestellt könnte eine Möglichkeit darin bestehen, dass kein freies SrO mehr an der Probenoberfläche zur Verfügung steht und die Diffusionsgeschwindigkeit so gering ist, dass nur wenig Strontium aus dem Volumen der Kathode nachdiffundiert. Dadurch nimmt die SrCrO_4 -Konzentration nur noch sehr langsam zu bzw. erscheint nahezu konstant, trotz über 10.000 h Stackbetrieb.

Bei der Bewertung der bislang eingesetzten Chrompaste CrP1 gilt es stets auch das zur Auftragung verwendete Sieb zu beachten. Bei den kleineren ASCs ergibt CrP1 eine niedrigere Chrombeladung als in den Stacks. Die größere Nassschichtdicke des Siebes, welches für den Siebdruck auf die metallgestützten Zellen verwendet wurde, führt zu einer stärkeren Chromabscheidung, welche jedoch aufgrund des Metallsubstrates nicht quantifiziert werden kann. Unabhängig von der Zellgeometrie zeigt die Methode eine höhere Reproduzierbarkeit als es mit der Gasphasenabscheidung bislang möglich war und ist apparativ einfacher als beispielsweise die Abscheidung von Chrom mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD).

Trotz der zufriedenstellenden Ergebnisse hat die Festphasenvergiftung noch Potential zur Verbesserung. So würde ein Cr_2O_3 -Pulver mit einer engeren Partikelgrößenverteilung dazu beitragen, dass die Größe der SrCrO_4 -Kristallite auf der Probenoberfläche homogener ausfällt. Die Infiltration konnte bereits mit der vorliegenden Paste sehr gut unterbunden werden. Weiterhin ist eine Anpassung der Organik der Chrompaste ratsam. Die bislang verwendete Mischung wurde ursprünglich für Kathoden entwickelt und führt beim Trocknen zu einer leicht inhomogenen Verteilung des Cr_2O_3 auf der Probenoberfläche. Dies könnte durch eine Paste mit anderem Trocknungsverhalten verhindert werden.

Die durchgeführten Arbeiten lassen jedoch den Schluss zu, dass die Methode der Festphasenvergiftung ein verlässliches Werkzeug ist, um die Chromvergiftung von SOFCs systematisch und mit hoher Reproduzierbarkeit zu untersuchen. Vor allem die Eignung für MSCs ist ein Alleinstellungsmerkmal, welches diese Methode von anderen Ansätzen, wie der Gasphasenabscheidung, abhebt.

4.5. Chromvergiftung auf Stackebene

Neben den zuvor beschriebenen Experimenten und Versuchen wurde im Zuge dieser Arbeit auch an der Nachuntersuchung einiger SOFC Stacks mitgewirkt. Ein besonders interessanter Befund einer solchen Nachuntersuchung wird im Folgenden beschrieben, da die

Charakteristik des Stacks die Ergebnisse auch für ein zukünftiges Stackdesign für MSCs interessant macht.

4.5.1. Stackbeschreibung

Der Versuch wurde mit einem Stack im sogenannten F-Design-Stack (interne Bezeichnung: F1004-69) durchgeführt. Das F-Design wurde im Forschungszentrum Jülich entwickelt und ist eine für verschiedene Zelltypen geeignete Entwicklungsplattform. In diesem Design können sowohl anodengestützte als auch metallgestützte Zellen eingesetzt werden.

Im vorliegenden Fall handelt es sich um einen Stack mit vier Ebenen (entspricht vier Zellen). Bei den Zellen handelt es sich um ASCs. Das Anodensubstrat wurde über Folienguss hergestellt, bei 1230 °C vorgesintert und besitzt eine Dicke von ~ 500 µm. Es besteht aus NiO und 8YSZ (NiO Mallinckrodt Baker; 8YSZ UCM Ceramics, beide Deutschland). Die rund 7 µm dicke Anodenschicht wurde über Siebdruck aufgebracht (NiO Mallinckrodt Baker, Deutschland; 8YSZ Tosoh, Japan). Sowohl der 10 µm dicke 8YSZ Elektrolyt (8YSZ Tosoh, Japan) als auch die 5 µm dicke GDC Diffusionsbarriere (Treibacher, Österreich) und die 40 µm dicke LSCF Kathode wurden mittels Siebdruck aufgebracht, wobei Sinterschritte bei 1400 °C, 1300 °C und 1080 °C durchgeführt wurden. Als Kathodenwerkstoff kam LSCF58 zum Einsatz. Um eine gute elektrische Kontaktierung zu gewährleisten wurden die Zellen auf der Anodenseite mit einem Nickelnetz kontaktiert. Auf der Kathodenseite wurde eine sogenannte Kathodenkontaktschicht mittels Siebdruck aufgebracht. Dabei handelt es sich, wie bei der Kathode, um einen Perowskit. Dieser besteht aus Lanthan, Cobalt, Kupfer und Mangan und besitzt eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Das Material wird als LCC10 bezeichnet und ist eine Eigenentwicklung des Forschungszentrum Jülich.

Für die Dichtung der Zellen wurde eine Glaskeramik (Glass 87 ZYBF-2) eingesetzt [129], wobei der Stack zur Fügung für 100 h bei 850 °C im lastfreien Betrieb gehalten wurde. Anschließend wurde das NiO in der Anode durch Zuleiten von Wasserstoff von NiO zum metallischen Ni reduziert.

Als Interkonnektorwerkstoff kam Crofer22APU (ThyssenKrupp, Deutschland) zum Einsatz. Dabei handelt es sich um einen häufig eingesetzten Interkonnektorstahl mit einem Chromanteil von 22,7 % . Dieser Stahl zeichnet sich dadurch aus, dass er unter oxidierenden Bedingungen eine oxidische Doppelschicht ausbildet. Die erste besteht aus Cr₂O₃, die zweite aus einem stabilen (Cr,Mn)-Spinell. Diese Doppelschicht schützt das Metall zwar vor Korrosion, die Abdampfung des Chroms ist aber ohne weitere Schutzmaßnahmen zu hoch um einen Langzeitbetrieb eines Stacks zu gewährleisten. Deshalb werden weitere Schutzschichten auf den Interkonnektor aufgebracht. Und genau hier liegt eine der Besonderheiten dieses Stacks. Es wurden zwei verschiedene Typen von Schutzschichten in einem Stack kombiniert. Je zwei Ebenen besitzen eine sehr dichte Schutzschicht aus dem Spinell MCF (Mn(Co,Fe)₂O₄). Dieser wird über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) aufgebracht. Die übrigen zwei Interkonnektoren wurden mittels Nasspulverspritzen (engl.: wet powder spraying, WPS) mit einer MnO_x-Schicht versehen. Diese Schicht bleibt vergleichsweise porös und lässt deshalb eine geringe Rückhaltwirkung für flüchtige

Chromspezies erwarten. Abbildung 4-43 gibt einen Überblick über die Anordnung der Schutzschichten im Stack.

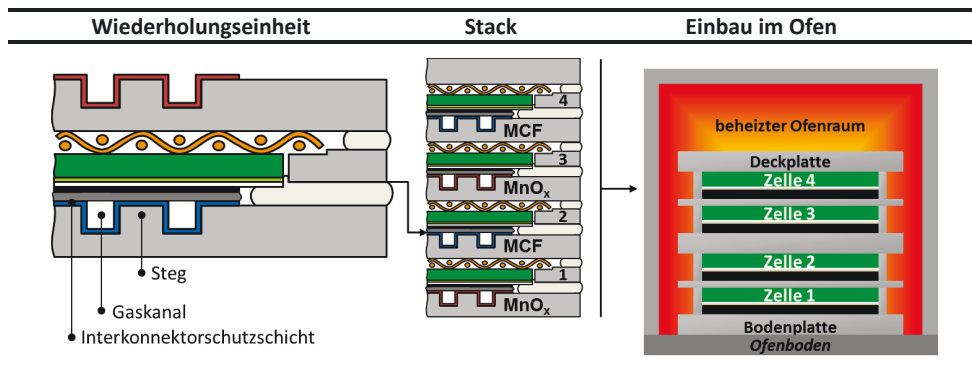


Abbildung 4-43: Schematischer Aufbau des Stacks mit alternierender Interkonnektorbeschichtung.

4.5.2. Stackbetrieb

Wie für Stacks in der Forschung und Entwicklung üblich, wurde auch dieser Stack in einem Ofen betrieben um thermische Gradienten im System klein zu halten. Die Zieltemperatur betrug 700 °C. Bedingt durch die Prozesswärme während des Betriebs stieg die Stacktemperatur zunächst auf 725 °C an.

Auf der Anodenseite wurde Wasserstoff mit 20 % Wasserdampf als Brenngas eingesetzt. Auf der Kathodenseite trockene, synthetische Luft. Die Brenngasnutzung lag bei 40 %.

Der Stack war insgesamt rund 1500 h im Betrieb, davon 1250 h unter Last. Nach 240 h Betrieb mit einer Stromdichte von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ wurde der Stack für weitere 1000 h mit einer erhöhten Stromdichte von $0,75 \text{ A cm}^{-2}$ betrieben. Damit einher ging eine weitere Erhöhung der Stacktemperatur auf 730 – 745 °C. Die hohe Stromdichte ist eine weitere Besonderheit dieses Stacks. Konventionelle ASC-Stacks werden im Forschungszentrum Jülich in der Regel mit $0,3 \text{ A cm}^{-2}$ bis $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ betrieben. Die Erhöhung der Stromdichte um 50 % simuliert somit den Hochlastbetrieb und gibt Einblicke in die Stabilität der Werkstoffe bei diesen Betriebsbedingungen. Damit eignet sich dieser Stack als Richtmarke, für den Betrieb von MSC-Stacks mit hohen Leistungsdichten. Nach dem Lastbetrieb wurde der Stack kontrolliert abgekühlt und lagenweise geöffnet. Teile der Zellen wurden mittels Laserschneiden herausgetrennt. Dabei wurden Proben für die REM-Analyse als auch für die nasschemische ICP-OES Analyse präpariert [130].

Degradation der Zelleistung. Bereits die Kennlinien in Abbildung 4-44 zeigen einen deutlichen Unterschied in der Zelldegradation in Abhängigkeit von der verwendeten Schutzschicht auf dem Interkonnektor.

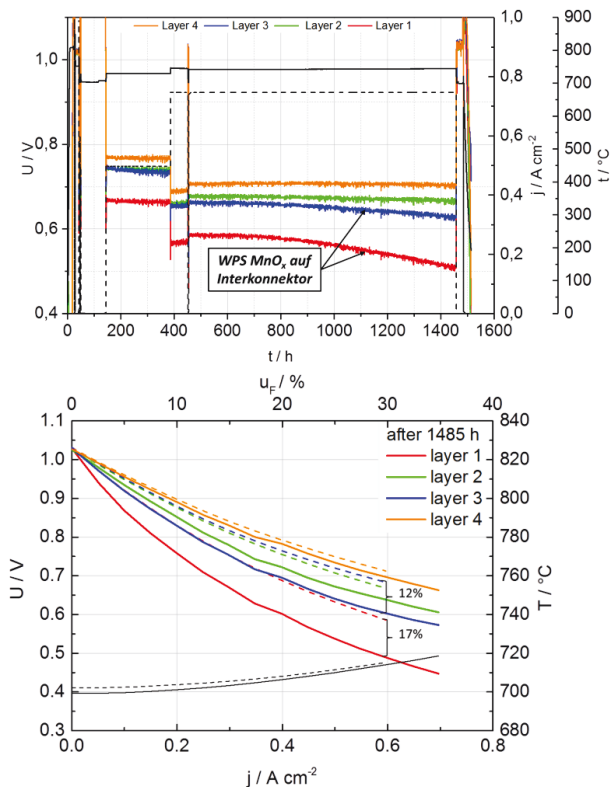


Abbildung 4-44: Oben: U-t-Diagramm. Unten: Vergleich der U-I-Kennlinien vor und nach dem Betrieb. (Stacktest durchgeführt im IEK-3)

Der Spannungsverlauf für jene Zellen mit einer APS-Schutzschicht zeigt einen moderaten, aber stetigen Abfall. Nach dem Betrieb liegt die Alterung bei 2 – 5 %. Die übrigen zwei Zellen mit den WPS-Schutzschichten weisen einen merklich höheren Leistungsabfall auf. Er liegt bei 12 % bzw. 17 %. Die höhere Degradation an Ebene 1 ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Position im Stack zurückzuführen. Wie Abbildung 4-43 zu entnehmen ist, werden die Ebenen in Stacks in der Regel von unten nach oben nummeriert. Die unterste Ebene hat somit Kontakt mit der Bodenplatte, auf welcher der Stack im Ofen steht. Diese wird nicht von unten beheizt und ist damit oft kühler als die übrigen Zellen im Stack. Es wird daher unabhängig vom Stackaufbau häufig beobachtet, dass diese Ebene ein anderes Degradationsverhalten zeigt als die übrigen Ebenen. Abgesehen von der erhöhten Degradation gegenüber Ebene 3 ist der Verlauf der U-I-Kennlinie von Ebene 1 jedoch identisch.

4.5.3. Stack-Nachuntersuchung

Die Nachuntersuchung des Stacks erfolgte in drei Schritten. Anhand des Verlaufs der U-I-Kennlinien und der U-t-Kurven kann der Leistungsabfall jeder einzelnen Zelle beschrieben

werden. Hinzu kommen die Ergebnisse des nasschemischen Ätzens und der Mikrostrukturanalyse um eine abschließende Bewertung des Stacks zu ermöglichen.

Nasschemische Analyse. Die zuvor gezeigten Kennlinien lassen bereits erahnen, dass die Schutzschichten auf den Interkonnektoren maßgeblich für die Degradation bzw. deren Ausbleiben verantwortlich sind. Für die ICP-OES Analyse wurden jeweils im Bereich des Lufteingangs und des Luftausgangs eine Probe mittels Laserschneiden präpariert. Es zeigt sich das erwartete Bild: Die dichte APS-MCF Schutzschicht verhindert das Abdampfen gasförmiger Chromspezies vom Interkonnektor sehr effektiv und es werden Chrommengen im Bereich von $3 \mu\text{g cm}^{-2}$ gemessen. Dabei muss das vorhandene Chrom nicht zwangsläufig aus dem Interkonnektor stammen und könnte auch aus der Peripherie des Stacks stammen. Grundsätzlich ist diese geringe Menge jedoch vergleichbar mit früheren Stacktests bei denen APS-Schutzschichten zum Einsatz kamen [131].

