

Elektrochemie und Spektroskopie - *In situ*-Untersuchungen an SOFC-Modellelektroden

Anne-Katrin Huber

Dissertation zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

vom Fachbereich Biologie und Chemie
der Justus-Liebig-Universität Gießen

Gießen

2012

Dekan

Prof. Dr. Holger Zorn

1. Gutachter
2. Gutachter

Prof. Dr. Jürgen Janek
Prof. Dr. Michael Gottfried

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	5
2	Einleitung	13
2.1	Allgemeine Einführung	13
2.1.1	Brennstoffzelltypen	13
2.2	Die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC)	16
2.2.1	Allgemeine Einführung	16
2.2.2	Materialien	16
2.3	Literaturangaben	25
3	<i>In situ</i>-Untersuchungen von SOFC-Kathoden	29
3.1	<i>In situ</i> - und <i>in operando</i> -Untersuchungen von SOFC-Materialien	29
3.2	Elektroden-gestaltung für <i>in situ</i> -Untersuchungen	30
3.2.1	Experimenteller Teil - Herstellung der Modellelektroden	32
3.3	Analysemethoden für <i>in situ</i> -Untersuchungen	37
3.3.1	μ -ESCA	38
3.3.2	Hochdruck-XPS	41
3.3.3	Sekundärionen-Massenspektrometrie	42
3.4	Literaturangaben	46
4	Das System LSM(O₂) YSZ	51
4.1	Einleitung	51
4.2	Struktur der Lanthanmanganate	53
4.3	Defektchemie	55
4.3.1	Sauerstoffüberschussbereich ($3 + \delta$)	56
4.3.2	Sauerstoffdefizitbereich ($3 - \delta$)	58
4.3.3	Defektchemie während der elektrochemischen Polarisation	59
4.4	Ergebnisse und Diskussion des System LSM(O ₂) YSZ	65
4.4.1	Elektrochemische Charakterisierung	66
4.4.2	Morphologische Änderungen	72
4.4.3	Segregationsprozesse	78
4.5	Defektmodell des Systems LSM(O ₂) YSZ	93
4.6	Ergänzende Ergebnisse	102
4.6.1	Elektrochemische Charakterisierung	102
4.6.2	Hochdruck-Röntgenabsorptionsspektroskopie (HP-XPS)	115
4.7	Literaturangaben	118
5	Das System LSCrM(O₂) YSZ	127
5.1	Einleitung	127
5.2	Ergebnisse und Diskussion des Systems LSCrM(O ₂) YSZ	129

5.2.1	Impedanzspektroskopie	130
5.2.2	Segregationsprozesse	135
5.3	Literatur	144
6	Einordnung der Arbeit und Ausblick	145
6.1	Literaturangaben	146
7	Appendix	149
	Danksagung	i

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zusammenfassung des verwendeten Modellsystem	6
1.2	Zusammenfassung der elektrochemischen Charakterisierung	7
1.3	Zusammenfassung der morphologischen Änderungen	8
1.4	Zusammenfassung der Segregationsprozesse	9
2.1	Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle.	14
2.2	Sauerstoffreduktionsmechanismen an einer SOFC-Kathode	21
3.1	Offene Fragen und Untersuchungsmethoden an SOFC-Elektroden	31
3.2	Diffraktogramm des synthetisierten LSM-Pulvers (Pechini-Methode)	34
3.3	Diffraktogramm des synthetisierten LSCrM-Pulvers (Pechini-Methode)	34
3.4	Diffraktogramm einer mittels PLD hergestellten LSM-Dünnschichtelektrode	36
3.5	Diffraktogramm einer mittels PLD hergestellten LSCrM-Dünnschichtelektrode	36
3.6	Geometrie der Modellelektroden	37
3.7	Schematischer Aufbau des Probenhalters für die HP-XPS-Untersuchungen	42
3.8	Skizze des Probenhalters für die quasi <i>in situ</i> -SIMS-Messungen	45
3.9	Schematische Darstellung der SIMS-Auswertung	46
4.1	Elektronische Leitfähigkeit von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$	52
4.2	Kristallstruktur der Perowskite	54
4.3	Vergleich der orthorhombischen und rhomboedrischen Elementarzelle	54
4.4	Struktur des dotierten LSM	55
4.5	Schematischer Verlauf der Sauerstoffnichtstöchiometrie	56
4.6	Lineare Wechselwirkung von Defektclustern	58
4.7	Versetzte Wechselwirkung von Defektclustern	59
4.8	Impedanzspektrum während der ersten Minuten der kathodischen Polarisation	67
4.9	Impedanzspektrum während der kathodischen Polarisation	68
4.10	Impedanzspektrum während der ersten Minuten der anodischen Polarisation	69
4.11	Blasenbildung und Abplatzung der Elektrodenschicht	69
4.12	Impedanzspektrum während der anodischen Polarisation	70
4.13	HREM-Untersuchung vor und nach der kathodischen Polarisation	73
4.14	TEM-Untersuchung vor und nach der kathodischen Polarisation	73
4.15	HREM-Untersuchung vor und nach der anodischen Polarisation	74
4.16	TEM-Untersuchung vor und nach der anodischen Polarisation	75
4.17	<i>In situ</i> -HREM-Untersuchung während der anodischen Polarisation	77
4.18	XPS-Übersichtsspektrum einer LSM-Elektrode	79
4.19	SPEM-Aufnahmen des Strontiums während der elektrochemischen Polarisation	80
4.20	Sr 3d Spektren während der elektrochemischen Polarisation	81
4.21	SPEM-Aufnahmen des Mangans während der elektrochemischen Polarisation	83
4.22	Mn 3p Spektren während der elektrochemischen Polarisation	84
4.23	La 4d Spektren während der elektrochemischen Polarisation	85

4.24	Quasi <i>in situ</i> -Heizexperiment im SIMS	87
4.25	Quasi <i>in situ</i> -Polarisationsexperiment im SIMS	90
4.26	Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der LSM-Phase	95
4.27	Sauerstoffstöchiometriebereich während der durchgeführten Experimente	97
4.28	Änderung des Sauerstoffpartialdruckes während der kathodischen Polarisation	99
4.29	Änderung des Sauerstoffpartialdruckes während der anodischen Polarisation	100
4.30	Defektmodell des Systems LSM(O ₂) YSZ	101
4.31	Zuordnung der ablaufenden Prozesse der Impedanzspektren	106
4.32	Nyquist- (links) und Bodeplot (rechts) einer frisch präparierten LSM-Elektrode	107
4.33	Kathodische Polarisationsreihe einer Siebdruckelektrode ($V_{AG} = - 0,5$ V)	108
4.34	HREM-Untersuchung einer Siebdruckelektrode	109
4.35	Kathodische Polarisationsreihe einer PLD-Elektrode ($V_{AG} = - 0,5$ V)	110
4.36	Kathodische Polarisationsreihe einer PLD-Elektrode ($V_{AG} = - 2,5$ V)	110
4.37	HREM-Untersuchung einer PLD-Elektrode	111
4.38	Anodische Polarisationsreihe einer Siebdruckelektrode ($V_{AG} = + 0,5$ V)	112
4.39	HREM-Untersuchung einer Siebdruckelektrode	113
4.40	Anodische Polarisationsreihe einer PLD-Elektrode ($V_{AG} = + 0,5$ V)	113
4.41	HREM-Untersuchung einer PLD-Elektrode	114
4.42	Sauerstoffstöchiometrie während der HP-XPS-Experimente	116
4.43	Ergebnisse der Hochdruck-XPS-Experimente	117
5.1	Impedanzspektrum während der ersten Minuten der kathodischen Polarisation	131
5.2	Änderung des Sauerstoffpartialdruckes während der kathodischen Polarisation	132
5.3	Impedanzspektrum während der ersten Minuten der anodischen Polarisation	133
5.4	HREM-Untersuchung vor und nach der anodischen Polarisation	134
5.5	Änderung des Sauerstoffpartialdruckes während der anodischen Polarisation	135
5.6	SPEM-Aufnahme des Strontiums auf der LSCrM-Elektrodenoberfläche	137
5.7	Sr 3d Spektren während der elektrochemischen Polarisation	138
5.8	Mn 3p und Cr 3p Spektren während der elektrochemischen Polarisation	139
5.9	La 4d Spektren während der elektrochemischen Polarisation	140
5.10	SIMS-Sekundärionenbilder eines quasi <i>in situ</i> -Polarisationsexperimentes	142
5.11	Defektmodell des Systems LSCrM(O ₂) YSZ	143
7.1	Rohdaten der Sr 3d Spektren des Systems LSM(O ₂) YSZ ($V_{AG} = \pm 1.0$ V)	151
7.2	Rohdaten der Mn 3p Spektren des Systems LSM(O ₂) YSZ ($V_{AG} = \pm 1.0$ V)	152
7.3	Rohdaten der La 4d Spektren des Systems LSM(O ₂) YSZ ($V_{AG} = \pm 1.0$ V)	153
7.4	Rohdaten der Sr 3d Spektren des Systems LSM(O ₂) YSZ	154
7.5	Rohdaten der Mn 3p Spektren des Systems LSM(O ₂) YSZ	155
7.6	Rohdaten der La 4d Spektren des Systems LSM(O ₂) YSZ	156
7.7	Rohdaten der Sr 3d Spektren des Systems LSCrM(O ₂) YSZ ($V_{AG} = \pm 1.0$ V)	157
7.8	Rohdaten der Mn 3p und Cr 3p Spektren des Systems LSCrM(O ₂) YSZ ($V_{AG} = \pm 1.0$ V)	158
7.9	Rohdaten der La 4d Spektren des Systems LSCrM(O ₂) YSZ ($V_{AG} = \pm 1.0$ V)	159
7.10	Rohdaten der Sr 3d Spektren des Systems LSCrM(O ₂) YSZ	160
7.11	Rohdaten der Mn 3p und Cr 3p Spektren des Systems LSCrM(O ₂) YSZ	161
7.12	Rohdaten der La 4d Spektren des Systems LSCrM(O ₂) YSZ	162

1 Zusammenfassung

Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Elektrodensystem Lanthanstrontiummanganat auf dem Festelektrolyten Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid ($\text{LSM}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$) ist eines der bedeutendsten Modellsysteme für das Verständnis von Brennstoffzellkathoden, da es aufgrund seines früheren Einsatzes bis heute eines der am besten untersuchten Systeme ist und damit eine Vielzahl an Literaturdaten existiert. Zusätzlich stellt das Perowskitmaterial LSM die Grundlage für fast alle weiter entwickelten Kathodenmaterialien dar. Trotz der großen Anzahl an durchgeführten Studien an diesem System existieren dennoch offene Fragen in Bezug auf das Verhalten während der elektrochemischen Polarisierung, die in der vorliegenden Arbeit durch die Verwendung von *in situ*-Analysemethoden aufgeklärt werden sollten. Neben diesem etablierten Elektrodensystem wurde ein weiteres Modellsystem, bestehend aus LSCrM auf YSZ, für die vorliegende Arbeit gewählt. LSCrM|YSZ-Elektroden sind bisher nur wenig untersucht worden, werden aber als alternative Anodensysteme diskutiert. Da das LSCrM auch ein denkbare Elektrodenmaterial für die Verwendung in symmetrischen Brennstoffzellen ist und in diesem Falle auch die Eigenschaften im Kathodenbetrieb von Bedeutung sind, wurde das Verhalten dieses Systems während des Brennstoffzellauftriebes unter oxidierenden Bedingungen d.h. unter Kathodenbedingungen untersucht.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss von elektrochemisch getriebenen Segregationsprozessen und Morphologieänderungen auf das elektrochemische Verhalten beider Systeme, die sich während der durchgeführten Untersuchungen ähnlich verhielten. Das verwendete Kathodenmaterial LSM auf dem Elektrolyten YSZ ist bereits elektrochemisch intensiv untersucht worden. Besonderes Interesse gilt hierbei der Frage, warum es während der kathodischen Polarisierung zu einer Aktivierung bzw. während der anodischen Polarisierung zu einer entsprechenden Deaktivierung der Elektrodenkinetik kommt. Mehrere unterschiedliche Modelle sind vorgeschlagen worden, um dieses Phänomen zu erklären. Die zahlreich in der Literatur vorhandenen Untersuchungen beruhen hauptsächlich auf elektrochemischen Experimenten mittels Impedanzspektroskopie oder Zyklovoltammetrie. Örtlich aufgelöste *in situ*-Untersuchungen während der elektrochemischen Polarisierung sind bisher nur in wenigen Arbeitsgruppen verwirklicht worden. Im Fokus der vorliegenden Arbeit stand daher die Anwendung von *in situ*-Untersuchungsmethoden, die ermöglichen, die auftretenden Oberflächenveränderungen am System $\text{LSM}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$ während der elektrochemischen Polarisierung direkt abzubilden. Das bedeutet, die Experimente wurden während der elektrochemischen Polarisierung mittels orts aufgelösten Analysemethoden (XPS und SIMS) durchgeführt. Im besten Falle, wie bei den vorgestellten Hochdruck-XPS-Messungen, fanden die Experimente unter den realen Betriebsbedingungen einer SOFC statt. Die einzelnen Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit gliedern sich folgendermaßen:

Zunächst stand die Präparation eines geeigneten Modellsystems im Mittelpunkt (Abb. 1.1). Hierzu musste der real existierende Brennstoffzellaufbau den geforderten Bedingungen angepasst werden. Im Gegensatz zu den meisten bisher veröffentlichten Arbeiten wurde das reale Kathodensystem dahin gehend vereinfacht, dass nicht mit porösen Elektroden gearbeitet wurde, sondern mittels PLD hergestellte geometrisch gut definierte Dünnschichtelektroden verwendet wurden. Poröse Elektroden haben den Vorteil, dass sie den realen

Bedingungen der technischen Anforderungen entsprechen. Durch die Verwendung von Dünnschichtelektroden konnte allerdings eine Reproduzierbarkeit innerhalb der einzelnen Messungen gewährleistet werden, und der spektroskopische Zugang zu den interessanten Bereichen wie die Elektroden|Elektrolyt-Grenzfläche und die Dreiphasengrenze ist gegeben. Während bei porösen Elektroden die Dreiphasengrenzlänge und die Elektroden|Elektrolyt-Grenzflächenlänge vollkommen undefiniert ist, können diese durch die Präparation von Dünnschichtelektroden mittels PLD gut definiert hergestellt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Dünnschichtelektroden stellen den einfachsten Fall einer gut definierten Modellelektrode dar und ermöglichen die Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung, der Zusammensetzung im Volumen der Elektrode und an der Elektroden|Elektrolyt-Grenzfläche. In der hier gemachten Arbeit stand die Kinetik der Zellreaktion und eine Verbesserung der Zelleistung nicht im Fokus der Untersuchungen und so waren diese Anforderungen an das Elektrodensystem vollkommen ausreichend.

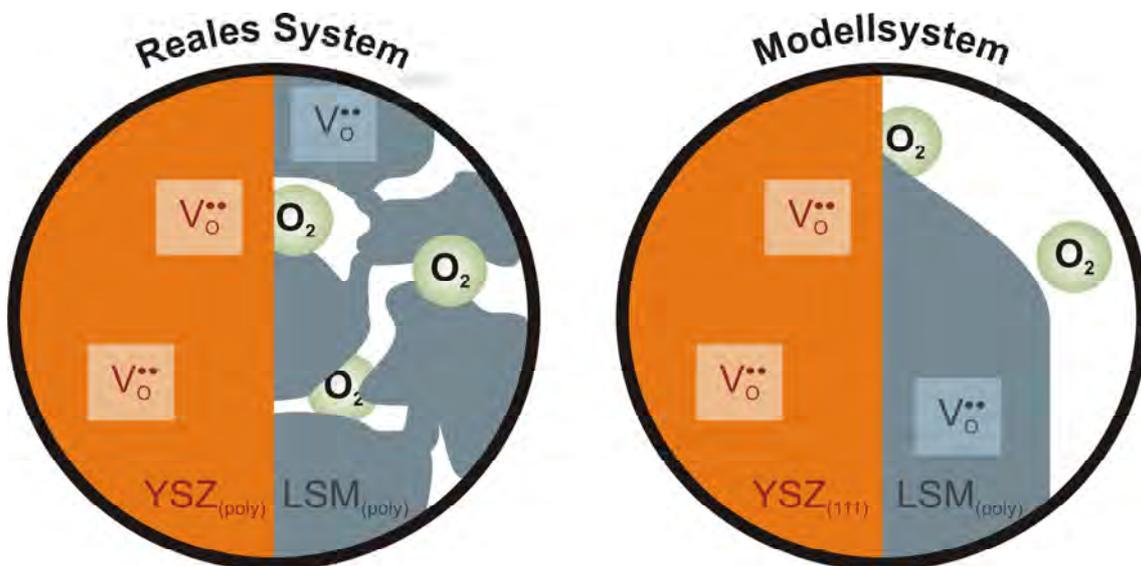


Abbildung 1.1: Zur Verwirklichung der *in situ*-Untersuchungen musste das reale Elektrodensystem vereinfacht werden. Mithilfe der Dünnschichttechnologie wurden dichte Dünnschichtelektroden, die eine gute Reproduzierbarkeit in der Präparation sowie eine gut definierte Geometrie aufweisen, hergestellt.

Die elektrochemische Charakterisierung der Proben erfolgte mittels Impedanzspektroskopie (Abb. 1.2). Da sich die Proben während der elektrochemischen Polarisation stark veränderten und auch die Präparationsbedingungen einen ganz entscheidenden Einfluss auf die Elektrodenkinetik haben, wurde in dieser Arbeit nicht mit Absolutwerten gearbeitet; vielmehr war nur die relative Änderung des Impedanzverhaltens einer Probe während der elektrochemischen Polarisation von Interesse. Das untersuchte Impedanzverhalten deckt sich mit den Ergebnissen in der Literatur. Während der kathodischen Polarisation zeigten alle Elektroden eine Aktivierung, die sich in einer Verringerung des Impedanzhalbkreis ausdrückte. Ein angelegtes anodisches Potenzial erzeugte zu Beginn der Polarisation zunächst ebenfalls eine Aktivierung, welche aber mittels *in situ*-HREM-Untersuchungen

eindeutig der Bildung neuer Dreiphasengrenze durch Abplatzungen der Elektroden­schicht zugeordnet werden konnte. Diese Abplatzungen sind eine Besonderheit bei der Verwendung von dichten Dünnschicht­elektroden und konnten in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt werden. Im weiteren Verlauf der anodischen Polarisation zeigten alle Proben die erwartete Deaktivierung in Form einer Vergrößerung des Impedanzhalbkreises.

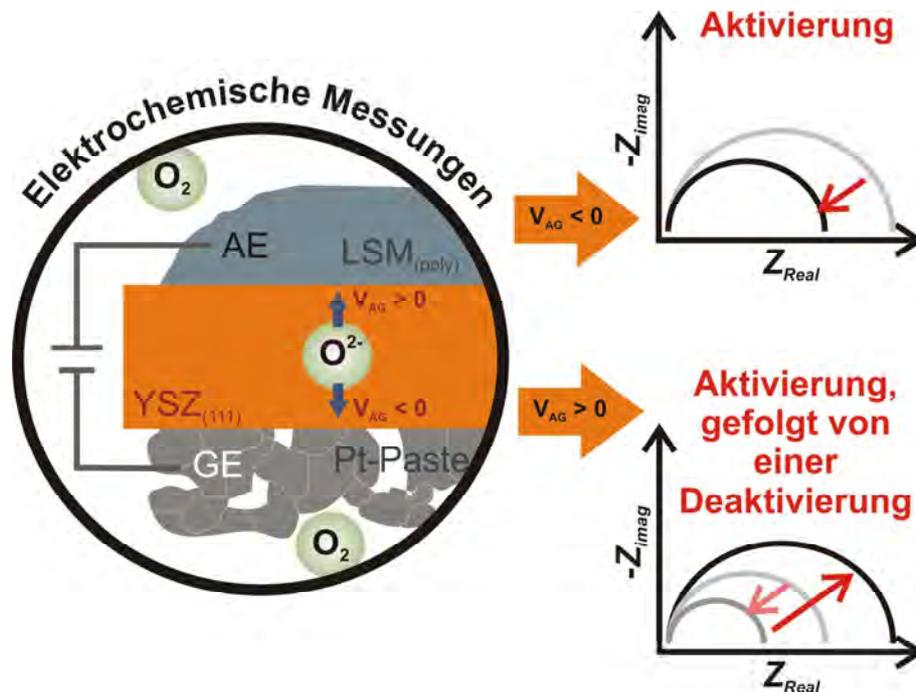


Abbildung 1.2: Während der kathodischen Polarisation kommt es zu einer Verringerung des Polarisationswiderstandes und dementsprechend zu einer Aktivierung der Elektrode, während durch Anlegen eines anodischen Potentials eine Deaktivierung erfolgt. Die zu Beginn auftretende Aktivierung während der anodischen Polarisation ist auf morphologische Änderungen zurückzuführen.

Auftretende Morphologieänderungen während der elektrochemischen Polarisation wurden mittels (*in situ*)-HREM- und TEM-Experimenten untersucht. Die Morphologie der Elektroden während und nach der kathodischen Polarisation zeigte sich als relativ stabil. Die beobachtete Bildung kleiner Nanoporen in der Nähe der Elektroden|Elektrolyt-Grenzfläche ist ein Hinweis darauf, dass die Sauerstoffaktivität vor allem in diesem Bereich stark verringert wurde und erste Zersetzungserscheinungen des Materials auftraten. Für die hier gemachten Untersuchungen konnte die Bildung dieser Poren vernachlässigt werden, da zu keinem Zeitpunkt ein Einfluss dieser auf die Elektrodenkinetik festgestellt wurde. Inwieweit die Bildung von Nanoporen einen Einfluss auf die Langzeitstabilität der Zellen haben wurde nicht untersucht. Die beobachteten morphologischen Änderungen während der anodischen Polarisation, wie die Bildung von Blasen und das Abplatzen von ganzen Teilen der Elektrode, haben ihre Ursache in der Verwendung von Dünnschicht­elektroden und sind daher von untergeordneter Bedeutung für die vorliegende Arbeit. Wichtig ist allerdings die beobachtete Bildung einer Fremdphase an der LSM|YSZ-Grenzfläche. Nach Literaturangaben handelt es sich bei dieser Phase um das Lanthanzirkonat ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), dessen Bildung und Einfluss auf die Elektrodenkinetik der Zelle schon mehrfach in der Literatur diskutiert

wurde. Da das Lanthanzirkonat ein elektronischer Isolator ist, führt dessen Bildung an der Elektroden|Elektrolyt-Grenzfläche zu einer Verschlechterung der Elektrodenkinetik. Da die Bildung des Lanthanzirkonats im Bereich von einigen Stunden erfolgt, die nachgewiesenen Aktivierungs- und Deaktivierungseffekte aber in den ersten Minuten der Polarisation auftraten, wurde auch die beobachtete Fremdphasenbildung weitestgehend vernachlässigt.

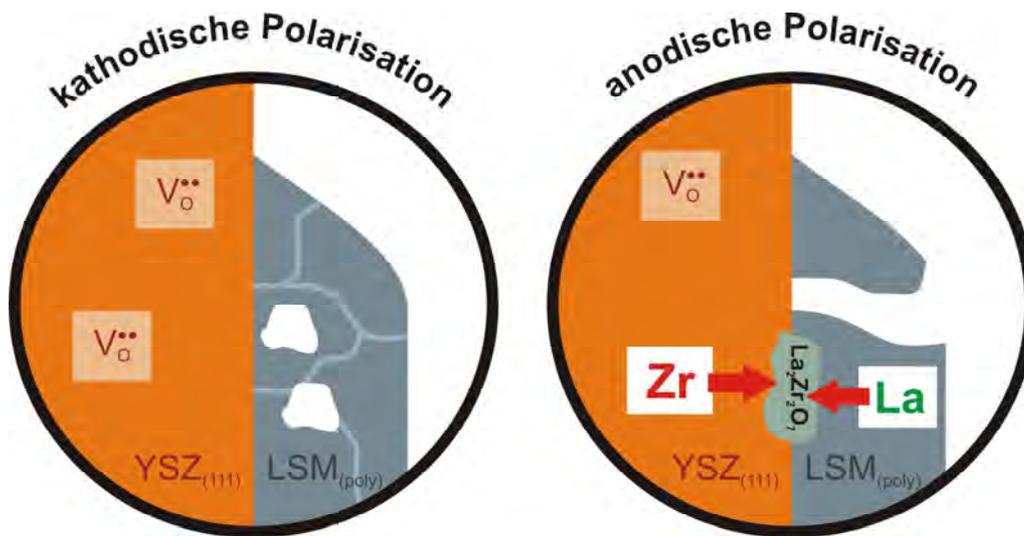


Abbildung 1.3: Die Elektrodenmorphologie ist während der kathodischen Polarisation relativ stabil. Eine Bildung von Nanoporen an der Elektroden|Elektrolyt-Grenzfläche hat keinen Einfluss auf die weiteren Untersuchungen. Während der anodischen Polarisation wurde die Bildung einer isolierenden Fremdphase an der LSM|YSZ-Grenzfläche nachgewiesen. Die beobachtete Bildung von Blasen und Abplatzungen der Elektrodenschicht haben ihre Ursache in der Verwendung der Dünnschichtelektroden und konnten für die weiteren Betrachtungen des Systems LSM(O₂)|YSZ vernachlässigt werden.

Im Mittelpunkt der Arbeit stand die Untersuchung von Segregationsprozessen während der elektrochemischen Polarisation an der Elektrodenoberfläche und der Dreiphasengrenze. Örtlich aufgelöste, oberflächensensitive Analytikmethoden (XPS und SIMS) wurden genutzt, um die lokalen chemischen Änderungen während der elektrochemischen Polarisation zu untersuchen. Außerdem konnte durch Kombination mit den Impedanzmessungen gezeigt werden, dass die beobachteten Segregationsprozesse einen entscheidenden Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden haben. Während der kathodischen Polarisation konnte die Diffusion von Strontium und Mangan aus der Elektrode heraus auf den Elektrolyten bzw. aus dem oberflächennahen Bereich der Elektrode in das Elektrodenvolumen nachgewiesen werden. Begleitet wurden diese Segregationsprozesse von einer Aktivierung der Elektrode. Bei der anodischen Polarisation traten die entsprechenden Rücksegregationen und eine Deaktivierung der Elektrode auf. Komplementär zu den beiden Elementen Mangan und Strontium verhielt sich das Lanthan. Während der kathodischen Polarisation kommt es zu einer Anreicherung auf der Elektrodenoberfläche, welche durch Anlegen eines anodischen Potentials wieder rückläufig ist.

Zusätzlich wurde ein erstes Hochdruck-XPS-Experiment durchgeführt, welches die Segregationsprozesse während der UHV-Messungen im Falle des Strontiums bestätigen konnte. Die beiden anderen Elemente zeigten ein abweichendes Verhalten zu den UHV-Messungen. Da gerätetechnisch bei den durchgeführten HP-XPS-Experimenten eine Grenze gesetzt war, wurde nur eine Messreihe durchgeführt, sodass noch kein aussagekräftiges Bild erhalten werden konnte und weitere Messungen geplant sind.

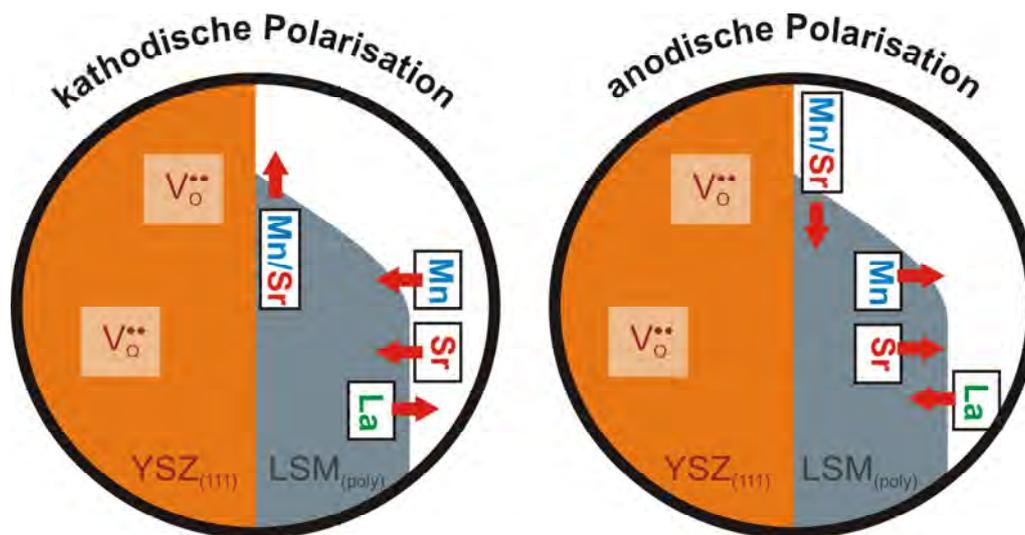


Abbildung 1.4: Während der kathodischen Polarisation segregieren passivierende Strontium- und Manganoxidspezies, die sich während des Herstellungsprozesses auf der Elektrodenoberfläche angereichert haben, in das Volumen der Elektrode. Hierdurch erfolgt eine Aktivierung der Elektrode, während bei Anlegen eines anodischen Potentials die entsprechende Rücksegregation und Deaktivierung auftritt.

Zusammengefasst wurden die Ergebnisse in einem Defektmodell, welches die ablaufenden Prozesse während der elektrochemischen Polarisation an der Elektrodenoberfläche und der Dreiphasengrenze erklärt und deren Einfluss auf die Elektrodenkinetik der Zelle aufklärt. Grundlage des hier aufgestellten Modells ist die komplexe Defektchemie der LSM (LSCrM)-Phase bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken. Im Sauerstoffdefizitbereich, welcher lokal während der kathodischen Polarisation erreicht wird, bilden sich Sauerstoffleerstellen im Material, wodurch die Sauerstoffdiffusion erleichtert wird und die Aktivierung der Sauerstoffreduktionsreaktion die Folge ist. Im Sauerstoffüberschussbereich, dem Ausgangspunkt der durchgeführten Messungen, sind die dominierenden Defekte im Perowskit Kationenleerstellen, die durch Segregation von Strontium und/oder Mangan in Form der entsprechenden Oxide auf die Elektrodenoberfläche gebildet werden. Durch die elektrochemische Polarisation können diese Strontium- und/oder Manganoxidspezies auf der Elektrodenoberfläche gebildet (anodische Polarisation) oder entfernt werden (kathodische Polarisation). Da diese Phasen schlechte elektronische Leiter sind und die aktiven Zentren für die Sauerstoffreduktionsreaktion an der Elektrodenoberfläche und der Dreiphasengrenze blockieren, ist deren Bildung während der anodischen Polarisation verantwortlich für die beobachtete Deaktivierung bzw. das Entfernen erklärt die beobachtete Aktivierung während der kathodischen Polarisation.

Summary

The electrode system LSM(O₂)|YSZ is the commonly used model system for investigations of SOFC cathodes due to the fact that the perovskite phase LSM is the basis of all used cathode materials till now and due to the wide commercial application of LSM|YSZ electrodes. It is one of the most investigated electrode systems and a lot of literature data exist. Despite the huge number of investigations there still exist a lot of open questions mainly concerning the mechanistic understanding of surface reactions during the electrochemical polarization. For the purpose of the present paper we focus on combining state-of-the-art *in situ* spectroscopy with spatial and temporal resolution (μ -ESCA and ToF-SIMS) with electrochemistry to demonstrate that with the development and use of *in situ* techniques new mechanistic informations can be obtained which is of prime importance for a better understanding of phenomena like activation, long term stability and degradation of SOFC components.

Additionally, we investigated a new type of cathode material. LSCrM electrodes are discussed as alternative electrode materials which can operate stable under both oxidizing and reducing atmospheres and give the opportunity to design symmetrical fuel cells. Current research efforts aim to improve the electrocatalytic activity and the cell efficiency. Less is known about long term stability and degradation effects based on surface segregation processes. In our study we were interested in the use of the LSCrM phase as cathode material; therefore the investigations were performed under oxidizing conditions (cathode conditions).

The aim of the present work was to investigate the influence of an electrochemical applied potential on electrochemical promoted segregation processes and morphological changes. The electrode material LSM is often part of electrochemical investigations. Of interest is mainly an activation effect after cathodic polarization for minutes till hours and accordingly the corresponding deactivation by applying an anodic potential. Several research groups have proposed different models to explain this behavior, but most of the literature work focuses on electrochemical investigations by impedance spectroscopy or cyclovoltammetry. Surface related experiments with spatially resolved analytical tools like photoelectron spectroscopy (XPS) or secondary ion mass spectrometry (SIMS) are rare. Therefore, we focus the present work on *in situ* examinations of surface composition changes induced by electrochemical polarization in combination with electrochemical characterization by impedance spectroscopy. In the best case, as demonstrated by our performed HP-XPS experiments, atmospheric conditions should be attained to simulate the real working conditions of a SOFC. Thematically the present work is subdivided into five main topics. First of all, the main challenge was the design of an suitable cathode model system (Abb. 1.1). The crucial step in electrode optimization is the design of the TPB. Small changes in TPB chemistry have a dramatic influence of the oxygen reduction reaction and the cell performance. Therefore, investigations of the local chemistry of the TPB and their influence of the oxygen reduction reaction are important. The commonly used electrodes are a porous mixture of the cathode material (in our case LSM or LSCrM) and the electrolyte (YSZ) to provide a large TPB and high surface area, but these electrodes are not suitable for mechanistic and surface analysis studies because of their undefined TPB length. In contrast, in the present work we used dense thin film electrodes with well defined geometry and TPB length which provide new insight into mechanistic properties. Additionally, this

type of electrode allows to perform well reproducible experiments and the spectroscopic access to interesting regions like the TPB and electrode|electrolyte interface. It is important to note that the present work focuses on the correlation between electrochemistry and surface|interface composition and not on the optimization and performance of the electrode system, therefore, the presented cell design was sufficient.