In den Ebenen 1 und 3 hingegen wurden Chrommengen im Bereich von $114 - 160 \mu\text{g cm}^{-2}$ gemessen. Ähnliche Werte wurden auch in früheren Stacks mit WPS Schutzschicht gemessen [110].

Mikrostrukturanalyse. Die Analyse der Mikrostruktur kann in drei Bereiche unterteilt werden, nämlich die Oberflächenanalyse (Aufsicht) der Kathode sowie eine detaillierte Analyse der Kathode und der Grenzfläche zwischen der LSCF Kathode und der GDC Diffusionsbarriere. Natürlich wurden auch die Anoden- und Elektrolytschichten nach Auffälligkeiten untersucht. Da hier jedoch nichts Ungewöhnliches festzustellen war beschränkt sich die folgende Analyse auf die drei genannten Bereiche. Abbildung 4-45 zeigt einen Vergleich der Kathodenoberflächen der Ebenen 1 und 4.

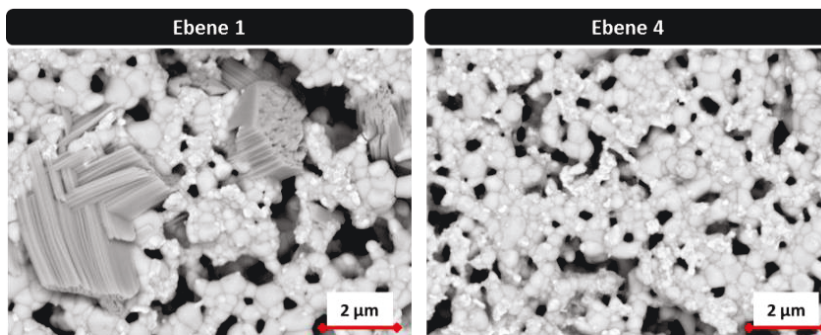


Abbildung 4-45: Aufsicht auf Kathodenoberfläche der Ebenen 1 (links) und Ebene 4 (rechts). Abscheidung großer SrCrO_4 -Kristallite auf der Kathode der Ebene 1 bei Anwendung der WPS Schutzschicht.

Hier spiegelt sich das Ergebnis der ICP-Analyse wieder. Auf der Kathode in Ebene 1 finden sich zahlreiche chromhaltige Kristallite. Diese erreichen eine Größe von mehreren Mikrometern, während in Ebene 4 keinerlei Hinweise auf eine Chromabscheidung festzustellen sind.

Abbildung 4-46 zeigt die Grenzfläche zwischen der LSCF Kathode und der GDC Diffusionsbarriere aus den Ebenen 1 und 2 sowie einen vergleichbaren Ausschnitt aus einem

Referenzstack (F1002-147). Dieser war bei 700 °C für rund 1.700 h mit konstanter Stromdichte von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ im Betrieb und verfügt über WPS Schutzschichten auf den Interkonnektoren.

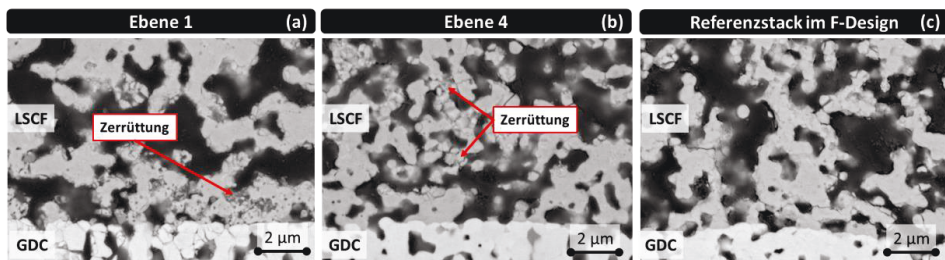


Abbildung 4-46: LSCF/GDC-Grenzfläche der Ebenen 1 (a), 4 (b) und eines vergleichbaren Stacks im F-Design (c). Keine Schädigung der Kathode bei der Referenz. [40]

Es zeigt sich, dass ungeachtet der unterschiedlichen Schutzschichten, das Gefüge der Kathode nahe der GDC Diffusionsbarriere von kleinen Rissen durchzogen ist. Vor allem im Vergleich mit der Referenz ist die Schädigung sichtbar. Abbildung 4-47 zeigt einen höher aufgelösten Bereich der LSCF/GDC Grenzfläche aus Ebene 1 des Stacks. Neben der Zerrüttung ist hier eine etwas dunklere Fremdphase erkennbar. Um auszuschließen, dass es sich hierbei um einen Kippwinkelkontrast handelt, wurden mehrere dieser dunkleren Stellen mittels EDX analysiert und mit Messpunkten aus der Mitte der Kathode verglichen. Dabei lässt sich nachweisen, dass es sich bei einigen der Partikel um chromhaltige Spezies handelt. Dies widerspricht zunächst dem Reaktionsmechanismus, wie er für LSCF in der Literatur beschrieben wird [82,92], bei dem sich die chromhaltige Phase ausschließlich auf der Kathodenoberfläche befindet.

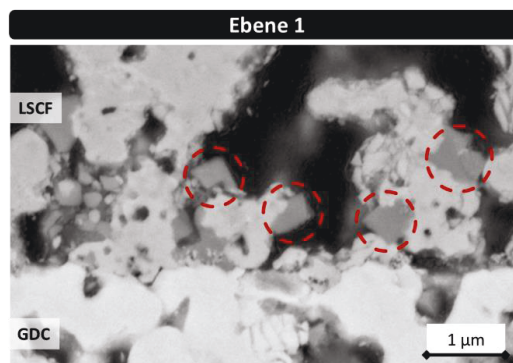


Abbildung 4-47: REM-Analyse des Querschliff der LSCF/GDC-Grenzfläche aus Ebene 1. Rot: Fremdphase in der LSCF-Kathode. [40]

Nach der Mikrostrukturanalyse gilt es somit zwei Effekte zu beschreiben:

- eine Schädigung der Kathode in den letzten 10 µm vor der GDC-Diffusionsbarriere in allen vier Ebenen durch eine Zerrüttung des Gefüges in diesen Bereichen

- das deutlich verstärkte Auftreten einer chromhaltigen Oxidphase an der Grenzfläche zwischen der LSCF Kathode und der GDC Diffusionsbarriere in Ebenen mit einer porösen WPS-Schutzschicht auf dem Interkonnektor.

4.5.4. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf LSCF und die Chromdegradation

Der Vergleich mit früheren Stacktests legt zunächst den Schluss nahe, dass die Erhöhung der Stromdichte sowohl für die Zersetzung der Kathode als auch für die ungewöhnliche Chromabscheidung nahe der GDC Diffusionsbarriere verantwortlich ist. Beides wurde bei einem identischen Stack nach 1.700 h Betrieb bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ nicht festgestellt.

Eine Möglichkeit, die LSCF-Kathode zu schädigen, besteht in einer chemischen Reduzierung in Folge einer Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks. Dabei ist der Sauerstoffpartialdruck in der Kathodenschicht abhängig von der Stromdichte, der Mikrostruktur der Kathode und der Transportgeschwindigkeit, mit der Sauerstoff aus dem Gasraum oberhalb der Kathode in die elektrochemisch aktive Zone geliefert wird. Letztere umfasst die letzten Mikrometer der Kathodenschicht vor der GDC Diffusionsbarriere [125]. Es ist jedoch fraglich, ob der Sauerstoffpartialdruck tatsächlich soweit absinkt, dass eine irreversible Reduktion auftritt ($p(\text{O}_2) < 1 \times 10^{-8} \text{ bar}$ [39]). Da es praktisch keine Möglichkeit gibt den Sauerstoffpartialdruck in einer SOFC während des Betriebs lokal zu messen wurde im Zuge einer Kooperation mit dem Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) eine Simulation durchgeführt. Dazu wurde ein bestehendes Modell auf Basis einer Finite-Elemente-Methode (FEM) verwendet [37,132,133], welches für die Begebenheiten in diesem Stacktest angepasst wurde. Tabelle 4-12 fasst die für die Simulation verwendeten Parameter zusammen, Abbildung 4-48 zeigt die grafische Auswertung.

Tabelle 4-12: Simulationsparameter für FEM-Simulation am KIT IAM-WET.

Simulationsparameter	Wert [Einheit]
Temperatur	745 °C
Stromdichte	0,5 und 0,75 A cm^{-2}
Dicke Kathodenkontaktschicht	100 μm
Porosität	25 %
Volumenströme	
Anode	$\text{H}_2 + 20\% \text{ H}_2\text{O}$
Kathode	Trockene Luft

Bereits aus früheren Untersuchungen auf Basis dieses Modells ist bekannt, dass es zwischen verschiedenen Bereichen zu unterscheiden gilt. So ist unter den Stegen des Interkonnektors mit einer Unterversorgung mit Sauerstoff bereits bei niedrigerer Stromdichte zu rechnen. [37,132,133] Die Variation der Stromdichte zeigt, dass es unter dem Gaskanal zur Ausbildung eines $p(\text{O}_2)$ -Gradienten kommt. Bei einer Stromdichte von $0,75 \text{ A cm}^{-2}$ fällt dieser unter den

Gaskanälen um rund 50 % gegenüber dem Sauerstoffgehalt der Luft ab und erreicht damit bei weitem nicht jenen Bereich, in dem eine chemische Reduktion wahrscheinlich ist.

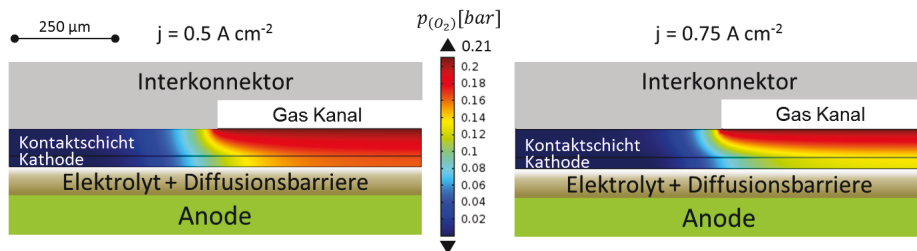


Abbildung 4-48: Veränderung des $p(\text{O}_2)$ -Gradienten in der Kathodenkontaktschicht und LSCF Kathode in Abhängigkeit der Stromdichte im Stackbetrieb. (Simulation: H. Geisler, KIT IAM-WET)

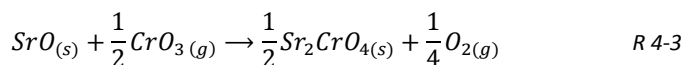
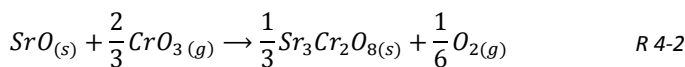
Da das Simulationsmodell nur eine globale Betrachtung des Sauerstoffpartialdrucks erlaubt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass der reale $p(\text{O}_2)$ direkt an der Grenzfläche zum GDC geringer ist. Es gibt jedoch eine plausible Erklärung, wie es zur Schädigung der Kathode kommt. Gemäß der Daten in Tabelle 2-2 ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von LSCF58 mit $17,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ größer als jener von GDC mit $12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Dadurch steht die Kathode an der Grenze zur Diffusionsbarriere unter einer mechanischen Druckspannung. Zusätzlich zur thermischen Ausdehnung kommt es jedoch zu einer chemischen Dehnung, welche mit der Defektchemie der Materialien verbunden ist. Für das GDC ändert sich der Wärmeausdehnungskoeffizient praktisch nicht, wenn der Sauerstoffpartialdruck um eine Größenordnung abnimmt [134]. Für das Mehrkationensystem LSCF hingegen gibt es eine Überlagerung von mehreren Faktoren, welche die Ausdehnung des Materials beeinflussen. Zum einen ist bereits der Wärmeausdehnungskoeffizient von LSCF temperaturabhängig. Bis etwa 700°C ist sein Verlauf linear. Oberhalb dieser Temperatur verläuft er ebenfalls linear, hat jedoch eine höhere Steigung [36]. Grund dafür ist die thermisch induzierte Bildung von Sauerstofflückenstellen (Gl. 2-10) [36,135]. Bedingt durch die Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks infolge der Zellreaktion R 2-1 wird dem Perowskit weiterer Sauerstoff entzogen. Dies hat eine Reduktion von Kationen auf dem B-Platz zur Folge (Gl. 2-10). Dabei spielt es eine untergeordnete Rolle, ob es sich bei dem reduzierten Ion um Fe oder Co handelt, in beiden Fällen ist die Reduktion mit einer Zunahme des Ionenradius verbunden [35], was zusätzliche Druckspannungen im Perowskitgitter erzeugt. Weiterhin benötigt eine Sauerstofflücke mehr Platz im Kristallgitter als ein Sauerstoffion, was eine weitere Spannungserhöhung mit sich bringt.

Schließlich gilt es noch die Lokalisierung dieser Druckspannung näher zu betrachten. Häufig wird zur Bestimmung der Stabilitätsgrenzen eines Materials auf Modellproben, beispielsweise dichte Presslinge, zurückgegriffen. Diese sind mit dem realen System aber nur sehr bedingt vergleichbar. So ist die LSCF Kathode vor allem in den letzten Mikrometern vor der GDC-Diffusionsbarriere elektrochemisch aktiv und damit der Gradient im Sauerstoffpartialdruck hier am größten. Bouwmeester et al. berichten, dass im Temperaturbereich von $600 - 800^\circ\text{C}$ und einem $p(\text{O}_2) < 1 \times 10^{-2} \text{ bar}$ die Sauerstofflückenstellen

im Perowskitgitter von LSCF miteinander in Wechselwirkung treten und dadurch auf ein begrenztes Volumen der Schicht beschränkt sind [136]. In Folge dessen kann es bereits bei einer relativ geringen Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks zu Phänomenen wie einer kinetischen Entmischung, Zersetzung und schließlich Schichtversagen kommen.

Im vorliegenden Fall legen die U-t-Kurven des Stacks als auch die REM-Analyse nahe, dass der Zersetzungsprozess nur langsam voranschritt, da der Stack hätte länger betrieben werden können. Der Gradient des Sauerstoffpartialdrucks war somit nur knapp in jenem Bereich, in dem die Schädigung der Kathode möglich ist. Entsprechend sind die ablaufenden Prozesse sehr langsam. Dennoch ist die Ausprägung so stark, dass auch in den Ebenen mit APS-Schutzschicht die Alterung mit 2 – 5 % relativ hoch ausfällt. Vergleichbare Stacks, welche mit einer niedrigeren Stromdichte betrieben wurden, zeigten im gleichen Zeitintervall eine Alterung kleiner 0,5 %.

Auch die Abscheidung einer chromhaltigen Oxidphase an der Grenze zur GDC Diffusionsbarriere lässt sich anhand des Sauerstoffpartialdrucks erklären. Dazu wurden mittels FactSageTM [137] und der SGPS-Datenbank das System $\text{SrO}_{(s)}\text{-CrO}_{3(g)}$ in Abhängigkeit des $p(\text{O}_2)$, des $p(\text{CrO}_3)$ und der Temperatur berechnet. Dabei werden die wahrscheinlichsten Reaktionen zwischen SrO und der gasförmigen Chromspezies anhand ihrer freien Reaktionsenthalpie verglichen. Zur direkten Bildung von SrCrO_4 (Reaktion R 2-21) kommen die Reaktionen R 4-2 und R 4-3 hinzu.



Das Ergebnis einer solchen Berechnung ist ein spezielles Phasendiagramm, welches auch als „predominance area diagram“ bezeichnet wird. Mit Hilfe des in Abbildung 4-49a gezeigten Diagramms (berechnet für eine Betriebstemperatur von 750 °C) lässt sich der Ablauf der Chromdegradation in drei Schritte unterteilen, welche bestimmten Orten im Stack zuzuordnen sind. Der Ausgangspunkt ist durch den Sauerstoffpartialdruck der Luft gesetzt. Der exakte Chrompartialdruck in der Stackumgebung lässt sich nicht messen. Er kann jedoch anhand einiger Daten abgeschätzt werden. So liegt der Gleichgewichtspartialdruck über einer Cr_2O_3 -Schüttung bei etwa 1×10^{-10} bar [138]. Unter der Annahme, dass das meiste Chrom aus dem Interkonnektor stammt, müssen dessen spezifische Eigenschaften berücksichtigt werden. So bildet Crofer22APU eine (Cr,Mn)-Spinell-Schutzschicht, welche die Abdampftrate des Chroms verringert [139]. Hinzu kommt eine Chromverdampfungsschutzschicht, im vorliegenden Fall aufgetragen über WPS. Und schließlich hängt der resultierende Chrompartialdruck vom Trägergasvolumenstrom ab. Es kann daher gefolgert werden, dass der $p(\text{CrO}_3)$ deutlich unter dem Sättigungswert einer Cr_2O_3 -Schüttung liegen muss.

Mit diesen Randbedingungen lässt sich die Chromvergiftung dieses Stacks am einfachsten nachvollziehen, indem man dem Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks folgt (① in Abbildung 4-49a & b). Dieser hat oberhalb der Kathode mit 0,21 bar seinen höchsten Wert. Gleichzeitig

ist hier mit dem höchsten CrO_3 -Partialdruck zu rechnen. In Folge bildet sich SrCrO_4 auf der Oberfläche der Kathode. Diese Reaktion kommt erst zum Erliegen, wenn ein kritischer $p(\text{CrO}_3)$ erreicht wurde. Dies geschieht erst im Bereich von $p(\text{CrO}_3) \sim 1 \times 10^{-18}$ bar. Der so an Chrom verarmte Luftstrom strömt durch die Kathodenschicht (② in Abbildung 4-49a & b). Da der kritische $p(\text{CrO}_3)$ bereits erreicht wurde, kommt es zu keiner merklichen Abscheidung einer chromhaltigen Spezies in diesem Bereich. In den letzten Mikrometern der Kathode läuft schließlich die Zellreaktion (R 2-1) ab. Bedingt durch die hohe Stromdichte in diesem Stacktest wird mehr Sauerstoff verbraucht als durch Diffusion aus dem Gasraum nachgeliefert werden kann. Als Folge dessen sinkt der $p(\text{O}_2)$. Wird hier ein bestimmter Wert unterschritten, nimmt auch der kritische $p(\text{CrO}_3)$ ab (③ in Abbildung 4-49), ab welchem eine Reaktion zwischen dem restlichen CrO_3 in der Gasphase und der segregierten Strontiumspezies auf der Kathodenoberfläche stattfinden kann. Dieses ist nun nicht mehr SrCrO_4 , sondern eine Oxidphase mit einem höheren Strontiumanteil (R 4-2).

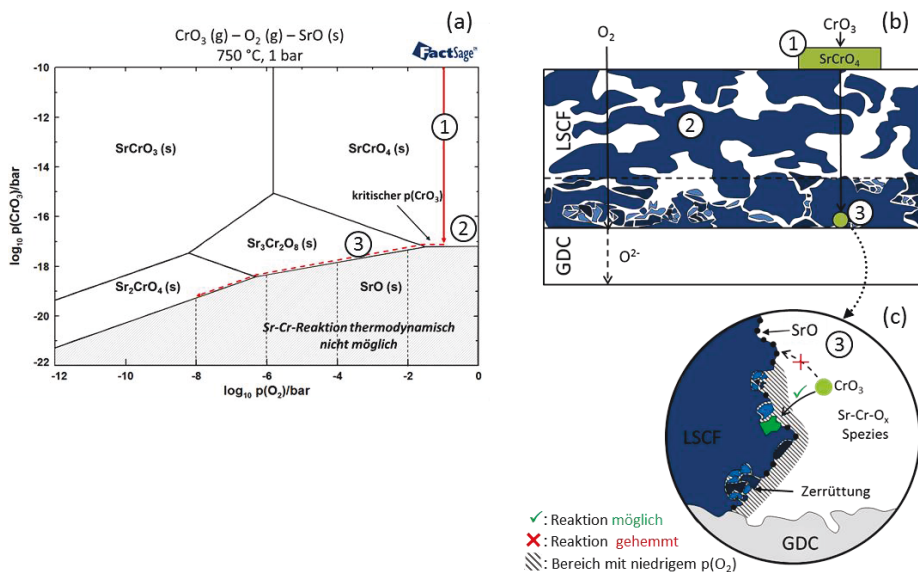


Abbildung 4-49: (a) FactSage™ Diagramm für das System $\text{SrO}-\text{CrO}_3$ bei 750°C . (b) Schematischer Ablauf der Chromdegradation für LSCF (c) Vergrößerung der LSCF-GDC-Grenzfläche. [40]

Wie in Kapitel 4.5.2 erwähnt hatte die Erhöhung der Stromdichte einen direkten Einfluss auf die Stacktemperatur, welche auf etwa 740°C anstieg. Dabei muss zunächst festgehalten werden, dass das Thermoelement aus baulichen Gründen lediglich in einem Interkonnektor, nicht aber in der elektrochemisch aktiven Zone, platziert werden kann.

In den elektrochemisch aktiven Bereichen der Zelle ist mit einer noch höheren Temperatur zu rechnen, welche jedoch aufgrund der Limitierung bei der Positionierung des Thermoelements nicht gemessen werden kann. Deshalb wurde das obere Temperaturlimit für die FactSage™ Berechnungen auf 750°C gesetzt. Abbildung 4-50 zeigt die Abhängigkeit der möglichen Reaktionen zwischen CrO_3 und SrO als Funktion der Temperatur. Demnach

nimmt der kritische CrO_3 -Partialdruck, ab dem die Reaktion mit SrO zum Erliegen kommt, mit der Temperatur zu. Gleichzeitig verschiebt sich auch der Sauerstoffpartialdruck, bei dem der kritische $p(\text{CrO}_3)$ zu sinken beginnt. Dadurch ergibt sich ein komplexes Zusammenspiel zwischen der Temperatur, dem $p(\text{O}_2)$ und der Stromdichte. Wie in Abbildung 2-6 gezeigt muss auch die Abhängigkeit des Chrompartialdrucks von der Temperatur beachtet werden. Dieser nimmt mit abnehmender Temperatur ab, wobei zahlreiche Stacktests bereits den Beweis erbrachten, dass 700 °C ausreichend sind, um eine Chromabscheidung auf einer LSCF Kathode zu erzeugen. In Verbindung mit der REM-Analyse, welche nur sehr kleine chromhaltige Kristallite an der LSCF/GDC-Grenzfläche zeigte, scheint es, dass dieser Stack einen Sonderfall darstellt. Die vollflächige Kathodenkontaktschicht wird mit ihrer im Vergleich zur Kathode feinporigen Struktur ebenso zu einem Sauerstoffmangel in den elektrochemisch aktiven Bereichen der Kathode beigetragen haben wie die erhöhte Stromdichte. Gleichzeitig war auch die poröse WPS-Schutzschicht auf dem Interkonnektor nötig, damit überhaupt genug Chrom in der Gasphase vorhanden war, um eine Vergiftung der Kathode zu ermöglichen.

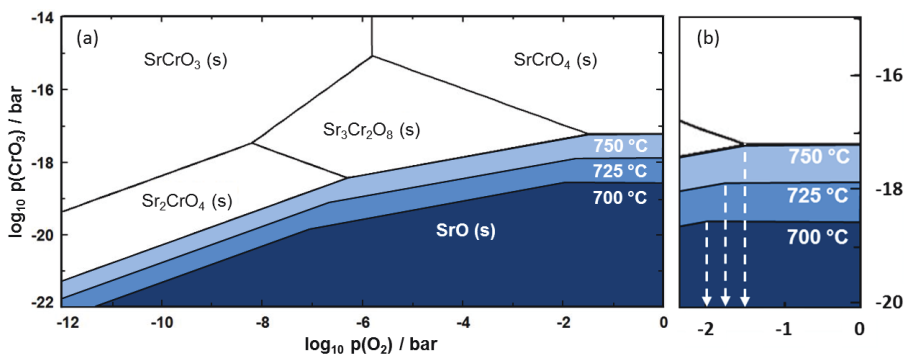


Abbildung 4-50: (a) FactSage™ Berechnung des CrO_3 - SrO -Systems in Abhängigkeit der Temperatur. (b) Vergrößerung des Bereichs hoher $p(\text{O}_2)$. (FactSage™-Berechnung: X. Yin, IEK-2) [40]

4.5.5. Bedeutung für ein zukünftiges MSC-Stackdesign

Die Ergebnisse dieses ASC-Stacks sind deshalb für die Entwicklung eines MSC-spezifischen Stackdesigns interessant, weil einerseits die Wirkungsweise verschiedener Chromverdampfungsschutzschichten anschaulich verglichen werden kann und andererseits mögliche Einflüsse durch Stofftransportlimitierungen aufgezeigt werden.

So ist die vergleichsweise dichte Kathodenkontaktschicht in diesem Stack ähnlich zu einer reduzierend gesinterten und anschließend reoxidiersten LSCF Kathodenmikrostruktur, wie sie in Abbildung 4-1 bereits gezeigt wurde. Die feinere Struktur einer MSC-Kathode behindert nicht nur den Stofftransport über Diffusion, sondern stellt gleichzeitig eine, im Vergleich zur an Luft gesinterten Kathode in der ASC, eine viel größere Oberfläche für die Reduktion des Sauerstoffs zur Verfügung. Die Kombination aus verringertem Stofftransport bei gleichzeitig erhöhtem Stoffumsatz deutet stark darauf hin, dass in einer MSC-Kathode größere Sauerstoffpartialdruckgradienten auftreten können. Diese ermöglichen die Abscheidung chromhaltiger Oxidphasen nahe der GDC-Schicht und eine Zersetzung der

Kathode. Eine Chromabscheidung an der Grenzfläche zwischen der Kathode und der GDC-Diffusionsbarriere gilt es unter allen Umständen zu verhindern. Während die Bildung von SrCrO_4 auf der Kathoden die Zelleistung zunächst dadurch beeinträchtigt, dass der Stofftransport in die Kathode behindert werden kann, greift eine Chromspezies an der LSCF/GDC-Grenzfläche direkt in die Sauerstoffreduktion ein. Wird der Kathode weiteres Strontium entzogen, nimmt gemäß dem Defektgleichgewicht (Gl. 2-8) die Sauerstoffleerstellenkonzentration ab, was die Leistungsfähigkeit der Kathode weiter herabsetzt. Der Verlust von Cobalt auf dem B-Platz des Perowskiten geht mit einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit einher. Hinzukommt, dass im aktuellen MSC-Konzept von Plansee eine GDC-Schicht eingesetzt wird, welche mittels Sputtertechnik abgeschieden wird. Diese ist im Vergleich zu einer siebgedruckten Schicht dichter, was einen Einfluss auf die Kompatibilität der Wärmeausdehnungskoeffizienten von GDC und LSCF haben wird. So könnte bereits bei kleineren Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks eine Zerrüttung der Kathode auftreten.

Eine Alternative zur reduzierenden Sinterung von LSCF ist der Einsatz einer LSC-Kathode, welche während der Inbetriebnahme des Stacks an Luft aktiviert wird. LSC zeigt tendenziell eine höhere Leistung als LSCF, hat jedoch Nachteile was die Langzeitstabilität anbelangt. Eine bei 850 °C aktivierte LSC-Kathode zeigt Abbildung 4-51.

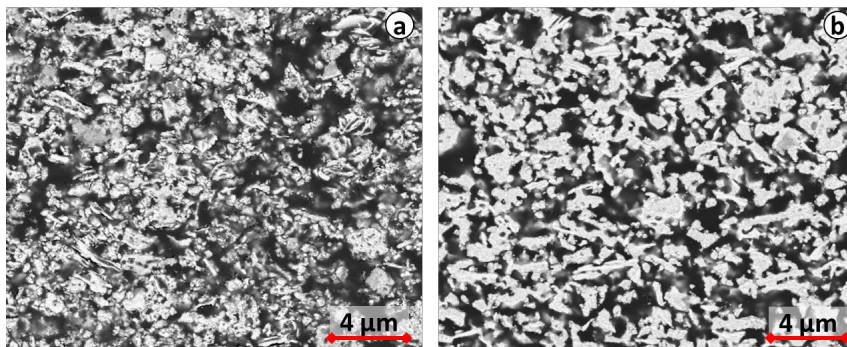


Abbildung 4-51: In-situ an Luft aktivierte LSC-Kathode: (a) 850 °C, 3 h; (b) 950 °C, 3 h.
(Aus der Arbeit von D. Udomsilp, IEK-1)

Bedingt durch die niedrige Sintertemperatur ist das Gefüge dieser Kathode insbesondere bei 850 °C noch feiner als bei einer MSC-LSCF-Kathode. In Verbindung mit der höheren Aktivität zur Sauerstoffreduktion und dem höheren Wärmeausdehnungskoeffizient (im Vergleich mit LSCF, siehe Tabelle 2-2) ist bei diesem Werkstoff umso mehr zu erwarten, dass die zuvor beschriebenen Degradationsmechanismen auftreten. Sollte dann auch noch der Hochlastbetrieb für die Zellen forciert werden, im Fall der ASC war dies der Betrieb mit einer Stromdichte von $0,75 \text{ A cm}^{-2}$, ist mit einer erheblichen Alterung zu rechnen, sofern nicht durch das Zell- und Stackdesign ein hoher Sauerstoffpartialdruck verhindert wird. Parameter, um diesen zu steuern, sind die Dicke der Kathode, der Luftvolumenstrom und die Auslegung der Gaskanäle oberhalb der Kathode.