The electrochemical characterization was performed by impedance spectroscopy (Abb. 1.2). Different studies show that the electrochemical history as well as preparation conditions and thermal treatment strongly influences the impedance response. Therefore the absolute value required to fit the electrode impedance are not relevant in this study. Only relative changes by applying an electrochemical potential were of interest. The present impedance behavior under electrochemical polarization is in good agreement with literature data. The impedance response of a freshly prepared LSM (LSCrM) electrode on YSZ can be drastically reduced by applying a cathodic potential. This activation effect occurs mainly during the first minutes of cathodic polarization. In contrast, anodic polarization reveals a deactivation of the cell characterized by an increase of the impedance response. In the first minutes of anodic polarization an activation behaviour was observed. This could be attributed to the formation of blisters and spalling of parts of the LSM (LSCrM) surface. This increases the TPB length and therefore reduces the polarization resistance due to a better ORR kinetics. Morphological changes induced by electrochemical polarization were investigated by (*in situ*) HREM and TEM measurements. During cathodic polarization the morphology is stable and only small changes were visible. The formation of nanopores near the interface occurs, but there is no evidence that these holes can act as additional TPB and contribute to the observed activation behavior. In long term examinations the formation of these nanopores could be very important due to the fact that they can act as the origin of interface instabilities. The observed formation of bubbles and the spalling of parts of the electrode surface under anodic polarization is caused by the use of dense thin film electrodes and is not important for the following work. The formed impurity phase at the interface between the electrode (LSM, LSCrM) and electrolyte (YSZ) can play a crucial role in the cell performance. We hypothesize that this phase originates from the solid state reaction between LSM (LSCrM) and YSZ. Indeed, the formation of a pyrochlore phase ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) between perovskite cathodes and YSZ electrolytes is often reported in literature. This phase has insulating properties and the formation reduces the cell performance. The formation of this phase occurs in the range of hours whereas the measured cell activation occurs mainly in the first minutes of polarization, therefore, the formation of this phase can be ignored in the following considerations.

The main part of the work was to investigate electrochemically induced, i. e. potential-driven surface segregation processes at the TPB and the electrode surface with *in situ* techniques like XPS and SIMS (Abb. 1.4). The experimental challenge was not the surface analytical method itself, rather it was the construction of a high temperature electrochemical cell which is suited for the specific investigation. Dependent on the technique, various obstacles had to be overcome like the construction of a new sample holder with thermocouples and at least three electrode connections which has to be placed within the experimental setup. Additionally, in order to run an electrode reaction, the electrode has to be exposed to a gas atmosphere in our case oxygen. In the best case, atmospheric conditions should be attained. However, in the case of the presented work, low gas pressure can be accepted because the electrochemical system is not subject to reduction. The combination of these techniques with electrochemical measurements by impedance spectroscopy shows that the surface

composition of the LSM (LSCrM) cathode has a strong influence on the performance of the electrode. During anodic polarization the formation of insulating SrO (MnO_x) species on the cathode surface inhibits the ORR and therefore limits the performance of the electrode. Cathodic polarization removes the SrO (MnO_x) surface layer and the observed activation is the result.

To get a closer look into the performance of a SOFC cathode it is essential to bridge the gap between experimental and real SOFC working conditions. Therefore, a first *in situ* HP-XPS experiment was performed, which confirmed the observed segregation behaviour of strontium under UHV conditions. Different results were obtained for the elements manganese and lanthanum during the experiments under UHV conditions and atmospheric pressure. According to the low intensity of the performed HP-XPS measurements the results give a first evidence but more experiments have to be performed to get a consistent picture.

The experimental results are summarized in a defect model which explains the surface processes at the TPB, the electrode|electrolyte interface and electrode surface during the electrochemical polarization and their influence of the cell performance. The basis of the proposed model is the defect chemistry of the perovskite phase under different oxygen partial pressures. In the oxygen deficiency region which is reached by cathodic polarization the formation of oxygen vacancies occur which simplifies the oxygen diffusion in the material and therefore enhance the ORR and the cell performance. In the oxygen excess region which is the starting point of the measurements in the presented work, cation vacancies are the dominated defects in the perovskite phase. These defects are formed by segregation of strontium- and/or manganese oxide onto the electrode surface and the TPB. Electrochemical polarization can either remove the passivating oxide species on the electrode surface (cathodic polarization) by resegregation of strontium and/or manganese in the electrode volume which enhances the cell performance or induce an accumulation of the passivating surface layer by segregation of strontium and/or manganese onto the electrode surface with the concomitant deactivation effect (anodic polarization).

2 Einleitung

2.1 Allgemeine Einführung

Die deutsche Bundesregierung hat mit ihrem am 6. Juni 2011 beschlossenen Eckpunktpapier „*Der Weg zur Energie der Zukunft - sicher, bezahlbar und umweltfreundlich*“ einen grundlegenden Umbau der Energieversorgung Deutschlands beschlossen. Bis spätestens 2022 soll vollständig auf eine Stromerzeugung in kernkrafttechnischen Anlagen verzichtet werden. Damit rücken die erneuerbaren Energien wieder mehr in den Fokus von Wissenschaft, Wirtschaft und Technik.

Bis vor wenigen Jahren galt die Brennstoffzelle als hoffnungsvolle Antwort auf viele Energiefragen. Doch diese Euphorie scheint zum Erliegen gekommen zu sein, da vor allem technische Probleme den universellen Einsatz der Brennstoffzelle erschweren.

Die Brennstoffzelle hat gegenüber den heute zumeist verwendeten chemischen Energiewandlern, bei denen durch Verbrennung und den dabei entstehenden Gasen eine Wärmekraftmaschine betrieben wird, den Vorteil, dass die Energie direkt, ohne Umformung in Wärme und Kraft, genutzt werden kann und damit potenziell effizienter ist. Der bisher in der Anwendung tatsächlich erreichte Wirkungsgrad, der aus thermodynamischer Sicht allein durch die freie Enthalpie der chemischen Reaktion beschränkt ist, liegt allerdings deutlich unter den theoretischen Werten, was einer Kommerzialisierung im Wege steht.

Eine interessante und vielversprechende Anwendung der Festoxidbrennstoffzelle ist das sogenannte BlueGen Konzept [Blue]. BlueGen ist ein erdgasbetriebenes Mikrokraftwerk auf Brennstoffzellbasis, welches zur Versorgung von Wohngebäuden mit Strom und Wärme genutzt wird. Hierbei wird mit Hilfe von Festoxidbrennstoffzellen Erdgas in Elektrizität umgewandelt, die Abwärme wird durch eine integrierte Wärmerückgewinnung zur Warmwasserbereitung genutzt. Mit diesem Konzept erreicht man einen elektrischen Wirkungsgrad von 60 Prozent, der thermische Wirkungsgrad liegt bei 25 Prozent.

Für eine flächendeckende Markteinführung müssen noch viele technologische und ökonomische Hindernisse überwunden werden. Vor allem in Hinblick auf eine Kostenreduzierung und eine Erhöhung der Zuverlässigkeit und Lebensdauer der Systeme muss noch einiges an Forschungs- und Entwicklungsarbeit getan werden.

2.1.1 Brennstoffzelltypen

In einer Brennstoffzelle wird chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt, wodurch hohe Wirkungsgrade erzielt werden können, da verlustreiche und relativ ineffiziente Zwischenschritte, wie bei den herkömmlichen Verbrennungsreaktionen zur Energiegewinnung, nicht stattfinden. Durch die Kombination von hoher Effizienz und Rentabilität mit umweltrelevanten Aspekten wie geringen Emissionen von Kohlendioxid und Stickoxiden ist die Brennstoffzelle einer der vielversprechendsten Kandidaten für eine zukünftige weltweite Energieversorgung. Brennstoffzellen erzielen heute schon höhere Leistungsdichten

als Batterien bei einer längeren Lebensdauer und sind dabei noch kleiner und leichter [Orme03].

Die Anwendungsmöglichkeiten von Brennstoffzellen sind sehr vielseitig und gehen von Anwendungen, in denen nur einige Watt an Leistung benötigt werden wie in Laptops und Handys, bis hin zu Anwendungen im Kilowattbereich in der Automobilindustrie oder der Stromversorgung von ganzen Gebäudekomplexen.

Beeindruckende Verbesserungen bezüglich der Leistungsdichten konnten in den letzten Jahren durch die Verringerung der Elektrolytdicken sowie der Entwicklung von maßgeschneiderten Materialien für die jeweilige Anwendung erzielt werden. Weltweit wird die Brennstoffzellenforschung in drei Regionen maßgeblich betrieben: Europa (Siemens, Research Center Uluch, BMW, PSA Peugeot, Citroen, British Gas), Nordamerika (Argonne National Labs, Siemens Westinghouse Co. Exxon, Texaco) und Asien (Toyota, Toto, Toho Co., Tokyo Electric Power) [Kozh02].

Die prinzipielle Aufbauweise einer Brennstoffzelle ist in Abb. 2.1 gezeigt und besteht aus zwei Elektroden, die durch einen gasdichten Elektrolyten voneinander getrennt sind. An der Kathode wird molekularer Sauerstoff zu Sauerstoffionen reduziert, und an der Anode findet die Oxidation des Brennstoffes (meist Wasserstoff) statt. Je nach Art der Brennstoffzelle wandern Protonen oder Sauerstoffionen durch den Elektrolyten, während die erzeugten Elektronen durch einen externen Kreislauf mit Verbraucher von der Anode zur Kathode wandern.

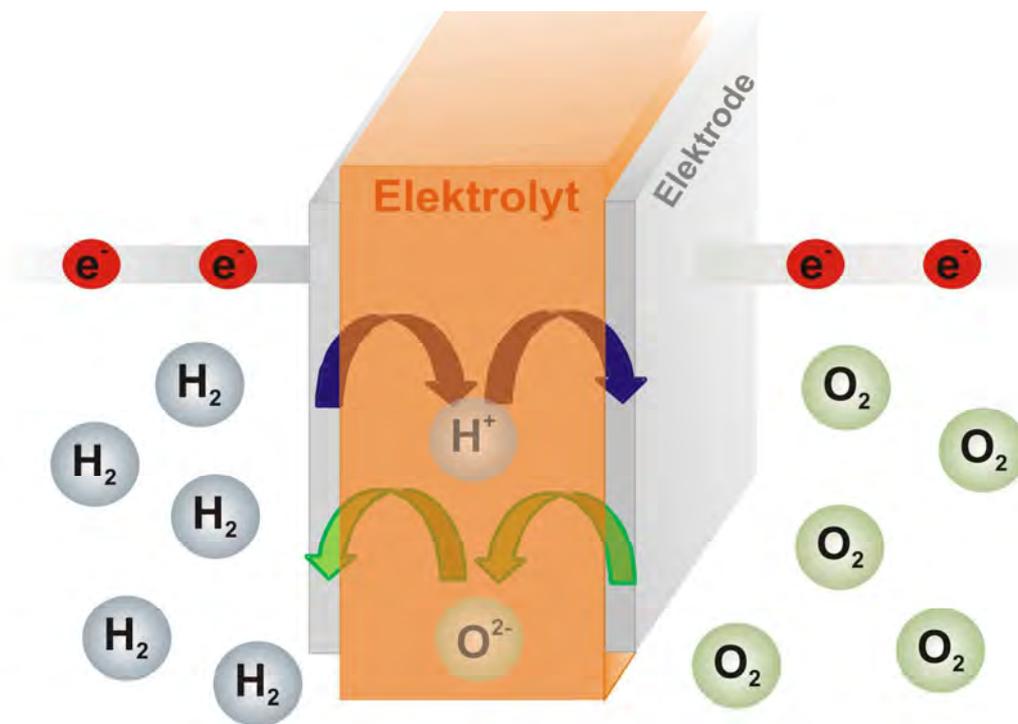


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle. An der Kathode wird molekularer Sauerstoff zu Sauerstoffionen reduziert, an der Anode findet die Oxidation des Brenngases statt. Die dabei freigesetzten Elektronen wandern durch einen externen Kreislauf von der Anode zur Kathode, während die erzeugten Protonen bzw. Sauerstoffionen (abhängig von der Art des Elektrolyten) durch den Elektrolyten wandern.

Die Anforderungen an die einzelnen Materialien, seien es die Elektroden oder der Elektrolyt, sind sehr vielseitig. Der Elektrolyt muss neben einer hohen ionischen Leitfähigkeit auch eine gute chemische Stabilität unter den unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen aufweisen. Des Weiteren muss er undurchlässig für Gase sowie redoxstabil sein und chemische und mechanische Stabilität und Kompatibilität mit den anderen Zellkomponenten aufweisen. Diese Eigenschaften müssen auch im Langzeitbetrieb der Zelle gewährleistet bleiben [Hail03]. Die Elektrodenmaterialien müssen die entsprechende Halbzellreaktion (Anode: Oxidation; Kathode: Reduktion) katalysieren und den Transport der Gase bzw. der flüssigen Spezies in den Elektrolyten ermöglichen. Wegen dieser Anforderungen werden meist poröse Elektroden, die eine große Oberfläche aufweisen und dadurch gut gasdurchlässig sind, verwendet. Auch hier ist die Langzeitstabilität eine der zentralen Anforderungen an das Material.

Neben den Elektroden und dem Elektrolyten besteht eine Brennstoffzelle noch aus Interkonnektoren oder Bipolarplatten, die zum einen die elektrische Kontaktierung von Anode und Kathode benachbarter Zellen gewährleisten und zum anderen die Zu- bzw. Abfuhr der Reaktionsgase über eine strukturierte Oberfläche steuern. Interkonnektoren müssen einen geringen elektronischen Widerstand und hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

Alle Komponenten einer Brennstoffzelle müssen miteinander chemisch und mechanisch kompatibel sein und in der Produktion unkompliziert und günstig.

Mittlerweile gibt es eine Vielzahl verschiedener Brennstoffzelltypen, die sich hauptsächlich durch die Art des Elektrolyten unterscheiden. Das prinzipielle Funktionsprinzip ist aber bei allen bisherigen Typen gleich. Sie unterscheiden sich aber in der Betriebstemperatur, eine der wichtigsten Randbedingungen für einen späteren Einsatz der Brennstoffzelle. Die fünf wichtigsten Brennstoffzelltypen und ihre charakteristischen Merkmale sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Typ	Elektrolyt	Ion	Brenngas	Temperatur
Alkalische Brennstoffzelle	KOH	OH^-	Wasserstoff	100 °C - 250 °C
Phosphorsäure-Brennstoffzelle	H_3PO_4	H^+	Wasserstoff	150 °C - 250 °C
Polymer Elektrolyt-Brennstoffzelle	Polymer-Membran	H^+	Wasserstoff	70 °C - 110 °C
Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle	Alkali-Carbonat-Schmelze	CO_3^{2-}	H_2 , CH_4	500 °C - 700 °C
Festoxid-Brennstoffzelle	keramische Oxide	O^{2-}	H_2 , CH_4	700 °C - 1000 °C

Tabelle 2.1: Verschiedene Brennstoffzelltypen und deren charakteristische Merkmale [Hail03, Orme03].

Für eine weitläufig kommerzielle Anwendung sind die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle und die Festoxidbrennstoffzelle die vielversprechendsten Kandidaten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Festoxidbrennstoffzelle, sodass nachfolgend nur dieser Typ gemeint ist und sich alle folgenden Ausführungen auch nur auf diesen Typ der Brennstoffzelle beziehen.

2.2 Die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC)

2.2.1 Allgemeine Einführung

Die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC, **S**olid **O**xide **F**uel **C**ell) ist gekennzeichnet durch einen festen oxidkeramischen Elektrolyten. Als Reaktionsgas an der Kathode wird Sauerstoff verwendet, das Brenngas besteht meist aus einem Gemisch aus H_2 und CH_4 . Die an der Kathode durch Reduktion des molekularen Sauerstoffs erzeugten Sauerstoffionen (O^{2-}) wandern durch den sauerstoffionenleitenden Elektrolyten zur Anode und reagieren mit dem Brenngas auf der Anodenseite zu Wasser. Die freigesetzten Elektronen wandern durch einen externen Kreislauf von der Anode zur Kathode und liefern auf diesem Wege die elektrische Energie. Die einzelnen Elektrodenreaktionen sind:



Die hohen Arbeitstemperaturen (800 °C - 1000 °C) werden benötigt um eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit des Elektrolyten zu erzeugen. Nebenbei können die Temperaturen noch für einen internen Reformationsschritt der Kohlenwasserstoffe zum eigentlichen Synthesegas (H_2 und CO) genutzt werden. Die relativ einfache interne Reformierung des Brenngases und die gute Verträglichkeit der SOFC mit einer großen Fülle an Kohlenwasserstoffen macht diese Art der Brennstoffzelle gegenüber den anderen Typen überlegen. Sie zeichnet sich aus durch eine hohe Effizienz und geringe Herstellungskosten aufgrund günstiger Materialien sowohl im Bezug auf die Elektroden, bei denen auf die kostenintensive Verwendung von Edelmetallen verzichtet wird, als auch bei der Wahl des Elektrolytmaterials. Des Weiteren handelt es sich um eine Festelektrolytbrennstoffzelle, bei der keinerlei flüssige Materialien, wie im Falle der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle, verwendet werden; was die Produktion enorm vereinfacht und Probleme durch Korrosion und Undichtigkeiten verhindert. Auch kann die Wärme, die für den Betrieb der Zelle benötigt wird, noch als Nebenprodukt für eine Kombination aus Leistungs- und Heizsystem zum Beispiel durch die Betätigung von Dampfgeneratoren genutzt werden, wodurch die allgemeine Effizienz noch verbessert werden kann.

Aufgrund der Arbeitstemperaturen sind die Anforderungen an die verwendeten Materialien allerdings hoch und es muss besonders auf eine Kompatibilität der entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten geachtet werden. Die Entwicklung und Auswahl von geeigneten Materialien für die Verwendung in SOFCs ist daher einer der entscheidenden Einflussfaktoren für eine zukünftige Kommerzialisierung eines solchen Systems.

2.2.2 Materialien

Wie bereits erwähnt ist die Entwicklung von geeigneten Materialien eine der wichtigsten Herausforderungen für den kommerziellen Durchbruch der SOFC. Die Komponenten müssen sehr genau anhand ihrer einzelnen für den Betrieb der Zelle notwendigen Anforderungen gewählt werden. Allen gemein ist, dass sie einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen müssen, um thermische Zerstörungen der Zelle zu verhindern. Des Weiteren

müssen sie gute ionische (Elektrolyt) oder elektronische Leitfähigkeit (Elektroden) aufweisen und chemisch stabil in den entsprechenden Bedingungen (oxidierende Atmosphäre an der Kathode und reduzierende Bedingungen an der Anode) sein. Neben diesen Eigenschaften ist die wichtigste Voraussetzung für eine Kommerzialisierung, dass alle Materialien kostengünstig und einfach in der Produktion sind. Im Folgenden sind einige Übersichtsartikel vorgestellt, die sich intensiv mit der Entwicklung und der Auswahl von Materialien für SOFCs beschäftigen und den aktuellen Stand der Brennstoffzelltechnik gut wiedergeben. Eine sehr schöne und ausführliche Einführung in die Technik der Festoxidbrennstoffzelle gibt Minh in seinem 2010 erschienenen Buch „*Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, 2nd Edition*“ [Minh10]. Welchen Einfluss verschiedene Fabrikationsmethoden auf die verschiedenen Zellkomponenten haben, diskutiert Singhal in seinem 2000 erschienenen Artikel [Sing00]. Mit einer Fokussierung auf die Leistung der einzelnen Komponenten und deren Einfluss auf die gesamte Zelleistung beschäftigen sich sowohl Kozhukharov [Kozh02] als auch Haile [Hail03] in ihren Arbeiten. In derselben Art veröffentlichte Tsipis im Jahre 2008 eine Arbeit mit einer sehr guten Übersicht in Bezug auf die Materialien und Reaktionsmechanismen in SOFCs [Tsip08]. Die Aufgaben und Herausforderungen bei der Entwicklung neuer Kathodenmaterialien werden bei Jiang [Jian08] und Sun [Sun10] diskutiert. In diesem Kontext zu nennen ist auch die Arbeit von Taranacou [Tara09], der Strategien zur Entwicklung von neuen SOFC-Materialien für die Anwendung in Niedertemperaturbrennstoffzellen vorschlägt.

Anodenmaterialien

An der Anodenseite wird das Brenngas, meist reiner Wasserstoff, aber durch die Möglichkeit der internen Reformierung auch Kohlenwasserstoffe, zu Wasser oxidiert. Auch hier sind die Anforderungen an das Material vor allem aufgrund der hohen Arbeitstemperaturen bestimmt. Das Material muss stabil unter den an der Anode herrschenden reduzierenden Bedingungen sein und korrosionsbeständig. Die benötigte poröse Mikrostruktur muss auch bei den hohen Temperaturen erhalten bleiben. All dies muss gewährleistet sein, ohne dass die grundlegenden Eigenschaften, wie die elektronische Leitfähigkeit und katalytische Aktivität für die Brenngasoxidation, verloren gehen. Aufgrund der Verwendung von natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffen muss das Anodenmaterial noch zusätzlich stabil gegen Schwefel- und Kohlendioxidablagerungen sein.

Bis heute ist Nickel das Standardanodenmaterial, da es sich durch eine gute katalytische Aktivität gegenüber der Wasserstoffoxidation und der Dampfreformierung auszeichnet. Probleme hat man allerdings bezüglich der Mikrostruktur, da bei den erhöhten Temperaturen ein Sinterprozess einsetzt. Auch eine Oxidation des elementaren Nickels aufgrund des steigenden Sauerstoffpartialdruckes während des Zellbetriebs bereitet Schwierigkeiten. Während der Oxidation kommt es zu einer großen Volumenänderung (theoretische Dichten: Ni: $8,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; NiO: $6,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), welche zu einer Zerstörung der Mikrostruktur und damit der erforderlichen Porosität führen kann [Jian04]. Um die Porosität der Nickelanode zu erhalten, wird in der derzeitigen Anwendung das Nickel mit dem Elektrolytmaterial in Form eines zweiphasigen Cermets verwendet. Die Verwendung dieses Verbundwerkstoffes hat noch den Vorteil, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient sehr gut kompatibel mit dem des reinen Elektrolyten ist, was eine Erleichterung vor allem für die Fabrikation darstellt. Die Leitfähigkeit von Ni|YSZ-Verbundstoffen ist abhängig vom Nickelgehalt. Üblicherweise werden Stoffe mit 30 Volumen% Nickel verwendet. Die Leitfähigkeit kann durch eine Erhö-

hung des Nickelgehaltes noch gesteigert werden, allerdings hat dies auch einen Einfluss auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der sich immer mehr dem des reinen Nickels annähert und dadurch Probleme mit der Stabilität entstehen (Ausdehnungskoeffizienten: reines Nickel: $18 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$, reines YSZ: $10,6 - 11 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$, Ni (30 Volumen%)/YSZ: $11,64 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ [Arun98]). Ein weiteres Problem der Nickel- und Nickelcermet-Anoden ist deren geringe Toleranz gegenüber Verunreinigungen aus den verwendeten natürlichen Kohlenwasserstoffen. Das Hauptproblem besteht hierbei in einer Vergiftung der Elektrode aufgrund von Schwefelpartikeln und der Bildung von Nickelsulfid.

Eine Möglichkeit dieser Problematik entgegen zu wirken wäre eine Verringerung der Betriebstemperaturen, was aber nur schwer möglich ist, da die katalytische Aktivität des Nickels mit fallender Temperatur ebenfalls stark abnimmt. Deshalb konzentriert man sich auf die Entwicklung alternativer Materialien, die den Einsatz von Nickel nur noch in sehr geringem Umfang, wenn überhaupt benötigen. Auch aus toxischen Aspekten ist die Verwendung eines Ersatzstoffes für Nickel von Bedeutung, da Nickeldermatitis der häufigste Auslöser für Kontaktallergien ist [Schn02]. Auch eine mögliche karzinogene Wirkung wird Nickel zugeschrieben.

Mittlerweile wurde eine Vielzahl verschiedener Dotierstoffe in Ni|YSZ-Elektroden getestet, um deren Eigenschaften zu verbessern. Das Einbringen eines weiteren Metalls mit einer höheren katalytischen Aktivität gegenüber der Brenngasoxidation erhöht die Effizienz der Anode und kann auch einen positiven Einfluss auf die Sinterstabilität haben. Ebenfalls kann durch Auswahl eines geeigneten Dotiermetalls die Toleranz gegenüber Schwefel erhöht werden. Vielversprechende Ergebnisse wurden in diesem Zusammenhang mit dem Einbringen von Kupfer erzielt. Kupfer ist ein ausgezeichneter Stromabnehmer und verringert die Vergiftung der Elektrode während des Betriebs. Allerdings liegt der Schmelzpunkt von Kupfer ($T_M=1085 \text{ °C}$) deutlich unter dem des Nickels ($T_M=1455 \text{ °C}$), sodass bei einer Arbeitstemperatur der Zelle von bis zu 1000 °C Probleme auftreten.

Auch gemischt leitende Oxide werden immer wieder als alternative Anodenmaterialien in Betracht gezogen. Hierbei sei vor allem auf die Oxide vom Perowskit-Typ hingewiesen, da diese eine hohe Toleranz gegenüber vielen Fremdatomen im Kristallgitter aufweisen und so sehr gezielt gewünschte Eigenschaften erzeugt werden können. Eine Schwierigkeit bei der Verwendung von Perowskiten ist deren geringe Stabilität gegenüber niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. In einer Studie aus dem Jahre 2003 konnte Sfeir [Sfeir03] zeigen, dass Co-, Mn- und Fe-basierende Perowskite unter anodischen Bedingungen thermodynamisch instabil sind. Vielversprechende Ergebnisse konnten zwar mit dem Einbringen von Fremdatomen auf Vanadium- und Molybdänbasis erzielt werden, allerdings kommt es bei diesen Materialien zu einer Phasenumwandlung im betrachteten Temperaturbereich, welche zur Bildung einer schlecht leitenden Phase führt. Letztendlich sind die Möglichkeiten weitestgehend auf chrom- und titanhaltige Perowskite beschränkt.

Ein interessanter Kandidat ist das Strontiumtitanat (SrTiO_3), da es unter moderaten reduzierenden Bedingungen stabil ist. Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken ist das Strontiumtitanat ein guter elektronischer Leiter, für die Verwendung in SOFCs muss durch Einbringen von Fremdatomen noch die ionische Leitfähigkeit gesteigert werden. Bis heute ist die Leistung, die mit dotierten Strontiumtitanaten erzielt wird, noch nicht ausreichend; aber es konnten schon vielversprechende Ergebnisse erzielt werden. Die aktuelle Forschung richtet sich zurzeit auf Strontiumtitanate, in die Niob-Ionen eingebracht werden, um eine ausreichend gute Leitfähigkeit zu erzielen. Die so erzeugten $\text{Sr}_{\frac{1-x}{2}}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ - Verbindungen zeigen eine gute Stabilität sowohl in oxidierender als auch reduzierender Atmosphäre.

Das in dieser Arbeit untersuchte chromdotierte Lanthanmanganat ist ebenfalls ein vielversprechendes Material für die Verwendung als Anode in SOFCs. Auf LaCrO_3 basierende Perowskite werden als Interkonnektoren in SOFCs verwendet, da sie eine ausreichend gute elektronische Leitfähigkeit unter reduzierender und oxidierender Atmosphäre aufweisen. Außerdem zeigen Lanthanmanganatchromate keine katalytische Aktivität gegenüber Kohlenstoffbildung und einer daraus resultierenden Vergiftung der Elektrode. Zur Steigerung der elektronischen Leitfähigkeit wird die Dotierung mit Übergangsmetallen (Mn, Fe, V, Ni und Cu) anstelle des Chroms untersucht. Tao [Tao03, Tao04, Tao06] veröffentlichte im Jahre 2003 und 2004 sehr vielversprechende Ergebnisse mit $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) Anoden. Es konnte gezeigt werden, dass dieses Material eine ausreichend gute elektrochemische Aktivität in reduzierender und oxidierender Atmosphäre aufweist und auch die Phasenstabilität unter reduzierenden Bedingungen gegeben ist. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde dieses Material gewählt, da es aufgrund seiner vielversprechenden Eigenschaften sowohl im Anoden- als auch im Kathodenbetrieb den Aufbau einer Einkammer-Brennstoffzelle ermöglicht, welche aufgrund der Einfachheit in der Produktion ein entscheidender Schritt in Richtung der Kommerzialisierung sein könnte. Eine genauere Diskussion der Lanthanmanganachromate findet sich in Kapitel 5.

Obwohl mittlerweile ein enormer Forschungsaufwand in Richtung der Entwicklung neuer und effizienter Anodenmaterialien betrieben wird, hat sich bisher noch keine wirklich ernst zu nehmende Konkurrenz gegenüber den Ni|YSZ-Verbundelektroden herausgebildet. Die vielversprechenden Ergebnisse der Lanthanachromate zeigen, dass in diese Richtung weiter geforscht werden sollte. Hierzu müssen neben der reinen Verbesserung der Elektrodeneneigenschaften (katalytische Aktivität, Effizienz, elektronische Leitfähigkeit) auch die Langzeitstabilität und mechanistische Untersuchungen berücksichtigt werden, damit sich dieses Material gegenüber den Nickelelektroden als wirkliche Alternative durchsetzen kann.

Elektrolytmaterialien

Die Aufgabe des Elektrolyten ist der Transport von Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode. Aufgrund dessen muss das Elektrolytmaterial eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit aufweisen und gasdicht sein, um die Kathoden- und Anodenseite voneinander zu separieren. Auch beim Elektrolyten ist die chemische Stabilität gegenüber dem Sauerstoff auf der Kathodenseite und dem Brenngas auf der Anodenseite von großer Bedeutung. Des Weiteren muss das Material mechanisch stabil sein, auch während einer hohen Anzahl thermischer Zyklen. Standardmäßig werden in SOFCs auf Oxidkeramiken basierende Materialien mit Fluorid- oder Perowskitstruktur verwendet. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit wird bei diesen Materialien durch Einbringen von niedervalenten Fremdionen und die daraus resultierende Bildung von Sauerstoffleerstellen zur Ladungskompensation erzeugt.

Das verbreiteteste Elektrolytmaterial ist yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ), welches bereits im Jahre 1937 von Baur in einer Brennstoffzelle erprobt wurde [Baur37]. Reines ZrO_2 existiert in drei verschiedenen Modifikationen. Bei Raumtemperatur kristallisiert es in der monoklinen Form, bei Temperaturen ab 1170°C kommt es zu einer Phasenumwandlung in die tetragonale Struktur, die wiederum bei Temperaturen von 2370°C in die kubische Form übergeht. Der Phasenübergang von der monoklinen zur tetragonalen Struktur ist mit einer Volumenänderung von 3-5 % verbunden, wodurch es zu Brüchen im Material während des Sinterprozesses kommt. Um dies zu verhindern, wird für die Verwendung des Zirkoni-

umdioxids in Brennstoffzellen die kubische Modifikation durch Dotierung mit dreiwertigen Seltenerdmetallen oder zweiwertigen Erdalkalimetallen stabilisiert. Zusätzlich zur Stabilisierung erzielt man mit der Dotierung auch eine Erhöhung der Sauerstoffionenleitfähigkeit nach folgender Defektgleichung:



Die Sauerstoffionenleitfähigkeit steigt mit steigendem Dotierungsgrad bis zu einem Maximalwert an. Ab diesem Punkt nimmt die Leitfähigkeit der Leerstellen rapide ab aufgrund von Clusterbildung der Leerstellen und elektrostatischer Wechselwirkungen. Yttrium (YSZ) und Scandium (ScSZ) sind die verbreitetsten Fremdionen, die verwendet werden mit einer maximalen Sauerstoffionenleitfähigkeit von $\sigma(1000\text{ °C}) = 0,164\text{ Scm}^{-1}$ bei 8 % YSZ und $\sigma(1000\text{ °C}) = 0,343\text{ Scm}^{-1}$ bei 9 % Sc_2O_3 (zum direkten Vergleich die Leitfähigkeit von 7,8 % ScSZ: $\sigma(1000\text{ °C}) = 0,325\text{ Scm}^{-1}$) [Ferg09]. Trotz der höheren Leitfähigkeit, die mit dem Einbringen von Scandium erzielt wird, ist das kommerziell verwendete Elektrolytmaterial das YSZ, da die natürlichen Yttriumvorkommen um einiges größer sind als die des Scandiums und dadurch geringere Kosten verursacht werden.

Trotz der hervorragenden Eignung des YSZ als Elektrolytmaterial in SOFCs wird weiterhin an alternativen Materialien geforscht. Der größte Nachteil des YSZ ist die hohe Arbeitstemperatur (800 °C - 1000 °C), die für eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit benötigt wird, was Probleme mit der Reaktivität mit anderen Zellkomponenten mit sich bringt und auch die Anwendung der Brennstoffzelle sehr einschränkt.

In der aktuellen Forschung konzentriert man sich darauf, Materialien zu entwickeln, die geringere Betriebstemperaturen ermöglichen (Intermediate temperature SOFC). Gd-dotiertes Cer(IV)oxid (CGO) oder Sm-dotiertes Cer(IV)oxid (CSO) scheinen hierbei die vielversprechendsten Alternativen zu sein, da deren Sauerstoffionenleitfähigkeit um eine Zehnerpotenz höher als die des YSZ ist. Die höhere Leitfähigkeit leitet sich von dem größeren Ionenradius der Ce^{4+} - Ionen (0,87 Å) im Vergleich zu den Zr^{4+} - Ionen (0,72 Å) ab, woraus eine Struktur resultiert, in der die Sauerstoffionen leichter beweglich sind [Hail03]. Ein großes Problem bei diesen Materialien ist deren Anfälligkeit gegenüber reduktiven Bedingungen, bei denen das Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert wird und das Material zu einem n-Leiter wird. Dieser Effekt ist vernachlässigbar bei Temperaturen unter 600 °C und kann durch geeignetes Einbringen von Fremdatomen in das Kristallgitter ebenfalls noch minimiert werden. Viel Aufwand wurde bisher betrieben, geeignete Dotieratome zu finden, und eine große Anzahl verschiedenster Materialien wurden schon als mögliche Alternativen diskutiert. Beispiele hierfür sind die recht vielversprechenden Materialien $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2-x}\text{Y}_x\text{O}_{1,0}$ [Guan08], $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2-x}\text{Y}_x\text{O}_{1,9}$ [Sha06] und $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,1}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_{1,9}$ [Wang04]. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass feste Legierungen des Ceroxids eine durchaus sehr vielversprechende Alternative zum herkömmlichen Elektrolytmaterial YSZ darstellen, vor allem für die Verwendung in Niedertemperatur-Festoxidbrennstoffzellen. Allerdings ist auch hier noch einiges an Forschungsaufwand nötig, um die bisher untersuchten Materialien in Hinsicht auf die Stabilität unter reduktiven Bedingungen zu verbessern.