Die Ergebnisse aus dem vorgestellten ASC-Stack können bereits vor der Auslegung zukünftiger MSC-Stackdesigns zahlreiche Hinweise liefern, welche Form von Degradation zu erwarten ist und was die möglichen Auslöser sind. Bleibt zu klären, wie ein Stackdesign aussehen muss, um die Chromabscheidung zu minimieren und eine Zerrüttung der Kathode zu vermeiden.

Bezüglich der Chromabscheidung genügt eine dichte APS Chromverdampfungsschutzschicht. Eine Absenkung der Betriebstemperatur auf 650 °C würde dazu beitragen, die Chromverdampfung noch weiter einzuschränken. Gerade unter feuchten Bedingungen wird dies jedoch nicht ausreichen, um die Chromdegradation komplett zu unterbinden. Dies bestätigen auch die in Kapitel 4.3.2 gezeigten Ergebnisse. Bei hinreichend hohem $p(\text{H}_2\text{O})$ ist die Abhängigkeit des $p(\text{CrO}_2(\text{OH})_2)$ von der Temperatur nur schwach ausgeprägt [77,93]. Ein Ausblick bezüglich alternativer, möglicherweise chromresistenter Kathodenwerkstoffe wird in Kapitel 4.6 gegeben.

Um eine Zerrüttung der Kathode zu vermeiden, ist es in erster Linie wichtig, den Sauerstofftransport an die elektrochemisch aktiven Bereiche der Kathode zu fördern und starke Gradienten zu vermeiden. Hierbei gilt es einen Kompromiss zwischen der Stabilität und der elektrischen Kontaktierung innerhalb der Zelle zu finden. Eine hohe Porosität fördert den Sauerstofftransport durch die Kathodenschicht. Eine zu hohe Porosität schwächt jedoch die mechanische Stabilität der Schicht. Weiterhin kann eine schwächere Versinterung der Kathode zu hohen Übergangswiderständen an den Sinterhälsen führen und damit die Leistungsfähigkeit der Kathode herabsetzen. Gleichzeitig muss beim Interkonnektor abgewogen werden, wie breit die Stege der Kanalstruktur sein müssen. Besonders dünne Stege ermöglichen einen besseren Stofftransport, da die Bereiche in der Kathode, welche kaum mit Sauerstoff versorgt werden können (dunkelblau in Abbildung 4-48), kleiner werden. Dies hätte zudem den Vorteil, dass die Kathode effektiver genutzt wird und die lokalen $p(\text{O}_2)$ -Gradienten in der Schicht abgeschwächt werden. Schmale Stege würden jedoch auch eine höhere mechanische Belastung auf die Kathode bzw. die Kathodenkontaktschicht erzeugen, da die Auflageflächen kleiner werden. Gleichzeitig ist eine gewisse Stärke der Stege nötig, um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit durch den Interkonnektor zu gewährleisten. Und schließlich gilt es auch die Querleitfähigkeit der Kathode zu beachten. Diese spielt vor allem dann eine Rolle, wenn die Abstände zwischen den Stegen des Interkonnektors groß sind.

4.6. Alternative Kathodenwerkstoffe für die MSC

Im Zuge der Entwicklung der MSC werden alternative Werkstoffe für die Funktionsschichten in der Zelle erforscht. Ein erster Schritt ist beispielsweise der Austausch der von der ASC bekannten Nickel-8YSZ-Anode gegen eine Nickel-GDC-Funktionsschicht, wodurch die elektrochemisch aktive Fläche der Anode erhöht wird [68].

Auch für die Kathode sind alternative Werkstoffe möglich. Ein Kandidat ist beispielweise LSC58, welches bereits im Zuge dieser Arbeit in zahlreichen Experimenten eingesetzt wurde. Dieses zeigt eine höhere Leistung als LSCF-Kathoden mit identischer A-Platz-Stöchiometrie

[140,141]. Die mit dem Leistungsgewinn verbundenen Nachteile sind ein erhöhter Wärmeausdehnungskoeffizient (siehe Tabelle 2-2) und eine geringere chemische Stabilität, welche sich anhand einer verstärkten Strontiumsegregation zeigt. Damit ist LSC vor allem dann eine Alternative, wenn das primäre Ziel die Erhöhung der Leistung ist.

Der Kathodenwerkstoff kann jedoch auch als Freiheitsgrad betrachtet werden, um die Chromdegradation einzugrenzen oder gar auszuschließen. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, eine Kathode ohne Strontium einzusetzen und der gasförmigen Chromspezies somit den Reaktionspartner zu entziehen. In der Literatur wird häufig LNF ((La,Ni)FeO₃) als chromresistente Kathode vorgeschlagen [142–144]. Jedoch muss man zwischen der chemischen Stabilität und der Stabilität eines Kathodenwerkstoffs unter elektrochemischer Last unterscheiden. So reagiert LNF in einer Pulvermischung mit Cr₂O₃ fast nicht [145]. Unter Last hingegen wurde auch für LNF-Kathoden eine starke Chromdegradation nachgewiesen, welche unter anderem auf den Einbau von Chrom in das Perowskitgitter des LNF zurückzuführen ist [146]. Ein solcher Reaktionsmechanismus, der erst in Erscheinung tritt wenn die Kathode elektrochemisch aktiv ist, ist bereits von LSM-Kathoden bekannt. Dabei tritt die Bildung eines (Cr,Mn)-Spinells vor allem unter Last und ausschließlich im elektrochemisch aktiven Bereich der Schicht auf [89,147].

Eine Möglichkeit die Segregation eines Ions aus dem Kristallgitter zu unterbinden, ist eine Anpassung des Ionenradius. So könnte das Ersetzen von Strontium durch Calcium im LSCF zu einer stabileren Kathode führen, da der Ionenradius des Ca²⁺-Ions ($r_{i,Ca} = 0,134$ nm) näher am La³⁺ liegt als das Sr²⁺. Umgekehrt kann auch das Lanthan ersetzt werden. Ein möglicher Kandidat einer Kathode ohne Lanthan ist Pr_{0.58}Sr_{0.40}Co_{0.20}Fe_{0.80}O_{3-δ} (PSCF), welches sich ebenfalls als potentiell Kathodenmaterial eignen soll [148].

Um die Chromtoleranz von LCCF und PSCF zu untersuchen, wurden Presslinge beider Materialien sowie von LSCF58 kalisostatisch gepresst und bei 1250 °C gesintert. Alle drei Materialien wurden anschließend poliert (letzter Schritt: 1 µm Diamantsuspension). Schließlich wurden die drei Presslinge für 72 h in einem Tiegel mit Cr₂O₃ Pulver bei 750 °C thermisch ausgelagert und mittels REM untersucht. Abbildung 4-52 fasst die Ergebnisse zusammen. Nach der Auslagerung in einer chromhaltigen Atmosphäre kommt es beim LSCF wie erwartet zur Ausbildung von SrCrO₄-Kristalliten auf der Probenoberfläche. Dies deckt sich mit den zuvor durchgeführten Experimenten. Auch beim LCCF kommt es zu einer starken Wechselwirkung mit dem Chrom. Mittels REM können nach der Auslagerung mehrere Mikrometer große Kristallite festgestellt werden, welche laut EDX vor allem Calcium und Chrom enthalten. Die wahrscheinlichste Verbindung ist daher CaCrO₄.

Beim PSCF-Pressling lassen sich nach der Auslagerung SrCrO₄-Kristallite auf der Probenoberfläche nachweisen. Im Gegensatz zum LSCF ist jedoch die gesamte Oberfläche der Probe von kleinen Kristalliten übersät und es sind nur vereinzelt größere Kristallite vorhanden. Trotz der identischen Probenvorbereitung unterscheiden sich die Oberflächen der Presslinge erheblich. Daher geben diese Ergebnisse lediglich Auskunft über das zu erwartende Reaktionsprodukt bei Reaktion des jeweiligen Werkstoffs mit einer gasförmigen

Chromspezies, nicht aber darüber, mit welcher Menge von Kristalliten an der Probenoberfläche zu rechnen ist oder nach welchem Mechanismus die Reaktion von Statten geht.

Es kann somit festgehalten werden, dass die effektivste Methode um die Chromdegradation zu unterbinden nach wie vor eine dichte Schutzschicht auf den Komponenten im Stack aus chromhaltigen Stählen darstellt.

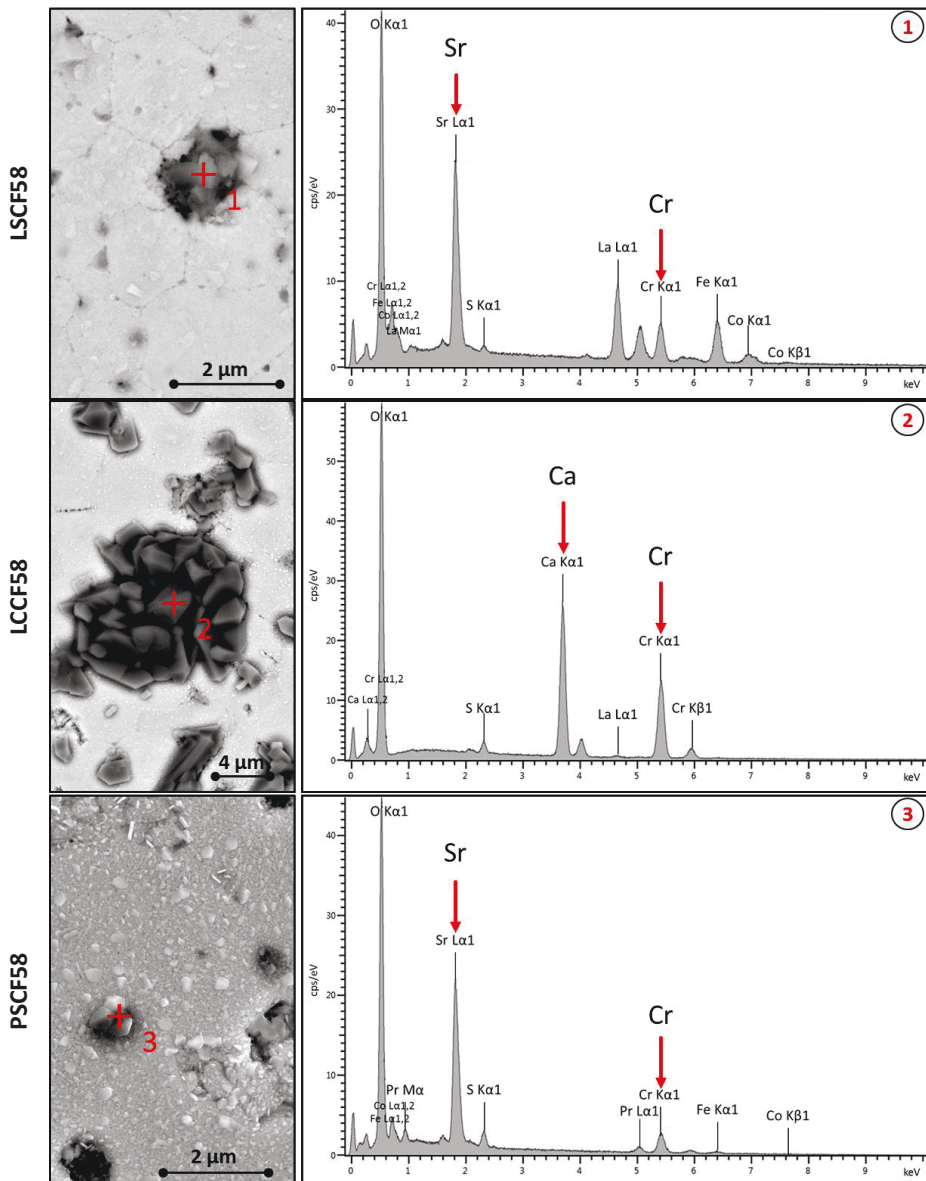


Abbildung 4-52: REM-Analyse und EDX-Punktanalyse verschiedener Kathodenpresslinge nach Auslagerung in einer chromhaltigen Atmosphäre. (EDX-Untersuchung: Dr. D. Grüner, IEK-2)

5. Zusammenfassung

Die metallgestützte Hochtemperaturbrennstoffzelle (MSC) ist, neben Niedertemperaturbrennstoffzellen und Batteriesystemen, ein potenzieller Baustein für eine effizientere und nachhaltigere Energieumwandlung sowohl im mobilen wie auch im stationären Bereich. Für den Einsatz im mobilen Sektor qualifiziert sie insbesondere ihr metallisches Substrat, welche die keramischen Funktionsschichten stützt, stabilisiert und die Thermozyklbarkeit im Vergleich mit vollkeramischen Zellen verbessert. Das Zellkonzept der Firma Plansee SE ist dabei vor allem für den Einsatz in Lastkraftwagen als Stromaggregat (APU) und in kleineren Personenkraftwagen als sogenannter Range Extender konzipiert, auch wenn das Zelldesign andere Anwendungen, wie beispielsweise die stationäre Energieversorgung, nicht ausschließt. Ein großer Vorteil der SOFC im Allgemeinen ist die hohe Flexibilität beim Brenngas. So können auch kohlenwasserstoffhaltige Treibstoffe verstromt werden, was in der mobilen Anwendung das Mitführen eines separaten Tanks (z. B. für Wasserstoff) unnötig macht. Mit den übrigen elektrochemischen Energiewandlern teilt sich die MSC den Vorteil, dass sie nicht an die Limitierungen des Carnot-Wirkungsgrades gebunden ist und damit höhere Wirkungsgrade erreichen kann. Wie bei den meisten planaren SOFCs ist die Chromvergiftung der Kathode bei der MSC eine wesentliche Ursache für Leistungsverluste während des Betriebs. Die Quelle der für die Degradation verantwortlichen gasförmigen Chromspezies, vornehmlich CrO_3 unter trockenen und $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ unter feuchten Bedingungen, sind die metallischen Interkonnektoren und dem Stack vorgeschaltete metallische Komponenten. Auf diese kann, häufig aufgrund von Kosten, aber auch wegen ihrer gegenüber keramischen Bauteilen höheren mechanischen Stabilität, nicht verzichtet werden. Selbst in stationären SOFC-Systemen kommen zumeist metallische Interkonnektoren zum Einsatz. Die Vergiftung einer SOFC/MSC kommt dadurch zustande, dass die hochreaktiven gasförmigen Cr^{VI} -Verbindungen mit der Kathode in Wechselwirkung treten. Im Fall von mischleitenden Perowskiten wie LSCF und LSC kommt es zur Ausbildung von SrCrO_4 -Kristalliten auf der Kathodenoberfläche, während im Volumen der Kathode keinerlei Abscheidung beobachtet werden kann. Die Bildung der Kristallite auf der Kathodenoberfläche behindert den Gastransport durch die poröse Mikrostruktur. Weiterhin besitzt SrCrO_4 eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit und kann daher auch zu Kontaktierungsproblemen in der Zelle führen. Diese Arbeit beschäftigt sich deshalb vornehmlich damit, den zugrundeliegenden Alterungsmechanismus der Kathode zu untersuchen und abzuschätzen, in welchem Ausmaß die Leistung einer MSC aufgrund der chrombedingten Alterung abnimmt. Darum soll abgeleitet werden, wie die chrombedingte Alterung von MSC-Stacks verringert oder weitestgehend unterbunden werden kann. Die Arbeit wurde in drei parallelen Arbeitspaketen durchgeführt, nämlich der Untersuchung von PLD-Dünnschichten, den beschleunigten Testverfahren zum reproduzierbaren Vergiften und der Untersuchung der Chromdegradation auf Stackebene.