Auch die Perowskite, welche üblicherweise als Kathodenmaterialien gelten, zeigen großes Potenzial für die Verwendung als Elektrolyt. Lanthangallat-Phasen haben für großes Interesse in der Forschung gesorgt. Das $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$, die bisher vielversprechendste Verbindung, weist eine deutlich höhere Sauerstoffionenleitfähigkeit auf als das YSZ [Orme03]. Im

Gegensatz zu CGO, dessen Leitfähigkeit bei 500 °C zwar noch höher ist, haben Lanthangallate den großen Vorteil, dass sie auch bei hohen Temperaturen über einen großen Bereich von Sauerstoffpartialdrücken stabil bleiben. Allerdings ist die Stabilität unter stark reduktiven Bedingungen noch nicht vollständig gegeben, weswegen auch hier weitere Entwicklungsschritte nötig sind. Yamaji [Yama99] konnte zeigen, dass sich die Oberflächenmorphologie der Lanthangallate in Wasserstoff bei 1000 °C irreversibel verändert und Fremdphasen bestehend aus $\text{La}(\text{OH})_3$ und LaSrGaO_4 und noch weitere bisher nicht identifizierte Phasen entstehen. Während des Herstellungsprozesses bilden sich ebenfalls Fremdphasen bestehend aus $\text{La}_4\text{Ga}_4\text{O}_9$ und $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ [Stee90]. Der Einfluss dieser Fremdphasen auf die Langzeitstabilität und die Leistung der Zelle ist bisher noch unbekannt, sodass LSGM-Elektrolyte zwar in der Forschung vielversprechende Alternativen darstellen, allerdings noch einiges an Forschungsaufwand investiert werden muss, damit diese Materialien für die Industrie als Elektrolytmaterial in Betracht gezogen werden können.

Kathodenmaterialien

An der Kathode findet die Sauerstoffreduktionsreaktion statt, und das gewählte Kathodenmaterial muss dementsprechend eine gute katalytische Aktivität für die Reduktion von Sauerstoff aufweisen. Da das Kathodenmaterial oxidierender Atmosphäre ausgesetzt ist, muss es unter diesen Bedingungen auch bei hohen Temperaturen stabil sein. Auch bei der Kathode ist eine hohe Porosität gewünscht, damit der Sauerstoff ungehindert von der Kathode zur Phasengrenze Elektrode|Elektrolyt diffundieren kann. Neben der elektronischen Leitfähigkeit bevorzugt man Materialien, die eine gewisse Sauerstoffionenleitfähigkeit aufweisen, da in diesem Fall die Sauerstoffreduktionsreaktion auf zwei verschiedenen Wegen stattfinden kann (Abb. 2.2).

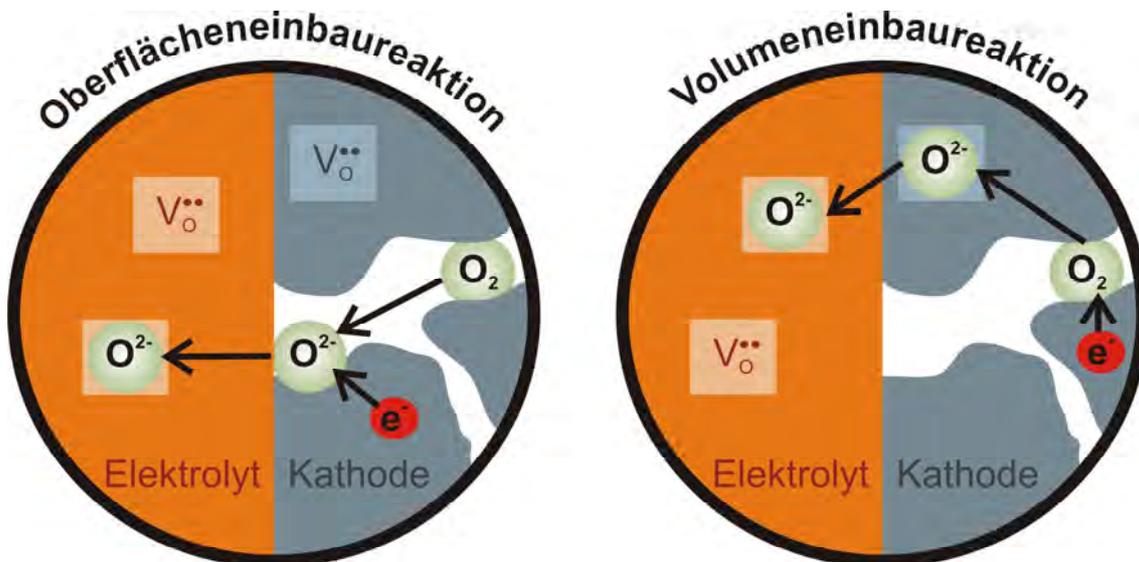
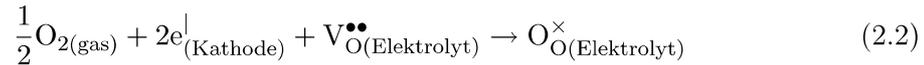
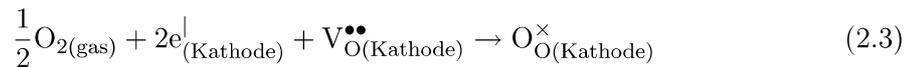


Abbildung 2.2: Links: Oberflächeneinbaureaktion: Der molekulare Sauerstoff diffundiert durch die Kathode zur Dreiphasengrenze, wo er reduziert wird und als O^{2-} - Ion in den Elektrolyten eingebaut wird; Rechts: Volumeneinbaureaktion: Der molekulare Sauerstoff wird an der Kathodenoberfläche reduziert und die gebildeten O^{2-} - Ionen wandern durch das sauerstoffionenleitende Kathodenmaterial in den Elektrolyten.

Weist das Material keine bzw. nur eine sehr geringe Sauerstoffionenleitfähigkeit auf, findet die Sauerstoffreduktionsreaktion im Bereich der Dreiphasengrenze statt (Oberflächeneinbaureaktion (Surface Path) Abb. 2.2 links). Der Sauerstoff diffundiert hierbei durch die Poren des Kathodenmaterials zum Elektrolyten. An der Dreiphasengrenze, das heißt, an der Grenzfläche zwischen Elektrode|Elektrolyt|Gasphase, wird der molekulare Sauerstoff reduziert und als Sauerstoffionen nach folgender Defektgleichung in den Elektrolyten eingebaut.



Bei einem Kathodenmaterial, das neben der elektronischen Leitfähigkeit auch eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit aufweist, kann zusätzlich zu dem eben beschriebenen Reduktionsmechanismus der molekulare Sauerstoff direkt an der Elektrodenoberfläche reduziert werden, und die gebildeten Sauerstoffionen diffundieren durch das Elektrodenmaterial in den Elektrolyten (Volumeneinbaureaktion (Bulk Path) Abb. 2.2 rechts). Gemischte Leiter zeigen aufgrund der Tatsache, dass beide Reaktionen parallel ablaufen können, meist eine höhere Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion und daher geringe Zellwiderstände.



Die Sauerstoffreduktionsreaktion ist in den heutigen SOFCs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, weswegen die Optimierung des Kathodenmaterials von großer Bedeutung ist.

Eine Vielzahl an Materialien wurden bisher schon als potenzielle Kathodenmaterialien untersucht. Vor allem Oxidmaterialien mit Perowskitstruktur (ABO_3) bei denen das A-Atom ein Seltenerdmetall ist und das B-Atom aus einem 3d-Übergangsmetallatom (z.B. Fe, Mn, Ni und Co) besteht, stehen im Interesse der Forschung und Industrie.

Am meisten untersucht und auch schon kommerziell eingesetzt sind die Manganate mit der allgemeinen Summenformel $(\text{Ln}, \text{A})\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Yb}$ oder Y ; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$). Das Ausgangsmaterial LaMnO_3 ist ein guter Leiter vom p-Typ aufgrund des gemischten Valenzzustandes des Mangans (Mn^{3+} und Mn^{4+}), allerdings ist die Sauerstoffionenleitfähigkeit sehr gering. Durch partielles Ersetzen der Seltenerdmetalle mit Erdalkalimetallen kann die ionische Leitfähigkeit um einige Zehnerpotenzen gesteigert werden. Ein großes Problem der Manganate ist die Reaktivität mit dem Elektrolytmaterial YSZ. Als Reaktionsprodukte entstehen schlecht leitende Zirkonatphasen ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and SrZrO_3), deren Bildung die Elektrodenkinetik um ein Vielfaches verschlechtert. Trotz dieses Problems ist das Lanthanstrontiummanganat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)) das bis heute verwendete Kathodenmaterial und steht auch in dieser Arbeit im Mittelpunkt der Untersuchungen. Eine detaillierte Betrachtung dieses Materials ist in Kapitel 4 gegeben.

Neben den Manganaten finden auch viele Cobaltite mit der allgemeinen Summenformel $(\text{Ln}, \text{A})\text{CoO}_{3-\delta}$ Verwendung in Brennstoffzellen. Ihre katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion und die Sauerstoffionenleitfähigkeit ist größer als bei den entsprechenden Manganaten, allerdings ist die Reaktion der Cobaltite mit dem Elektrolyten zu den entsprechenden Zirkonaten ebenfalls stärker ausgeprägt. Deswegen wird bei den Cobaltiten eine Barrierschicht aus Cer(IV)oxid zwischen dem Elektrolyten und dem

Kathodenmaterial eingebracht, die zum einen die Zirkonatbildung verhindert, zum anderen aber auch einen Ausgleich bildet, da der thermische Ausdehnungskoeffizient der Cobaltite um einiges höher ist als der des YSZ. Das Einbringen einer Barrierschicht erschwert die Produktion der Zellen und führt zu einer Erhöhung der Kosten, was die größere Verbreitung der Manganate trotz der geringeren Zelleistung erklärt.

Bei der Verwendung von Cer(IV)oxid als Elektrolyt sind die Cobaltite aber die geeigneten Materialien. Mit der Kombination aus Cer(IV)oxid als Elektrolyt und Cobaltite als Kathodenmaterialien lassen sich Brennstoffzellen bereits bei Temperaturen von 500 °C - 700 °C mit ausreichend guter Leistung realisieren. Entsprechend wie bei den Manganaten ist auch hier das mit Strontium dotierte $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) das verbreitetste Material. Aber auch andere Verbindungen wie $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ oder $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ stehen im Fokus des Interesses.

Perowskite der Lanthan-Eisengruppe (LSF) werden vor allem für die Verwendung in Tieftemperaturbrennstoffzellen diskutiert, da sie eine hohe elektronische und eine sehr hohe ionische Leitfähigkeit auch bei tieferen Temperaturen aufweisen. Außerdem zeichnen sie sich dadurch aus, dass sie bis zu Temperaturen von 1400 °C keine Reaktion mit dem Elektrolytmaterial YSZ eingehen [Simn03].

Weitere vielversprechende Perowskite sind das $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) und das $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF). Baumann konnte im Jahre 2006 extrem geringe Widerstände für die Sauerstoffeinbaukinetik an BSCF-Elektroden berichten und einen hohen Wert für die Sauerstoffionenleitfähigkeit [Baum06]. LNF-Kathoden weisen ebenfalls eine hohe elektronische Leitfähigkeit auf, ihr großer Vorteil ist allerdings eine hohe Toleranz gegenüber Chromverunreinigungen; ein Problem vieler Kathodenmaterialien, die bereits bei geringen Chromkonzentrationen Vergiftungserscheinungen zeigen. Trotz dieser vielversprechenden Ergebnisse müssen diese Materialien noch in Hinsicht auf ihre Langzeitstabilität untersucht werden.

Neben den Perowskiten sind in den letzten Jahren auch Materialien mit Ruddlesden-Popper-Struktur als alternative Kathodenmaterialien untersucht worden. Materialien, die in der Ruddlesden-Popper-Struktur kristallisieren, haben die allgemeine Summenformel $\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$, wobei A ein Alkali- oder Erdalkalimetall ist und M ein Übergangsmetall. Die Kristallstruktur besteht aus abwechselnd übereinandergelagerten Schichten mit Perowskit- und NaCl-Struktur. Der Index n beschreibt, wie viele Perowskitschichten von einer NaCl-Schicht getrennt sind. Die Ionenleitfähigkeit findet in beiden Schichten statt, wobei in der NaCl-Schicht der Sauerstoff nicht über Fehlstellen, sondern über Zwischengitterplätze transportiert wird [Khar04, Oer10].

Viel untersuchte Systeme vom Ruddlesden-Popper-Typ sind Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel Ln_2NiO_4 mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ und Nd . Diese Materialien bieten den Vorteil, dass sie eine hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen aufgrund der Möglichkeit, dass unter oxidativen Bedingungen Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen in der NaCl-Struktur eingebaut werden können. Des Weiteren kann auch bei diesen Materialien aufgrund der vorhandenen Perowskitstruktur gezielt mit Fremdatomen dotiert werden, um gewünschte Eigenschaften zu erzeugen. Mittlerweile wurde schon eine Vielzahl an Materialien untersucht. Am verbreitetsten sind Materialien, in denen das Lanthan partiell durch Strontium ersetzt wurde, was die Aktivierungsenergie für den Sauerstoffselbstdiffusionskoeffizienten reduziert [Li09] und in denen Ni partiell durch Co, Fe oder Cu ersetzt wurde.

Ein interessanter Vertreter ist das System K_2NiF_4 , welches durch hervorragende elektrochemische Eigenschaften auf sich aufmerksam machte. Allerdings gibt es bei diesem Material

noch Probleme mit der Kompatibilität mit den entsprechenden Elektrolytmaterialien. Höher geordnete Ruddlesden-Popper-Phasen ($n > 1$) zeigen eine bessere thermische Stabilität und elektronische Leitfähigkeit im Vergleich zum K_2NiF_4 . Die Synthese dieser Materialien wie zum Beispiel $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ und $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ist allerdings aufwändig, was eine Verwendung im kommerziellen Maßstab erschwert [Amow06].

Noch zu erwähnen sind die höher geordneten Doppelperowskite mit der Summenformel $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5-x}$, die auch sehr interessante Eigenschaften für die Verwendung als Kathode in SOFCs aufweisen. Sie zeigen eine hohe elektronische Leitfähigkeit bei Temperaturen um $350\text{ }^\circ\text{C}$ und exzellente Sauerstoffionenleitfähigkeit [Orer10]. A ist ein Seltenerdmetall oder Y, A' ist entweder Sr oder Ba und B ist ein Übergangsmetall der ersten Periode. Ein viel untersuchtes System dieses Typs ist das $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5-x}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ oder Gd).

Daneben konnten bisher auch vielversprechende Ergebnisse mit Cupraten und Cobaltaten erzielt werden. Sie sind durchaus sehr interessante Materialien. Allerdings sind aufgrund der limitierten Anzahl an experimentellen Untersuchungen zu diesen Materialien und der geringen Anzahl an verfügbaren Verbindungen noch einige Studien nötig, um diese Materialien als alternative Klasse von Kathodenmaterialien zu etablieren.

Zukünftige Entwicklungen

Zukünftige Entwicklungen und Ziele in der Brennstoffzellenforschung sind die Reduzierung der Arbeitstemperaturen ($500\text{ }^\circ\text{C} - 700\text{ }^\circ\text{C}$), bei gleichzeitiger Maximierung der Zelleistung. Eine Reduzierung der Arbeitstemperatur minimiert den thermischen Stress. Segregationsprozesse und die Bildung von Fremdphasen werden verlangsamt und die Produktion der Zellen wird um einiges erleichtert, da die Materialien geringere Anforderungen erfüllen müssen. Allerdings ist eine Temperaturverringerung mit einem Leistungsverlust verbunden aufgrund des Arrhenius-Verhaltens der Sauerstoffionenleitfähigkeit des Elektrolyten [Yoko01]. Deshalb muss die Entwicklung neuer Materialien, die eine zufriedenstellende Leistung bei tieferen Temperaturen ermöglichen, im Mittelpunkt der Forschung stehen. Bisher konnte bei der Entwicklung dieser Niedertemperaturbrennstoffzellen kein nennenswerter Erfolg erzielt werden.

Ein anderer Ansatz zur Verringerung der Betriebstemperaturen ist die Miniaturisierung und damit die Verwendung von sehr dünnen Elektrolyten, was den Widerstand der Zelle stark herabsetzt (μ -SOFC). An der Umsetzung dieses Systems wird mittlerweile intensiv geforscht und es konnten erste vielversprechende Ergebnisse erzielt werden [Evan09, Evan09(2)].

Eine weitere Strategie für die nächste Generation an Brennstoffzellen ist die Entwicklung von Einkammerzellen, was den Herstellungsaufwand und damit die Produktionskosten erheblich reduzieren würde. Aufgrund der geringeren Masse und dem Potenzial der Miniaturisierung wäre dieses Brennstoffzellenkonzept auch für den mobilen Bereich denkbar. Da keine Trennung der Gasräume nötig ist, kann man vollständig poröse Zellen entwickeln, was einem Gewinn an Leistung gleichzusetzen wäre. Aber auch hier besteht die Herausforderung in der Entwicklung geeigneter Materialien. Die Elektroden müssen unter reduktiven und oxidativen Bedingungen stabil sein und eine hohe Selektivität aufweisen, was die größte Herausforderung bei der Entwicklung des Einkammersystems sein wird.

2.3 Literaturangaben

- [Amow06] G. Amow, S. J. Skinner, *Recent developments in Ruddlesden-Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes*, Journal of Solid State Electrochemistry, **10**, (2006), 538-546
- [Arun98] S. T. Aruna, M. Muthuraman, K. C. Patil, *Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, **11** (1-2), (1998), 45-51
- [Baum06] F. S. Baumann, J. Fleig, H.-U. Habermeier, J. Maier, *Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} thin film microelectrodes investigated by impedance spectroscopy*, Solid State Ionics, **177**, (2006), 3187-3191
- [Baur37] E. Baur, H. Preis, *Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern*, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, **43** (9), (1937), 727-732
- [Blue] www.bluegen.info
- [Evan09] A. Evans, A. Bieberle-Hütter, H. Galinski, J. L. M. Rupp, T. Ryll, B. Scherrer, R. Tölke, L. J. Gauckler, *Micro-solid oxide fuel cells: status, challenges and changes*, Monatshefte der Chemie, **140**, (2009), 975-983
- [Evan09(2)] A. Evans, A. Bieberle-Hütter, J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler, *Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes*, Journal of Power Sources, **194**, (2009), 119-129
- [Ferg09] J. W. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Solid Oxide Fuel Cells, Materials, Properties and Performance*, Taylor and Francis Group, LLC, (2009)
- [Guan09] X. Guan, H. Zhou, Y. Wang, J. Zhang, *Preparation and properties of Gd³⁺ and Y³⁺ co-dopes ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells*, Journal of Alloys and Compounds, **464**, (2008), 310-316
- [Hail03] S. M. Haile, *Fuel Cell materials and components*, Acta Materialia, **51**, (2003), 5981-6000
- [Haun05] J. Haun, R. Haun, *Brennstoffzellen in der Raumfahrt*, Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnik, Fachhochschule Darmstadt, **2005**
- [Jian04] S. P. Jiang, S. H. Chan, *A review of anode materials development in solid oxide fuel cells*, Journal of Material Science, **39**, (2004), 4405-4439
- [Jian08] S. P. Jiang, *Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review*, Journal of Material Science, **43**, (2008), 6799-6833
-

- [Khar04] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. L. Shaula, M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich, D. I. Logvinovich, J. R. Frade, F. M. B. Marques, *Transport properties and stability of Ni-containing mixed conductor with perovskite- and K_2NiF_4 -type structure*, Journal of Solid State Chemistry, **177**, (2004), 26-37
- [Kozh02] V. Kozhukharov, N. Brashkova, M. Ivanova, J. Carda, M. Machkova, *Ceramic materials for SOFCs: Current status*, Bioletin de la sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio, **41** (5), (2002), 471-480
- [Li09] Z. Li, R. Hausgrud, J. B. Smith, T. Norby, *Steady-State Permeation of Oxygen Through $La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4+\delta}$* , Journal of the Electrochemical Society, **156** (9), (2009), B1039-B1044
- [Minh10] N. Q. Minh, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, 2nd Edition*, Elsevier Science Ltd; Auflage: 2 (Oktober 2010)
- [Orer10] A. Orera, P. R. Slater, *New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells*, Chemical Materials, **22**, (2010), 675-690
- [Orme03] R. M. Ormerod, *Solid Oxide Fuel Cells*, Chemical Society Reviews, **32**, (2003), 17-28
- [Satt00] G. Sattler, *Fuel cells going on-board*, Journal of Power Sources, **86**, (2000), 61-67
- [Schn02] A. Schnuch, W. Uter, J. Geier, O. Gefeller, *Epidemiology of contact allergy. An estimation of morbidity employing the clinical epidemiology and drug-utilization research approach*, Contact Dermatitis, **47** (1), (2002), 32-39
- [Sfei03] J. Sfeir, *$LaCrO_3$ -based anodes: stability consideration*, Journal of Power Sources, **118** (1-2), (2003), 276-285
- [Sha08] X. Sha, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, L. Jia, X. Xin, W. Su, *Preparation and properties of rare earth co-doped $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}Y_xO_{1,9}$ electrolyte materials for SOFC*, Journal of Alloys and Compounds, **424**, (2006), 315-321
- [Simn03] S. P. Simner, M. D. Anderson, J. W. Stevenson, *Interaction between $La(Sr)FeO_3$ SOFC cathode and YSZ*, Solid State Ionics, **161** (1-2), (2003), 11-18
- [Sing00] S. C. Singhal, *Science and Technology of Solid-Oxide Fuel Cells*, MRS Bulletin, **25** (3), (2000), 16-21
- [Stee90] B. C. H. Steele, P. H. Middleton, R. A. Rudkin, *Material Science Aspects of SOFC Technology with Special Reference to Anode Development*, Solid State Ionics, **40-41**, (1990), 388-393
- [Sun10] C. Sun, R. Hui, J. Roller, *Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review*, Journal of Solid State Electrochemistry, **14** (7), (2010), 1125-1144
-

- [Tao03] S. Tao, J. T. S. Irvine, *A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells*, Nature Materials, **2**, (2003), 320-323
- [Tao04] S. Tao, J. T. S. Irvine, *Synthesis and Characterization of $(La_{0,75}Sr_{0,25})Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs*, Journal of the Electrochemical Society, **151** (2), (2004), A252-A259
- [Tao06] S. Tao, J. T. S. Irvine, *Phase Transition in Perovskite Oxide $(La_{0,75}Sr_{0,25})Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$ observed by in Situ High Temperature Neutron Powder Diffraction*, Chemical Materials, **18**, (2006), 5453-5460
- [Tara09] A. Tarancon, *Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature*, Energies, **2**, (2009), 1130-1150
- [Tsip08] E. V. Tsipis, V. K. Kharton, *Electrode materials and reaction mechanism in solid oxide fuel cells: a brief review*, Journal of Solid State Electrochemistry, **12**, (2008), 1367-1391
- [Wang04] F.-Y. Wang, S. Chen, Q. Wang, S. Yu, S. Cheng, *Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells*, Catalysis Today, **97**, (2004), 189-194
- [Yama99] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, *Chemical stability of the $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$ electrolyte in reducing atmosphere*, Solid State Ionics, **121**, (1999), 217-224
- [Yoko01] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, *Recent Developments in Solid Oxide Fuel Cell Materials*, Fuel Cells, **1** (2), (2001), 117-131
-

3 *In situ*-Untersuchungen von SOFC-Kathoden

3.1 *In situ*- und *in operando*-Untersuchungen von SOFC-Materialien

Oberflächenreaktionen sind die entscheidenden Prozesse in einer Brennstoffzelle, und das mechanistische Verständnis dieser Reaktionen ist sowohl von der Grundlagenseite als auch dem Anwendungsaspekt von Bedeutung. Experimentelle Methoden wie die Photoelektronenspektroskopie, die Sekundärionenmassenspektrometrie und weitere oberflächenspezifische Untersuchungsmethoden ermöglichen einen guten Einblick in die relevanten Oberflächenreaktionen und deren mechanistischen Ablauf. Allerdings arbeiten die verwendeten Untersuchungsmethoden bisher unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV), was zur Folge hat, dass die so gewonnenen Erkenntnisse oft nur sehr schwer auf die realen Arbeitsbedingungen einer Brennstoffzelle unter Atmosphärendruck übertragbar sind (pressure gap). Des Weiteren sind viele Elektrodeneigenschaften, wie zum Beispiel die dissoziative Sauerstoffadsorption an der Kathode, direkt abhängig vom herrschenden Sauerstoffpartialdruck, sodass die unter UHV-Bedingungen gewonnenen Ergebnisse nicht mit dem Verhalten unter Atmosphärenbedingungen gleichzusetzen sind. Die Entwicklung von verbesserten Methoden, die eine Untersuchung der Festkörperzelle unter Atmosphärenbedingungen ermöglichen, ist daher von zentraler Bedeutung.

Da die entscheidenden Reaktionen (Sauerstoffreduktion an der Kathode und Brenngasoxidation an der Anode) in einer Brennstoffzelle hauptsächlich im Bereich der Dreiphasengrenze stattfinden, ist ein detailliertes Verständnis dieses Reaktionsraums nötig für die Weiterentwicklung der einzelnen Materialien. Allerdings stellt die Untersuchung der Dreiphasengrenze neue Herausforderungen im Hinblick auf die Zellgestaltung und die Analytik. Industriell verwendete Brennstoffzellen bestehen aus porösen Elektrodenmaterialien. Diese weisen zwar eine hohe Elektrodenoberfläche auf, allerdings ist das Wissen über die geometrische Länge der Dreiphasengrenze sowie der Oberflächenzusammensetzung und der Mikrostruktur begrenzt und auch schwer für Untersuchungen in einer reproduzierbaren Weise herzustellen. All dies zeigt die Komplexität der Herausforderungen in diesem Forschungsbereich. In den letzten Jahren konnte eine geringe Zahl an Untersuchungsmethoden entwickelt werden, die diese Probleme überwinden und die Untersuchung von Brennstoffzellensystemen in Realzeit und mit örtlicher Auflösung ermöglichen, im besten Falle sogar unter Atmosphärenbedingungen. Hierbei sei vor allem auf photoelektronenspektroskopische und IR-basierende Methoden hingewiesen [Back08, Chan09, McDa09].

Um einen wirklichen Fortschritt bei der Untersuchung von Brennstoffzellensystemen zu erzielen, muss zum einen ein geeignetes Elektrodendesign entwickelt werden und zum anderen die Analysemethode für elektrochemische Untersuchungen aufgerüstet werden. Konkrete Anforderungen sind hierbei: a) die Dreiphasengrenze muss in einer reproduzierbaren

und gut charakterisierbaren Weise hergestellt werden, was eine Herausforderung in Richtung Materialdesign darstellt, b) die Dreiphasengrenze muss so gestaltet werden, dass der spektroskopische Zugang mit orts aufgelösten Analysemethoden möglich ist, c) die elektrochemische Zelle muss während der Untersuchung auf Temperaturen oberhalb von 500 °C geheizt und elektrochemisch polarisiert werden, sodass ein Thermoelement und elektrochemische Kontakte innerhalb der Apparatur verwirklicht werden müssen. Und d) damit die Reaktionen ablaufen können, muss die Zelle den entsprechenden Reaktionsgasen ausgesetzt sein. Im günstigsten Falle sind dies Atmosphärenbedingungen.

3.2 Elektrodengestaltung für *in situ*-Untersuchungen

Im Folgenden werden die grundlegenden Konzepte, die für die Gestaltung des hier verwendeten Elektrodensystems von Bedeutung sind, näher erläutert.

Eine Elektrode besteht aus einem elektronischen und einem ionischen Leiter. Genauer gesagt ist eine Elektrode die Nahtstelle zwischen Bereichen mit dominant elektronischer Leitung und Bereichen mit dominant ionischer Leitfähigkeit. Der bekannteste Vertreter in SOFCs ist das Elektrodensystem LSM(O₂)|YSZ, welches auch hier im Mittelpunkt der Untersuchungen stand.

Die Sauerstoffreduktionsreaktion an der Kathode ist in der Regel der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt, sodass ein fundamentales Verständnis der ablaufenden Reaktionen und der Einfluss von Segregationsprozessen oder Festkörperreaktionen mit anderen Zellkomponenten auf die Elektrodenkinetik und Langzeitstabilität nötig sind.

Um ein solches Elektrodensystem zu untersuchen und auch reproduzierbar aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, muss mit Modellsystemen, die den spektroskopischen Zugang der Dreiphasengrenze ermöglichen und eine definierte Geometrie und Oberflächenzusammensetzung haben, gearbeitet werden. In Abb. 3.1 ist gezeigt, wie das reale Elektrodensystem für die hier gemachten Untersuchungen vereinfacht wurde und welche offenen Fragen auf diese Weise aufgeklärt wurden. Die linke Seite der Abbildung zeigt die offenen Fragen an industriell verwendeten Elektrodensystemen. Auf der rechten Seite sind das in dieser Arbeit gewählte Modellsystem und die entsprechend verwendeten *in situ*-Analysemethoden gezeigt, mit denen diese offenen Fragen untersucht wurden.

Der entscheidende Einflussfaktor auf die Kinetik der LSM(O₂)|YSZ-Zelle ist das Erzeugen einer möglichst langen Dreiphasengrenze. Geringe chemische und morphologische Änderungen dieses Reaktionsvolumens können dramatischen Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsreaktion und damit die Einbaukinetik haben. Daher ist die Untersuchung der lokalen chemischen Zusammensetzung der Dreiphasengrenze und deren Änderung durch elektrochemische Polarisation von großer Bedeutung. Industriell werden im Falle der Anode poröse Cermetelektroden verwendet, die eine große Dreiphasengrenzlänge und Elektrodenoberfläche gewährleisten. Allerdings sind diese Elektroden nicht für mechanistische und oberflächenanalytische Untersuchungen geeignet, da sie eine undefinierte Dreiphasengrenze und Oberflächenzusammensetzung haben (Abb. 3.1a).

Für die hier gemachten Untersuchungen wurden Dünnschichtelektroden verwendet, die eine gut definierte Dreiphasengrenzlänge und Geometrie aufweisen (Abb. 3.1d). Mit diesen gut definierten Modellelektroden und der Verwendung von örtlich aufgelösten Analysemethoden (μ -ESCA und SIMS) ist es gelungen, die lokale chemische Zusammensetzung an der Dreiphasengrenze zu untersuchen und Änderungen während der elektrochemischen Polarisation und deren Einfluss auf die Elektrodenkinetik aufzuklären.

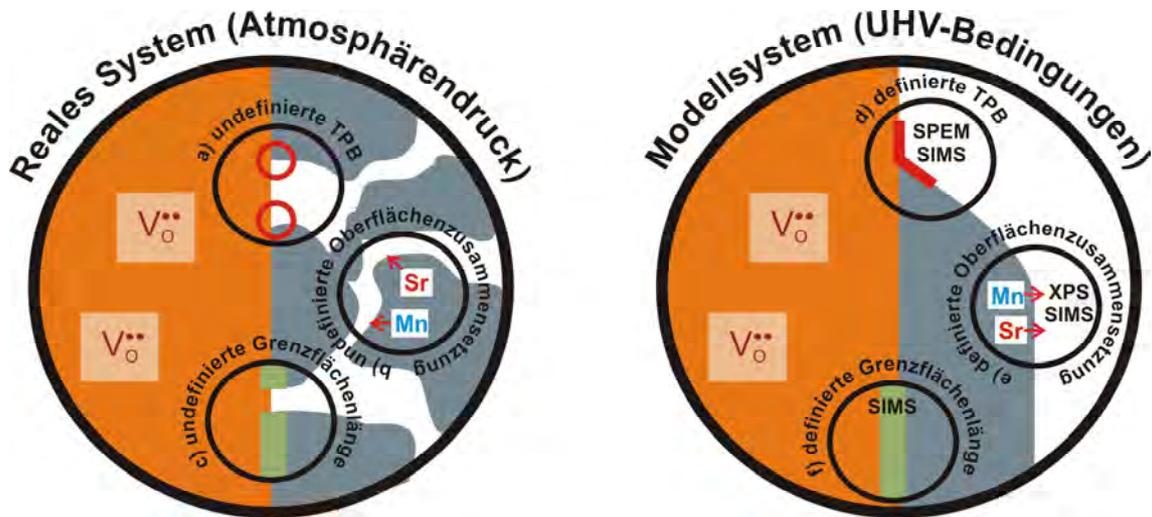


Abbildung 3.1: Links: Industriell verwendete Elektrode und offene Fragen am Elektrodensystem LSM(O₂)|YSZ: a) Einfluss der Länge und der chemischen Zusammensetzung der Dreiphasengrenze, b) Einfluss von Oberflächensegregationsprozessen auf die Elektrodenkinetik, c) Einfluss von Festkörperreaktionen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt; rechts: Das in dieser Arbeit verwendete Modellsystem mit, d) gut definierter Dreiphasengrenze, die spektroskopisch mittels XPS, SPEM und SIMS zugänglich ist, e) chemisch gut definierte Oberflächenzusammensetzung zur Untersuchung von Oberflächensegregationsprozessen mittels XPS und SIMS, f) gut definierte LSM|YSZ-Grenzfläche zur Untersuchung von Festkörperreaktionen mittels SIMS.

Segregationsprozesse während der elektrochemischen Polarisation sind von großem Interesse (Abb. 3.1b), da sie einen entscheidenden Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsreaktion haben und als Ursache für eine Aktivierung der LSM-Elektrode während der kathodischen Polarisation gelten (auf den Aspekt der kathodischen Aktivierung des Elektrodensystems wird in Kapitel 4 näher eingegangen). Die Photoelektronenspektroskopie (XPS und SPEM) ist eine geeignete Methode zur Untersuchung von Oberflächensegregationsprozessen. Allerdings ist hier wieder das Problem gegeben, dass die Untersuchungen unter UHV-Bedingungen gemacht werden und es unklar ist, inwieweit eine Übertragung auf das reale System möglich ist. Daher wurde in dieser Arbeit eine erste Untersuchung mittel Hochdruck-XPS durchgeführt. Auch bei der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche ist die Verwendung von gut definierten und charakterisierten Modellelektroden nötig (Abb. 3.1e). Festkörperreaktionen zwischen dem Elektrodenmaterial und dem Elektrolyten können eine entscheidende Rolle bei der Langzeitstabilität von Brennstoffzellen spielen (Abb. 3.1c). Bis heute wurden viele verschiedene Prozesse, wie die Bildung von Zirkonaten, Interdiffusionsvorgänge und Änderungen der elektronischen Struktur berichtet. All diese Änderungen haben einen Einfluss auf die Elektrodenkinetik. Ein Hauptproblem in LSM(O₂)|YSZ-Zellen ist die Bildung der Pyrochlorphase La₂Zr₂O₇, da deren geringe elektronische und ionische Leitfähigkeit die Sauerstoffreduktionsrate stark reduziert und die Zelle letztendlich komplett zerstört. Auch hier ist wieder das Verständnis der lokalen chemischen Veränderungen, in diesem Falle an der Grenzfläche LSM|YSZ, von großer Bedeutung. Bei industriell verwendeten Elektroden ist diese Grenzfläche vollkommen undefiniert und der spektroskopische Zugang nicht möglich. Bei den hier verwendeten Dünnschichtelektroden ist die Grenzfläche gut definiert und mittels örtlich aufgelöster SIMS-Technik (Tiefenprofilierung) kann die

Bildung von möglichen Festkörperphasen untersucht werden (Abb. 3.1f).