Die Untersuchung der Strontiumsegregation, als einer der wichtigsten Aspekte für die Chromdegradation, wurde anhand von Dünnschichten durchgeführt. Die Proben wurden mittels Laserstrahlverdampfen (PLD) hergestellt. Um einen möglichst detaillierten Einblick in

die ablaufenden Prozesse zu bekommen, wurde auf eine Kombination aus verschiedenen, hoch sensitiven Analysemethoden zurückgegriffen. Das selektive Ätzen beruht auf dem Auflösen der segregierten Strontiumspezies mit Wasser und der anschließenden Analyse mittels ICP-MS. Diese Methode wurde an der TU Wien entwickelt und ermöglicht die quantitative Analyse der segregierten Strontiumspezies. In dieser Arbeit wurde die Methode erstmals dazu eingesetzt, um verschiedene Kathodenwerkstoffe zu vergleichen. Ergänzt wird diese Technik durch die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die Rasterkraftmikroskopie (AFM) um die Probenoberflächen zu charakterisieren.

Die Analysen haben gezeigt, dass bereits im Ausgangszustand nach dem Sintern der Kathode eine starke Strontiumsegregation vorliegt und über 40 % der Probenoberfläche bei LSCF und über 50 % bei LSC mit einer Strontiumverbindung besetzt sind. Die REM-Analyse zeigt eine Texturierung bei allen Proben, welche bei LSC jedoch stärker ausgeprägt ist. Übereinstimmend wird bei Proben im Ausgangszustand mittels selektiven Ätzens die höchste Strontiumkonzentration bei LSC-Proben festgestellt. Im nächsten Schritt wurden die Proben bei 750 °C thermisch ausgelagert. Dabei kann mittels REM eine Veränderung der Probenoberfläche beobachtet werden, wobei sich die LSCF- und LSC-Schichten unterscheiden. Zum einen treten beim LSC Segmentierungsrisse in der Schicht auf, welche auf den höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückzuführen sind. Gleichzeitig fällt jedoch auch auf, dass die Art der Segregation gänzlich anders ausfällt. Mittels ICP-MS kann bei den LSC-Proben eine etwa 30 % höhere Menge an Strontium detektiert werden, wenngleich die Anzahl der segregierten Kristallite beim LSCF höher zu sein scheint. Dies legt nahe, dass der zugrundeliegende Mechanismus unterschiedlich sein muss. Im AFM zeigt sich weiterhin, dass nach der thermischen Auslagerung das Wachstum großer Kristallite auf Kosten kleinerer Kristallite an der Probenoberfläche abläuft, was sich für Ostwald-Reifung spricht. Zum Vergleich wurden Schichten herangezogen, welche bei 1040 °C (3 h) ausgelagert wurden. Der Vergleich der XPS-Spektren zeigt, dass bei höherer Temperatur die Strontiumsegregation bei LSC ausgeprägter ist. Die Schlussfolgerung ist, dass bei den verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Stofftransportmechanismen zum Tragen kommen, welche vom Ausgangszustand der Schichten abhängen. Bei niedrigeren Temperaturen tritt vor allem Oberflächendiffusion auf. Diese führt zur Ausbildung der Kristallite an der Oberfläche des LSCF. Dies ist energetisch günstig, weil vereinzelte große Kristallite eine geringere Oberfläche aufweisen als viele kleine. Beim LSC hingegen ist bereits viel mehr Strontium an der Oberfläche vorhanden. Dieses behindert die Ausbildung der Kristallite, da die Volumendiffusion von weiterem Strontium aus der Perowskitschicht zur Probenoberfläche nur langsam von Statten geht. Erst bei hohen Temperaturen ändert sich dies. Die Volumendiffusion ist schnell genug, um weiteres Strontium an die Oberfläche zu treiben und führt zur stärkeren Strontiumsegregation, welche mittels XPS und ICP-MS nachgewiesen wurde. Somit zeigt ein Versuch auf Modellebene, weshalb es möglich ist, Stacks beim Einsatz trockener Luft auf der Kathodenseite und mit moderaten Stromdichten (bei der ASC bis $0,5 \text{ A cm}^{-2}$) über mehrere tausend Stunden zu betreiben, ohne dass die LSCF-Kathoden bei der Nachuntersuchung Schäden aufweisen.

Wird eine reduzierende Sinterung (950 °C, 3 h, Argon), wie sie für die Plansee MSC nötig ist, auf PLD-Schichten angewandt, kommt es zu einer partiellen Schichtzersetzung, welche sich für LSCF- und LSC-Schichten merklich unterscheidet. Das selektive Ätzen bei LSCF-Schichten zeigt ähnliche Strontiumkonzentrationen wie die Auslagerung bei 750 °C unter Luft, jedoch auch erhöhte Lanthan- und Cobaltkonzentrationen. Das Eisen kann aufgrund der hohen Nachweisgrenzen mit der Methode nicht bewertet werden. Bei LSC ist der Einfluss der reduzierenden Sinterung besonders ausgeprägt. Im REM kann die ursprüngliche Schicht nicht mehr identifiziert werden und ist von einer voluminösen strontiumreichen Phase überwuchert. Vereinzelt lassen sich auch cobaltreiche Kristallite feststellen. Die stärkere Zersetzung des LSC ist in guter Übereinstimmung mit dem Defektgleichgewicht cobaltreicher Perowskite. Die, im Vergleich zu LSCF58, höhere Sauerstoffleerstellenkonzentration im LSC58 ist eine Triebkraft für die Strontiumsegregation. In Verbindung mit dem höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten (bzw. der chemischen Dehnung) des Materials kommt es schließlich zur Zersetzung der Dünnschicht.

Die Untersuchung der Chromdegradation ist in der Regel mit zeit- und materialintensiven Stacktests verbunden. Neben diesen Nachteilen ist es zudem schwierig, verschiedene Werkstoffe unter vergleichbaren Bedingungen zu untersuchen. Deshalb wurde in der Arbeit ein Messstand entwickelt, der im Stande ist, Modellproben mit einer Größe von 25 x 25 mm² zu vergiften, auf die poröse Kathodenstrukturen durch Siebdruck aufgebracht werden. Damit eignet sich der Versuchsaufbau vor allem für symmetrische Proben, welche auf beiden Seiten einer Elektrolytfolie mit einer Kathode ausgestattet sind. Im Zuge dieser Arbeit wurden vornehmlich Proben mit Kathoden eingesetzt, welche zunächst reduzierend gesintert und anschließend reoxidiert wurden. Der Versuchsaufbau besteht aus einer Chromquelle, eine Schüttung aus Cr₂O₃-Granulat, welche vor dem Probenhalter platziert wird. Die Schüttung wird mit befeuchteter Luft durchströmt und der chromangereicherte Volumenstrom trifft anschließend die Probe. Weiterhin besteht die Möglichkeit die Probe mittels einer externen Spannungsquelle zu polarisieren. Mit dem finalen Versuchsaufbau wurde eine Testreihe durchgeführt, bei der drei Temperaturen jeweils mit und ohne Spannung getestet wurden. In Anlehnung an die Einzelzellmessungen wurde die gewählte Spannung auf 0,7 V gesetzt. Nach einem Versuch wurde die Kathode von der Probe in Perchlorsäure gelöst und die Chromkonzentration mittels ICP-OES bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen einen Einfluss der Temperatur. Demnach nimmt die Chromabscheidung mit fallender Temperatur ab. Dies ist auf den niedrigeren Chrompartialdruck zurückzuführen. Es zeigte sich aber auch, dass der Versuchsaufbau für den vorgesehenen Zweck noch immer eine zu geringe Reproduzierbarkeit aufweist. Gründe dafür liegen zum einen in den Strömungsbedingungen, welche im Rohrofen auftreten, und in der Art, wie die Probe eingebaut wird. Aufgrund der geringen Reproduzierbarkeit ist so beispielsweise keinerlei Einfluss der Probenpolarisation auf die Chromabscheidungsrate nachweisbar.

Als Konsequenz aus der niedrigen Reproduzierbarkeit beim Gasphasenvergiften wurde die Festphasenvergiftung entwickelt. Dazu wird eine Paste mit einer definierten Menge Cr₂O₃

mittels Siebdruck auf eine symmetrische Modellprobe oder auch eine Vollzelle aufgebracht. Durch thermisches Auslagern wird das Cr_2O_3 zur Reaktion gebracht. Die Methode wurde zunächst an einer symmetrischen Modellprobe angewendet, um die Auswirkung der Chromabscheidung auf elektrochemische Eigenschaften mittels Impedanzspektroskopie nachzuweisen. Der Vergleich mit einer chromfreien Referenz zeigt eine deutliche Veränderung des Spektrums im Niederfrequenzbereich, welcher bei symmetrischen Proben mit Prozessen wie dem Gastransport in Verbindung gebracht wird. Dies passt zu der erwarteten Art der Degradation, welche die Poren der Kathode verschließt.

Im nächsten Schritt wurde eine Testreihe mit anodengestützten Knopfzellen vorgenommen. Dazu wurden eine chromfreie Referenz, eine mittels Gasphasenabscheidung vergiftete Zelle und eine über Festphasenvergiftung behandelte Zelle in Einzelzellmessungen charakterisiert. Auch hier ist der Einfluss der Chromabscheidung auf die Form der Impedanzen gut nachvollziehbar. Es zeigt sich jedoch vor allem, dass die Art, wie sich die Form der Spektren ändert, unabhängig von der Art der Vergiftung ist. Dies belegt einmal mehr, dass die Festphasenvergiftung ein geeignetes Mittel ist, um mischleitende Kathoden wie LSCF und LSC auf schnelle und vor allem reproduzierbare Art und Weise zu vergiften. Deshalb wurde die Methode auch auf Einzelzellmessungen an MSCs angewandt. Dabei handelte es sich um Zellen mit einer Substratgröße von $50 \times 50 \text{ mm}^2$ und einer Kathodenfläche von $40 \times 40 \text{ mm}^2$. Als erster Schritt zu einer Parametervariation wurden je zwei Referenzzellen und zwei vergiftete Zellen gemessen. Ein Paar wurde mit trockenen Prozessgasen betrieben, die übrigen zwei mit einer Befeuchtung des Anodengases von 10 % (abs.). In beiden Fällen führt die Chromabscheidung zu einem merklichen Leistungsverlust. Im direkten Vergleich nimmt die Stromdichte bei 750°C und 0,7 V unter trockenen Bedingungen um etwa 50 % ab. Bei Einsatz von feuchtem Wasserstoff sind es hingegen nur 30 %. Es gilt jedoch zu beachten, dass bei befeuchtetem Brenngas bereits die Ausgangsleistung merklich geringer ausfällt. Die Ergebnisse sind aussichtsreich, um mit dieser Methode in Zukunft beschleunigte Alterungsversuche durchzuführen.

Schließlich wurde auch die Chromdegradation auf Stackebene untersucht. Da im Verlauf dieser Arbeit keine MSC-Stacks für elektrochemische Messungen zur Verfügung standen, wurde dafür auf einen Stack mit anodengestützten Zellen zurückgegriffen. Die eingesetzten Kathoden unterscheiden sich zwar in ihrer Mikrostruktur von dem, was in einer MSC zu erwarten ist. Jedoch besitzt dieser Stack eine feinporige Kathodenkontaktschicht, deren Mikrostruktur durchaus mit der einer reduzierend gesinterten MSC-Kathode vergleichbar ist. Dadurch lassen sich einige fundamentale Erkenntnisse ableiten, welche auch für zukünftige MSC-Stackdesigns relevant sind.