3.2.1 Experimenteller Teil - Herstellung der Modellelektroden

Die Präparation der Modellelektroden erfolgte mittels Laserdeposition (PLD). Die Methode der PLD (**P**ulsed **L**aser **D**eposition) zur Herstellung von Dünnschichtelektroden wurde bereits in den 80iger Jahren zur Herstellung von definierten, dünnen kristallinen Filmen verwendet [Dijk87].

Da es sich bei der PLD um ein mittlerweile gängiges Präparationsverfahren handelt, wird im Folgenden nur kurz das grundlegende Prinzip dieser Methode erklärt. Für einen genaueren Einblick in die Technik und die Anwendungsmöglichkeiten der PLD sei auf folgende Literaturquellen verwiesen [Sing90, Chri94, Belo96].

Das Elektrodenmaterial LSM (LSCrM) wird in Form eines Targets in einer UHV-Kammer mit einem hochenergetischen Laserstrahl diskontinuierlich verdampft. Durch die Wechselwirkung (Absorption der Energie der eingestrahnten Photonen) des hochenergetischen Lasers mit dem Targetmaterial bildet sich unmittelbar vor der Targetoberfläche ein thermisches Plasma aus. Aufgrund der thermischen Expansion werden die im Plasma enthaltenen Teilchen (Atome, Ionen und Moleküle des Ausgangsmaterials) auf das gegenüberliegende Substrat beschleunigt und abgeschieden. Die Übertragung des Materials erfolgt im thermodynamischen Nichtgleichgewicht, was bedeutet, dass alle Komponenten simultan verdampfen. Unabhängig von der entsprechenden Dissoziations- und Verdampfungsenthalpie bleibt die ursprüngliche Stöchiometrie des Targetmaterials erhalten.

Die Schichteigenschaften wie die Kristallinität oder die Stöchiometrie können durch Variation weniger Parameter wie Laserenergie, Target-Substrat-Abstand, Substrattemperatur, Pulsrate, Kammerdruck und Hintergrundgas beeinflusst werden. Je nach System müssen die unterschiedlichen Parameter experimentell ermittelt werden, um die optimalen Bedingungen für das Schichtwachstum zu bestimmen.

Herstellung des Targetmaterials

Die Perowskit-Pulver mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,92}\text{MnO}_3$ (LSM) und $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (LSCrM) wurden auf zwei verschiedenen Synthesewegen hergestellt.

Beim Co-Präzipitationsverfahren wurden stöchiometrische Mengen La_2O_3 (99,99 % Sigma-Aldrich), SrCO_3 (99,9 % Sigma-Aldrich), MnCO_3 (99,9 % Sigma-Aldrich) und gegebenenfalls Cr_2O_3 (99,9% Merck) in 4 Mol HCl gelöst. Diese Lösung wurde tropfenweise bei 90 °C zu einer wässrigen Lösung von Ammoniumcarbonat gegeben. Dabei wurde der pH-Wert durch kontinuierliche Zugabe von Ammoniumcarbonat konstant bei 7 gehalten. Nach dem Filtrieren wurde der Niederschlag mehrmals mittels Ammoniumcarbonatlösung gewaschen und bei 200 °C im Trockenschrank für 6 Stunden getrocknet. Anschließend wurde das Präzipitat fein gemörsert und in einem Achattiegel für 6 Stunden bei 900 °C kalziniert. Das Kalzinat wurde mit Isopropanol angefeuchtet, isostatisch gepresst und bei 1400 °C für 12 Stunden gesintert.

Als zweite Synthesemethode wurde die Pechini-Methode oder Citratkomplex-Methode verwendet. Die Methode beruht darauf, dass alle Eduktmetallionen in Lösung gebracht und durch Zitronensäure komplexiert werden. Idealerweise wird eine atomare Verteilung erhalten, die bei einer herkömmlichen Festkörpersynthese durch Verwendung einer Kugelmühle nicht erreicht wird. Die eingesetzten Nitratsalze zersetzen sich während der Synthese und es wird

nach dem abschließenden Kalzinieren das phasenreine oxidische Produkt erhalten. Zunächst wurden das Mangannitrat ($\text{MnN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98 % Alfa Aesar)), die Zitronensäure und das Ethylenglycol im Verhältnis 1:4:9,33 vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden die Nitratsalze $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99 % ChemPur), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99 % Alfa Aesar) und gegebenenfalls $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98,5 % Alfa Aesar) langsam unter ständigem Rühren hinzugegeben. Anschließend wurde die Mischung auf 150 °C erwärmt und auf 50 mL eingengt. Es entstand eine zähflüssige, karamellfarbene Masse, die im Ofen bei 300 °C für 1 Stunde getempert wurde. Der erhaltene schwarze Schaum wurde gemörsert und für 5 Stunden bei 600 °C kalziniert. Es entstand das Produkt als feinkristallines Pulver.

Das Pulver wurde ebenfalls mit Isopropanol angefeuchtet, isostatisch gepresst und bei 1400 °C für 12 Stunden gesintert. Da die mittels Pechini-Methode hergestellten Targets deutlich stabiler und somit besser für die weitere Verwendung im Laserablationsprozess geeignet waren, wurden nur diese Targets in dieser Arbeit verwendet.

Im Anschluss an die Pulversynthese erfolgte die Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie (**X-Ray Diffraction (XRD)**) an einem D500 Diffraktometer von Siemens und mittels optischer Emissionsspektrometrie (**Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)**) an einem Perkin-Elmer Optima 3000 XL Spektrometer der Firma Schunk Kohlenstofftechnik GmbH in Heuchelheim.

Die Ergebnisse der ICP-OES Analyse sind in Tabelle 3.1 und 3.2 zusammengefasst. Die Sauerstoffbestimmung wurde mittels Trägergasheißextraktion durchgeführt. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie zeigen, dass die reine Perowskitphase synthetisiert wurde (Abb. 3.2 und Abb. 3.3).

$\text{La}_{0,74}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$	Massen %	Summenformel
La	47,4	0,74
Sr	6,9	0,17
Mn	25,6	1,01
O	22	2,9

Tabelle 3.1: Mittels ICP-OES ermittelte Zusammensetzung des synthetisierten LSM-Pulvers.

$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$	Massen %	Summenformel
La	44	0,74
Sr	9,2	0,24
Cr	10,9	0,49
Mn	12	0,5
O	22	3,2

Tabelle 3.2: Mittels ICP-OES ermittelte Zusammensetzung des synthetisierten LSCrM-Pulvers.

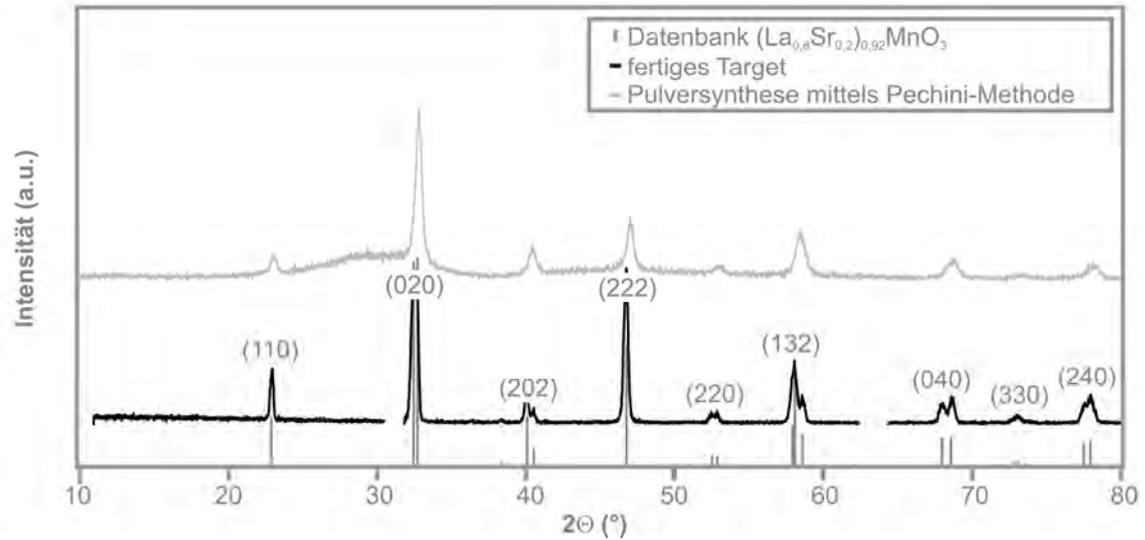


Abbildung 3.2: Diffraktogramm des mittels Pechini-Methode hergestellten LSM-Pulvers, es konnte die reine Perowskitphase synthetisiert werden.

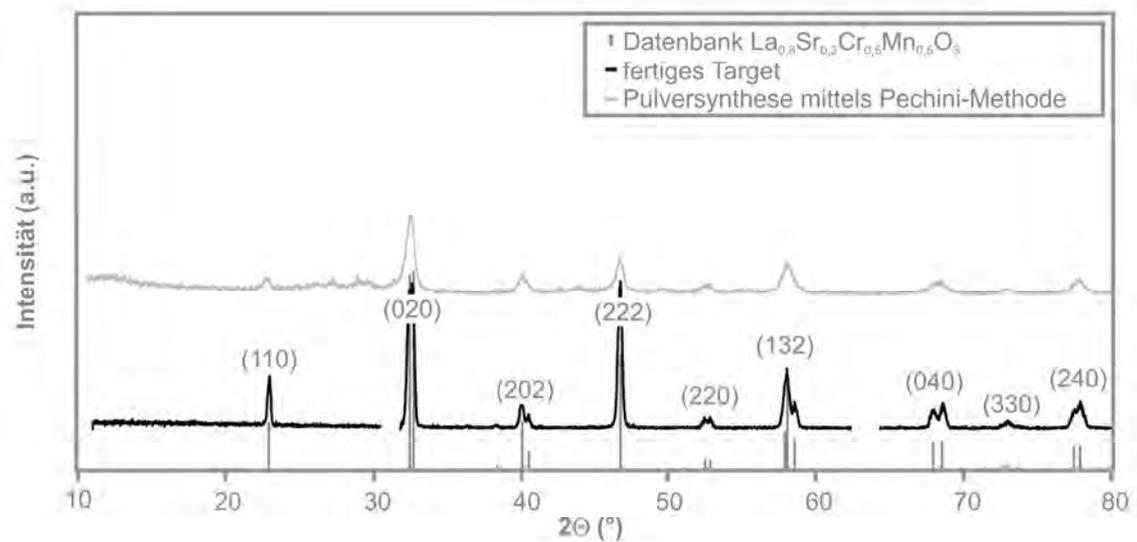


Abbildung 3.3: Diffraktogramm des mittels Pechini-Methode hergestellten LSCrM-Pulvers, es konnte die reine Perowskitphase synthetisiert werden.

Experimentelle Daten der PLD-Präparation

Sämtliche Proben wurden mit definierten PLD-Prozessparametern, die vorher experimentell ermittelt wurden, hergestellt, damit eine Vergleichbarkeit der Messungen an unterschiedlichen Proben gegeben ist.

Für die Deposition wurde ein KrF-Laser mit einer Wellenlänge von 248 nm verwendet. Die Laserenergie betrug 300 mJ mit einer Pulsfrequenz von 5 Hz. Die Temperatur des Substrates betrug während der PLD 450 °C. Der Sauerstoffpartialdruck in der Kammer wurde konstant bei $3 \cdot 10^{-3}$ mbar gehalten, um eine mögliche Rissbildung der Filme zu verhindern [Yao04]. Als Substrat wurden 8 mol% dotierte YSZ-Einkristalle mit der Orientierung (111) von Crystec verwendet. Im Anschluss an die Präparation der Dünnschichtelektroden mittels PLD wurden die Schichten jeweils für 3 Stunden bei 800 °C unter Atmosphärenbedingungen zur Einstellung der gewünschten Sauerstoffstöchiometrie getempert. Die genauen verwendeten PLD-Parameter für die Herstellung der LSM bzw. LSCrM-Schichten sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die strukturelle Charakterisierung der Schichten erfolgte mittels XRD (Abb. 3.4 und Abb. 3.5). Die Schichtdicke der hergestellten Proben lag zwischen 350 nm und 450 nm.

	$\text{La}_{0,74}\text{Sr}_{0,18}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$
Pulsenergie	300 mJ	300 mJ
Repetitionsrate	5 Hz	5 Hz
Pulsanzahl	1800	1800
Probentemperatur	450 °C	450 °C
Abstand Substrat-Target	3,5 cm	3,5 cm
Kammerdruck	$1 \cdot 10^{-3}$ mbar	$1 \cdot 10^{-3}$ mbar
Hintergrundgas	Sauerstoff	Sauerstoff

Tabelle 3.3: Verwendete PLD-Parameter für die Herstellung der Modellelektroden.

Verwendete Probengeometrie

Wie bereits im obigen Abschnitt ausgeführt, spielt die Gestaltung der Elektroden und damit auch die Geometrie der Probe eine ausschlaggebende Rolle. Um eine definierte Länge der Dreiphasengrenze zu erzielen, die auch spektroskopisch zugänglich ist, wurde im PLD-Prozess mit einer Maske gearbeitet. Auf diese Weise konnte eine definierte Elektrodengröße und YSZ|LSM- (bzw. LSCrM) Grenzfläche, wie in Abb. 3.6 dargestellt, erzielt werden. Je nach experimentellen Anforderungen wurde mit runden (elektrochemische Messungen) 8 mol% stabilisierten YSZ-Einkristallen mit einem Durchmesser von 2 cm und einer Dicke von 0,5 mm oder mit quadratischen 8 mol% stabilisierten YSZ-Einkristallen (SIMS, μ -ESCA) mit einer Kantenlänge von 1 x 1 cm und einer Dicke ebenfalls von 0,5 mm gearbeitet. Für die elektrochemische Kontaktierung der Proben wurde symmetrisch zur LSM bzw. LSCrM Arbeitselektrode auf der Rückseite des YSZ mittels Platinpaste (Ferro GmbH Electronic Material Systems, Germany) eine Gegenelektrode aufgebracht. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die beiden Elektroden genau symmetrisch übereinander lagen, um Fehler während der elektrochemischen Messungen zu vermeiden [Naga94, Rutm08]. Die

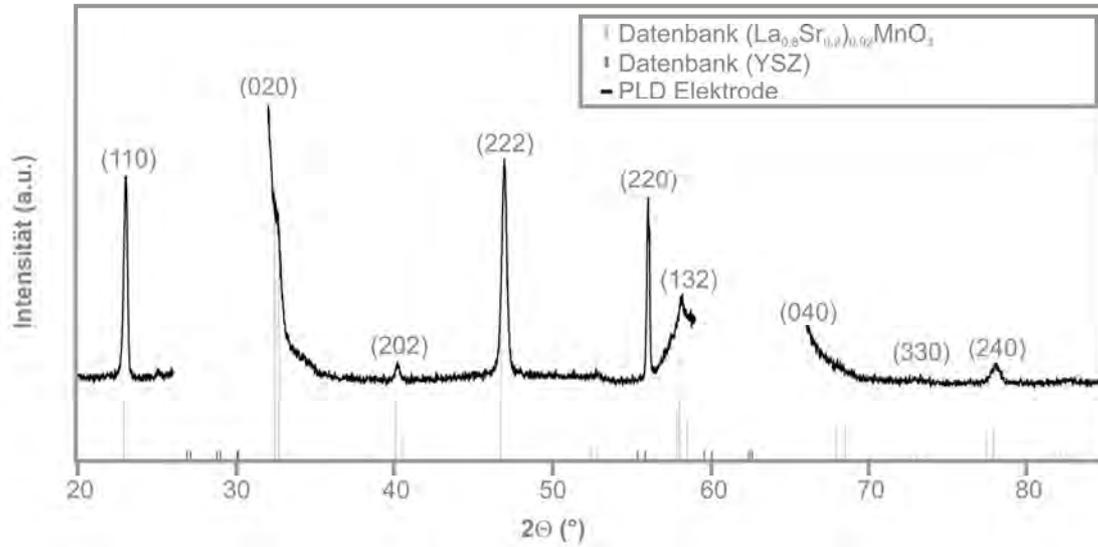


Abbildung 3.4: Diffraktogramm einer mittels PLD hergestellten LSM-Dünnschichtelektrode, es sind keine Fremdphasen vorhanden.

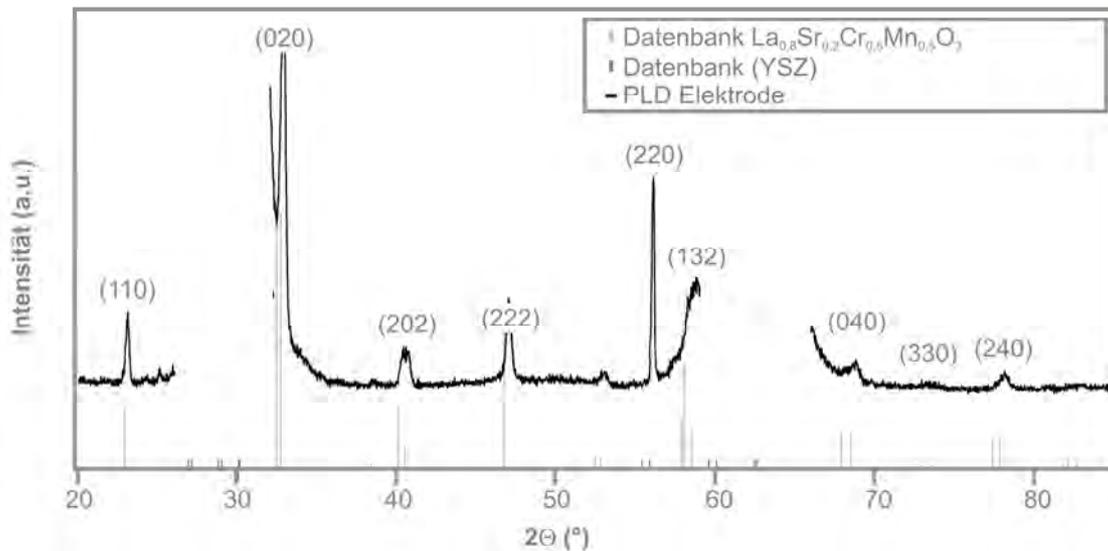


Abbildung 3.5: Diffraktogramm einer mittels PLD hergestellten LSCrM-Dünnschichtelektrode, es sind keine Fremdphasen vorhanden.

Kontaktierung der Elektroden erfolgte mittels Platindrähten, welche bei den elektrochemischen Impedanzmessungen noch zusätzlich zur Zugentlastung mit Cerama-Bond 668 (T-E-Klebertechnik, Hannover) am Elektrolyten fixiert wurden.

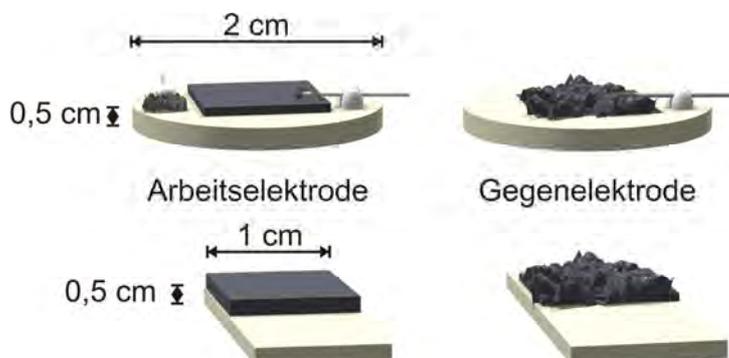


Abbildung 3.6: Geometrie der in dieser Arbeit verwendeten Modellelektrodentypen: (oben) runder YSZ-Einkristall mit einem Durchmesser von 2 cm, auf den mittels PLD eine 1,0 x 1,0 cm große Arbeitselektrode und auf die gegenüberliegende Seite symmetrisch dazu eine mittels Platinpaste hergestellte Gegenelektrode aufgebracht wurde (für die elektrochemischen Messungen); (unten) quadratischer YSZ-Einkristall mit einer Größe von 1,0 x 1,0 cm, auf den eine 1,0 x 0,5 cm große mittels PLD aufgebraute Arbeitselektrode und symmetrisch dazu eine mittels Platinpaste hergestellte Gegenelektrode aufgebracht wurde (für die XPS- und SIMS-Messungen).

3.3 Analysemethoden für *in situ*-Untersuchungen

Das grundlegende Prinzip aller Analysemethoden basiert darauf, dass eine Anregung der Probe mittels einer Sonde, zum Beispiel durch Elektronen, Photonen oder Ionen erfolgt, und dass ein entsprechendes Antwortsignal der Probe zum Beispiel in Form der Emission von Teilchen oder der Absorption der Sonde detektiert wird.

Es gibt Analysemethoden, die problemlos unter Atmosphärendruck arbeiten, hierzu zählen unter anderem Röntgenbeugungs-, absorptions- und emissionsmessungen, Ramanspektroskopie und die Kernspinresonanzspektroskopie. All diese Methoden arbeiten nicht oberflächenspezifisch und sind daher für *in situ*-Untersuchungen von Oberflächensegregationsprozessen nicht geeignet. Von Bedeutung für die vorliegende Arbeit sind all die Methoden, die zur Anregung und/oder zur Detektion Teilchen (meist Elektronen oder Ionen) verwenden, da hierbei die gewünschte Oberflächensensitivität gegeben ist. Wichtige Techniken sind hierbei Röntgenspektroskopiemethoden (XPS, UPS), Elektronenmikroskopiemethoden (REM, TEM) und Auger-Spektroskopie.

Die Herausforderung in dieser Arbeit bestand nicht in der Oberflächenanalysetechnik an sich, da alle verwendeten Methoden mittlerweile zu den Standardtechniken gehören. Vielmehr war es Ziel dieser Arbeit, die verwendeten Techniken so einzusetzen, dass *in situ*-Untersuchungen möglich waren, im besten Falle unter Atmosphärenbedingungen. In diesem Zusammenhang muss eine Definition des Begriffes *in situ*, wie er in dieser Arbeit Verwendung findet, erfolgen. *In situ* bedeutet, dass die Untersuchungen und damit die Analysetechniken während der elektrochemischen Polarisation durchgeführt wurden. Hierfür mussten aus apparativer Sicht

einige Neuerungen zumeist an den vorhandenen Probenhaltern durchgeführt werden, damit die benötigten Anforderungen wie das Heizen auf mehrere 100 °C, die elektrochemische Kontaktierung sowie die örtliche Auflösung zur Untersuchung der lokalen Chemie an der Dreiphasengrenze und der Elektrodenoberfläche, verwirklicht werden konnten. Neben der Photoelektronenspektroskopie wurde in dieser Arbeit erstmals die Sekundärionen-massenspektrometrie für quasi *in situ*-Untersuchungen während der elektrochemischen Polarisation verwendet.

3.3.1 μ -ESCA

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (**X**-ray **P**hotoelectron spectroscopy (XPS) oder **E**lectron spectroscopy for **c**hemical **a**nalysis (ESCA)) ist eine zerstörungsfreie Methode zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen. XPS-Untersuchungen sind mittlerweile das gängige Mittel, wenn es um die Oberflächenanalyse geht. Ein detaillierter Einblick in die Technik und deren Anwendungsmöglichkeiten ist in [Grie92] und [Günt02] gegeben.

Die örtlich aufgelösten XPS (**X**-Ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy) und SPEM-Messungen (**S**canning **P**hotoelectron **M**icroscopy) in dieser Arbeit wurden am Synchrotron-Speicherring ELETTRA in Trieste, Italien, durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des dortigen ESCA-Mikroskops ist in [Casa95] und [Mars97] gegeben.

Der Aufbau in Trieste ermöglicht die Untersuchung der Proben während der elektrochemischen Polarisation. Der hierfür verwendete Probenhalter ermöglicht das Heizen der Probe auf Temperaturen von bis zu 600 °C und die elektrochemische Kontaktierung mit zwei Elektroden. Die UHV-Kammer kann mit Sauerstoff gespült werden, die Messungen können bei einem Sauerstoffpartialdruck von bis zu 10^{-6} mbar O_2 durchgeführt werden. Die Temperaturbestimmung erfolgt an einem im Probenhalter eingelassenen Thermoelement. Eine genaue Beschreibung des in dieser Arbeit verwendeten Probenhalters ist in [Luer03] gegeben.

Der Messaufbau in Trieste bietet zwei verschiedene Betriebsarten, zum einen die Röntgenspektroskopie eines Punktes auf der Probenoberfläche (XPS) sowie die mikrospektroskopische Untersuchung eines 2-dimensionalen Oberflächenbereiches eines ausgewählten Elementes (SPEM). Für die hier durchgeführten Experimente wurde eine Photoneneinstrahlenergie von 650 eV bei einer instrumentellen Auflösung von 0,35 eV gewählt. Die örtliche Auflösung liegt im Bereich von 100 nm. Die Proben wurden innerhalb der Analyse-kammer mittels eines Boraelectricheizers auf 600 °C geheizt. Der Sauerstoffpartialdruck wurde während der gesamten experimentellen Untersuchungen konstant bei 10^{-6} mbar O_2 eingeregelt. Die experimentelle Vorgehensweise sah folgendermaßen aus. Zunächst wurden die Proben bei geringen Spannungen ($V_{AG} = -1,0$ V bis $+1,0$ V) polarisiert, um die realen Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle zu simulieren. Anschließend wurden die angelegten Spannungen sukzessive auf $V_{AG} = -2,5$ V bis $+2,0$ V erhöht. Während der elektrochemischen Polarisation wurden an festgelegten Positionen auf der Probenoberfläche jeweils die Sr 3d, Mn 3p und La 4d-Signale aufgenommen (50 μ m von der Grenzfläche entfernt auf dem LSM und dem YSZ) sowie ein 250 μ m \cdot 50 μ m großer Bereich abgerastert.

XPS-Spektrenauswertung

Die Auswertung der Spektren erfolgte nach den gängigen Methoden in der Literatur mittels der Programme XPS4.0 und IGOR Pro 6.0. Alle Spektren eines Elementes innerhalb einer Polarisationsreihe wurden in Hinblick auf die Intensität des eingestrahnten Röntgenstrahls normiert, damit ein direkter Vergleich der abgebildeten Spektrenintensitäten einer Serie möglich ist. Die Farben der SPEM-Messungen wurden ebenfalls normiert, sodass auch hier ein direkter Vergleich der Farbintensitäten innerhalb einer Messreihe gegeben ist.

Da die Leitfähigkeit des YSZ bei den hier durchgeführten Messungen aufgrund der aus apparativen Gründen recht niedrig gewählten Temperaturen relativ gering ist, kommt es während der Messungen zu einer elektrischen Aufladung der Zelle. Diese Aufladung wird noch durch das Anlegen eines elektrochemischen Potenzials verstärkt. Das dadurch erzeugte elektrische Feld verzögert bzw. beschleunigt die emittierten Elektronen, was dazu führt, dass das Spektrum in seiner Gesamtheit verschoben wird. Um dies auszugleichen, wurde die Lage des Fermi-Niveaus, die unabhängig von dem Aufbau eines elektrischen Feldes gleich bleibt, als Referenz verwendet.

Im Folgenden wird erklärt, nach welchen Vorgaben die Auswertung der einzelnen XPS-Spektren in dieser Arbeit erfolgte.

Strontium (Sr 3d)

Die Sr 3d Spektrallinie des reinen Strontiummetalls wird mit einer Komponente mit Spin-Orbital-Aufspaltung von 1,8 eV (Sr $3d_{\frac{5}{2}}$ und Sr $3d_{\frac{3}{2}}$) angepasst [Moul95]. Im Falle der hier untersuchten Perowskite ist in Übereinstimmung mit der Literatur noch eine weitere Komponente im Abstand von 1,0 bis 1,3 eV nötig. Diese zusätzlich auftretende Spektrallinie im höheren Bindungsenergiebereich wird als surface core level shift (SCS) bezeichnet. Das Auftreten wird durch die Segregation von Strontium auf die Perowskitoberfläche und die darauf folgende Rekristallisation als Strontiumoxid (SrO_x) erklärt [Bani06, Han02, Zhan07]. Das auf der Oberfläche vorhandene Strontium hat eine andere chemische Umgebung als das Strontium in den oberflächennahen Bereichen im LSM, weswegen eine Verschiebung der Spektrallinie erfolgt. Die zum Anpassen verwendeten Literaturdaten sind in Tabelle 3.4 gegeben.

Sr 3d	BE(eV)		ΔE (eV)	BE(eV)		ΔE (eV)
	Peak 1	Peak 2	P ₂ -P ₁	Peak 3	Peak4	P ₄ -P ₃
Sr-Metall [Moul95]	134.3	136.09	1,79	/	/	/
La _{0,6} Sr _{0,4} MnO ₃ [Han02]	132,4	134.2	1,8	133.7	135.5	1,8
SrTiO ₃ [Bani06]	132,8	134,6	1,8	133,8	135,6	1,8

Tabelle 3.4: Literaturdaten für die Auswertung der Sr 3d Spektren.

Mangan (Mn 3p)

Die Mn 3p Spektrallinie erscheint bei dem reinen Metall bei einer Bindungsenergie von 48 eV [Moul95]. Bei Untersuchungen zeigt sich neben dieser Spektrallinie zu höheren Bindungsenergien verschoben noch eine weitere Spektrallinie. Sogenannte „Satellitenpeaks“ können je nach Auflösung eines Spektrums auftreten und haben unterschiedliche Herkunft. Bei Röntgensatelliten liegt die Ursache darin, dass neben der verwendeten K_{α_1} -Strahlung noch Reste anderer Linien vorhanden sind und ebenfalls zu einer Anregung führen. Die Signalverschiebung hängt in diesem Fall davon ab, welcher Emissionslinie die Röntgenstrahlung zugeordnet werden kann [Hank09]. Da bei den hier gemachten Untersuchungen ein Monochromator verwendet wurde und somit davon ausgegangen werden kann, dass nur die gewünschte Emissionslinie vorhanden war, ist auszuschließen, dass es sich bei der beobachteten Spektrallinie um einen Röntgensatelliten handelt. Eine weitere Ursache für das Auftreten von Satellitenpeaks ist die inelastische Streuung an anderen Elektronen (Plasmonenanregung). Durch diese Anregung verliert ein Teil der emittierten Elektronen Energie und wird im Spektrum zu höheren Bindungsenergien verschoben. Der hier beobachtete Satellitenpeak konnte anhand von Übergangsmetallbromiden und -chloriden gezeigt werden und lässt sich durch die eben beschriebene Plasmonenanregung [Grie92] erklären.

Mn 3p	BE(eV)		ΔE (eV)
	Peak 1	Peak 2	P ₂ -P ₁
Mn-Metall [Moul95]	48	/	/
K ₂ Mn _{1-x} PS ₃ [Sili05]	48,9	51,7	2,8

Tabelle 3.5: Literaturdaten für die Auswertung der Mn 3p Spektren.

Lanthan (La 4d)

Die La 4d Spektrallinie beinhaltet ein gut aufgelöstes Dublett bei einer Bindungsenergie von 103 eV (La 4d_{5/2}) und 106 eV (La 4d_{3/2}), welches ebenfalls von einem zu höheren Bindungsenergien verschobenen Satellitenpeak [Mull93] begleitet wird.

La 4d	BE(eV)		ΔE (eV)	BE (eV)
	Peak 1	Peak 2	P ₂ -P ₁	Peak 3
La-Metall [Moul95]	103	106	3	/
La(OH) ₃ [Mull93]	102,74	105,67	2,93	106,7

Tabelle 3.6: Literaturdaten für die Auswertung der La 4d Spektren.

3.3.2 Hochdruck-XPS

Die Herausforderung bei der Hochdruck-XPS besteht darin, dass die mittlere freie Weglänge der Elektronen im oberen Druckbereich sehr klein wird und dass die verwendeten Elektronenvervielfacher zur Detektion sowie die Röntgenröhren nur bei hinreichend kleinen Drücken stabil arbeiten. Mit der Entwicklung von differenziell gepumpten Elektronen-Energieanalysatorsystemen ist es mittlerweile einigen Arbeitsgruppen gelungen [Kell01, Rupp90, Ogle02, Kaic03] bei höheren Drücken im Bereich von 10^{-3} bis 1 mbar zu arbeiten. Bei der Anwendung solcher Hochdruck-XPS-Untersuchungen müssen folgende Besonderheiten bei der Auswertung und Beurteilung der Spektren beachtet werden.

Die Spektren weisen eine geringere Intensität und ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf, da die Elektronen im Gas eine Dämpfung erfahren, die abhängig vom zurückgelegten Weg der Elektronen im Gas ist [Hank09].

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{d_g}{\lambda_g}} = e^{-\frac{d_g \cdot \sigma_g \cdot p}{kT}} \quad (3.1)$$

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Gas ist nach obiger Gleichung proportional dem Produkt des Wirkungsquerschnittes σ_g an den Gasteilchen und der Teilchenzahldichte n . Dies hat zur Folge, dass die mittlere freie Weglänge, die bei Elektronen im Vakuum ca. $1 \cdot 10^5$ cm und mehr ist, bei Drücken von 1 mbar bereits auf 0,2 cm reduziert wird [Pant05]. Des Weiteren kann es zu einer Verschiebung der Signalpositionen durch eine mögliche Gasphasenadsorption und damit eine geänderte Austrittsarbeit kommen. Eine Signalverschiebung bei schlecht leitenden Proben aufgrund der Aufladung der Probenoberfläche ist im Ultrahochvakuum bekannt, sollte aber bei Untersuchungen unter Hochdruckbedingungen kompensiert werden, da die erzeugte Ladung von den in der ionisierten Gasphase emittierten Elektronen weitestgehend neutralisiert wird.

Eine weitere Einschränkung bei den vorgestellten HP-XPS-Experimenten ist, dass keine örtliche Auflösung im Vergleich zu den zuvor beschriebenen μ -ESCA-Untersuchungen gegeben ist. Dies beschränkt die Messungen auf Untersuchungen von Änderungen auf der gesamten Elektrodenoberfläche. Eine Analyse der lokalen chemischen Änderung an der Dreiphasengrenze ist nicht möglich.

Die vorgestellten HP-XPS-Untersuchungen wurden an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Gottfried durchgeführt. Der Aufbau und die Funktionsweise der Anlage kann in [Pant05] nachgelesen werden. Für die elektrochemischen Messungen musste ein neuer Probenhalter konzipiert werden, der im Folgenden vorgestellt wird.

Das Problem bei der Konzeption eines Probenhalters für die Anlage bestand darin, dass nur ein sehr geringer Raumbedarf zur Verfügung stand, auf dem die Kontaktierung der Probe mit mindestens zwei elektrochemischen Kontakten, sowie das Heizen der Probe und die Messung der Temperatur mittels eines Thermoelementes ermöglicht werden musste. Aufgrund der guten Erfahrungen mit dem Boraelectricheizer in der XPS-Anlage in Trieste wurde auch hierfür ein entsprechender Heizer konzipiert. Die genauen Maße und die Geometrie sind in Abbildung 3.7 gezeigt.

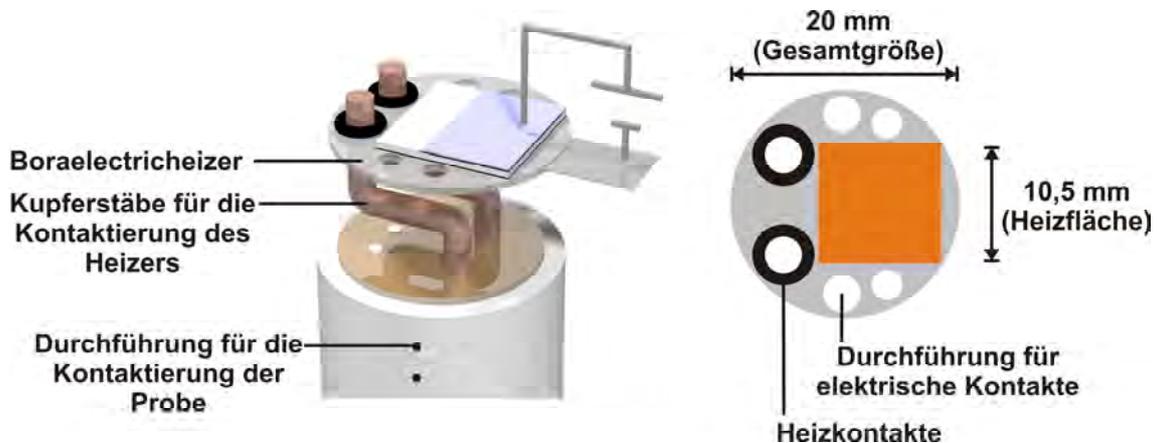


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des entwickelten Probenhalters für die HP-XPS-Messungen.

Da der vorgegebene Probenhalterkopf auf dem der Aufbau verwirklicht werden musste, nur vier elektrochemische Kontakte aufweist, von denen zwei für die Heizkontakte des Boraelectricheizers und zwei für die elektrochemische Kontaktierung der Probe verwendet werden mussten, war der Einbau eines Thermoelements nicht möglich. Aufgrund dessen wurde vor der eigentlichen Messung eine Temperaturkalibriergerade innerhalb der Vakuumkammer aufgenommen und anhand dieser Kalibrierkurve wurde die Temperatur während der Experimente eingeregelt.

Die elektrochemische Kontaktierung der Probe erfolgte mittels zweier Platindrähte. Die elektrochemischen Kontakte für den Heizer mussten massiv sein, da sie den gesamten Aufbau tragen mussten. Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften als Stromleiter und der relativ günstigen Preise wurden massive Kupferstäbe mit einem Durchmesser von 2 mm verwendet. Während der Messungen stellte sich hierbei das Problem heraus, dass die Kupferstäbe bei den gegebenen Bedingungen ($p_{(O_2)} = 1$ mbar, Temperatur: 500 °C) nach ca. 1 Stunde sehr stark korrodieren, sodass die Kontaktierung und damit die Heizleistung zusammenbricht. Daher sollte für zukünftige Messungen über eine neue Kontaktierung oder einen Überzug der Kupferstäbe mit Platin nachgedacht werden. Analog zu der experimentellen Vorgehensweise bei den XPS-Messungen in Trieste wurden auch hier während der elektrochemischen Polarisation die Sr 3d, Mn 3p und La 4d Signale aufgenommen.

3.3.3 Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) ist eine sehr oberflächenspezifische Technik und wurde in dieser Arbeit für quasi *in situ*-Untersuchungen verwendet, um die zuvor gemachten *in situ*-XPS-Ergebnisse zu bestätigen. Die vorgestellten SIMS-Untersuchungen in dieser Arbeit sind im Rahmen der Bachelorarbeit „*In-situ-Untersuchungen von Oberflächen oxidischer Materialien für Hochtemperaturbrennstoffzellen im TOF-SIMS*“ und der Masterarbeit „*Elektrochemische und spektrometrische Untersuchungen von SOFC-Modellelektroden*“ von M. Sc Mareike Falk unter der Betreuung von Dr. Marcus Rohnke und der Autorin entstanden. Wichtige Vorarbeiten wurden von der Autorin durchgeführt, die Auswertung der Messungen erfolgte in enger Zusammenarbeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach aktuellem Wissensstand erstmals eine Untersuchung von Festkörperzellen quasi *in situ* nach der elektrochemischen Polarisation in der SIMS-Kammer durchgeführt. Die technischen Details der Messungen sowie genaue Informationen

über die Auswertung und wichtige Ergebnisse können in „*Combining High Temperature Electrochemistry and Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: Quasi in situ Study of Lanthanum Strontium Chromate Manganate Electrodes*“ eingereicht bei Journal of Power Sources nachgelesen werden.

Die SIMS-Technik bietet zwei Betriebsmodi: Im statischen Modus wird oberflächenspezifisch die Intensität der Sekundärionen gegen das m/z -Verhältnis aufgenommen und man erhält ein Sekundärionenbild des ausgewählten Oberflächenbereiches. Dieser Modus wurde für die Untersuchung der Oberflächensegregationsprozesse verwendet. Für die Untersuchung der Grenzflächenphänomene wurde die dynamische SIMS genutzt. Bei der dynamischen SIMS werden die Sekundärionenintensitäten in Abhängigkeit von der Tiefe im Material dargestellt, indem mittels eines starken Ionenstrahls Material abgetragen und analysiert wird.

Für die Messungen wurde ein TOF.SIMS⁵-Gerät der Firma IonToF, Germany verwendet. Das Gerät ist ausgestattet mit einer Bismutclusterquelle als Primärionenquelle und zwei Sputterquellen (Sauerstoff und Cäsium) für die Tiefenprofilierung. Der Probenhalter lässt sich in alle drei Raumrichtungen bewegen und ermöglicht die orts aufgelöste Untersuchung der Probe. Ein in der Kammer befindlicher Kühlfinger ermöglicht das rasche Abkühlen der Probe mit flüssigem Stickstoff.

Eigens für die Messungen wurde ein neuer Probenhalter, der ein Heizen und Polarisieren der Probe innerhalb der SIMS-Kammer ermöglicht, entwickelt (Abb. 3.8). Der Bau des Probenhalters erfolgte von der Feinmechanikwerkstatt des Physikalisch-Chemischen Instituts der Justus-Liebig-Universität. Anforderungen an den neu konzipierten Probenhalter waren die Möglichkeit der elektrochemischen Kontaktierung mit mindestens zwei Kontakten, weitere Kontakte zur Messung der Temperatur mittels eines Thermoelementes und das Heizen der Probe auf mehrere hundert Grad für einen längeren Zeitraum. Die Form und prinzipielle Funktionsweise des Probenhalters ist durch die apparativen Gegebenheiten festgelegt gewesen. Das Heizen der Probe erfolgt mittels eines Boraelectricheizers, der auf einer Aluminiumplatte mit dem eigentlichen Probenhalter verschraubt wurde. Die Kontaktierung des Heizers erfolgte durch zwei isolierte Kupferdrähte. Diese Drähte, sowie die Drähte für die elektrochemische Kontaktierung und das Mantelthermometer sind isoliert im Innern des Probenhalters verlegt. Die Platindrähte zur elektrischen Kontaktierung sind im Innern des Probenhalters mit zwei rechteckigen Metallklötzen verbunden. In diese kann nach dem Lüsterklemmenprinzip der Platindraht für die direkte Kontaktierung der Probe befestigt werden. Ein Kupferband wurde am Heiztisch befestigt, welches Kontakt zu einem Kupferblock hat, der mittels des in der Kammer vorhandenen Kühlfingers mit Stickstoff gekühlt werden kann, um die Temperatur des Halters schnell herunterzukühlen und die Oberflächenprozesse einzufrieren.

Die Proben wurden innerhalb der SIMS-Kammer auf 500 °C geheizt. Die elektrochemische Kontaktierung erfolgte an der Arbeitselektrode mittels eines Platindrahtes, welcher durch eine Klemme auf die Elektrodenoberfläche gedrückt wurde. Die Gegenelektrode wurde über ein Platinblech, welches über den Probenhalter geerdet ist, kontaktiert. Ein integriertes Thermoelement ermöglicht die Temperaturbestimmung der Probe. Der Sauerstoffpartialdruck betrug je nach Experiment 10^{-9} mbar bis 10^{-6} mbar O_2 .

Vor den eigentlichen Polarisierungsexperimenten wurden zunächst Heizexperimente durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenzusammensetzung zu untersuchen. Dazu wurde die Probe auf 500 °C geheizt und im Abstand von 30, 60 und 90 Minuten wurde von einem ausgewählten Oberflächenbereich jeweils ein Sekundärionenbild aufge-

nommen. Während der Messungen zeigte sich das Problem, dass bei diesen Temperaturen eine thermische Ionisation des Restgases erfolgte und die Ergebnisse verfälscht wurden. Als Konsequenz wurde die experimentelle Vorgehensweise dahin gehend verändert, dass die Probe bei 500 °C für eine bestimmte Temperatur geheizt und gegebenenfalls auch polarisiert wurde, um dann mittels des stickstoffgekühlten Kühlfingers schnell auf 250 °C herunterzukühlen, um die Oberflächenprozesse einzufrieren. Die Polarisationsexperimente wurden analog zu den entsprechenden Experimenten bei den XPS-Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurde die Probe auf 500 °C geheizt und für jeweils 30 Minuten ein elektrochemisches Potenzial zwischen $V_{AG} = -2,5$ V bis $+2,0$ V angelegt. Die Aufnahmen erfolgten ebenfalls an definierten Bereichen auf der Elektrodenoberfläche.

Für die Aufnahme der Sekundärionenbilder eines zweidimensionalen Oberflächenbereiches wurden jeweils positive Ionen in Betracht gezogen. Jeder Oberflächenbereich ($500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$) wurde 20 bis 50 mal gerastert, um eine bessere Intensität und damit eine größere Aussagekraft zu erhalten. Für die Tiefenprofile wurde Sauerstoff als Sputterquelle verwendet und ebenfalls positive Ionen analysiert. Die Energie der Sputterionen betrug 1 kV bei einer Sputterzeit zwischen den einzelnen Messpunkten von 2 s. Die Tiefe der SIMS-Krater wurde mittels eines Tencor Alpha Stepper bestimmt.

Bei nicht- bzw. schlecht leitenden Proben, wie es bei den hier gemachten Untersuchungen der Fall war, kann es aufgrund der Emission der Sekundärionen bzw. aufgrund des angelegten elektrochemischen Potenzials zu einer Aufladung der Oberfläche kommen. Das Auftreten dieses elektrostatischen Feldes führt zu einer Verschiebung der Energie der Sekundärionen und damit zu einer veränderten Flugzeit. Im ungünstigsten Fall kann auch ein Verlust an Intensität die Folge sein. Zur Kompensation wurde die aufgeladene Probenoberfläche mittels einer Elektronenkanone mit niederenergetischen Elektronen (< 20 eV) beschossen. Niederenergetische Elektronen haben den Vorteil, dass die Zerstörung der Probenoberfläche minimal ist und dass sie sehr spezifisch zu den Bereichen der Oberfläche wandern, auf denen die Aufladung auftritt und so eine gewisse Selbstjustierung erfolgt.

Auswertung

In den Sekundärionenbildern werden die unterschiedlichen Intensitäten durch Helligkeitsunterschiede dargestellt. Bereiche mit hoher Intensität eines betrachteten Ions werden mit hellen Farben, Bereiche mit geringer Konzentration des Elementes werden mit dunklen Farben dargestellt.

Die Sekundärionenbilder werden zunächst durch das jeweilige Totalionenbild geteilt, um so einen Höhenunterschied auf der Probe und Schwankungen der Primärionenstrahlintensität, welche einen Einfluss auf die resultierende Ionenausbeute hat, auszugleichen. Im Anschluss erfolgte eine manuelle Normierung der Helligkeitswerte der Sekundärionenbilder, damit die Helligkeiten innerhalb einer Messreihe für ein betrachtetes Element verglichen werden können.

Für ein und dasselbe Element können die Ionisierungswahrscheinlichkeiten variieren, je nachdem in welcher Matrix, das heißt, in welcher chemischen Umgebung das betreffende Element vorliegt. Aus diesem Grunde können nur die Ergebnisse, die auf dem LSM bzw. auf dem YSZ aufgenommen wurden, jeweils untereinander verglichen werden. Ein Vergleich der Helligkeiten eines Elementes innerhalb einer Messreihe, aufgenommen auf dem LSM und aufgenommen auf dem YSZ, ist nicht möglich.

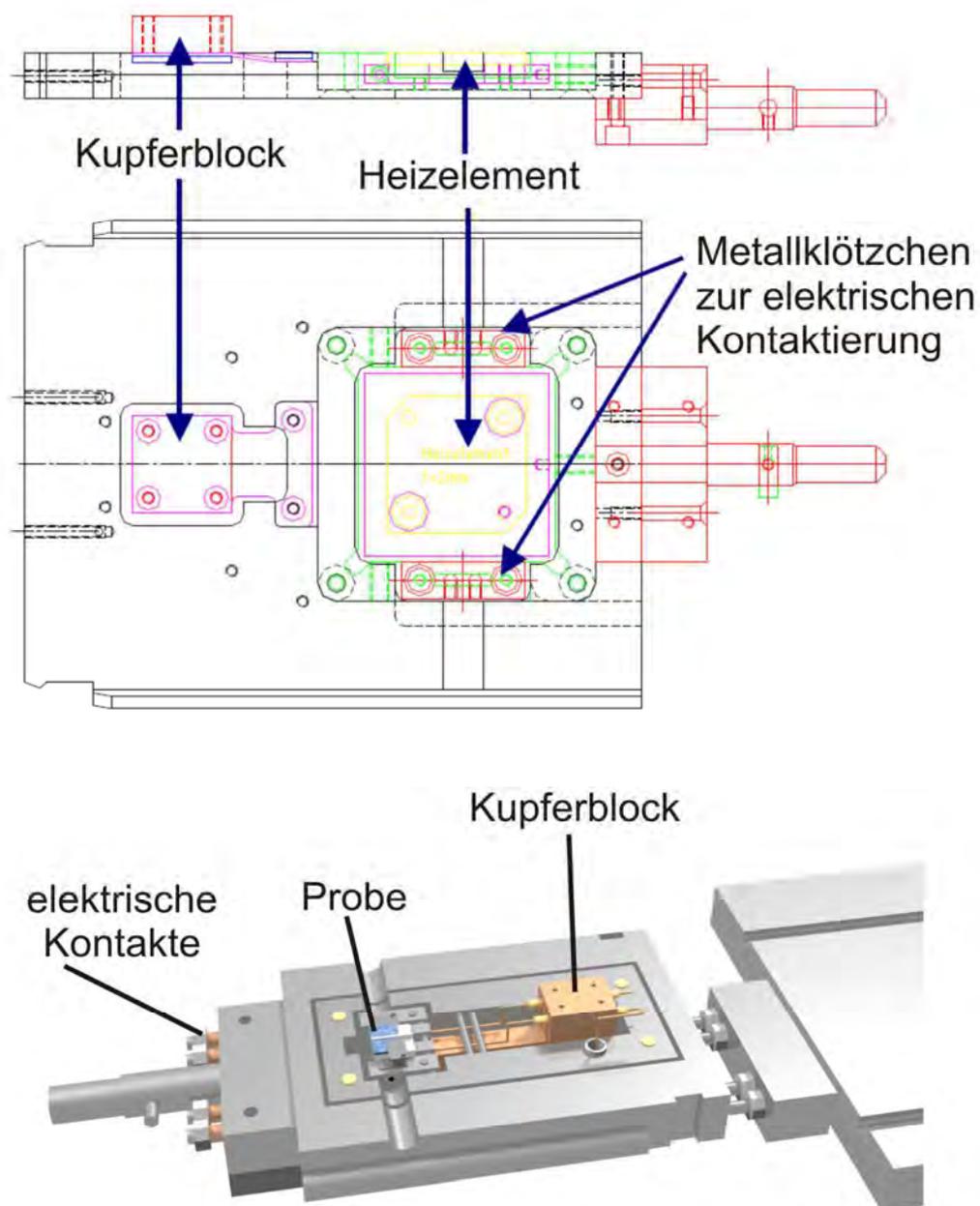


Abbildung 3.8: Skizze des Probenhalters für die SIMS-Messungen [Falk08].

Um geringe Konzentrationsänderungen, die in den Sekundärionenbildern kaum erkennbar sind, zu verdeutlichen, wurden die entsprechenden Sekundärionenbilder voneinander subtrahiert bzw. je nach gewünschter Aussage dividiert. Diese Vorgehensweise entspricht der Vorgehensweise bei der Auswertung von Röntgenbildern in der Medizin. Welche Informationen man mit diesen beiden Methoden erhält, ist schematisch in Abb. 3.9 dargestellt. Mit der Divisionsmethode erhält man die prozentuale Intensitätsänderung zwischen zwei Sekundärionenbildern. Durch Subtraktion zweier Sekundärionenbilder erhält man absolute Werte für die Änderung der Intensitäten. Für die detaillierte Auswertung der SIMS-Messungen wurden alle drei Auswertemöglichkeiten (direkter Vergleich der Sekundärionenbilder, Division und Subtraktion) berücksichtigt, auch wenn meist nur die aussagekräftigste Methode gezeigt wird.

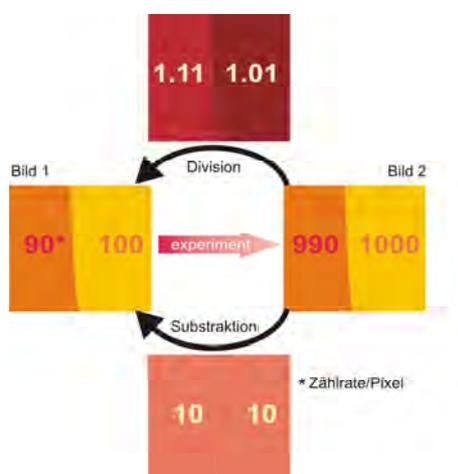


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung welche Informationen bei der Auswertung mittels Subtraktion und Division zweier Sekundärionenbilder erhalten werden. Bei der Division erhält man die prozentuale Änderung zweier Sekundärionenbilder, während die Subtraktion die absoluten Werte für die Intensitätsänderung zwischen zweier Sekundärionenbilder liefert.

3.4 Literaturangaben

- [Back08] M. Backhaus-Ricoult, K. Adib, T. St. Clair, B. Luerksen, L. Gregoratti, A. Barinov, *In-situ study of operating SOFC LSM/YSZ cathodes under polarization by photoelectron microscopy*, Solid State Ionics, **179**, (2008), 891-895
- [Bani06] J. D. Baniecki, M. Ishii, T. Shioga, K. Kurihara, S. Miyahara, *Surface core-level shifts of strontium observed in photoemission of barium strontium titanate thin films*, Applied Physics Letters, **89**, (2006), 162908
- [Belo96] C. Belouet, *Thin film growth by the pulsed laser assisted deposition techniques*, Applied Surface Science, **96-98**, (1996), 630-642

- [Casa95] L. Casalis, W. Jark, M. Kiskinova, D. Lonza, P. Melpignano, D. Morris, R. Rosei, A. Savoi, A. Abramic, V. Fava, P. Furlan, R. Pugliese, D. Vivoda, G. Sandrin, F. Q. Wei, S. Contarini, L. DeAngelis, G. Gariazzo, P. Nataletti, G.R. Morrison, *ESCA microscopy beamline at ELETTRA*, Review of Scientific Instruments, **66**, (1995), 4870-4876
- [Chan09] K.-C. Chang, B. Yildiz, D. Myers, J. D. Carter, H. You, *In Situ Synchrotron X-Ray Spectroscopy of Lanthanum Manganite Solid Oxide Fuel Cell Electrodes*, ECS Transaction, **16** (51), (2009), 23-32
- [Chri94] D.B. Chrisey, G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley and Sons, (1994)
- [Dijk87] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shareen, N. Jiswari, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, M. Croft, *Preparation of Y-Ba-Cu Oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material*, Applied Physics Letters, **51**(8) (1987) 619-621
- [Dove80] H. van Doveren, J. A. T. H. Verhoven, *XPS spectra of Ca, Sr, Ba and their oxides*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **21** (3), (1980), 265-273
- [Falk08] M. Falk, *In-situ-Untersuchungen von Oberflächen oxidischer Materialien für Hochtemperaturbrennstoffzellen im TOF-SIMS*, (2008), Bachelorarbeit
- [Grie92] R. E. van Grieken, *Handbook of X-Ray Spectrometry: Methods and Techniques*, (1992), Marcel Dekker Inc.
- [Günt02] S. Günther, B. Kaulich, L. Gregoratti, M. Kiskinova, *Photoelectron microscopy and applications in surface and material science*, Progress in Surface Science, **70**, (2002), 187-260
- [Han02] S. W. Han, J. D. Lee, K. H. Kim, H. Song, W. J. Kim, S. J. Kwon, H. G. Lee, C. Hwang, J. I. Jeong, J.-S. Kang, *Electronic Structures of the CMR Perovskites $R_{1-x}A_xMnO_3$ ($R = La, Pr; A = Ca, Sr, Ce$) Using Photoelectron Spectroscopy*, Journal of the Korean Physical Society, **40** (3), (2002), 501-510
- [Hank09] M. Hank, *Untersuchungen von Goldkatalysatoren mittels Hochdruck-Röntgenphotoelektronenspektroskopie*, Diplomarbeit, (2009), Universität Erlangen-Nürnberg
- [Kaic03] V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov, H. Unterhalt, G. Rupprechter, H.-J. Freund, *High-Pressure Studies of CO Adsorption on Pd (111) by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Sum-Frequency Generation*, Journal of Physical Chemistry B, **107** (15), (2003), 3522-3527
- [Kell01] M. A. Kelly, M. L. Shek, P. Pianetta, T. M. Gür, M. R. Beasley, *In situ X-ray photoelectron spectroscopy for thin film synthesis monitoring*, Journal of Vacuum Science Technology A, **19** (5), (2001), 2127-2134
-

- [Luer03] B. Luerßen, *In situ.mikrospektroskopische Untersuchungen an Pt/YSZ-Elektroden*, Dissertation, (2003), Justus-Liebig-Universität Gießen
- [Mars97] M. Marsi, L. Casalis, L. Gregoratti, S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac, D. Lonza, M. Kiskinova, *ESCA Microscopy at ELETTRA: what it is like to perform spectromicroscopy experiments on a third generation synchrotron radiation source*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **84** (1-3), (1997), 73-83
- [McDa09] A. H. McDaniel, F. E. Gabaly, E. Akhadov, R. L. Farrow, K. F. McCarty, M. A. Linne, S. C. Decaluwe, C. Zhang, B. Eichhorn, G. S. Jackson, Z. Liu, M. Grass, Z. Hussain, H. Bluhme, *In-situ Investigation of SOFC Patterned Electrodes using Ambient-Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ECS Transaction, **25** (2), (2009), 335-343
- [Moul95] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics USA, (1995)
- [Naga94] M. Nagata, Y. Itoh, H. Iwahara, *Dependence of observed overvoltages on the positioning of the reference electrode on the solid electrolyte*, Solid State Ionics, **67** (3-4), (1994), 215-224
- [Ogle02] D. F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C. S. Fadly, Z. Hussain, M. Salmeron, *A differentially pumped electrostatic lens system for photoemission studies in the millibar range*, Review of Scientific Instruments, **73**, (2002), 3872-3878
- [Pant05] J. Pantförder, *Photoelektronenspektroskopie im „Pressure Gap Aufbau einer neuen Apparatur für Messungen im Druckbereich von 10^{-10} bis 1 mbar*, Dissertation, (2005), Universität Erlangen-Nürnberg
- [Rupp90] H. J. Ruppender, M. Gunze, C. W. Kong, M. Wilmers, *In situ X-ray photoelectron spectroscopy of surfaces at pressures up to 1 mbar*, Surface and Interface Analysis, **15** (4), (1990), 245-253
- [Rutm08] J. Rutman, I. Riess, *Reference electrodes for thin-film solid-state ionic devices*, Solid State Ionics, **179** (1-6), (2008), 108-112
- [Sili05] L. Silipigni, G. D. Marco, G. Salvato, V. Grasso, *X-ray photoelectron spectroscopy characterization of the layered intercalated compound $K_2Mn_{1-x}PS_3$* , Applied Surface Science, **252**, (2005), 1998-2005
- [Sing90] R. K. Singh, J. Narayan, *Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model*, Physical review B, **41** (13), (1990), 8843-8859
- [Vasq91] R. P. Vasquez, *X-ray photoelectron spectroscopy study of Sr and Ba compounds*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **56** (3), (1991), 217-240
-

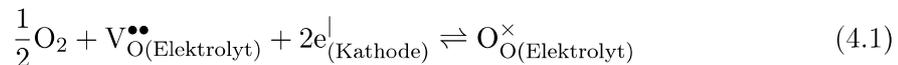
- [Yao04] Y. Yao, S. G. Lu, H. Chen, J. Zhai, K. H. Wong, *Role of oxygen pressure during pulsed laser deposition on the electrical and dielectric properties of antiferroelectric lanthanum-doped lead zirconate stannate titanate thin films*, Journal of Applied Physics, **96** (1), (2004), 569-574
- [Zhan07] B. Zhang, Z. Quan, T. Zhang, T. Guo, S. Mo, *Effect of oxygen gas and annealing treatments for magnetically enhanced reactive ion etched $(\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})\text{TiO}_3$ thin films*, Journal of Applied Physics, **101**, (2007), 014107
-

4 Das System LSM(O₂)|YSZ

Um ein tieferes Verständnis des Elektrodensystems LSM(O₂)|YSZ zu erhalten, wird zunächst die Elektrodenkinetik aus dem Blickwinkel der Defektchemie betrachtet. Im Anschluss an diese theoretische Analyse werden die wichtigsten Untersuchungen und Ergebnisse, die zum Verständnis dieses Elektrodensystems beitragen, vorgestellt. Zusammengeführt wird der theoretische und praktische Teil in Form eines Defektmodells, welches die grundlegenden Abläufe des Systems während der elektrochemischen Polarisation aufklärt.

4.1 Einleitung

Damit an der Kathode die Sauerstoffreduktionsreaktion entsprechend der Defektgleichung 4.1 ablaufen kann, muss molekularer Sauerstoff vorhanden sein, Elektronen müssen zur Verfügung stehen, damit die eigentliche Reduktion stattfinden kann und die gebildeten Sauerstoffionen müssen von dem Reaktionsort entfernt in den Elektrolyten transportiert werden.



Strontiumdotiertes Lanthanmanganat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$) ist aufgrund seiner speziellen Defektchemie und den daraus resultierenden Eigenschaften das bis heute üblich verwendete Kathodenmaterial in SOFCs. Die wichtigsten Eigenschaften, die dieses Material für die Verwendung in SOFCs auszeichnet, werden im Folgenden kurz zusammengefasst. Eine detaillierte Betrachtung der Struktur und Defektchemie findet im Anschluss statt.

1. Elektronische Leitfähigkeit

Die Kathode muss eine hohe elektronische Leitfähigkeit aufweisen, da Elektronen am aktiven Bereich der Elektrode für die Sauerstoffreduktionsreaktion benötigt werden. LSM-Kathoden zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine zwar geringe aber dennoch ausreichende Mischleitfähigkeit aufweisen. Die elektronische Leitfähigkeit von den gängigen verwendeten Perowskiten (LSM, LSCM und LSCF) liegt bei den entsprechenden Betriebstemperaturen einer Brennstoffzelle (700 °C - 1000 °C) im Größenbereich von $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ - $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Im Falle der LSM-Kathode ist die elektronische Leitfähigkeit abhängig vom Dotierungsgrad. Mit steigendem Wert von x nimmt die elektronische Leitfähigkeit zu. Das Maximum wird bei einer Zusammensetzung von $x = 0,5$ erreicht, wie in den Untersuchungen von Mizusaki [Mizu00(2)] gezeigt wurde (Abb. 4.1). Dieses Ergebnis wurde ebenfalls von Zhang [Zhan95] und Li [Li93] bestätigt mit Werten für die Leitfähigkeit von $200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bzw. $485 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($x = 0,5$ und $T = 1000 \text{ °C}$). Da die Leitfähigkeit sehr stark von den Präparationsbedingungen und der kristallografischen Struktur abhängt, kommt es oft auch innerhalb einer Arbeitsgruppe zu einer breiten Streuung der gemessenen Werte.

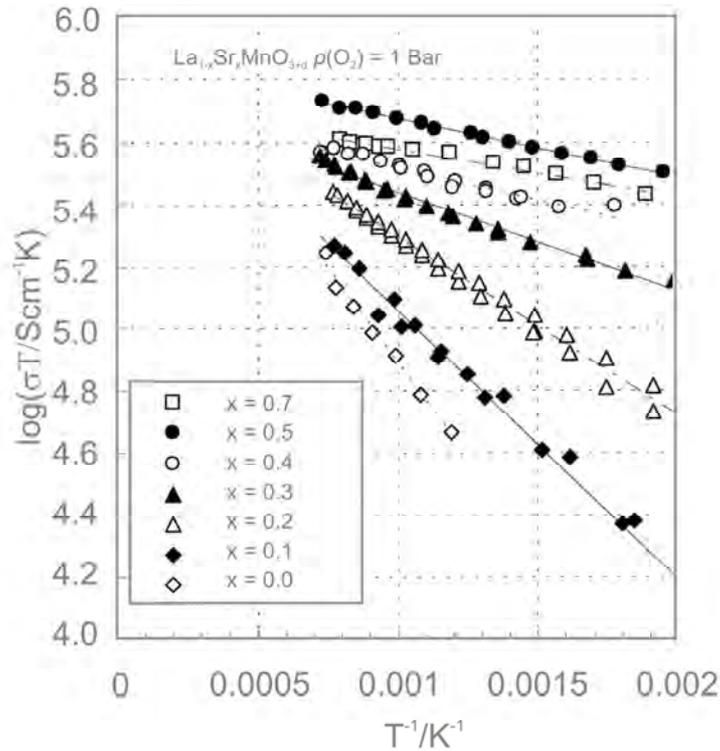


Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ mit verschiedenen Werten für x in reinem Sauerstoff. Ein Maximum der elektronischen Leitfähigkeit wird bei einem Dotierungsgrad von $x = 0,5$ erreicht [Mizu00(2)].

Zusammensetzung	Temp. (°C)	D^* $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	k $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\sigma(\text{O}^{2-})$ S cm^{-1}	Literatur
$\text{La}_{0,92}\text{MnO}_3$	1000	$2,45 \cdot 10^{-13}$	$7,45 \cdot 10^{-8}$		[Hori02]
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$	900	$4,0 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-8}$		[Cart92]
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	900	$3 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-8}$		[Cart92]
	800	$8 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-7}$		[Cart92]
	700	$2 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-8}$		[Cart92]
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_3$	900	$2,44 \cdot 10^{-13}$		$1,10 \cdot 10^{-7}$	[Yasu96]
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{MnO}_3$	1000	$4,78 \cdot 10^{-12}$		$2,09 \cdot 10^{-6}$	[Yasu96]
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$	1000	$1,33 \cdot 10^{-11}$		$5,76 \cdot 10^{-6}$	[Yasu96]
	900	$1,27 \cdot 10^{-12}$		$5,93 \cdot 10^{-7}$	[Yasu96]
$\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$	1000	$6,6 \cdot 10^{-13}$	$5,62 \cdot 10^{-8}$		[DeSo00]
	900	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$1,78 \cdot 10^{-8}$		[DeSo00]
	800	$4,0 \cdot 10^{-15}$	$5,62 \cdot 10^{-9}$		[DeSo00]
	700	$3,1 \cdot 10^{-16}$	$1,01 \cdot 10^{-9}$		[DeSo00]

Tabelle 4.1: Sauerstoff-Tracerdiffusionskoeffizient (D^*), Oberflächenaustauschkoeffizient (k) und Sauerstoffionenleitfähigkeit ($\sigma(\text{O}^{2-})$) für verschiedene stöchiometrische Lanthanmanganate [Ferg09].

2. Sauerstoffionenleitfähigkeit

Während der Sauerstoffreduktionsreaktion an der LSM-Kathode sind zwei Reaktionsschritte beteiligt, bei denen die Sauerstoffdiffusion und damit die Sauerstoffionenleitfähigkeit von Bedeutung ist. Die Sauerstoffaustauschreaktion an der Elektrodenoberfläche wird charakterisiert über den Parameter k , dem Sauerstoffaustauschkoeffizienten, während die Oberflächen- und Volumendiffusion über den chemischen Sauerstoff-Tracerdiffusionskoeffizienten (D^*) gegeben ist. Die Bestimmung der beiden Parameter erfolgt über $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ Isotopenaustauschmessungen mittels der SIMS-Technik. In Tabelle 4.1 sind die experimentell bestimmten Werte bei verschiedenen Zusammensetzungen gegeben. Aufgrund der relativ geringen Werte für die Sauerstoffionenleitfähigkeit ($\sigma(\text{O}^{2-})$) ist bei LSM-Kathoden die Sauerstoffreduktionsreaktion hauptsächlich auf den Bereich der Dreiphasengrenze beschränkt.

3. Thermische Kompatibilität

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kathode und Elektrolyt müssen aufeinander abgestimmt sein, um mechanische Spannungen und als Folge Risse und Abplatzungen der Kathode zu verhindern. Auch wenn Risse innerhalb der Kathodenstruktur im Vergleich zu Rissen im gasdichten Elektrolyten nicht einen so erheblichen Schaden anrichten, so können sie dennoch zu einem Verlust des elektrischen Kontaktes führen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von reinem LaMnO_3 ist mit einem Wert von $11,33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bis $12,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ höher als der des üblich verwendeten Elektrolyten YSZ mit $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ im Temperaturbereich von 50 °C bis 1000 °C [Ferg09]. Durch das Dotieren mit Strontium kann der thermische Ausdehnungskoeffizient des LaMnO_3 dem des YSZ angepasst werden. Bei dem stöchiometrischen $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ergibt sich bereits ein Wert von $10,99 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, sodass diese Zellen unkompliziert in der Herstellung sind und auch während einer Vielzahl von Temperaturzyklen stabil arbeiten.