Der eingesetzte Stack besitzt vier Ebenen und zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass die Chromverdampfungsschutzschichten auf den Interkonnektoren unterschiedlich waren. Zwei Ebenen wurden mit in Bezug auf die Chromverdampfung sehr effektiven APS-Schutzschichten ausgestattet. Die übrigen beiden mit eher porösen WPS-Schutzschichten. Die Nachuntersuchung des Stack nach insgesamt 1250 h Betrieb ergab entsprechend $3 \mu\text{g cm}^{-2}$ Chrom für die Ebenen mit APS und bis zu $160 \mu\text{g cm}^{-2}$ für die Ebenen mit WPS-

Schicht. Beides liegt im erwarteten Bereich im Vergleich mit früheren Stacks mit APS- bzw. WPS-Schutzschicht. Häufig werden Stacks dieser Art bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ betrieben. Bei diesem jedoch wurde erstmals in Jülich der Einfluss des Hochlastbetriebs auf die Chromdegradation simuliert und die Stromdichte für die letzten 1000 Betriebsstunden auf $0,75 \text{ A cm}^{-2}$ angehoben. Dies führte zu zwei bemerkenswerten Effekten. Zum einen wurde eine leichte Zersetzung der LSCF-Kathode, unabhängig von der betrachteten Zellebene nachgewiesen. Außerdem wurde in den Ebenen, welche eine WPS-Schicht auf dem Interkonnektor besitzen, eine chromhaltige Spezies an der Grenze der LSCF-Kathode zur GDC-Diffusionsbarriere nachgewiesen, während im Volumen der Kathode keinerlei Anzeichen für eine Chromabscheidung festgestellt werden konnten. Ein solches Reaktionsverhalten widerspricht zunächst dem angenommenen, rein chemischen, Reaktionsmechanismus für gasförmige Chromspezies mit LSCF-Kathoden. Um das Reaktionsverhalten erklären zu können, wurde mittels FactSageTM berechnet, welches das energetisch günstigste Produkt für die Reaktion von SrO mit CrO_3 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und des $p(\text{CrO}_3)$ ist. In Verbindung mit einer Simulation des $p(\text{O}_2)$ in der Kathodenschicht konnte ein schlüssiges Modell erarbeitet werden, welches die Befunde aus der REM-Untersuchung des Stacks erklären kann. Demnach gibt es einen Grenzwert für den $p(\text{CrO}_3)$. Wird dieser erreicht, kommt die Reaktion mit der Strontiumspezies auf der Oberfläche des LSCF zum Erliegen. Fällt jedoch der Sauerstoffpartialdruck, kann eine zweite Reaktion stattfinden. Diese führt nicht zum SrCrO_4 , sondern zu einer Oxidphase mit einem höheren Strontiumanteil. Damit lässt sich das Ergebnis der Stacknachuntersuchung wie folgt erklären: Zunächst kommt es zur Reaktion der gasförmigen Chromspezies mit der Strontiumspezies an der Oberfläche der Kathode und es bilden sich SrCrO_4 -Kristallite. Diese Reaktion läuft ab, bis der Chrompartialdruck auf den Grenzwert gefallen ist. Der an Chrom verarmte Volumenstrom, welcher nun durch die Kathode diffundiert, verarmt in der elektrochemisch aktiven Zone zusätzlich an Sauerstoff und die zweite Reaktion kann stattfinden. Es kommt zur Bildung einer festen, chromhaltigen Spezies an der Grenze zum GDC. Weiterhin sorgt die Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks für Gitterspannungen im LSCF, dessen Sauerstoffleerstellenkonzentration in Abhängigkeit des $p(\text{O}_2)$ zunimmt. Dadurch kommt es zur Schädigung der Kathode. Dieser Befund ist gerade mit Blick auf ein Stackdesign für MSC von besonderem Interesse. So ist es seitens der APU-Entwickler beispielsweise von Interesse, den Stack so kompakt (und leicht) wie möglich zu gestalten und gleichzeitig besonders hohe Leistungsdichten zu erzielen. Die vorliegenden Befunde zeigen jedoch anschaulich, dass die Kombination aus einer sehr feinporigen Kathode, welche bereits einen hohen Widerstand für die Gasdiffusion besitzt, in Verbindung mit einem hohen Sauerstoffverbrauch (durch die hohe Stromdichte) nicht nur die Chromabscheidung sondern auch die Zersetzung der Kathode fördert.

Die Kombination aus den Untersuchungen an PLD-Schichten, die grundlegende Erkenntnisse zum Verlauf der Strontiumsegregation lieferten, und den stark anwendungsorientierten Arbeiten bezüglich des reproduzierbaren Vergiftens und dem Stackbetrieb zeigen, dass beim Betrieb von MSC-Stacks die Chromdegradation eine zentrale Rolle spielen wird. Die

Strontiumsegregation, als eine Schlüsselkomponente der Chromdegradation, zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit, wobei mit zunehmender Temperatur mehr Strontium aus der Kathode ausgebaut wird. Befindet sich kein Reaktionspartner für das Strontium in der Gasphase, wird die weitere Segregation unter Betriebstemperaturen unterhalb von 750 °C nur langsam ablaufen. Damit ist auch ein Langzeitbetrieb mit einer LSCF-Kathode möglich. Befindet sich eine Chromspezies in der Gasphase, hängt das Reaktionsverhalten von den Betriebsbedingungen der Zelle ab. Unter OCV-Bedingungen zeigen nach MSC-Bedingungen prozessierte LSCF-Kathoden den gleichen Reaktionsmechanismus, welcher bereits von ASC-Kathoden bekannt ist. Das Reaktionsprodukt, SrCrO_4 , wächst in Form von Kristalliten auf der Probenoberfläche auf. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Mikrostruktur einer reduzierend gesinterten LSCF-Kathode den Stofftransport im Vergleich mit einer eher offenporigen ASC-Kathode behindert. Gleichzeitig bietet die MSC-Kathode eine große Oberfläche und damit mehr Reaktionszentren für die Sauerstoffreduktion. In Verbindung mit einer guten Anbindung an die glatte GDC-Diffusionsbarriere sind alle Voraussetzungen erfüllt, um im Betrieb einen starken Sauerstoffpartialdruckgradienten in der Kathodenschicht auszubilden. Dieser fördert nicht nur die Zersetzung der Kathode sondern auch die Chromabscheidung an der Grenze zur GDC-Diffusionsbarriere. Letzteres kann durch den Einsatz einer effektiven Schutzschicht auf dem Interkonnektor verhindert werden. Die Vermeidung starker $p(\text{O}_2)$ -Gradienten hingegen ist nur über die Wahl des Betriebspunktes, durch ein entsprechend optimiertes Stackdesign und eine angepasste Kathodenmikrostruktur zu verhindern. Diesbezüglich liefert die vorliegende Arbeit erste wichtige Handlungsvorgaben.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente in Kombination mit den FactSageTM-Berechnungen zeigen, dass im Fall der Chromdegradation Potential aber auch Grenzen für die Etablierung beschleunigter Testverfahren bestehen. So lässt sich die Chromabscheidung auf der Kathode, sei es mit geringer Reproduzierbarkeit über die Gasphase oder mittels einer Chrompaste, skalieren. Dadurch lassen sich verschiedene Zeitpunkte des Stackbetriebs simulieren und beispielsweise mit Einzelzell- und Impedanzmessungen vergleichen.

Die Chromabscheidung an der LSCF/GDC-Grenzfläche ist abhängig vom komplexen Zusammenspiel der Sauerstoff- und Chrompartialdrücke, der Temperatur und der Stromdichte, mit der die Zelle betrieben wird. Wann die Grenzwerte für die genannten Größen überschritten werden und es zu einer chrombedingten Degradation kommt, hängt damit vom Zelldesign und dem gewählten Betriebspunkt ab. Dadurch ist es in der Praxis nicht möglich, ein Testverfahren zu definieren, um diese Form der Degradation spezifisch für verschiedene Zelltypen kontrolliert zu erzeugen. Ob eine Chromabscheidung und eine Zersetzung der Kathode eintritt muss auf Basis empirischer Daten beurteilt werden. Eventuell handelt es sich dabei sogar um eine Art der Degradation, die sich nur auf Stackebene nachstellen lässt, da in Einzelzellmessungen der Stofftransport in die Kathode aufgrund der besseren Anströmung der Zelle in der Regel höher ausfällt als im Stack.

Anhand der FactSageTM-Berechnungen können zwar die temperaturabhängigen Grenzwerte für den Chrom- und Sauerstoffpartialdruck definiert werden, diese können jedoch weder im

Versuch noch im Stack tatsächlich eingestellt werden. Dies unterstreicht die Wichtigkeit von Stacktests für die Erprobung neuer Kathodenwerkstoffe und Zelldesigns.

Neben LSCF ist auch LSC ein potenzielles Kathodenmaterial für die MSC. Es wird vor allem wegen seiner tendenziell höheren Leistungsfähigkeit in Betracht gezogen. Bedingt durch die Vollbesetzung des B-Platzes im Perowskitgitter mit Cobalt zeigt sich eine stärkere Strontiumsegregation als LSCF. Auch hier gilt, dass dies nicht zwangsläufig problematisch sein muss, solange die Betriebstemperatur gering genug ist und kein Reaktionspartner für das Strontium angeboten wird. Jedoch zeigen die durchgeführten Arbeiten auch, dass bereits der Wechsel auf realitätsnähere Betriebsbedingungen die Kathode beeinträchtigt. So verstärkt die Anwesenheit von Wasserdampf im Kathodengas die Strontiumsegregation und bietet gleichzeitig einen Reaktionspartner, da nun $\text{Sr}(\text{OH})_2$ abdampfen kann. Dadurch wird der Kathode Strontium entzogen und als Konsequenz die Leistungsfähigkeit beeinflusst. Im Extremfall resultiert eine Abnahme der Stabilität der Kathode. Gleichzeitig fördert der Wasserdampf auch das Abdampfen gasförmiger Chromspezies. Gelingt es, eine effektive Chromverdampfungsschutzschicht und ein Stackdesign zu entwickeln, welches Sauerstoffpartialdruckgradienten in der Kathodenschicht minimiert, so ist ein weiterer Meilenstein erreicht, um den Langzeitbetrieb einer MSC zu ermöglichen.

6. Ausblick

Um noch tiefere Einblicke in die Strontiumsegregation und den Mechanismus der Chromabscheidung insbesondere unter MSC Bedingungen zu erhalten, bietet es sich an, die durchgeführten Experimente mit PLD-Dünnschichten zu ergänzen. Neben einer Variation der PLD-Prozessparameter, um eine ähnliche Stöchiometrie zwischen Schicht und Target zu erreichen, ist es interessant die reduzierende Sinterung auch bei den Schichten nachzuvollziehen. Diese definiert, wie viel Strontium an die Oberfläche der Kathode segregiert und wie der Ausgangspunkt vor dem Lastbetrieb einer Zelle aussieht. Auch eine verstärkte Variation der Auslagerungsparameter könnte weitere Einblicke in das Verhalten einer Kathode unter realen Betriebsbedingungen geben. Ein erster Schritt wurde bereits in dieser Arbeit getan, indem LSCF58-Schichten in feuchter Luft ausgelagert wurden. Insgesamt hat sich die Kombination aus ICP-MS, XPS und einer bildgebenden Methode bewährt. Für zukünftige Untersuchungen ist es sinnvoll vermehrt das AFM einzusetzen, da dieses die nur schwach ausgeprägte Oberflächenstrukturierung der PLD-Schichten besser abbilden kann als das REM.

Für die systematische Untersuchung der Chromdegradation an Realstrukturen steht mit der Festphasenvergiftung eine vielfältige Methode zu Verfügung. Diese kann in einem nächsten Schritt dazu eingesetzt werden, um während Einzelzellmessungen die Auswirkungen der Chromdegradation weiter zu untersuchen. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen sind lediglich ein Startpunkt für solche Experimente. Neben Langzeitmessungen ist vor allem interessant, wie sich das gebildete SrCrO_4 unter hoher Stromdichte verhält. Mittels Variation des Chromgehalts der eingesetzten Paste lassen sich zudem unterschiedliche Stadien der Chromvergiftung simulieren.

Für die Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Chromvergiftung mittels Gasphasenabscheidung wäre eine komplette Neuplanung des Versuchsstandes möglich. Mit den während dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen scheint ein Design, bei dem die Chromquelle und die Probe in nur einem Bauteil direkt in Serie angeordnet sind die beste Option zu sein, sofern es gelingt, den gesamten Volumenstrom, welcher durch die Chromquelle strömt, auch über die Probe zu leiten. Allerdings könnte auch so ein Aufbau nicht die Limitierung aufheben, dass lediglich symmetrische Proben mit MSC-Kathode, nicht aber Vollzellen, eingesetzt werden können. Ursache hierfür ist die Oxidation des Nickels in der Anode und des Metallsubstrates bei der Chromvergiftung mit einem sauerstoffreichen Trägergas. Für MSCs ist die Festphasenvergiftung daher die vielversprechendere Methode.

Alle bislang durchgeführten Arbeiten legen nahe, dass auch im Betrieb eines MSC-Stack mit erheblicher Chromdegradation zu rechnen ist. Aufgrund der Mikrostruktur der MSC-Kathode kann sogar eine schwerwiegendere Degradation eintreten, als es beispielsweise bei ASC der Fall ist. Um diesen Umstand näher zu beleuchten ist es von Interesse, eine MSC mittels FIB-SEM zu untersuchen und mit tatsächlichen Mikrostrukturdaten die durchgeführten Simulationen auf Basis des Modells vom KIT IAM-WET zu wiederholen. Damit lässt sich der Partialdruck an der Grenze zwischen der Kathode und der GDC-Barrierschicht vorhersagen

und Abhängigkeiten von der Stromdichte und den Volumenströmen der Gase ableiten. Im besten Fall kann durch solche Berechnungen auch bestimmt werden, wie breit die Gaskanäle oberhalb der Kathode sein müssen, damit keine Zellschädigung in Folge eines Sauerstoffmangels auftritt. Eine solche Untersuchung ist besonders deshalb von Interesse, da nicht nur die Chromabscheidung sondern auch die Stabilität der Kathode maßgeblich vom Sauerstoffpartialdruck abhängen. Um die Chromdegradation zu unterbinden ist es erforderlich, eine effektive Schutzschicht auf den metallischen Interkonnektor aufzutragen. Neben den kostenintensiven APS-Schutzschichten ist daher auch die Entwicklung einer günstigeren Alternative, beispielsweise durch eine Kombination von WPS und Reaktivintern, interessant. Die, je nach Einsatzzweck, teils sehr fordernden Betriebsbedingungen einer MSC werden neben der Zelle auch die Schutzschichten schwer beanspruchen. Für einen Einsatz im mobilen Sektor, beispielsweise als Range-Extender, ist ein sehr schnelles Aufheizen der Zelle nötig. Dadurch ist die Thermozyklrierbarkeit der Schicht ein kritischer Faktor den es schließlich zu untersuchen gilt. Nach aktuellem Stand ist der Einsatz einer Schutzschicht auf dem Interkonnektor die aktuell beste Möglichkeit, um die chrombedingte Alterung im Stack zu verhindern. Je nach Aufbau des Gesamtsystems, also dem Stack inklusive der kompletten Peripherie (z. B. Reformer, Verrohrung, etc.), kann es zudem sinnvoll sein, einen Chromfänger (z. B. aus Na_2CO_3 oder LSC) direkt vor den Lufteinlass der Stacks zu setzen um gasförmige Chromspezies aus anderen Quellen als dem Interkonnektor zu binden bevor sie in den Stack gelangen.