4. Chemische Kompatibilität

Neben der thermischen Kompatibilität muss das Kathodenmaterial auch thermodynamisch stabil sein, um unerwünschte isolierende Phasenbildung während des Herstellungsprozesses und dem Betrieb der Brennstoffzelle zu verhindern. Bei LSM-Kathoden ist die Reaktion mit dem Elektrolyten YSZ zu den isolierenden Zirkonaten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und SrZrO_3 von Bedeutung. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit mit einem A-Platz Unterschuss gearbeitet, da hierdurch die Reaktivität des Materials mit dem YSZ reduziert wird [Mitt98, Yang04].

4.2 Struktur der Lanthanmanganate

Die festen Lösungen kristallisieren in der Perowskit-Struktur (Abb. 4.2) mit der allgemeinen Summenformel ABX_3 . Das A-Kation ist ein Seltenerd- oder Erdalkalimetall und besetzt die Ecken eines Würfels. Es ist zu jeweils zwölf Sauerstoffionen koordiniert. Das B-Ion (reduzierbares Übergangsmetall z.B. Mn, Ti, Cr, Ni, Fe, und Co) sitzt im Zentrum des Würfels und ist von sechs Sauerstoffionen umgeben. Die Sauerstoffatome sind oktaedrisch um das Übergangsmetall angeordnet und besetzen die flächenzentrierten Positionen.

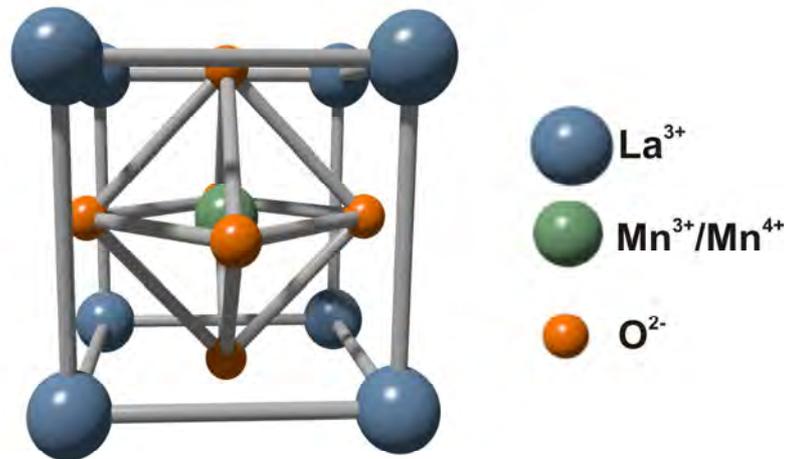


Abbildung 4.2: Elementarzelle der Perowskitstruktur mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 . Im Falle des Lanthanmanganoxids besetzen die Lanthanionen (blau) die Ecken des Würfels, das Manganion (grün) sitzt im Zentrum des Würfels und ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen (orange) umgeben.

Bei Raumtemperatur nimmt das undotierte Lanthanmanganoxid die orthorhombische Symmetrie ein und geht bei ca. 600 °C in die rhomboedrische Symmetrie über (Abb. 4.3). Der Übergang von der orthorhombischen in die rhomboedrische Symmetrie wird durch eine teilweise Oxidation von Mn^{3+} - zu Mn^{4+} -Ionen hervorgerufen, sodass die Übergangstemperatur von der Konzentration an Mn^{4+} -Ionen und damit von der Stöchiometrie bzw. dem Dotierungsgrad abhängt [Roos95].

Das Strukturverhalten in Abhängigkeit der Strontiumkonzentration von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ wurde sehr ausführlich von Zheng untersucht [Zhen99]. Mit steigendem Strontiumgehalt ($x = 0,2$) geht die orthorhombische Symmetrie über in die monokline oder hexagonale Struktur (zwischen $0,2 \leq x \leq 0,3$). Bei Strontiumkonzentrationen größer $x = 0,3$ nimmt der Perowskit wieder die orthorhombische Symmetrie ein.

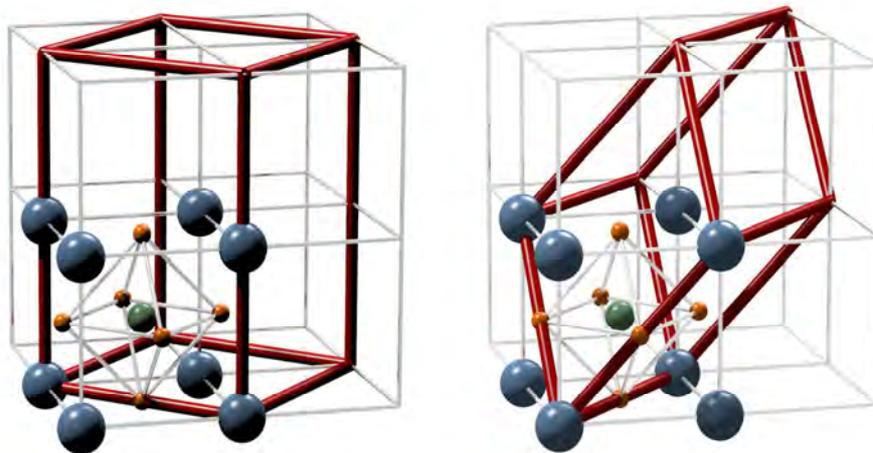


Abbildung 4.3: Vergleich der orthorhombischen (links) und rhomboedrischen (rechts) Elementarzelle von $LaMnO_{3\pm\delta}$, beide in der nicht verzerrten Perowskit-Struktur gezeichnet.

4.3 Defektchemie

Die Perowskit-Struktur weist eine hohe Toleranz gegenüber Abweichungen vom idealen Ionenradius auf, sodass sie von einer Vielzahl von Materialien, z.B. Oxiden (SrTiO_3), Fluoriden (KMgF_3) und Sulfiden (BaTiS_3) eingenommen wird. Die Struktur bleibt auch erhalten, wenn der Hauptteil der A- oder B-Kationen von anderen Elementen ähnlicher Größe ersetzt wird. Diese Eigenschaft ermöglicht durch Dotieren mit Fremdionen die Realisierung von maßgeschneiderten Materialien in der Anwendung. Um als Kathodenmaterial in der Festelektrolytbrennstoffzelle infrage zu kommen, müssen einige wichtige Eigenschaften erfüllt werden. Neben der hohen elektronischen Leitfähigkeit, der chemischen Stabilität unter Brennstoffzellenbedingungen und der thermischen Kompatibilität mit den weiteren verwendeten Materialien ist vor allem eine hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion von Nöten.

Bei den Lanthanmanganoxiden kann sowohl die elektronische Leitfähigkeit als auch die katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion durch gezieltes Ersetzen der Lanthanionen mit Strontiumionen gesteigert werden. Der Radius der Strontiumionen ($\text{Sr}^{2+} = 0,113 \text{ nm}$) ist annähernd der gleiche wie der Radius der Lanthanionen ($\text{La}^{3+} = 0,104 \text{ nm}$). Die überschüssige Ladung, die beim Ersetzen der dreifach positiven Lanthanionen durch zweifach positive Strontiumionen entsteht, wird durch teilweise Oxidation der vorhandenen Manganionen ausgeglichen. Die exakte Schreibweise für die Summenformel wäre in diesem Fall:

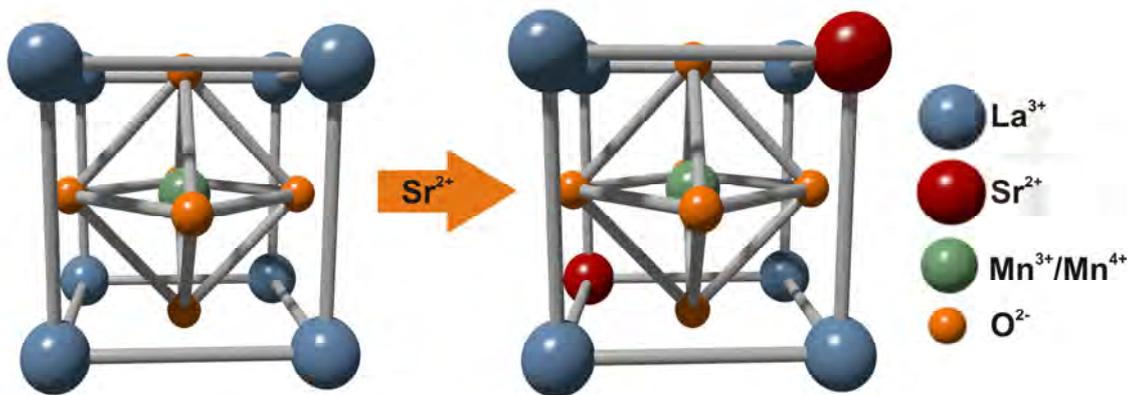
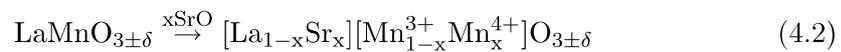


Abbildung 4.4: Durch partielles Ersetzen der A-Ionen mit einem niedervalenten Ion kann die elektronische Leitfähigkeit und die katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion gesteigert werden.

Auch die Bildung von Sauerstoffleerstellen zum Erzielen der Ladungsbilanz ist denkbar, die Ergebnisse in der Literatur sprechen aber dafür, dass dieser Mechanismus nur unter extremen Bedingungen auftritt. Das übliche Kathodenmaterial in der Festelektrolytbrennstoffzelle ist zurzeit das LaMnO_3 , dotiert mit 10 - 25 % Strontium, im Folgenden allgemein als LSM abgekürzt.

Die Lanthanmanganate zeigen im Vergleich zu anderen Oxiden mit Perowskitstruktur eine besondere Defektchemie. Sie wird bestimmt durch eine stark ausgeprägte

Sauerstoffnichtstöchiometrie, ausgedrückt durch die Summenformel (La,Sr)MnO_{3±δ}. Das bedeutet, die Lanthanmanganate können je nach äußeren Bedingungen stabil mit Sauerstoffdefizit als auch Sauerstoffüberschuss existieren.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Lanthanmanganate vom Sauerstoffpartialdruck ist in den letzten Jahren ausführlich von der Arbeitsgruppe Mizusaki erforscht worden [Mizu91(2), Mizu92, Mizu00, Mizu00(2), Miyo02]. Schematisch dargestellt sieht der Verlauf der Stöchiometrie in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wie folgt aus:

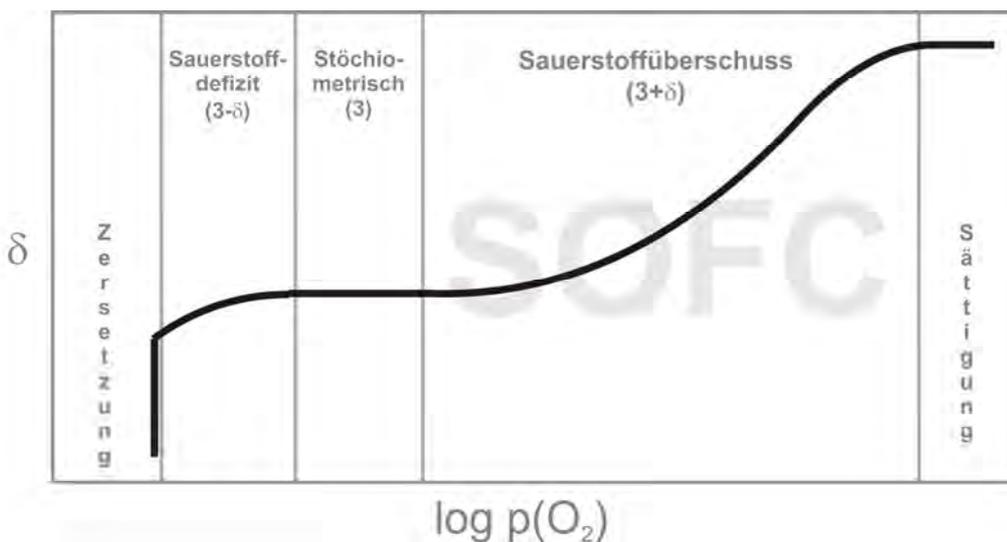


Abbildung 4.5: Schematischer Verlauf der Sauerstoffstöchiometrie als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks.

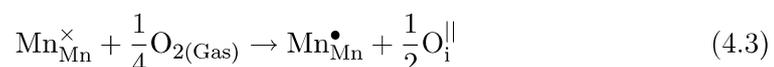
4.3.1 Sauerstoffüberschussbereich (3 + δ)

Von Bedeutung ist vor allem der Bereich, in dem das Lanthanmanganat einen Überschuss an Sauerstoff im Gitter besitzt, da dieser Bereich den realen Brennstoffzellenbedingungen (Atmosphärendruck und hohe Temperaturen) entspricht.

Ausgehend vom stöchiometrischen Lanthanmanganat muss unter diesen Bedingungen „überschüssiger“ Sauerstoff in Form von zweifach negativ geladenen Sauerstoffionen in das Gitter eingebaut werden. Die Elektronen erhält der Sauerstoff durch partielle Oxidation der Mn³⁺- zu Mn⁴⁺-Ionen. Für den Einbau der Sauerstoffionen sind mehrere Mechanismen denkbar, die in der Literatur teilweise sehr kontrovers diskutiert werden.

Einbau von Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen

Die Sauerstoffionen können auf Zwischengitterplätzen im Perowskit nach folgender Gleichung eingebaut werden:

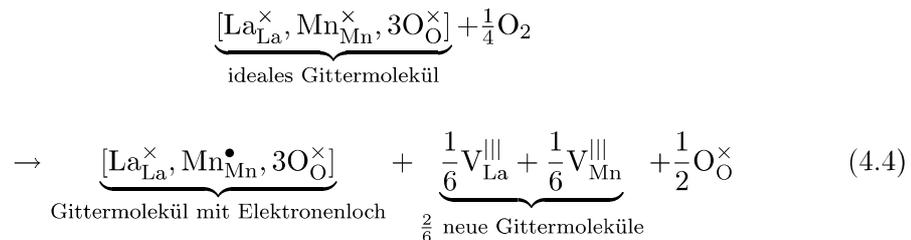


Dieser Mechanismus tritt allerdings nur bei sehr extremen Bedingungen auf, da in dem Perowskitgitter nicht genügend Platz vorhanden ist, um Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen zu tolerieren.

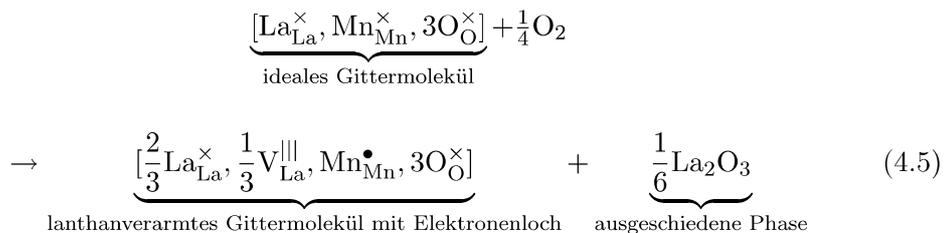
Bildung von Kationenleerstellen

Studien mittels Neutronenbeugungsexperimenten und hoch aufgelöster Transmissions-elektronenmikroskopie zeigen, dass die Bildung von Kationenleerstellen die Defektchemie der Lanthanmanganate im Sauerstoffüberschussbereich am besten wiedergibt [Roos94, Mitc96, Alon97].

In diesem Falle führt der Sauerstoffüberschuss zu einer Fehlordnung nach dem Schottky-Typ, was bedeutet, dass sich Kationenleerstellen im Material bilden. Im Lanthanmanganat gibt es zwei verschiedene Wege, auf denen Kationenleerstellen gebildet werden können. Zum einen kann es zur Bildung von Lanthan- und Manganleerstellen in gleicher Konzentration kommen. Dieser Fall wird durch folgende Defektgleichung beschrieben [abgeändert aus Grund03]:



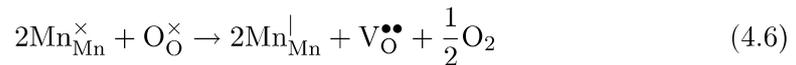
In der Perowskitstruktur sind die Kationen in den beiden Untergittern unterschiedlich stark gebunden. Im B-Untergitter sind die Manganionen relativ stark (eher kovalent) von sechs Sauerstoffatomen umgeben, während die Lanthanionen im A-Untergitter zwar von zwölf Sauerstoffatomen umgeben sind, diese Bindung aber schwächer (eher ionisch) ist. Aus diesem Grunde muss der vorgestellte Mechanismus dahin gehend modifiziert werden, dass sich Leerstellen hauptsächlich im Lanthanuntergitter bilden. Literaturergebnisse deuten sogar darauf hin, dass im Falle von vorhandenen Manganleerstellen Lanthanionen in das Manganuntergitter wandern und dieses vervollständigen. Der Ausbau der Kationen, welche die Leerstellen erzeugen, führt zur Bildung einer neuen Phase, die den Einbau der überschüssigen Sauerstoffionen ermöglicht [Gleichung abgeändert aus Grund03].



Zur Beschreibung der Defektchemie im Sauerstoffüberschussbereich wird dieser Mechanismus in der einschlägigen Literatur verwendet und soll auch in dieser Arbeit als Grundlage dienen.

4.3.2 Sauerstoffdefizitbereich ($3 - \delta$)

Im Sauerstoffdefizitbereich, der erst bei sehr niedrigen Partialdrücken (ab ca. 10^{-9} mbar) und hohen Temperaturen (ca. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) erreicht wird, kommt es zum Ausbau von Sauerstoff aus dem Sauerstoffuntergitter. Die Ladung der dabei entstehenden zweifach positiven Sauerstoffleerstellen wird durch Reduktion der vorhandenen Mn^{3+} -Ionen zu Mn^{2+} -Ionen nach folgender Defektgleichung kompensiert:



Ist die Konzentration an Leerstellen relativ hoch, kann es zu Wechselwirkungen der Leerstellen untereinander und zur Ausbildung von Defektclustern nach folgender Gleichung kommen:



Die Bildung von Defektclustern kann zum einen den Transport der Sauerstoffionen im Material behindern, zum anderen hat die Bildung der Cluster einen Einfluss auf die Koordination der Manganionen. Bei hohen Konzentrationen an Defektclustern kann es zu Wechselwirkungen dieser untereinander und zur Ausbildung größerer Cluster kommen. Bei der linearen Wechselwirkung nimmt das Mangan die quadratisch-planare Koordination ein [Roos91] (Abb. 4.6).

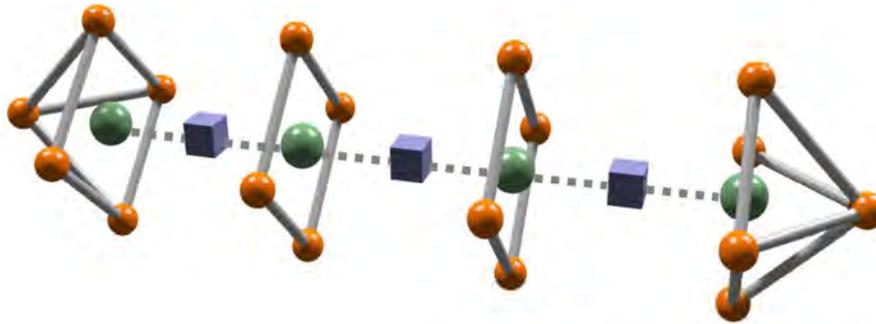


Abbildung 4.6: Bei hohen Konzentrationen an Sauerstoffleerstellen (blauer Kasten) kann es zu Wechselwirkungen der Leerstellen untereinander kommen und es entstehen Defektcluster. Bei einer linearen Wechselwirkung der Defektcluster ist das Mangan (grün dargestellt) quadratisch-planar koordiniert.

Im Falle der stufenversetzten Wechselwirkung sitzt das Manganion im Zentrum eines Tetraeders und ist tetragonal koordiniert (Abb. 4.7).

Die Bildung von Defektclustern kann allerdings bei den weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden, da die Konzentration an Defektclustern nur bei extrem geringen Sauerstoffpartialdrücken und hohen Temperaturen eine Rolle spielt. Diese extremen Bedingungen werden bei den gemachten Untersuchungen auch unter UHV-Bedingungen nicht erreicht.

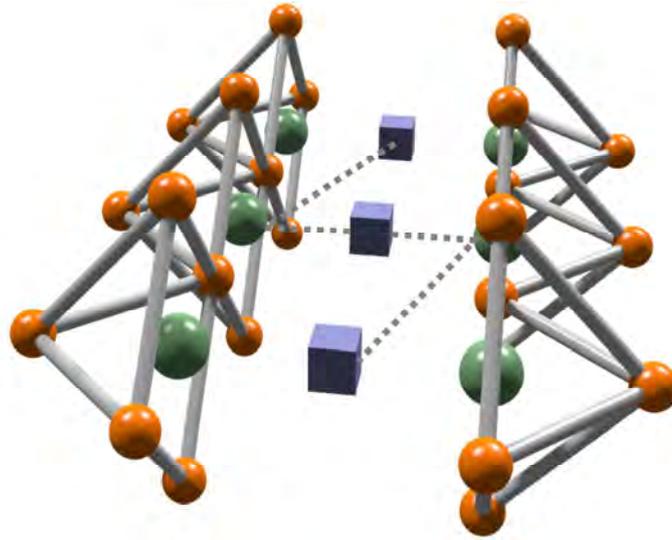


Abbildung 4.7: Bei einer stufenversetzten Wechselwirkung ist die Koordination des Mangans (grün dargestellt) tetragonal.

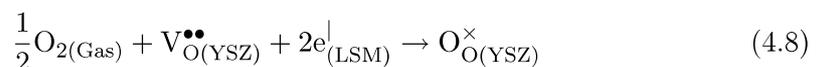
Da die Perowskitstruktur aufgrund ihrer Größe nur eine geringe Konzentration an Mn^{2+} -Ionen tolerieren kann ($\text{Mn}^{2+} = 0,8 \cdot 10^{-10}$ m, $\text{Mn}^{3+} = 0,66 \cdot 10^{-10}$ m und $\text{Mn}^{4+} = 0,6 \cdot 10^{-10}$ m [CRC58]), kommt es bei weiterer Reduktion des Sauerstoffpartialdruckes relativ schnell zur Zersetzung in MnO , SrMnO_3 , La_2O_3 und La_2MnO_4 .

4.3.3 Defektchemie während der elektrochemischen Polarisation

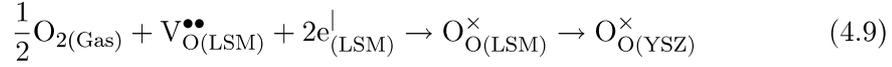
Die Defektchemie während der elektrochemischen Polarisation war und ist auch immer noch einer der zentralen Forschungsschwerpunkte bei der Untersuchung von Brennstoffzellensystemen, da sie einen fundamentalen Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsreaktion und damit auf die Elektrodenkinetik hat.

Verschiedene Untersuchungen [La009, Back08, Wang06] zeigen, dass LSM-Kathoden deutlich geringere Polarisationswiderstände für die Sauerstoffreduktionsreaktion aufweisen, wenn zuvor für einige Minuten bis Stunden ein kathodisches Potenzial angelegt worden ist. Bei sehr langen Polarisationszeiten (mehrere Hundert Stunden) konnte die Bildung von isolierenden Phasen, Kornwachstum, Entmischungseffekte und andere makroskopische Veränderungen beobachtet werden, mit der Folge, dass es zu einer Degeneration der Elektrode kommt.

Die Sauerstoffreduktionsreaktion kann im Unterschied zu reinen Metallelektroden aufgrund der Mischleitereigenschaften des LSM grundsätzlich an zwei verschiedenen Bereichen ablaufen. Zum einen kann die Reaktion an der Dreiphasengrenze ($\text{LSM}|\text{O}_2|\text{YSZ}$) nach der folgenden Defektreaktion stattfinden (Oberflächeneinbaureaktion):

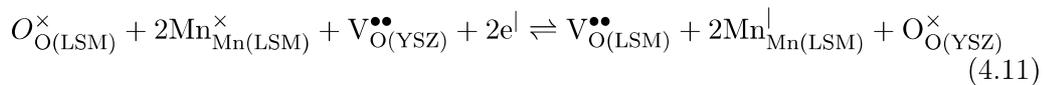
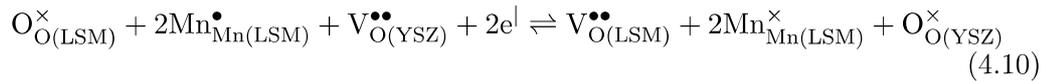


Alternativ kann die Sauerstoffreduktionsreaktion auf der LSM-Oberfläche ablaufen. Die gebildeten Sauerstoffionen wandern über die Sauerstoffleerstellen im Material in den Elektrolyten (Volumeneinbaureaktion):

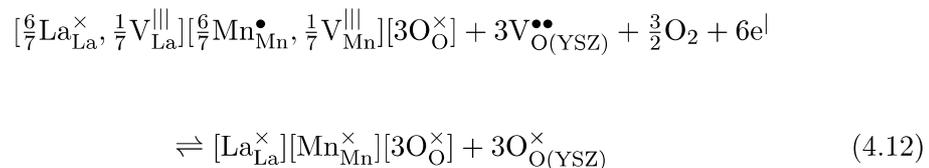


Beide Prozesse, die in Kapitel 2 (Absatz: Kathodenmaterialien) nochmals schematisch dargestellt sind, können parallel ablaufen. Eine detaillierte Betrachtung der beiden möglichen Reaktionsmechanismen und die Diskussion der Frage, unter welchen Bedingungen eine der beiden Einbaureaktionen dominant wird, ist in der Studie von Brichzin [Bric02] untersucht worden. Für die hier gemachten Untersuchungen ist wichtig zu wissen, dass im Falle von Dünnschichtelektroden neben der meist sehr dominierenden Oberflächeneinbaureaktion auch die Volumeneinbaureaktion eine Rolle spielt.

Die Ursachen für die eben erwähnte Aktivierung der Elektrode während der kathodischen Polarisation sind noch weitestgehend ungeklärt. Generell wird jedoch die Bildung von Sauerstoffleerstellen im LSM als Ursache angesehen. Durch Anlegen eines kathodischen Potentials werden im LSM Sauerstoffleerstellen erzeugt, unter gleichzeitiger Reduktion der Manganionen (Gleichung 4.10 und 4.11). Im umgekehrten Fall werden unter anodischer Polarisation Leerstellen verbraucht, Manganionen oxidiert und die elektrochemische Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion verschlechtert sich deutlich. Die Reduktion der Manganionen unter kathodischer Polarisation bzw. die Oxidation unter anodischer Polarisation konnte von Lee [Lee95] anhand einer Signalverschiebung der Mn 2p Spektrallinie im XPS-Spektrum zu niedrigeren bzw. höheren Bindungsenergien nachgewiesen werden.



Wie bereits in Abschnitt 4.1.2 ausgeführt, sind unter Brennstoffzellenbedingungen die dominierenden Defekte im LSM Kationenleerstellen, dementsprechend werden - bevor es zur Bildung der Sauerstoffleerstellen nach Gleichung 4.10 und 4.11 kommt, zunächst die Kationenleerstellen verbraucht. Erst dann findet der Sauerstoffreduktionsmechanismus nach obigen Gleichungen statt. Hierfür hat Chen [Chen04] ein modifiziertes Defektmodell aufgestellt (Gleichungen abgeändert aus Chen04):



Untersuchungen zeigen, dass diese Mechanismen nicht ausreichen, um die beobachtete Aktivierung der LSM-Elektrode zu erklären. Mittlerweile wird eine Vielzahl von Mechanismen und Ursachen für die elektrochemische Aktivierung diskutiert. Die Wichtigsten beinhalten als Erklärung morphologische Änderungen der Elektrodenstruktur, Segregationsprozesse, wie das Entfernen von passivierenden Spezies von der Elektrodenoberfläche während der elektrochemischen Polarisierung oder die Bildung einer aktiven Spezies. Die wichtigsten Modelle sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Morphologie

Untersuchungen zeigen, dass es während des Herstellungsprozesses und während des Betriebs von LSM-Elektroden unter den üblichen Betriebstemperaturen (ca. 1000 °C) zu mikrostrukturellen Änderungen der Elektrode kommt, die einen entscheidenden Einfluss auf die Elektrodenkinetik haben. Da sowohl die Herstellungsbedingungen als auch die Betriebstemperaturen nicht so einfach verändert bzw. reduziert werden können, sind diese Änderungen auf diesem Wege nicht zu verhindern. Aus diesem Grunde werden intensive Untersuchungen durchgeführt, diese Veränderungen und deren Einfluss auf die Zellkinetik zu verstehen und eventuelle Lösungen für das Problem zu entwickeln.

Die ionische Leitfähigkeit der Lanthanstrontiummanganate ist relativ gering, sodass die aktiven Bereiche für die Sauerstoffreduktionsreaktion sehr stark auf den Bereich der Dreiphasengrenze beschränkt sind. Aus diesem Grunde ist vor allem die Mikrostruktur und die Phasenzusammensetzung an der Elektroden|Elektrolyt-Grenzfläche von Bedeutung und weniger die Mikrostruktur im Volumen der Kathode [Mitt98, Choi01]. Einer der ersten Autoren, der eine Veränderung der Mikrostruktur der Elektrode zur Verbesserung der Elektrodenkinetik nutzte, war Ostergard [Oste93]. Durch die Verwendung von Kompositelektroden und die damit verbundene Erhöhung der Dreiphasengrenzlänge konnte er den Polarisationswiderstand seiner Zellen um ein Vielfaches reduzieren. Den theoretischen Zusammenhang zwischen der Länge der Dreiphasengrenze und der Leitfähigkeit der Elektrode untersuchte Mizusaki mittels Impedanzspektroskopie [Mizu91]. Die Leitfähigkeit der Elektroden bei 1000 °C, geteilt durch die Länge der Dreiphasengrenze ergab eine Konstante, was zeigt, dass der Widerstand proportional zu (1/Länge der Dreiphasengrenze) ist. Ist die Sauerstoffeinbaukinetik durch den Transport im Material bestimmt (Volumeneinbaureaktion) ergibt sich nach Kuznecov ein Kathodenwiderstand, der proportional zu (Kontaktfläche des Mischleiters mit dem YSZ·Länge der Dreiphasengrenze)^{-0,5} ist [Kuzn03]. Fleig [Flei03, Bric02] untersuchte systematisch die Abhängigkeit des Kathodenwiderstandes von der Mikrostruktur, genauer der Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt an gut definierten, dichten LSM-Mikroelektroden mit einem Durchmesser von 60 µm und Dicken von 0,1 µm bis 0,25 µm. Der Kathodenwiderstand zeigte eine inverse Abhängigkeit von der Elektrodenkontaktfläche (Fläche=0.25·π·D²) und eine lineare Abhängigkeit von der Dicke der Probe. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde der Transport der Sauerstoffionen durch das LSM identifiziert. Bei dieser Arbeit muss berücksichtigt werden, dass bei den von Fleig verwendeten Größenverhältnissen der ionische Transport durch die Elektrode beträchtlichen Einfluss haben kann. In der hier vorliegenden Arbeit und auch in den meisten der hier zitierten Arbeiten wurden Elektroden mit größeren Elektrodenflächen verwendet, bei

denen andere Reaktionspfade von größerer Bedeutung sind [Smit09]. Welchen Einfluss ein elektrochemisches Potenzial auf die Mikrostruktur der Elektrode hat, ist schon von mehreren Arbeitsgruppen untersucht worden. Kuznecov [Kuzn03] beobachtete den Alterungsprozess von LSM-Kathoden bei einer angelegten Gleichspannung von 0,8 V für 3 Stunden in Form der Bildung von kleinen Nanoporen in der Nähe der Kathoden|Elektrolyt-Grenzfläche. Jorgensen konnte ebenfalls [Jorg00] die Ausbildung von Poren an der LSM|YSZ-Grenzfläche, nachdem die Probe für 2000 Stunden elektrochemisch polarisiert wurde, zeigen. Die Porenbildung beschränkt sich dabei aber nicht nur auf die Grenzfläche der Elektrode, sondern auch im Volumen konnte eine Porenbildung festgestellt werden. Sehr ausführliche Arbeiten auf diesem Gebiet stammen aus der Arbeitsgruppe von Jiang [Jian03, Jian05, Jian07]. In ihren Untersuchungen konnten sie zeigen, dass sowohl kathodische als auch anodische Polarisation einen Einfluss auf die Mikrostruktur und Morphologie der mittels Siebdruck hergestellten LSM-Elektroden hat. Die Mikrostruktur ihrer frisch präparierten Proben war charakterisiert durch große Agglomerate ohne definierte Grenzfläche zwischen den einzelnen LSM-Partikeln. Nach der Polarisation, unabhängig davon ob ein kathodischer oder anodischer Strom geflossen ist, ist die Mikrostruktur charakterisiert durch deutlich kleinere und gut voneinander abzugrenzende körnerartige Partikel mit scharfen Korngrenzen. Ebenso konnte eine morphologische Änderung an der Phasengrenze zwischen der LSM-Kathode und dem Elektrolyten YSZ beobachtet werden. AFM-Untersuchungen von der YSZ-Oberfläche, nachdem zuvor die LSM-Elektrode mittels HCl abgelöst wurde, zeigen bei den unpolarisierten Proben deutliche Einkerbungen und Kreise im Größenbereich von 0,5 μm - 1 μm . Die Kreise zeigen deutliche Grenzflächen und haben eine Tiefe von 90 nm - 140 nm. Die Kreise bilden sich an der Kontaktstelle zwischen den LSM-Partikeln und der YSZ-Oberfläche. Bei stromdurchflossenen Elektroden vergrößern sich die Kreise, wobei die scharfen Grenzen verschwinden. Dieses Phänomen ist sowohl bei kathodischer als auch anodischer Polarisation zu beobachten. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die Grenzfläche, die sich nach der thermischen Behandlung während der Probenherstellung bildet, morphologisch instabil ist und das Anlegen eines elektrochemischen Potenzials einen deutlichen Einfluss auf die Morphologie an der LSM|YSZ-Grenzfläche hat. Welche Auswirkungen diese Änderungen auf die Elektrodenkinetik haben, wurde in der Studie nicht untersucht.

Welchen Einfluss mikrostrukturelle Änderungen auf die Langzeitstabilität von technischen SOFC-Zellkomponenten haben, wurde eingehend am Forschungsinstitut Riso, DTU, untersucht. Die beobachtete Degradation der Zelle ergab eine Funktion der Arbeitstemperatur und der Stromdichte. Unter extremen Arbeitsbedingungen einer SOFC (niedrige Temperaturen (750 °C) und hohe Stromdichte) zeigte die Degradation der Kathode einen entscheidenden Einfluss auf die Langzeitstabilität der gesamten Zelle. Ausgehend von SEM-Untersuchungen wurde die Degradation als Folge einer Änderung der Kathoden|Elektrolyt-Grenzflächenmikrostruktur interpretiert. Im Laufe der Experimente kommt es zu einer Reduktion der LSM|YSZ-Kontaktfläche und zur möglichen Bildung einer isolierenden Phase. [Hage06, Hage08].

Dieses Ergebnis führt zu einem weiteren Punkt, der im Zusammenhang mit morphologischen und strukturellen Änderungen an der LSM|YSZ-Grenzfläche berücksichtigt werden muss, nämlich eine mögliche Festkörperreaktion des Kathodenmaterials mit dem Elektrolyten YSZ. Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiet stammen von

Tedman [Tedm69]. Er zeigte, dass Perowskitelektroden für den potenziellen Einsatz als Kathodenmaterialien in SOFCs mit dem Elektrolyten YSZ reagieren und dies zu einer Verschlechterung der Elektrodenkinetik führt. Untersucht wurde die Reaktion von LaCoO_3 mit YSZ zu den Reaktionsprodukten $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und CoO . In vielen folgenden Arbeiten wurde immer wieder von der Bildung ternärer Reaktionsprodukte (Lanthanzirkonate oder Strontiumzirkonate) berichtet. Großer Aufwand wurde betrieben, diese Festkörperreaktion zu unterbinden, da die gebildeten Fremdphasen eine geringere Leitfähigkeit als das LSM haben und dementsprechend zu einer deutlichen Erhöhung des Zellwiderstandes führen [Chen08]. Die elektronische Leitfähigkeit von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ beträgt $2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [Brug94]. Noch geringere Werte im Bereich von 10^{-4} bis $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ wurden für die Strontiumzirkonate (SrZrO_7 , $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ und Sr_2ZrO_4) ermittelt [Poul92]. Des Weiteren kommt es während der Reaktion aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 = 9,210^{-2} \text{ K}^{-1}$, $\text{YSZ} = 10,3 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$) zu einer Volumenänderung von 5 % und damit zur Zerstörung der Zelle [Back08(2), Mori99].

Mittels XRD-, SEM- und TEM-Analyse konnte in mehreren Untersuchungen gezeigt werden, das LSM mit einem A-Seiten-Defizit weniger reaktiv ist als das stöchiometrische Material [Mitt98, Yang04]. Ganz vermieden werden kann die Pyrochlorbildung, wenn die La-Konzentration kleiner als 86 mol % ist. Neben dem Lanthanzirkonat wurde auch die Bildung einer weiteren ternären Phase des Strontiumzirkonats (SrZrO_3), beobachtet. Für Strontiumkonzentrationen bis zu 30 mol % entsteht als Reaktionsprodukt das Lanthanzirkonat. Bei höheren Konzentrationen nimmt die Bildung des Strontiumzirkonats immer mehr zu und ist bei einer Strontiumkonzentration von über 50 mol % Strontium das Hauptreaktionsprodukt. Eine Erhöhung des Yttriumgehaltes und des zu Beginn vorhandenen Mn-Gehaltes, große Korngrößen, um die Korngrenzendiffusion zu verhindern und eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur können ebenfalls die Pyrochlorbildung verhindern [Back08].

Der Reaktionsmechanismus, der der Pyrochlorbildung zugrunde liegt, ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt. Es wird davon ausgegangen, dass die Zirkonatbildung von der Diffusion des Mangans ins YSZ begleitet wird. Der Diffusionskoeffizient von Mangan in $(\text{ZrO}_2)_{0,8}(\text{YO}_{1,5})_{0,2}$ -Einkristallen ist im Bereich von 10^{-13} bis $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 1673 K ($1400 \text{ }^\circ\text{C}$) und in polykristallinen YSZ ungefähr zwei Größenordnungen größer [Lau85]. Die Diffusion und Löslichkeit von Lanthan in YSZ ist um einiges geringer, während eine Löslichkeit von Strontium ausgeschlossen wird [Mitt98]. Während der Reaktion kommt es zu einer Verarmung an Mangan im LSM in der Nähe der Grenzfläche. Dies führt wiederum zur Bildung von Lanthanoxiden, die dann letztendlich mit dem YSZ zum Lanthanzirkonat reagieren.

Der Einfluss der Zirkonatbildung auf die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle ist um einiges weniger untersucht worden als die thermodynamischen Ursachen für die Zirkonatbildung. Yamamoto [Yama87] war der Erste, der den Temperatureinfluss (bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1100 \text{ }^\circ\text{C}$) auf LSM|YSZ-Grenzflächen mittels Strom-Spannungs-Kurven - aufgenommen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$, zeigte. Der Temperprozess bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ hatte keinen besonderen Einfluss auf das Strom-Spannungs-Verhalten, während bei den Proben, die bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert worden waren, die Überspannung stark mit zunehmender Temperzeit stieg. Die Erklärung für dieses Verhalten wurde in der Bildung von Strontiumzirkonat, welches mittels XRD nachgewiesen werden konnte, erklärt. Dieses Ergebnis konnte mittlerweile in einer Vielzahl weiterer Studien bestätigt werden.

Segregationsprozesse

Neben den morphologischen Änderungen wird auch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung an der Dreiphasengrenze und auf der Elektrodenoberfläche als eine mögliche Erklärung für das Verhalten von LSM-Kathoden während der elektrochemischen Polarisierung diskutiert. Oberflächensegregationsprozesse sind in der Festkörperelektrochemie von großer Bedeutung, da sie stark die Elektrodenkinetik beeinflussen können. Die geeignetste Methode zur Untersuchung von Segregationsprozessen an der Elektrodenoberfläche ist die Photoelektronenspektroskopie. Die ersten XPS-Untersuchungen an LSM-Proben stammen aus den Jahren 1997 und 1999 aus der Arbeitsgruppe Dufour [Dufu97, Deco99]. Hier wurde erstmals eine Anreicherung von Strontium auf der Oberfläche einer LSM-Probe mittels XPS nachgewiesen. Untersucht wurde die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und des Volumens von LSM-Proben verschiedenster Stöchiometrie sowie das Verhältnis von Mn³⁺-Ionen und Mn⁴⁺-Ionen auf der Oberfläche im Verhältnis zum Volumen der Probe. Die Proben wurden vor den Untersuchungen einer Temperaturbehandlung unterzogen, die den Betriebsbedingungen einer SOFC nachempfunden wurden (mit 5 °C/min auf 1000 °C hochheizen, 2 h Haltedauer, dann mit 1 °C/min abkühlen). Anschließend wurde die Oberflächenzusammensetzung und der Oxidationszustand des Mangans auf der Oberfläche der Elektrode mittels XPS bestimmt. Unabhängig von der Stöchiometrie zeigte sich bei allen Proben eine Anreicherung von Strontium auf der LSM-Oberfläche. Das Ausmaß der Oberflächensegregation ist eine Funktion des Strontiumgehaltes im Volumen des LSM. Je höher die Konzentration an Strontium im Volumen, desto ausgeprägter ist die Oberflächensegregation. Im Gegensatz zu den Ergebnissen für das Strontium konnte beim Mangan eine Verarmung der Oberfläche festgestellt werden. Der Oxidationszustand des Mangans im oberflächennahen Bereich ist abhängig von der Ausprägung der Segregation des Strontiums auf die Oberfläche. Je höher die Konzentration an Strontium, desto höher ist auch der Oxidationszustand des Mangans. Parallel zu den Ergebnissen von Dufour veröffentlichte die Arbeitsgruppe Choi [Choi99] im Jahre 1999 ihre Untersuchungen an mittels PLD hergestellten La_{1-x}Ca_xMnO₃-Filmen. Mittels winkelaufgelösten XPS-Untersuchungen konnten sie zeigen, dass die Oberflächenzusammensetzung ihrer Proben sich deutlich von der Zusammensetzung im Volumen unterscheidet. Als Ursache hierfür nahmen sie die Segregation von Calcium an die Oberfläche der Proben an.

Bestätigt wurden die Ergebnisse im Jahre 2000 von der Arbeitsgruppe Dulli [Dull00]. Auch hier konnte eine Anreicherung von Strontium auf der Oberfläche von LSM-Proben mittels XPS gezeigt werden. Die Ergebnisse lieferten einen exponentiellen Verlauf der Oberflächensegregation des Strontiums bis in das Volumen der Elektrode. In vielen weiteren Untersuchungen konnte mittlerweile ebenfalls die Segregation von Strontium an die Oberfläche von LSM-Elektroden mittels XPS nachgewiesen werden [Ponc00, Jong03, Kumi03, Fist08].

Wu [Wu05] untersuchte den Temperatureinfluss auf das XPS-Spektrum von LSM-Pellets. Nach dem Heizen der Proben innerhalb der UHV-Kammer auf 600 °C bildete sich im Sr-Spektrum ein zusätzlicher Schulterpeak bei 135.0 eV aus. Dieser konnte mithilfe der Literatur den Strontiumionen im SrO zugeordnet werden. Damit konnte erstmals gezeigt werden, dass es bereits beim Tempern des LSM zu einer Segregation von Strontium in Form von Strontiumoxid an die Oberfläche der Elektrode kommt.

Der Einfluss, den ein elektrochemisches Potenzial auf die Zusammensetzung von Perowskitelektroden hat, wurde erstmals im Jahr 2005 von Vovk untersucht [Vovk05]. Sie untersuchten Dünnschichtelektroden der Zusammensetzung $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ auf YSZ. Auch hier zeigte sich vor Beginn der eigentlichen elektrochemischen Untersuchung schon eine erhöhte Konzentration von Strontium auf der Elektrodenoberfläche. Eine Reduktion des Materials hatte einen deutlichen Anstieg des Gehaltes an Strontium auf der Oberfläche zur Folge.

Ähnliche Untersuchungen zur Veränderung der Zusammensetzung von LSM-Elektroden unter Anlegen eines elektrochemischen Potenzials machte im Jahre 2007 die Arbeitsgruppe Caillol [Caill07]. Untersucht wurden LSM-Elektroden, welche mittels Siebdruck auf YSZ aufgebracht wurden. Bei den so hergestellten Proben konnte direkt nach der Herstellung, welche mit einer Temperaturbehandlung bei 1200 °C für 2 Stunden verbunden war, ebenfalls eine Anreicherung von Strontium auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Überraschend war jedoch das Ergebnis, dass bei einer Temperatur von 800 °C die Konzentration von Strontium auf der Oberfläche wieder abnimmt. Durch Anlegen eines kathodischen Potenzials konnte gezeigt werden, dass die Segregation von Strontium an die Oberfläche der LSM-Elektrode stark zunimmt.

Eine interessante Parallele zu den hier vorgestellten Experimenten stellen die Untersuchungen von Backhaus-Ricoult [Back08, Back08(2)] dar. Mittels *in situ*-XPS wurden gedruckte LSM-Elektroden auf YSZ bei 650 °C und verschiedenen angelegten elektrochemischen Spannungen untersucht. Hierbei bestätigte sich, dass es während der kathodischen Polarisation zu einer Diffusion von Strontium an die Oberfläche der Elektrode kommt. Besonderer Bedeutung wurde der beobachteten Diffusion von Mangan zugewiesen. Das Mangan diffundiert während der kathodischen Polarisation weit auf das YSZ hinaus, während es bei der anodischen Polarisation zu der entsprechenden Rückdiffusion kommt. Verbunden mit der Diffusion des Mangans während der kathodischen Polarisation konnte mittels Impedanzspektroskopie eine Aktivierung der Elektrode, welche durch einen direkten Einbau des Sauerstoffs an dem diffundierten Mangan auf dem Elektrolyten erklärt wurde, gezeigt werden.

Ebenfalls sehr interessante Ergebnisse wurden von der Arbeitsgruppe Shao-Horn [LaO09] veröffentlicht. Die untersuchten Mikroelektroden zeigten während der kathodischen Polarisation eine Abnahme der Konzentration an Lanthan auf der Elektrodenoberfläche, während die Strontium- und Mangankonzentration vor allem im Bereich der LSM|YSZ-Grenzfläche stark anstieg. Die Aktivierung der Elektrode wurde als Kombination aus einer Abnahme von passivierenden Lanthanoxidschichten auf der Elektrodenoberfläche und der Bildung von sauerstoffdefiziten $\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ -Partikeln an der Grenzfläche, die die Sauerstoffreduktionsreaktion erleichtern, erklärt.

4.4 Ergebnisse und Diskussion des System LSM(O₂)|YSZ

Wie die Zusammenfassung der Literatur gezeigt hat, ist es bisher noch nicht gelungen, ein einheitliches Verständnis über die ablaufenden Prozesse am Elektrodensystem LSM(O₂)|YSZ während der elektrochemischen Polarisation zu erhalten. Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen hatten als Ziel, die maximal möglichen Informationen über die Oberflächenprozesse während der elektrochemischen Polarisation zu gewinnen. Dabei sollten die grundlegenden Abläufe an der Ober- und Grenzfläche und

deren Einfluss auf die Elektrodenkinetik möglichst ausführlich aufgeklärt werden und ein entsprechend umfassendes Defektmodell, welches das Verhalten des Elektroden-systems während der elektrochemischen Polarisierung erklärt, sollte entwickelt werden. Aufgrund der Untersuchung von gut definierten Modellelektroden und der Verwendung von neuen *in situ*-Untersuchungsmethoden in Kombination mit elektrochemischen Messungen sind die hier vorgestellten Ergebnisse den meisten Studien in der Literatur überlegen und es ist gelungen, neue Erkenntnisse zu erhalten, die zur Aufklärung von offenen Fragen am System LSM(O₂)|YSZ beitragen.

Zur Entwicklung des Defektmodells wurden zunächst die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Mögliche morphologische Änderungen hervorgerufen durch die elektrochemische Polarisierung wurden mit (*in situ*)-HREM- und TEM-Untersuchungen aufgeklärt. *In situ*-XPS- und SIMS-Experimente wurden durchgeführt, um zu untersuchen, inwieweit es während der elektrochemischen Polarisierung zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung an der Elektrodenoberfläche und der Dreiphasengrenze kommt und welchen Einfluss diese Änderungen auf die Elektrodenkinetik haben.

Die folgenden Abschnitte sind so aufgebaut, dass zunächst die relevanten Ergebnisse, die für die Entwicklung des am Ende vorgeschlagenen Defektmodells nötig waren, zusammengefasst werden. Weitere Ergebnisse, die zwar zum Verständnis des Systems beigetragen haben, aber nur einen indirekten Bezug zu dem vorgestellten Defektmodell haben, werden im Anschluss diskutiert.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse waren Grundlage für den Artikel „*In situ study of activation and de-activation of LSM fuel cell cathodes - Electrochemistry and surface analysis of thin film electrodes*“ von Anne-Katrin Huber, Mareike Falk, Marcus Rohnke, Bjoern Luerksen, A. Mateo, Luca Gregoratti, Dietrich Hesse, Jürgen Janek, eingereicht bei Journal of Catalysis.

4.4.1 Elektrochemische Charakterisierung

Mittels Impedanzspektroskopie können sehr detaillierte Erkenntnisse über die ablaufenden Reaktionsprozesse an Festkörperelektroden gewonnen werden. Ein ausführlicher Literaturüberblick über die Impedanzspektroskopie an Perowskitelektroden sowie eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise und Auswertung ist in Absatz 4.6 gegeben.

Bei den durchgeführten elektrochemischen Experimenten stand nicht die Kinetik der Elektrodenreaktion im Mittelpunkt der Untersuchungen. Vielmehr dienten die Experimente der Beantwortung der Frage, welchen Einfluss ein elektrochemisches Potenzial auf die Elektrodenkinetik (und damit die Größe der Impedanzhalbkreise) hat. Untersuchungen in der Literatur haben gezeigt, dass die Impedanz von LSM-Elektroden stark von äußeren Einflussfaktoren wie der chemischen Zusammensetzung [Jian99, Jian02], dem herrschenden Sauerstoffpartialdruck [Kim01] und der elektrochemischen Behandlung [Jian98] abhängen. Da diese äußeren Bedingungen nur schwer präzise zu kontrollieren sind, wird in dieser Arbeit darauf verzichtet, Absolutwerte der Impedanzen anzugeben. Da der Fokus nicht auf einer Optimierung der Elektrodenkinetik lag, sondern der Einfluss der Elektrochemie auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche bzw. der Grenzfläche untersucht werden sollte, ist die Angabe eines Absolutwertes für das später aufgestellte Defektmodell auch nicht von Bedeutung.

Impedanzverhalten während der kathodischen Polarisation

Die Sauerstoffreduktionsreaktion an LSM-Elektroden ist eine komplexe Reaktion, an der mehrere elementare Reaktionsschritte beteiligt sind [Jorg01]. Die Interpretation der Impedanzspektren wird noch zusätzlich dadurch erschwert, dass während der kathodischen Polarisation Aktivierungsprozesse auftreten. Zur Vereinfachung wurden in der vorliegenden Arbeit Dünnschichtelektroden verwendet, da diese aufgrund einer definierten Dreiphasengrenzlänge und Geometrie eine bessere Reproduzierbarkeit der durchgeführten Messungen gewährleisten. Das Impedanzspektrum einer frisch hergestellten LSM|YSZ-Dünnschichtelektrode im Vergleich mit derselben Elektrode, nachdem diese mit einem kathodischen Potenzial von $V_{AG} = -2,5$ V für 1 Minute polarisiert wurde, ist in Abb. 4.8 dargestellt.

Das Impedanzspektrum vor der elektrochemischen Polarisation lässt sich mit drei überlappenden Halbkreisen beschreiben [Wang06]. Der Halbkreis im niederfrequenten Bereich wird der Oberflächenaustauschreaktion des Sauerstoffs zugeschrieben. Der Halbkreis im mittleren Frequenzbereich beschreibt die Diffusion des adsorbierten Sauerstoffs zur Dreiphasengrenze. Der hochfrequente Halbkreis beinhaltet Informationen über den Ladungstransfer und dem anschließenden Einbau der Sauerstoffionen in den Elektrolyten. Die Verschiebung des Spektrums auf der x-Achse entspricht dem Elektrolytwiderstand.

Nach der elektrochemischen Polarisation ist eine Verkleinerung des Impedanzhalbkreises und dementsprechend eine Aktivierung der Elektrodenprozesse zu beobachten. Das Ausmaß der Impedanzverkleinerung und damit die Aktivierung der Elektrode ist in den ersten Minuten der Polarisation stark ausgeprägt und nimmt im Weiteren Verlauf immer mehr ab. Nach einer Polarisationszeit von 30 Minuten verändert sich das Impedanzsignal kaum noch (Abb. 4.9).

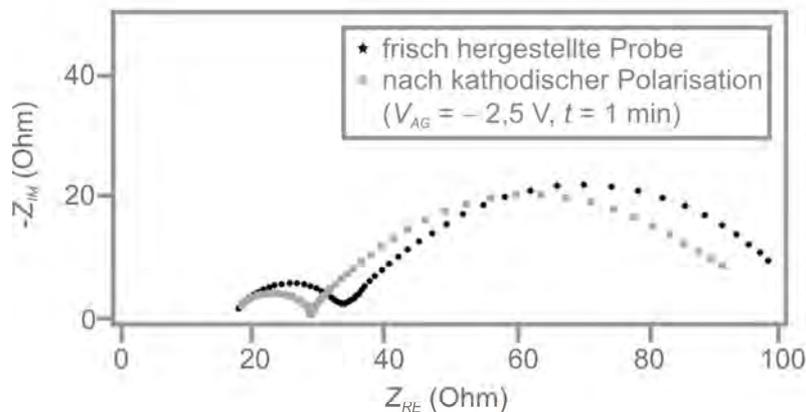


Abbildung 4.8: Impedanzspektrum einer frisch hergestellten LSM|YSZ-Elektrode und dieselbe Elektrode nach der kathodischen Polarisation ($V_{AG} = -2,5$ V, $t = 1$ min, $T = 800$ °C); die Aktivierung der Elektrode durch die elektrochemische Polarisation ist deutlich an der Verkleinerung des Impedanzhalbkreises zu erkennen.

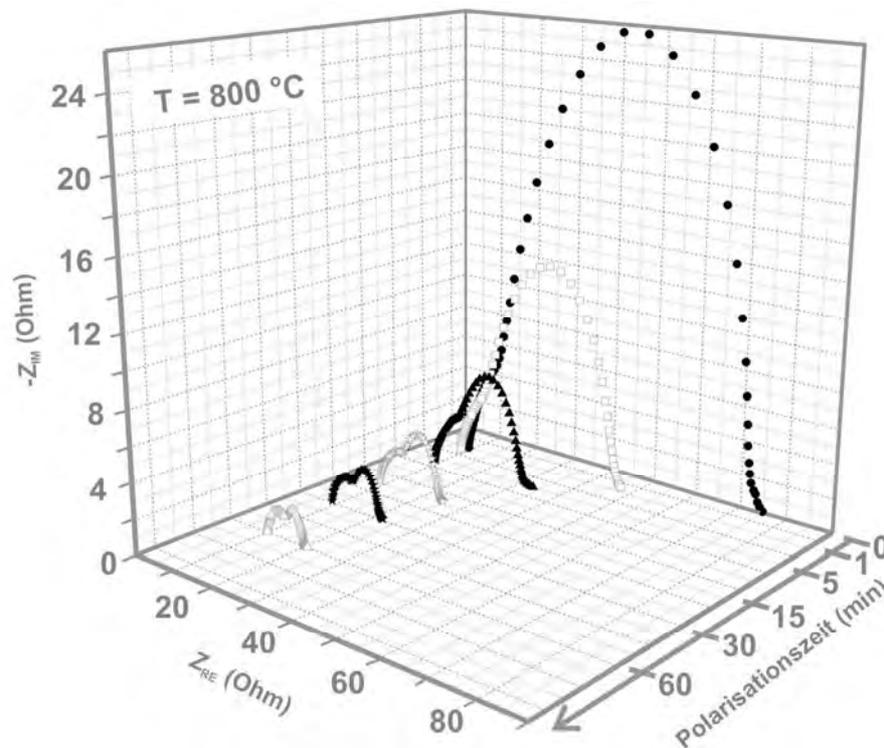


Abbildung 4.9: Impedanzspektren einer LSM|YSZ-Elektrode nach verschiedenen Polarisationszeiten bei einem angelegten Potenzial von $V_{AG} = -2,5$ V; die Aktivierung der Elektrode ist vor allem in den ersten Minuten der Polarisation stark ausgeprägt.

Impedanzverhalten während der anodischen Polarisation

Die laut Literatur erwartete Vergrößerung des Impedanzhalbkreises und eine dementsprechende Deaktivierung der LSM|YSZ-Elektroden während der anodischen Polarisation konnte bei den hier untersuchten Elektroden erst nach einer zu Beginn auftretenden Aktivierung beobachtet werden. In Abb. 4.10 ist das Impedanzspektrum einer frisch präparierten LSM|YSZ-Elektrode im Vergleich mit dem Impedanzspektrum derselben Elektrode nach der anodischen Polarisation mit $V_{AG} = +2,0$ V für 1 Minute gezeigt.

Die Abweichung vom erwarteten Verhalten in den ersten Minuten der elektrochemischen Polarisation lässt sich durch die in dieser Arbeit verwendeten dichten Dünnschichtelektroden erklären. Die Studien in der Literatur, welche eine Deaktivierung während der anodischen Polarisation zeigen, wurden allesamt an porösen LSM-Elektroden durchgeführt. Im Vergleich zu porösen Elektroden kann der Sauerstoff bei dichten Dünnschichtelektroden nur im Bereich der Dreiphasengrenze direkt ausgebaut werden. Der restliche Sauerstoff wird während der anodischen Polarisation aus dem Elektrolyten an die LSM|YSZ-Grenzfläche gepumpt. Durch das elektrochemische Pumpen des Sauerstoffs bildet sich an der Grenzfläche ein Sauerstoffreservoir aus. Wird der Raumbedarf des gepumpten Sauerstoffs zu groß, bilden sich Blasen bzw. die Elektrodenschicht hebt sich und löst sich teilweise ab. Die Ablösung der LSM-Schicht führt zur Bildung neuer Dreiphasengrenze und somit zu der beobachteten

Aktivierung der Elektrode (Abb. 4.11). Dieses Phänomen ist eingehend an dichten Pt|YSZ-Modellelektroden untersucht worden [Muto09].

Nach den ersten Minuten der anodischen Polarisation und der Aktivierung ist dann aber die berichtete Deaktivierung und damit eine Vergrößerung der Impedanzen zu beobachten (Abb. 4.12). Das Ausmaß der Deaktivierung ist um einiges geringer im Vergleich zu der beobachteten Aktivierung durch die kathodische Polarisation.

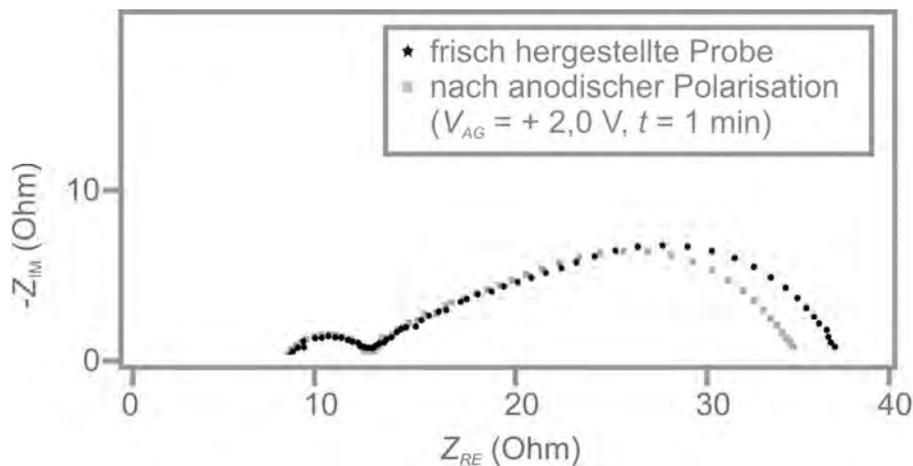


Abbildung 4.10: Impedanzspektrum einer frisch hergestellten LSM|YSZ-Elektrode und dieselbe Elektrode nach der anodischen Polarisation ($V_{AG} = +2,0 \text{ V}$, $t = 1 \text{ min}$, $T = 800 \text{ °C}$); die Aktivierung der Elektrode durch die elektrochemische Polarisation ist deutlich an der Verkleinerung des Impedanzhalbkreises zu erkennen.

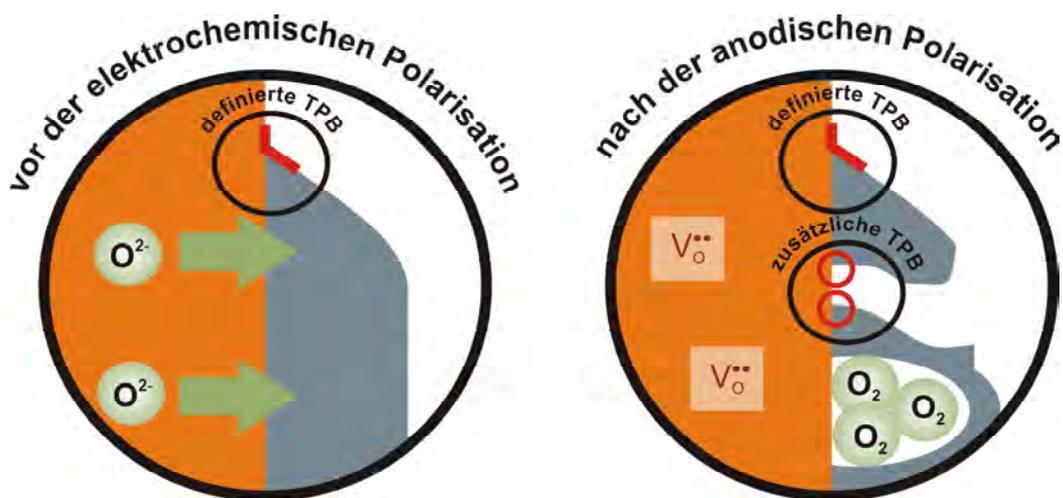


Abbildung 4.11: Durch Anlegen eines anodischen Potentials wird Sauerstoff aus dem YSZ an die Elektroden|Elektrolyt-Grenzfläche gepumpt, bis es zur Blasenbildung und letztendlich zur Ablösung von Teilen der Elektrode kommt, wodurch neue Dreiphasengrenze entsteht und eine Aktivierung der Elektrode stattfindet.

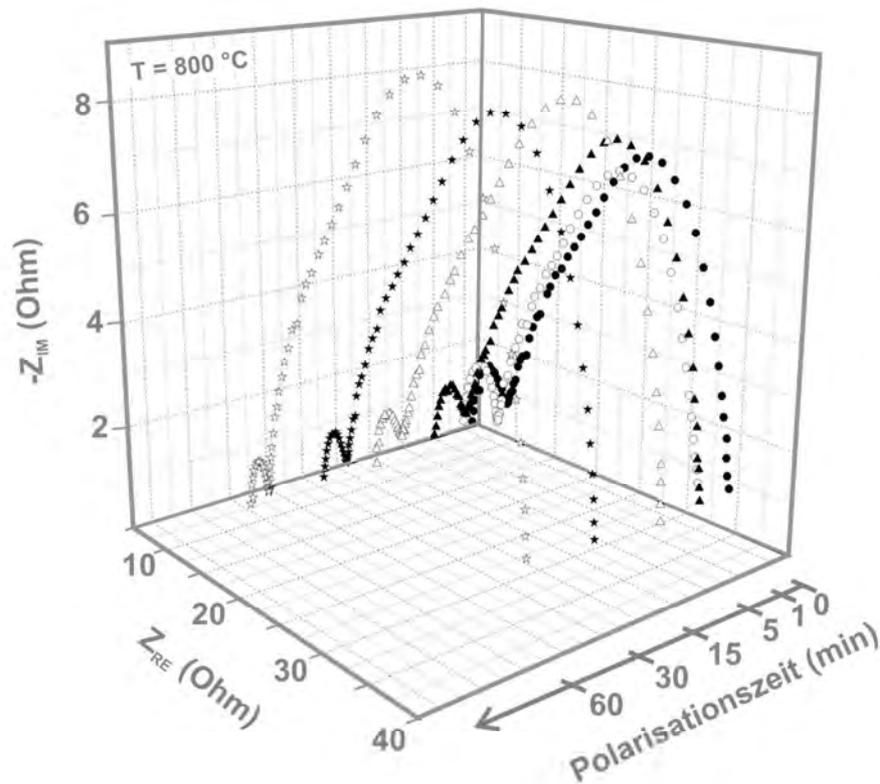


Abbildung 4.12: Impedanzspektren einer LSM|YSZ-Elektrode nach verschiedenen Polarisationszeiten bei einem angelegten Potenzial von $V_{AG} = +2,0$ V; in den ersten Minuten erfolgt eine Aktivierung der Elektrode, die im Verlauf der Polarisation in eine Deaktivierung übergeht.

Einordnung der Ergebnisse

Das beobachtete Impedanzverhalten während der elektrochemischen Polarisation wurde schon mehrfach in der Literatur beschrieben. Ein ausführlicher Literaturüberblick ist in Absatz 4.6 gegeben. Erste vergleichbare Arbeiten, wie die hier durchgeführten Untersuchungen stammen von Hammouche [Hamm91] und Siebert [Sieb95], die beide unabhängig voneinander zeigten, dass sich LSM-Elektroden bei geringer kathodischer Polarisation wie Platinelektroden verhalten, bei höheren kathodischen Spannungen der Polarisationswiderstand im Vergleich zu Platinelektroden jedoch deutlich abnimmt. Als Erklärung für dieses Verhalten wurde die Einbeziehung der Volumeneinbaureaktion bei der Sauerstoffreduktionsreaktion, die bei höheren kathodischen Potenzialen mehr an Bedeutung gewinnt, angenommen. Erste ausführliche kinetische Untersuchungen zum Verhalten von LSM-Elektroden während der kathodischen Polarisation stammen von van Heuveln [vanH97]. Untersucht wurde das Impedanzverhalten von porösen LSM|YSZ-Elektroden vor, 2 Minuten nach und 30 Minuten nach der kathodischen Polarisation mit einer konstanten Stromdichte von $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^2$. Während der kathodischen Polarisation wurden die Elektroden aktiviert, nach Abschalten des entsprechenden Potenzials trat eine langsame Relaxation ein. Nach zwei bis drei Stunden wurde die ursprüngliche Impedanz wieder erreicht. Ein entsprechendes Rela-

xationsverhalten konnte auch in der vorliegenden Arbeit beobachtet werden. In vielen folgenden Studien wurde ebenfalls eine Aktivierung während oder nach der kathodischen Polarisierung an LSM|YSZ-Elektroden beobachtet [Jian02, Chen04, Wang04, Wang06, Huan05, LaO09].

Mit der Entwicklung der Dünnschichttechnologie und der Möglichkeit der Präparation von Mikroelektroden mit einer gut definierten Geometrie, Dreiphasengrenzlänge und Oberflächenzusammensetzung ist es in den letzten Jahren gelungen, neue Erkenntnisse in Bezug auf das Verhalten von LSM-Elektroden während der elektrochemischen Polarisierung zu gewinnen. Obwohl bei allen Untersuchungen eine entsprechende Aktivierung während der kathodischen Polarisierung beobachtet wurde, sind die Erklärungen für dieses Verhalten sehr vielfältig. Neben der Bildung von Sauerstoffleerstellen unter gleichzeitiger Reduktion von Manganionen [Lee95, Chen04, Jong05] und morphologischen Änderungen [Jian03, Wang04] wurden vor allem Änderungen in der Oberflächenzusammensetzung als Ursache diskutiert [Baum05, Wang06, laO09].

Ein direkter Vergleich mit den Impedanzmessungen in der Literatur ist bei den hier gemachten Untersuchungen nur schwer möglich, da das Impedanzverhalten sehr sensitiv auf Faktoren wie die Elektrodengeometrie, Elektrodendicke, Partialdruckbedingungen und Temperatur reagiert. Diese Einflussfaktoren sind von Arbeitsgruppe zu Arbeitsgruppe unterschiedlich und können auch innerhalb einer Messreihe zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Für die vorliegende Arbeit war aber der direkte Vergleich mit der Literatur auch nicht von großer Bedeutung; vielmehr war es entscheidend zu zeigen, dass die genutzten LSM-Elektroden die entsprechende Aktivierung bzw. Deaktivierung während der elektrochemischen Polarisierung zeigen, um im Folgenden spektroskopisch zu untersuchen, welche Ursachen dafür verantwortlich sind.