Literaturverzeichnis

- [1] AG Energiebilanzen, Bruttostromerzeugung in Deutschland 2016 in TWh; vorläufige Zahlen, z.T. geschätzt, 2016.
- [2] E.ON SE, Technische Daten Kraftwerk Irsching, Bayern, <http://www.eon.com/content/eon-content-pool/eon/de/finders/asset-finder/irsching.html>, 2015.
- [3] Uniper SE, N-ERGIE AG, Mainova AG, ENTEGA AG, Eigentümer der Gaskraftwerke Irsching 4 und 5 zeigen erneut Stilllegung an, 2017.
- [4] Michael Strogies, Patrick Gniffke, Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2017: Nationaler Inventarbericht zum Deutschen Treibhausgasinventar 1990 – 2015. Umweltbundesamt - UNFCCC-Submission, 2017.
- [5] U. Nadja Richter, Daten zum Verkehr. Ausgabe 2012, 1st ed., Dessau, 2012.
- [6] Andrea Hütter, Deutschland bei Pkw-Ausstattung auf Rang 9 in der EU, Wiesbaden, 2013.
- [7] Kraftfahrtbundesamt, Jahresbilanz des Fahrzeugbestandes 1. Januar 2017, https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/bestand_node.html (accessed 1.09.2017).
- [8] Junker Deutschland, Zukunft Brennstoffzelle: Verkaufsstart der stromerzeugenden Heizung CeraPower FC auf Brennstoffzellenbasis von Junkers, Wetzlar, 2016.
- [9] SOLIDpower GmbH, SOLIDpower gewinnt mit der ecotaris GmbH einen neuen starken Handelspartner, Heinsberg, 2017.
- [10] T. Franco, M. Haydn, R. Mücke, A. Weber, M. Rüttinger, O. Büchler, S. Uhlenbruck, N.H. Menzler, A. Venskutonis, L.S. Sigl, Development of Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells, in: 219th ECS Meeting, ECS, 2011, pp. 343–349.
- [11] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [12] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews 6 (2002) 433–455.
- [13] C.M. Berger, A. Mahmoud, R.P. Hermann, W. Braun, E. Yazhenskikh, Y.J. Sohn, N.H. Menzler, O. Guillon, M. Bram, T. Troczynski, Calcium-Iron Oxide as Energy Storage Medium in Rechargeable Oxide Batteries, Journal of the American Ceramic Society 99 (2016) 4083–4092.
- [14] N. Xu, X. Li, X. Zhao, J.B. Goodenough, K. Huang, A novel solid oxide redox flow battery for grid energy storage, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 4942.
- [15] Q. Fang, C.M. Berger, N.H. Menzler, M. Bram, L. Blum, Electrochemical characterization of Fe-air rechargeable oxide battery in planar solid oxide cell stacks, Journal of Power Sources 336 (2016) 91–98.
- [16] V.M. Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung, Weinheim, 2003.

- [17] B.B. Ebbinghaus, Thermodynamics of gas phase chromium species: The chromium oxides, the chromium oxyhydroxides, and volatility calculations in waste incineration processes, *Combustion and Flame* 93 (1993) 119–137.
- [18] M.L. Perry, T.F. Fuller, A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) S59.
- [19] C. Sun, U. Stimming, Recent anode advances in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 247–260.
- [20] K. Hassmann, SOFC Power Plants, the Siemens-Westinghouse Approach, *Fuel Cells* 1 (2001) 78–84.
- [21] K. Huang, S.C. Singhal, Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review, *Journal of Power Sources* 237 (2013) 84–97.
- [22] S.H. Clarke, A.L. Dicks, K. Pointon, T.A. Smith, A. Swann, Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells, *Catalysis Today* 38 (1997) 411–423.
- [23] H. Koide, Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC, *Solid State Ionics* 132 (2000) 253–260.
- [24] Irvine, John T. S., Dobson, Jeremy W. L., T. Politova, S. García Martín, A. Shenouda, Co-doping of scandia–zirconia electrolytes for SOFCs, *Faraday Discuss* 134 (2007) 41–49.
- [25] Y. Ji, J. Kilner, M. Carolan, Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)–LaSrMnO (LSM) composites, *Solid State Ionics* 176 (2005) 937–943.
- [26] N. Sammes, C. Zhihong, Ionic conductivity of ceria/yttria stabilized zirconia electrolyte materials, *Solid State Ionics* 100 (1997) 39–44.
- [27] N.H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells, *J Mater Sci* 45 (2010) 3109–3135.
- [28] M. Mogensen, N. Sammes, G. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63–94.
- [29] A. Mai, V. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stöver, Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells ☆Part I. Variation of composition, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1341–1350.
- [30] F. Tietz, Thermal expansion of SOFC materials, *International Journal of Ionics The Science and Technology of Ionic Motion* (1999) 129–139.
- [31] L. Kindermann, D. Das, D. Bahadur, R. Wei, H. Nickel, K. Hilpert, Chemical Interactions between La-Sr-Mn-Fe-O-Based Perovskites and Yttria-Stabilized Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) 909–914.
- [32] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou, Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics* 138 (2000) 79–90.
- [33] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1–10.
- [34] L. Wang, R. Merkle, J. Maier, Oxygen Reduction Kinetics and Transport Properties of (Ba,Sr)(Co,Fe)O, in: *ECS Transactions*, ECS, 2009, pp. 2497–2505.

- [35] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst A* 32 (1976) 751–767.
- [36] L. Tai, Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, *Solid State Ionics* 76 (1995) 273–283.
- [37] H. Geisler, A. Kromp, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Performance of MIEC Cathodes in SOFC Stacks Evaluated by Means of FEM Modeling, *ECS Transactions* 61 (2014) 191–201.
- [38] S.-i. Hashimoto, Y. Fukuda, M. Kuhn, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Oxygen nonstoichiometry and thermo-chemical stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), *Solid State Ionics* 181 (2010) 1713–1719.
- [39] M. Kuhn, Y. Fukuda, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Oxygen Nonstoichiometry of Perovskite-type La, in: 219th ECS Meeting, ECS, 2011, pp. 1881–1890.
- [40] A. Beez, X. Yin, N.H. Menzler, R. Spatschek, M. Bram, Insight into the Reaction Mechanism of $(\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40})(\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80})\text{O}_{3-\delta}$ Cathode with Volatile Chromium Species at High Current Density in a Solid Oxide Fuel Cell Stack, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) F3028–F3034.
- [41] G.M. Rupp, A. Limbeck, M. Kubicek, A. Penn, M. Stöger-Pollach, G. Friedbacher, J. Fleig, Correlating surface cation composition and thin film microstructure with the electrochemical performance of lanthanum strontium cobaltite (LSC) electrodes, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 7099.
- [42] K. Szot, W. Speier, Surfaces of reduced and oxidized SrTiO_3 from atomic force microscopy, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 5909–5926.
- [43] F.S. Baumann, J. Fleig, M. Konuma, U. Starke, H.-U. Habermeier, J. Maier, Strong Performance Improvement of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ SOFC Cathodes by Electrochemical Activation, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2074.
- [44] H. Ding, A.V. Virkar, M. Liu, F. Liu, Suppression of Sr surface segregation in $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x(\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y)\text{O}_{(3-\delta)}$: a first principles study, *Physical chemistry chemical physics* PCCP 15 (2013) 489–496.
- [45] S.P. Simner, M.D. Anderson, M.H. Engelhard, J.W. Stevenson, Degradation Mechanisms of La–Sr–Co–Fe–O₃ SOFC Cathodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A478.
- [46] H. Wang, K.J. Yakal-Kremski, T. Yeh, G.M. Rupp, A. Limbeck, J. Fleig, S.A. Barnett, Mechanisms of Performance Degradation of $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F581–F585.
- [47] T. Franco, M. Haydn, A. Weber, W. Schafbauer, L. Blum, U. Packbier, D. Roehrens, N.H. Menzler, J. Rechberger, A. Venskutonis, L.S. Sigl, H.P. Buchkremer, The Status of Metal-Supported SOFC Development and Industrialization at Plansee, *ECS Transactions* 57 (2013) 471–480.
- [48] A. Venskutonis, M. Brandner, W. Kraussler, L. Sigl, High Volume Fabrication of Ready-to-Stack Components For Planar SOFC concepts, in: 216th ECS Meeting, October 4 - October 9, 2009, pp. 1353–1359.

- [49] M.C. Tucker, Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 4570–4582.
- [50] S. Uhlenbruck, N. Jordan, D. Sebold, H.P. Buchkremer, V.A.C. Haanappel, D. Stöver, Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O₂-δ interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells, *Thin Solid Films* 515 (2007) 4053–4060.
- [51] M. Haydn, K. Ortner, T. Franco, N.H. Menzler, A. Venskutonis, L.S. Sigl, Development of metal supported solid oxide fuel cells based on powder metallurgical manufacturing route, *Powder Metallurgy* 56 (2014) 382–387.
- [52] S. Tang, U. Schulz, Gas flow sputtering — An approach to coat complex geometries and Non Line of Sight areas, *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) 1087–1091.
- [53] P. Blennow, J. Hjelm, T. Klemensø, S. Ramousse, A. Kromp, A. Leonide, A. Weber, Manufacturing and characterization of metal-supported solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 7117–7125.
- [54] R.T. Leah, A. Bone, A. Selcuk, D. Corcoran, M. Lankin, Z. Dehaney-Steven, M. Selby, P. Whalen, Development of Highly Robust, Volume-Manufacturable Metal-Supported SOFCs for Operation Below 600°, in: 219th ECS Meeting, ECS, 2011, pp. 351–367.
- [55] N. Brandon, *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability: Critical Challenges in Fuel Cells*, Elsevier Science, Saint Louis, 2017.
- [56] R.T. Leah, A. Bone, E. Hammer, A. Selcuk, M. Rahman, A. Clare, S. Mukerjee, M. Selby, Development Progress on the Ceres Power Steel Cell Technology Platform: Further Progress Towards Commercialization, *ECS Trans.* 78 (2017) 87–95.
- [57] R.T. Leah, A. Bone, E. Hammer, A. Selcuk, M. Rahman, A. Clare, L. Rees, N. Lawrence, A. Ballard, T. Domanski, S. Mukerjee, M. Selby, Development of High Efficiency Steel Cell Technology for Multiple Applications, *ECS Transactions* 78 (2017) 2005–2014.
- [58] H. Tu, U. Stimming, Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 284–293.
- [59] D. Simwonis, Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 132 (2000) 241–251.
- [60] B. Iwanschitz, L. Holzer, A. Mai, M. Schütze, Nickel agglomeration in solid oxide fuel cells: The influence of temperature, *Solid State Ionics* 211 (2012) 69–73.
- [61] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability, *Journal of Power Sources* 182 (2008) 400–412.
- [62] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbristrit, Materials and technologies for SOFC-components, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1805–1811.
- [63] T. Iwata, Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1521.
- [64] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering: A* 362 (2003) 228–239.
- [65] J.W. Yun, S.P. Yoon, S. Park, H.S. Kim, S.W. Nam, Analysis of the regenerative H₂S poisoning mechanism in Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂-coated Ni/YSZ anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 787–796.

- [66] S. Zha, Z. Cheng, M. Liu, Sulfur Poisoning and Regeneration of Ni-Based Anodes in Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B201.
- [67] K. Sasaki, K. Susuki, A. Iyoshi, M. Uchimura, N. Imamura, H. Kusaba, Y. Teraoka, H. Fuchino, K. Tsujimoto, Y. Uchida, N. Jingo, H₂ S Poisoning of Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A2023.
- [68] V.A. Rojek-Wöckner, A.K. Opitz, M. Brandner, J. Mathé, M. Bram, A novel Ni/ceria-based anode for metal-supported solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 328 (2016) 65–74.
- [69] M. Gerstl, A. Nenning, R. Iskandar, V. Rojek-Wöckner, M. Bram, H. Hutter, A.K. Opitz, The Sulphur Poisoning Behaviour of Gadolinia Doped Ceria Model Systems in Reducing Atmospheres, *Materials* 9 (2016) 649.
- [70] E. Bucher, C. Gspan, F. Hofer, W. Sitte, Sulphur poisoning of the SOFC cathode material La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}, *Solid State Ionics* 238 (2013) 15–23.
- [71] N.H. Menzler, A. Beez, N. Grünwald, D. Sebold, Q. Fang, R. Vaßen, Diffusion-Related SOFC Stack Degradation, *ECS Trans.* 78 (2017) 2223–2230.
- [72] J.W. Fergus, Metallic interconnects for solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering: A* 397 (2005) 271–283.
- [73] W.J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells – a review, *Materials at High Temperatures* 20 (2003) 115–127.
- [74] R. Trebbels, T. Markus, L. Singheiser, Reduction of Chromium Evaporation with Manganese-based Coatings, in: 216th ECS Meeting, October 4 - October 9, 2009, pp. 1417–1422.
- [75] O. Thomann, M.H. Pihlatie, J.A. Schuler, O. Himanen, J. Kiviaho, Method for Measuring Chromium Evaporation from SOFC Balance-of-Plant Components, in: 219th ECS Meeting, ECS, 2011, pp. 2609–2616.
- [76] M. Casteel, D. Lewis, P. Willson, M. Alinger, Ionic Conductivity Method for measuring vaporized chromium species from solid oxide fuel cell interconnects, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 6818–6829.
- [77] X. Chen, Y. Zhen, J. Li, S.P. Jiang, Chromium deposition and poisoning in dry and humidified air at (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO_{3+δ} cathodes of solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2477–2485.
- [78] C. Gindorf, L. Singheiser, K. Hilpert, Vaporisation of chromia in humid air, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 384–387.
- [79] S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake, T. Saitoh, Degradation phenomena in the cathode of a solid oxide fuel cell with an alloy separator, *Journal of Power Sources* 55 (1995) 73–79.
- [80] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, Dependence of SOFC Cathode Degradation by Chromium-Containing Alloy on Compositions of Electrodes and Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A126.
- [81] S.P. Jiang, A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃ electrodes, *Solid State Ionics* 146 (2002) 1–22.

- [82] E. Konyshева, H. Penkalla, E. Wessel, J. Mertens, U. Seeling, L. Singheiser, K. Hilpert, Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy Cr5Fe1Y2O3 and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A765.
- [83] S.P. Jiang, Y. Zhen, Mechanism of Cr deposition and its application in the development of Cr-tolerant cathodes of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1459–1464.
- [84] D. Roehrens, A. Neumann, A. Beez, I.C. Vinke, L.G.J. de Haart, N.H. Menzler, Formation of chromium containing impurities in (La,Sr)MnO₃ solid-oxide-fuel-cell cathodes under stack operating conditions and its effect on performance, *Ceramics International* 42 (2016) 9467–9474.
- [85] H.Y. Lee, Active Reaction Sites for Oxygen Reduction in La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃/YSZ Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2659.
- [86] X.J. Chen, S.H. Chan, K.A. Khor, Defect Chemistry of La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} under Cathodic Polarization, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A144.
- [87] S.P. Jiang, S. Zhang, Y.D. Zhen, A fast method for the investigation of the interaction between metallic interconnect and Sr-doped LaMnO₃ of solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering: B* 119 (2005) 80–86.
- [88] M. Backhaus-Ricoult, Interface chemistry in LSM–YSZ composite SOFC cathodes, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2195–2200.
- [89] S.P. Jiang, J.P. Zhang, L. Apateanu, K. Foger, Deposition of Chromium Species at Sr-Doped LaMnO₃ Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells. I. Mechanism and Kinetics, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4013.
- [90] S.P. Simner, M.D. Anderson, G.-G. Xia, Z. Yang, L.R. Pederson, J.W. Stevenson, SOFC Performance with Fe-Cr-Mn Alloy Interconnect, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A740.
- [91] E. Konyshева, Effect of current density on poisoning rate of Co-containing fuel cell cathodes by chromium, *Russ J Electrochem* 50 (2014) 630–637.
- [92] S.P. Jiang, S. Zhang, Y. Zhen, Deposition of Cr Species at (La,Sr)(Co,Fe)O₃ Cathodes of Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A127.
- [93] K. Hilpert, Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3642.
- [94] F. Poulsen, Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of (La_{1-x}Sr_x)_yMnO_{3±δ}, *Solid State Ionics* 129 (2000) 145–162.
- [95] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer-Verlag US, Boston, MA, 2009.
- [96] J.H. Zhu, S.J. Geng, Z.G. Lu, W.D. Porter, Evaluation of Binary Fe–Ni Alloys as Intermediate-Temperature SOFC Interconnect, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1288.
- [97] N. Grünwald, D. Sebold, Y.J. Sohn, N.H. Menzler, R. Vaßen, Self-healing atmospheric plasma sprayed Mn 1.0 Co 1.9 Fe 0.1 O 4 protective interconnector coatings for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 363 (2017) 185–192.
- [98] L. Blum, P. Batfalsky, Q. Fang, de Haart, L. G. J., J. Malzbender, N. Margaritis, N.H. Menzler, R. Peters, SOFC Stack and System Development at Forschungszentrum Jülich, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1199-F1205.

- [99] M.A. Uddin, A.N. Aphale, B. Hu, U. Pasaogullari, P. Singh, In-Cell Chromium Getters to Mitigate Cathode Poisoning in SOFC Stack, *ECS Transactions* 78 (2017) 1039–1046.
- [100] Y.-S. Chou, J.P. Choi, J.W. Stevenson, C. Liang, B. Hu, W. Rodriguez, A.N. Aphale, P. Singh, Performance and Microstructure of a Novel Cr-Getter Material with LSCF-Based Cells in a Generic Stack Test Fixture, *ECS Transactions* 78 (2017) 1047–1054.
- [101] N.H. Menzler, I. Vinke, H. Lippert, Chromium Poisoning of LSM Cathodes - Results from Stack Testing, in: *ECS Transactions*, ECS, 2009, pp. 2899–2908.
- [102] J.A. Schuler, A.J. Schuler, D. Penner, A. Hessler-Wyser, C. Ludwig, J. van herle, Mitigating Cr Contamination by Hot Air Filtering in Solid Oxide Fuel Cells, *Electrochem. Solid-State Lett.* 14 (2011) B132.
- [103] H.M. Christen, G. Eres, Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides, *Journal of physics. Condensed matter an Institute of Physics journal* 20 (2008) 264005.
- [104] P. Willmott, Deposition of complex multielemental thin films, *Progress in Surface Science* 76 (2004) 163–217.
- [105] A. Miotello, R. Kelly, Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3535–3537.
- [106] C. Herzig, Insights into the PLD Proces via ICP-MS Analysis of LSCF Model-Type Thin Films: Master's Thesis, TU Wien, 2017.
- [107] D. Udomsilp, D. Roehrens, N.H. Menzler, C. Bischof, L.G.J. de Haart, A.K. Opitz, O. Guillon, M. Bram, High-Performance Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells by Advanced Cathode Processing, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) F1375-F1384.
- [108] W. Kollenberg, *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*, 2nd ed., Vulkan-Verl., Essen, 2009.
- [109] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The Reflection of X-rays by Crystals, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 88 (1913) 428–438.
- [110] N.H. Menzler, P. Batfalsky, S.M. Gross, V. Shemet, F. Tietz, Post-Test Characterization of an SOFC Short-Stack after 17,000 Hours of Steady Operation, in: 219th ECS Meeting, ECS, 2011, pp. 195–206.
- [111] G.M. Rupp, H. Téllez, J. Druce, A. Limbeck, T. Ishihara, J. Kilner, J. Fleig, Surface chemistry of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} thin films and its impact on the oxygen surface exchange resistance, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 22759–22769.
- [112] M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser, Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A295.
- [113] N. Ni, S.J. Cooper, R. Williams, N. Kemen, D.W. McComb, S.J. Skinner, Degradation of (La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.95}(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-δ} Solid Oxide Fuel Cell Cathodes at the Nanometer Scale and below, *ACS applied materials & interfaces* 8 (2016) 17360–17370.
- [114] J. Rubio-Zuazo, G.R. Castro, Information depth determination for hard X-ray photoelectron spectroscopy up to 15 keV photoelectron kinetic energy, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 1438–1443.

- [115] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994) 165–176.
- [116] W. Jung, H.L. Tuller, Investigation of surface Sr segregation in model thin film solid oxidefuel cell perovskite electrodes, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5370–5378.
- [117] D.J. Keeble, S. Wicklein, L. Jin, C.L. Jia, W. Egger, R. Dittmann, Nonstoichiometry accommodation in SrTiO₃ thin films studied by positron annihilation and electron microscopy, *Phys. Rev. B* 87 (2013).
- [118] C. Xu, S. Wicklein, A. Sambri, S. Amoruso, M. Moors, R. Dittmann, Impact of the interplay between nonstoichiometry and kinetic energy of the plume species on the growth mode of SrTiO₃ thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 34009.
- [119] L. Tai, Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO₃. Part 1. The system La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}FeyO₃, *Solid State Ionics* 76 (1995) 259–271.
- [120] J. Fergus, Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects, *Solid State Ionics* 171 (2004) 1–15.
- [121] D. Udomsilp, D. Roehrens, N.H. Menzler, A.K. Opitz, O. Guillon, M. Bram, Novel processing of La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathodes for metal-supported fuel cells, *Materials Letters* 192 (2017) 173–176.
- [122] L. Blum, de Haart, L. G. J., J. Malzbender, N. Margaritis, N.H. Menzler, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Achieves 70 000 Hours of Continuous Operation, *Energy Technol.* 4 (2016) 939–942.
- [123] H. Wang, S.A. Barnett, Sr Surface Segregation on La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Porous Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, *ECS Transactions* 78 (2017) 905–913.
- [124] R.C. Ropp, *Encyclopedia of the alkaline earth compounds*, Elsevier, Oxford, 2013.
- [125] T. Carraro, J. Joos, B. Rüger, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, 3D finite element model for reconstructed mixed-conducting cathodes, *Electrochimica Acta* 77 (2012) 315–323.
- [126] S.-N. Lee, A. Atkinson, J. Kilner, Effect of Chromium on La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013) F629-F635.
- [127] J. Fergus, Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3664–3671.
- [128] W. Liu, E.Y. Konyshova, Conductivity of SrCrO₄ and Its Influence on Deterioration of Electrochemical Performance of Cathodes in Solid Oxide Fuel Cells, *ECS Transactions* 59 (2014) 327–332.
- [129] S.M. Gross, D. Federmann, J. Remmel, M. Pap, Reinforced composite sealants for solid oxide fuel cell applications, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 7338–7342.
- [130] P. Batfalsky, J. Malzbender, N.H. Menzler, Post-operational characterization of solid oxide fuel cell stacks, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 11399–11411.
- [131] N.H. Menzler, D. Sebold, E. Wessel, Interaction of La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathode with volatile Cr in a stack test – Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy investigations, *Journal of Power Sources* 254 (2014) 148–152.

- [132] H. Geisler, A. Kromp, J. Joos, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Stationary 2D FEM Model Framework for SOFC Stack Performance Prediction, *ECS Transactions* 68 (2015) 3043–3050.
- [133] H. Geisler, A. Kromp, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Stationary FEM Model for Performance Evaluation of Planar Solid Oxide Fuel Cells Connected by Metal Interconnectors: I. Model Framework and Validation, *Journal of the Electrochemical Society* 161 (2014) F778-F788.
- [134] S. Wang, M. Katsuki, T. Hashimoto, M. Dokiya, Expansion Behavior of $\text{Ce}(1-y)\text{Gd}(y)\text{O}$ ($2.0-0.5y-6$) under Various Oxygen Partial Pressures Evaluated by HTXRD, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A952.
- [135] S.B. Adler, Chemical Expansivity of Electrochemical Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 2117–2119.
- [136] Bouwmeester, H. J. M., Den Otter, M. W., B.A. Boukamp, Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, *J Solid State Electrochem* 8 (2004) 599–605.
- [137] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M.-A. van Ende, FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016, *Calphad* 54 (2016) 35–53.
- [138] X. Chen, P. Hou, C. Jacobson, S. Visco, L. Dejonghe, Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties, *Solid State Ionics* 176 (2005) 425–433.
- [139] R. Trebbels, T. Markus, L. Singheiser, Investigation of Chromium Vaporization From Interconnector Steels With Spinel Coatings, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 7 (2010) 11013.
- [140] F. Han, R. Mücke, T. van Gestel, A. Leonide, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Novel high-performance solid oxide fuel cells with bulk ionic conductance dominated thin-film electrolytes, *Journal of Power Sources* 218 (2012) 157–162.
- [141] L. Blum, L.G.J. de Haart, J. Malzbender, N.H. Menzler, J. Remmel, R. Steinberger-Wilckens, Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development, *Journal of Power Sources* 241 (2013) 477–485.
- [142] H. Orui, K. Watanabe, R. Chiba, M. Arakawa, Application of $\text{LaNi}(\text{Fe})\text{O}_3$ as SOFC Cathode, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1412.
- [143] T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa, K. Sato, Cr Poisoning Suppression in Solid Oxide Fuel Cells Using $\text{LaNi}(\text{Fe})\text{O}_3$ Electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A9.
- [144] Y.-J. Choe, J.-U. Seo, K.-J. Lee, M.-J. Lee, H.-J. HWANG, Cr-poisoning under open-circuit condition in $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ -based nano composite cathodes for solid oxide fuel cells prepared by infiltration process, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26 (2016) 1367–1372.
- [145] T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa, K. Sato, Long-Term Chemical Stability of $\text{LaNi}(\text{Fe})\text{O}_3$ as a Cathode Material in Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B379.

- [146] M.K. Stodolny, B.A. Boukamp, D.H.A. Blank, F.P.F. van Berkel, Cr-poisoning of a $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ cathode under current load, *Journal of Power Sources* 209 (2012) 120–129.
- [147] S.C. Paulson, V.I. Birss, Chromium Poisoning of LSM-YSZ SOFC Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1961.
- [148] V.A.C. Haanappel, A. Mai, S. Uhlenbruck, F. Tietz, Characterization of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells With PSCF Cathode, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 6 (2009) 11007.

Band / Volume 401

Numerical Simulation of Plasma Spray-Physical Vapor Deposition

P. Wang (2017), IX, 127 pp

ISBN: 978-3-95806-282-5

Band / Volume 402

**The Selective Separation of Am(III) from Highly Radioactive
PUREX Raffinate**

P. Kaufholz (2017), IV, 173 pp

ISBN: 978-3-95806-284-9

Band / Volume 403

**Spatio-Temporal Estimation and Validation of Remotely Sensed
Vegetation and Hydrological Fluxes in the Rur Catchment, Germany**

M. Ali (2018), xvi, 116 pp

ISBN: 978-3-95806-287-0

Band / Volume 404

**Thermomechanical Characterization of Advanced
Ceramic Membrane Materials**

Y. Zou (2018), xvi, 168 pp

ISBN: 978-3-95806-288-7

Band / Volume 405

**Betrachtung der Kristallinitätsentwicklung in mikrokristallinem
Dünnschicht-Silizium mit in-situ Raman-Spektroskopie**

T. Fink (2018), XI, 166 pp

ISBN: 978-3-95806-289-4

Band / Volume 406

**Institute of Energy and Climate Research
IEK-6: Nuclear Waste Management
Report 2015 / 2016**

Material Science for Nuclear Waste Management

S. Neumeier, H. Tietze-Jaensch, D. Bosbach (Eds.)

(2018), 221 pp

ISBN: 978-3-95806-293-1

Band / Volume 407

Reduction properties of a model ceria catalyst at the microscopic scale

J. Hackl (2018), VIII, 98 pp

ISBN: 978-3-95806-294-8

Band / Volume 408

**Comparative Analysis of Infrastructures:
Hydrogen Fueling and Electric Charging of Vehicles**

M. Robinus, J. Linßen, T. Grube, M. Reuß, P. Stenzel, K. Syranidis,
P. Kuckertz and D. Stolten (2018), VII, 108 pp
ISBN: 978-3-95806-295-5

Band / Volume 409

**Reactions between nitrite and soil organic matter and their role in
nitrogen trace gas emissions and nitrogen retention in soil**

J. Wei (2018), XXII, 160 pp
ISBN: 978-3-95806-299-3

Band / Volume 410

**The impact of soil water distribution on root development
and root water uptake of winter wheat**

G. Cai (2018), xviii, 143 pp
ISBN: 978-3-95806-303-7

Band / Volume 411

**Charakterisierung und Optimierung der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode
in metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen**

D. Udomsilp (2018), XI, 176 pp
ISBN: 978-3-95806-304-4

Band / Volume 412

**Formation of Secondary Organic Aerosol from Photo-Oxidation
of Benzene: a Chamber Study**

S. H. Schmitt (2018), III, 250 pp
ISBN: 978-3-95806-305-1

Band / Volume 413

**Mechanismen der chrombasierten Degradation
von metallgestützten Festoxid-Brennstoffzellen**

A. Beez (2018), VIII, 144 pp
ISBN: 978-3-95806-306-8

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 413
ISBN 978-3-95806-306-8