Von besonderem Interesse für die hier gemachten Untersuchungen waren die Arbeiten von Wang und Jiang [Jian04, Wang06]. In den Studien wurde ebenfalls der Einfluss eines elektrochemischen Potentials auf das Impedanzverhalten von LSM|YSZ-Elektroden untersucht, wobei erwähnt werden muss, dass es sich bei den verwendeten Elektroden um poröse LSM-Elektroden auf polykristallinen YSZ-Kristallen handelte. Auch in diesen Untersuchungen wurde eine Aktivierung der LSM-Elektroden in den ersten Minuten der kathodischen Polarisierung, die sich im Laufe der weiteren Polarisierung abschwächte bzw. eine entsprechende Deaktivierung während der anodischen Polarisierung beobachtet. Die Arbeitsgruppen um Jiang und Wang waren die Ersten, die eine Änderung in der Oberflächenzusammensetzung als Erklärung für dieses Verhalten diskutierten. Basierend auf den Impedanzuntersuchungen entwickelten sie ein Defektmodell, welches die Aktivierung der LSM-Elektroden durch den Einbau von passivierenden Strontiumoxidschichten von der Elektrodenoberfläche in das Gitter des LSM erklärte. Die rasche Aktivierung vor allem in den ersten Minuten der Polarisierung ist eine Folge der unter Brennstoffzellenbedingungen vorhandenen Kationenleerstellen im Gitter des LSM, die den raschen Einbau der Strontiumionen ermöglichen. Während der anodischen Polarisierung findet eine entsprechende Rücksegregation der Strontiumspezies auf die Elektrodenoberfläche statt. Da dies mit der energetisch anspruchsvollen Bildung von Kationenleerstellen verbunden ist, handelt es sich bei der Deaktivierung um einen langsamen Prozess im Vergleich zur beobachteten Aktivierung. Der größte Kritikpunkt an den Arbeiten von Jiang und Wang besteht darin, dass in den Untersuchungen darauf verzichtet wurde, einen direkten Nachweis

für die passivierenden Strontiumoxidschichten auf der Elektrodenoberfläche zu erbringen. Stattdessen beziehen sie sich auf Literaturdaten, in denen eine Segregation von Strontium auf die LSM-Oberfläche während der Probenpräparation berichtet wird. Die vorliegende Arbeit greift an dem Punkt an, an dem die Untersuchungen von Jiang und Wang enden. Zur Aufklärung, ob der vorgeschlagene Mechanismus das Verhalten der elektrochemisch polarisierten LSM|YSZ-Elektroden erklären kann, ist der direkte Nachweis dieser passivierenden Oberflächenspezies von grundlegender Bedeutung, weshalb in der hier durchgeführten Arbeit ergänzend zu den elektrochemischen Untersuchungen *in situ*-XPS- und SIMS-Messungen durchgeführt wurden. Neben dem vorgeschlagenen Defektmodell von Jiang müssen auch morphologische Änderungen, hervorgerufen durch die elektrochemische Polarisation, als Ursache für die beobachtete Aktivierung bzw. Deaktivierung berücksichtigt werden. Aus diesem Grunde wurden die zuvor elektrochemisch polarisierten Proben sowohl mittels hoch aufgelöster Rasterelektronenmikroskopie (HREM) und zur Untersuchung von Änderungen an der LSM|YSZ-Grenzfläche Querschnitte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert.

4.4.2 Morphologische Änderungen

Ein detaillierter Literaturüberblick über die möglichen morphologischen Veränderungen an LSM|YSZ-Elektroden während der elektrochemischen Polarisation sowie deren Einfluss auf die Kinetik der Elektrode ist in Absatz 4.3 gegeben. Da die berichteten Veränderungen einen bedeutenden Beitrag zur Elektrodenkinetik während des Betriebs haben können, musste auch in dieser Arbeit zur Aufstellung eines umfassenden Defektmodells dieser Aspekt berücksichtigt und untersucht werden.

Morphologische Veränderungen während der kathodischen Polarisation

Die HREM-Aufnahme zeigt die Oberfläche einer frisch präparierten LSM-Elektrode (Abb. 4.13, links) im Vergleich mit derselben Oberfläche nach der kathodischen Polarisation bei $V_{AG} = -2,5$ V für 30 Minuten bei Atmosphärenbedingungen. Bei der frisch hergestellten Elektrode ist die Oberfläche glatt und dicht. Sie zeigt einige Droplets, die typisch für die Herstellung von Dünnschichtelektroden mittels PLD sind. Nach der kathodischen Polarisation zeigen sich deutliche morphologische Änderungen in Form einer ausgeprägten Kornbildung im Größenbereich von einigen μm mit klar definierten Korngrenzen. Eine Kornbildung während der elektrochemischen Polarisation von LSM-Elektroden wurde bereits von Mizusaki [Mizu94] berichtet. Zusätzlich wurde in dieser Studie noch die Bildung kleiner Löcher an der LSM|YSZ-Grenzfläche beobachtet, die zu einer Vergrößerung der Dreiphasengrenze und dementsprechend zur Aktivierung der Elektrode beitragen. Zur Überprüfung, ob auch bei den hier gemachten Untersuchungen die Bildung von Löchern und damit eine Vergrößerung der Dreiphasengrenze auftritt, wurden Elektrodenquerschnitte präpariert und mittels TEM untersucht.

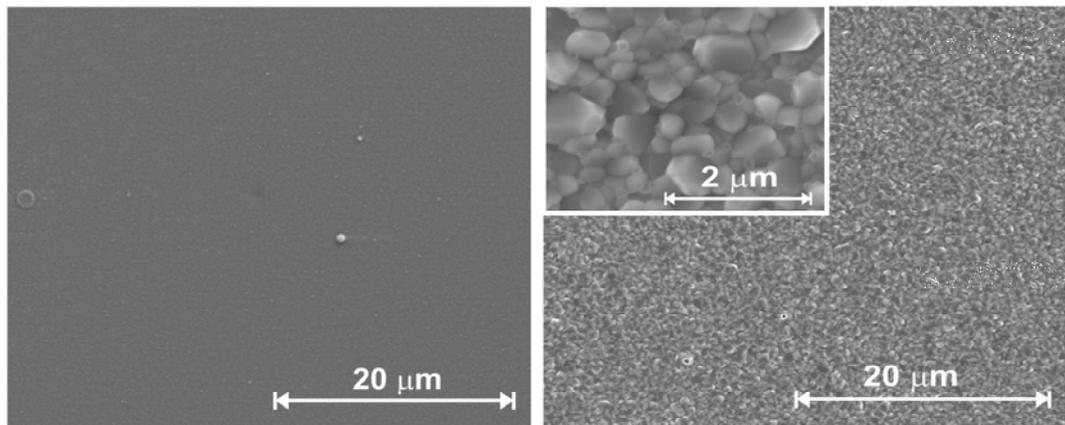


Abbildung 4.13: HREM-Aufnahme einer frisch hergestellten LSM-Elektrode (links) und dieselbe Elektrode nach der kathodischen Polarisation mit $V_{AG} = -2,5$ V für 30 Minuten bei 600 °C (rechts). Während der kathodischen Polarisation kommt es zu einem Kornwachstum und der Bildung klar definierten Korngrenzen.

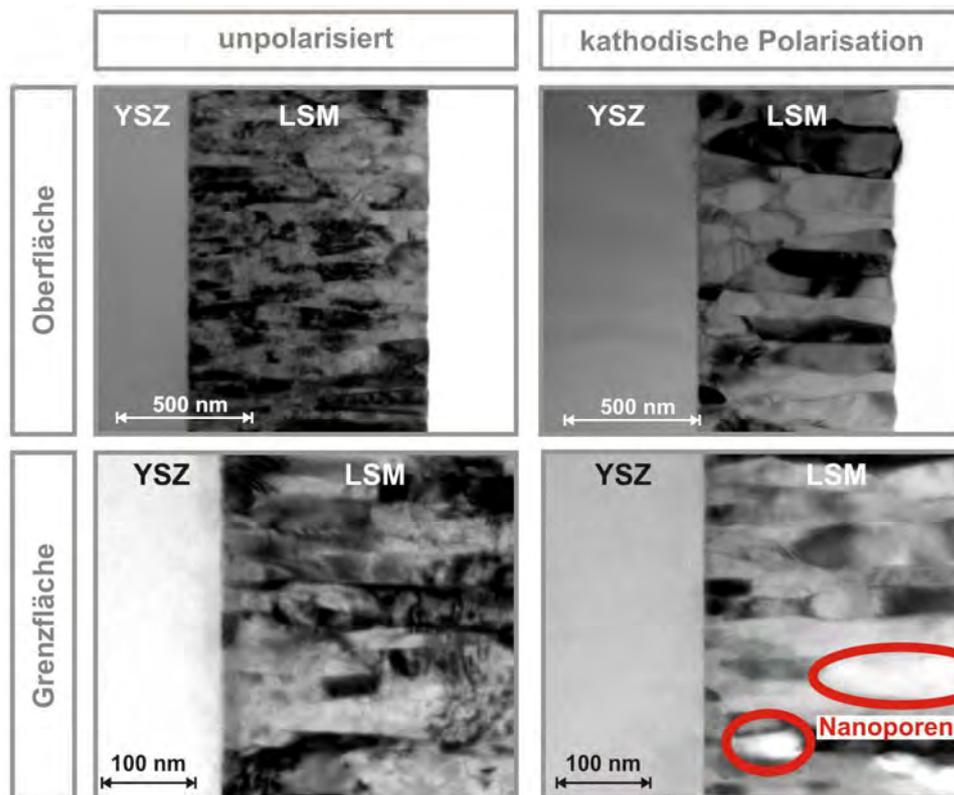


Abbildung 4.14: TEM-Querschnitt einer frisch hergestellten LSM|YSZ-Elektrode und dieselbe Elektrode nach der kathodischen Polarisation mit $V_{AG} = -2,5$ V für 30 Minuten bei 600 °C. Während der Polarisation kommt es zur Bildung von Poren innerhalb der LSM-Schicht, die aber keinen Einfluss auf die Elektrodenkinetik haben.

Die TEM-Untersuchungen wurden am Max-Planck Institut für Mikrostrukturphysik von Prof. Dr. Dietrich Hesse und seiner Arbeitsgruppe durchgeführt. Neben der bereits erwähnten Untersuchung einer möglichen Porenbildung sollten auch mögliche Veränderungen wie die Bildung einer Fremdphase an der LSM|YSZ-Grenzfläche dokumentiert werden.

Die unpolarisierte Schicht (Abb 4.14 links) zeigt eine relativ glatte, ebene innere Grenzfläche zum Substrat. Die Oberfläche ist ebenfalls glatt und nahezu eben und von sehr geringer Rauheit. Mit fortschreitendem Wachstum ergibt sich eine Kornvergrößerung, sodass in Grenzflächennähe zum Substrat sehr kleine Körner auftreten, nahe der Oberfläche sind die Körner größer (75 nm).

Die innere Grenzfläche der kathodisch polarisierten Schicht ist ebenfalls glatt und eben und zeigt keinerlei Fremdphasen. Die Oberfläche ist im Vergleich zu der frisch präparierten Probe sehr rau mit ausgeprägten Dickenunterschieden zwischen den verschiedenen Kornbereichen. Im Inneren des Elektrodenvolumens in der Nähe der LSM|YSZ-Grenzfläche sind regelmäßig Löcher mit einer Größe von einigen 100 nm vorhanden. Die Bildung von Nanoporen in der Nähe der Elektroden|Elektrolyt-Grenzfläche bestätigt die bereits erwähnten Ergebnisse von Mizusaki und kann als Ursache für eine Aktivierung der Elektrode aufgrund der Bildung von neuer Dreiphasengrenze dienen [Mizu96].

Morphologische Veränderungen während der anodischen Polarisation

Während der anodischen Polarisation nimmt die Sauerstoffaktivität vor allem im Bereich der LSM|YSZ-Grenzfläche und nahe der Dreiphasengrenze stark zu. Wie bereits in Absatz 4.4.1 beschrieben, lösen sich aufgrund des elektrochemischen Pumpens von Sauerstoff an die Grenzfläche Teile der LSM-Schicht vom Substrat ab, was in den HREM-Aufnahmen (Abb. 4.15) deutlich sichtbar ist.

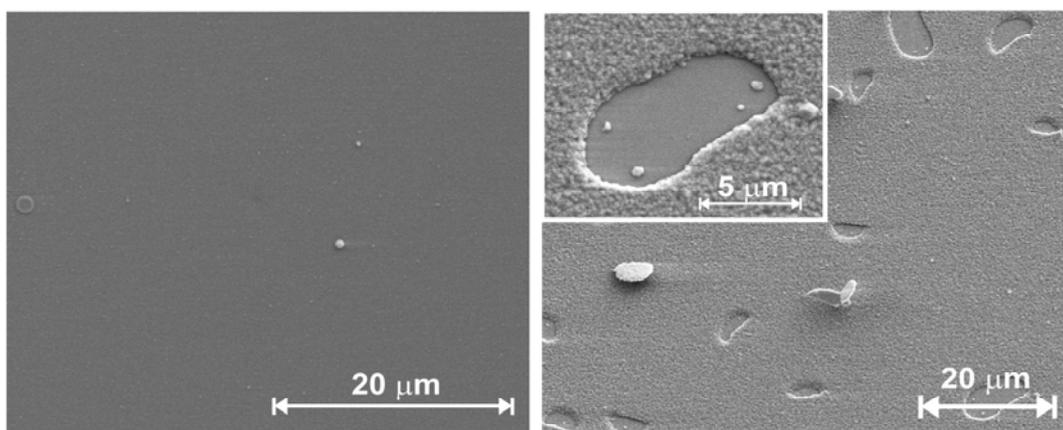


Abbildung 4.15: HREM-Aufnahme einer frisch hergestellten LSM-Elektrode (links) und dieselbe Elektrode nach der anodischen Polarisation mit $V_{AG} = +2,0$ V für 30 Minuten bei 600 °C (rechts). Während der anodischen Polarisation kommt es zur teilweisen Ablösung der Elektrode vom Elektrolyten und dadurch zur Bildung von zusätzlicher Dreiphasengrenze.

In situ-HREM-Untersuchungen zeigen, dass das beobachtete Abplatzen von Teilen der Elektrodenschicht vor allem in den ersten Minuten der anodischen Polarisation (Abb. 4.17 b) auftritt. Während sich Bereiche der Elektrodenschicht ablösen, steigt der Strom durch die Elektrode stark an (Abb. 4.17 a), es kommt zu der bereits berichteten Aktivierung aufgrund der Bildung von neuer Dreiphasengrenze. Die EDX-Aufnahme (Abb. 4.17 c) zeigt, dass es sich wirklich um Abplatzungen der LSM-Elektrode handelt und der reine Elektrolyt YSZ an diesen Stellen vorliegt (grün gezeigte Bereiche). In den TEM-Querschnittsaufnahmen (Abb. 4.16) ist zu erkennen, dass auch durch Anlegen eines anodischen Potentials die Rauheit der Oberfläche verstärkt wird. Des Weiteren kann die Bildung einer ca. 10 nm dicken Fremdphase an der LSM|YSZ-Grenzfläche nachgewiesen werden. Diese Fremdphase scheint polykristallin feinkörnig zu sein, allerdings ist ihr Mengenanteil zu gering, um im Beugungsbild eine Spur zu hinterlassen. Vermutlich handelt es sich bei der beobachteten Fremdphase um La₂Zr₂O₇, welches aus einer Festkörperreaktion des LSM mit dem Elektrolyten YSZ entsteht. Diese Phase hat, wie in Absatz 4.3 näher erläutert ist, isolierende Eigenschaften und kann zur Zerstörung der kompletten Elektrode führen.

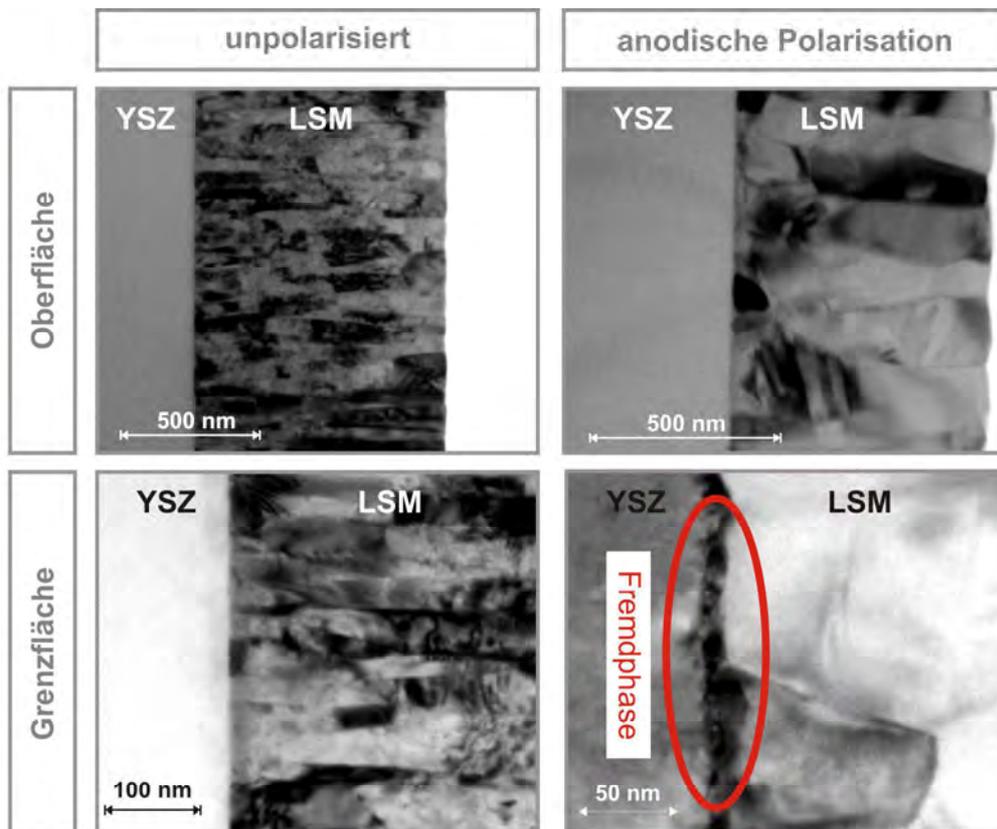


Abbildung 4.16: TEM-Querschnitt einer frisch hergestellten LSM|YSZ-Grenzfläche und dieselbe Elektrode nach der anodischen Polarisation mit $V_{AG} = + 2,0$ V für 30 Minuten bei 600 °C. Während der Polarisation kommt es zu der Bildung einer Fremdphase an der Grenzfläche LSM|YSZ.

Einordnung der Ergebnisse

Änderungen in der Elektrodenmorphologie von LSM|YSZ-Elektroden aufgrund eines elektrochemischen Potentials sind schon vielfach in der Literatur berichtet worden. Hierzu zählen die Bildung von Poren im Elektrodenvolumen [Mizu96, Kuzn03], Änderungen in der Kristallstruktur [Jian03] oder eine Rissbildung aufgrund von Änderungen innerhalb der YSZ-Struktur [Huan05, Woo09].

In den vorgestellten Ergebnissen wurde ebenfalls eine Porenbildung im Perowskitmaterial während der kathodischen Polarisierung beobachtet. Kuznecov [Kuzn03] konnte zeigen, dass die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Elektrodenmaterial verantwortlich für die Porenbildung ist. Während der kathodischen Polarisierung werden Manganionen reduziert und es bilden sich zum Ladungsausgleich Sauerstoffleerstellen [Lee95]. Die Konzentration an Sauerstoffleerstellen nimmt vor allem im Bereich der Elektroden|Elektrolyt-Grenzfläche stark zu. Übersteigt die Konzentration einen kritischen Wert, beginnt eine Zersetzung des Perowskitmaterials und als Folge entstehen die beobachteten Poren.

In der Literatur wird die Porenbildung innerhalb der Elektrodenstruktur als Ursache für die Aktivierung der Elektrode aufgrund der Erhöhung der aktiven Bereiche für die Sauerstoffreduktionsreaktion angesehen. Die durchgeführten TEM-Untersuchungen zeigen, dass es sich bei den gebildeten Löchern um geschlossene Poren innerhalb der LSM-Schicht handelt, die keinerlei Kontakt zum Elektrolyten bzw. dem umgebenden Gas haben. Demzufolge kann ein Einfluss dieser auf die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle vernachlässigt werden. In Hinblick auf die Langzeitstabilität der Zelle müssen die gebildeten Poren aber berücksichtigt werden, da sie als Ausgangspunkt für auftretende Instabilitäten fungieren können.

Das beobachtete Abplatzen von Teilen der Elektrode während der anodischen Polarisierung und die damit verbundene Aktivierung aufgrund der Bildung neuer Dreiphasengrenze kann bei den weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden, da es einen Spezialfall aufgrund der Verwendung von dichten Dünnschichtelektroden in der vorliegenden Studie darstellt. Entsprechende Ergebnisse wurden bereits von Mizusaki [Mizu96] veröffentlicht. In den Untersuchungen wurde gezeigt, dass während der anodischen Polarisierung an dichten Dünnschichtelektroden die Sauerstoffaktivität im Bereich der LSM|YSZ-Grenzfläche stark zunimmt, wodurch der Sauerstoffpartialdruck ansteigt und ab einem gewissen Druck lösen sich explosionsartig Teile des LSM-Films ab.

Die beobachtete Bildung der Pyrochlorphase La₂Zr₂O₇ kann erheblichen Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsreaktion an der Elektrode haben. Aufgrund der geringen elektronischen Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 1000 °C fungiert diese Phase als Isolator und kann zum Zusammenbrechen der kompletten Zelleistung führen [Mitt98, Chio94]. Nach thermodynamischen Untersuchungen von Yokokawa [Yoko91] ist die Bildung der Pyrochlorphase La₂Zr₂O₇ mit der Oxidation von Manganionen im Material verbunden. Zur Oxidation des Mangans ist Sauerstoff nötig, aufgrund der anodischen Polarisierung ist die Sauerstoffaktivität im Bereich der Grenzfläche LSM|YSZ stark erhöht und kann somit als mögliche Ursache für die Bildung der Fremdphase angesehen werden.

Die beobachteten morphologischen Änderungen tragen sicher zur Aktivierung bzw. Deaktivierung der Elektrode bei. Sie reichen aber nicht aus, um das gesamte Ausmaß zu erklären. Eine aufsehensreiche Arbeit, die sich damit beschäftigt, inwieweit

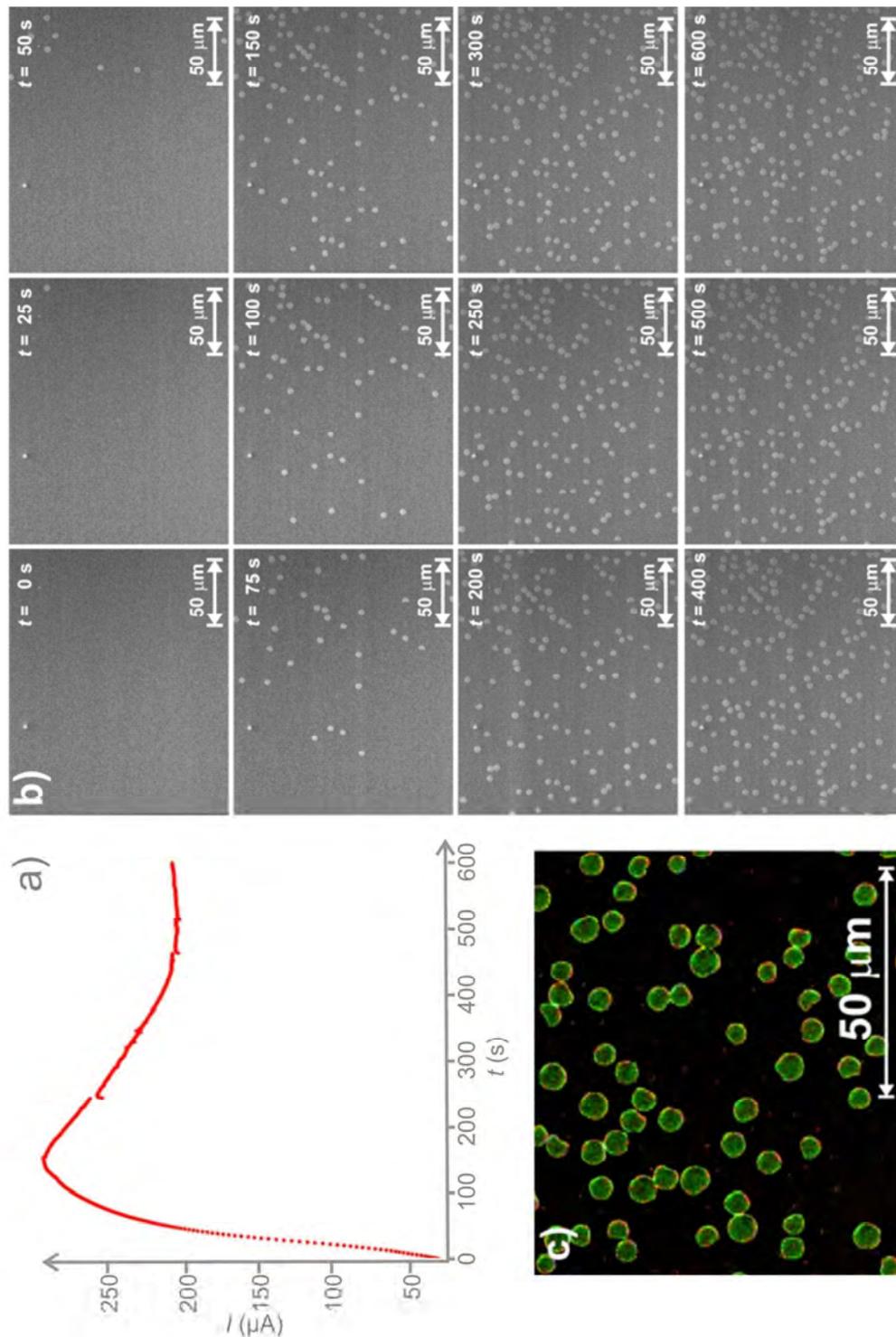


Abbildung 4.17: *In situ*-HREM-Aufnahmen während der anodischen Polarisation mit $V_{AG} = + 2,0$ V, das Abplatzen der Elektrodenoberfläche (b) geht mit einem Anstieg des Stroms (a) und damit einer Aktivierung der Elektrode einher. Die EDX-Aufnahme (c) zeigt, dass an den Stellen, an denen die Abplatzungen beobachtet wurden, nur noch der reine Elektrolyt (grün = Zr) vorhanden ist.

morphologische Änderungen zur Aktivierung während der kathodischen Polarisation beitragen und in welchem zeitlichen Rahmen diese Änderungen stattfinden, stammt aus dem Jahr 2009 von Haider [Haid09]. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass zwei verschiedene Aktivierungsmechanismen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten während der kathodischen Polarisation auftreten. Eine schnelle Änderung der Elektrodenkinetik wird durch Änderungen in der Oberflächenzusammensetzung hervorgerufen (im Bereich von Minuten), während ein langsamerer Prozess zur Bildung von Poren im Elektrodenvolumen führt (im Bereich von mehreren Stunden). Bei den gemachten Impedanzuntersuchungen in der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Aktivierung der Elektrode besonders in den ersten Minuten der kathodischen Polarisation auftritt. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass neben den diskutierten morphologischen Veränderungen auch schnellere Segregationsprozesse auftreten. Untersuchungen der lokalen chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und der Dreiphasengrenze während der elektrochemischen Polarisation mittels *in situ*-XPS und SIMS sollten daher zusätzliche Erklärungen für das beobachtete Impedanzverhalten liefern.

4.4.3 Segregationsprozesse

In situ-XPS- und SPEM-Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden die spektroskopischen Ergebnisse der Untersuchungen von LSM-Elektroden vorgestellt. Ziel dieser Untersuchungen war es, mittels der ortsaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (XPS und SPEM) als oberflächensensitive Methode, Veränderungen der lokalen chemischen Zusammensetzung an der Dreiphasengrenze und auf der Elektrodenoberfläche *in situ* während der elektrochemischen Polarisation zu untersuchen. Ein detaillierter Literaturüberblick über die bisher bekannten Segregationsprozesse an LSM-Elektroden ist in Abschnitt 4.3 gegeben.

Zunächst wurden die Elektroden bei moderaten Spannungen ($V_{AG} = -1,0$ V und $V_{AG} = +1,0$ V) betrieben, um die Arbeitsbedingungen in einer laufenden SOFC nachzuempfinden. Bei diesen Spannungen konnten keine nennenswerten Veränderungen beobachtet werden. Die Ergebnisse sind im Appendix dargestellt. Nach einer sukzessiven Erhöhung der angelegten Spannungen traten die im Folgenden diskutierten Veränderungen auf.

Übersichtsspektrum

Das Übersichtsspektrum einer frisch hergestellten (La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,92}MnO₃-Elektrode ist in Abb. 4.18 dargestellt. Auf der LSM-Oberfläche sind nur die Elemente La, Mn, Sr, O und Pt (von der Kontaktierung) nachzuweisen, während auf dem YSZ nur die Elemente Zr, Y und O analysiert werden können. Es sind keine zusätzlich auftretenden Intensitäten von möglichen Verunreinigungen zu identifizieren. Das vorhandene Kaliumchlorid ist eine bekannte Verunreinigung der vorhandenen YSZ-Einkristalle.

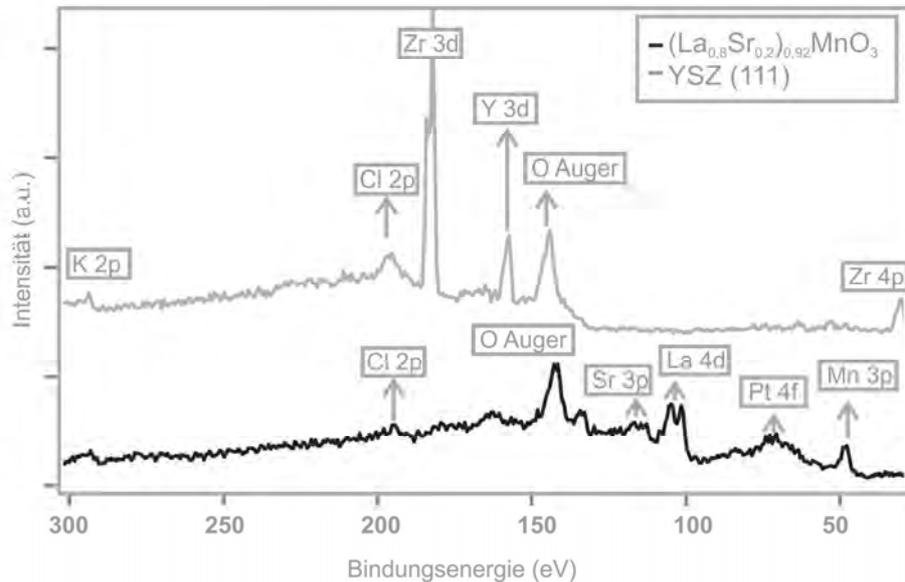


Abbildung 4.18: XPS-Übersichtsspektrum einer frisch präparierten $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,92}\text{MnO}_3$ -Probe, es sind keine Fremdelemente vorhanden.

Strontium (Sr 3d)

Das Strontiumspektrum in Abhängigkeit von einem angelegten elektrochemischen Potenzial, aufgenommen auf der LSM- bzw. der YSZ-Oberfläche, ist in Abb. 4.20 dargestellt.

Die Auswertung der frisch hergestellten Probe (Abb. 4.20a, links) erfolgt, wie bereits in Kapitel 3 näher erläutert ist, mit zwei Komponenten mit einer Spin-Orbital-Aufspaltung von 1,2 eV. Die zusätzlich auftretende Komponente im energetisch höher liegenden Bereich lässt sich einer oberflächensegregierten Strontiumoxidspezies zuordnen. Das Vorhandensein dieser zusätzlichen Komponente weist darauf hin, dass bereits während der Probenpräparation eine Segregation des Strontiums aus dem Volumen der Elektrode auf die Elektrodenoberfläche erfolgt.

Da das Anpassen eines Peaks mit vier sich überlagernden Komponenten stark fehlerbehaftet sein kann, sind im Appendix noch zusätzlich die normierten Rohdaten nach der Hintergrundkorrektur mittels des Shirley-Algorithmus [Shir72] dargestellt.

Das Spektrum der frisch präparierten Probe, aufgenommen auf der YSZ-Oberfläche (Abb. 20a, rechts), zeigt keine Spektrallinie, sodass eine Segregation von Strontium auf den Elektrolyten während der Probenherstellung ausgeschlossen werden kann. Durch Anlegen eines kathodischen Potenzials ($V_{\text{AG}} = -2,5 \text{ V}$) nimmt die Intensität der Strontiumspektrallinie auf der LSM-Oberfläche stark ab (Abb. 4.20b, links). Bei einem zweiten Polarisationszyklus ist bereits keine dem Strontium zuzuordnende Spektrallinie im oberflächennahen Bereich mehr nachzuweisen (Abb. 4.20d, links). Komplementär zu diesem Verhalten kann eine entstehende Spektrallinie des Stron-

tiums während der kathodischen Polarisation auf der YSZ-Oberfläche identifiziert werden (Abb. 4.20, b und d, rechts). Die Lage der Spektrallinie des Strontiums auf dem YSZ deutet darauf hin, dass es sich um oberflächensegregiertes Strontiumoxid handelt. Eine so beobachtete Segregation von Strontium aus der LSM-Elektrode heraus auf den Elektrolyten ist in der Literatur noch nicht berichtet worden.

Die beobachteten Veränderungen während der elektrochemischen Polarisation sind besonders stark an der zusätzlichen Komponente im höheren Energiebereich ausgeprägt. Demnach wird durch Anlegen eines kathodischen Potentials vor allem oberflächensegregiertes Strontiumoxid von der Elektrodenoberfläche in das Volumen der Elektrode eingebaut.

Durch Anlegen eines anodischen Potentials ($V_{AG} = +2,0$ V) ist genau das gegenteilige Verhalten zu beobachten. Die Intensität der Strontiumspektrallinie auf der Elektrodenoberfläche nimmt wieder zu (Abb. 4.20, c links), während die Konzentration an Strontium auf der Elektrolytoberfläche abnimmt (Abb. 4.19, c rechts).

Zusätzlich zu den XPS-Ergebnissen wurden noch SPEM-Untersuchungen an der Dreiphasengrenze durchgeführt. Helle Bereiche bedeuten hierbei hohe Konzentrationen des entsprechenden Elementes und dunkle Farben beschreiben Bereiche mit einer geringen Konzentration des betreffenden Elementes. Die SPEM-Untersuchungen (Abb. 4.19) bestätigen die Ergebnisse der XPS-Messungen. Die Strontiumkonzentration auf der Elektrodenoberfläche nimmt während der kathodischen Polarisation ab und durch Anlegen eines anodischen Potentials wieder zu.

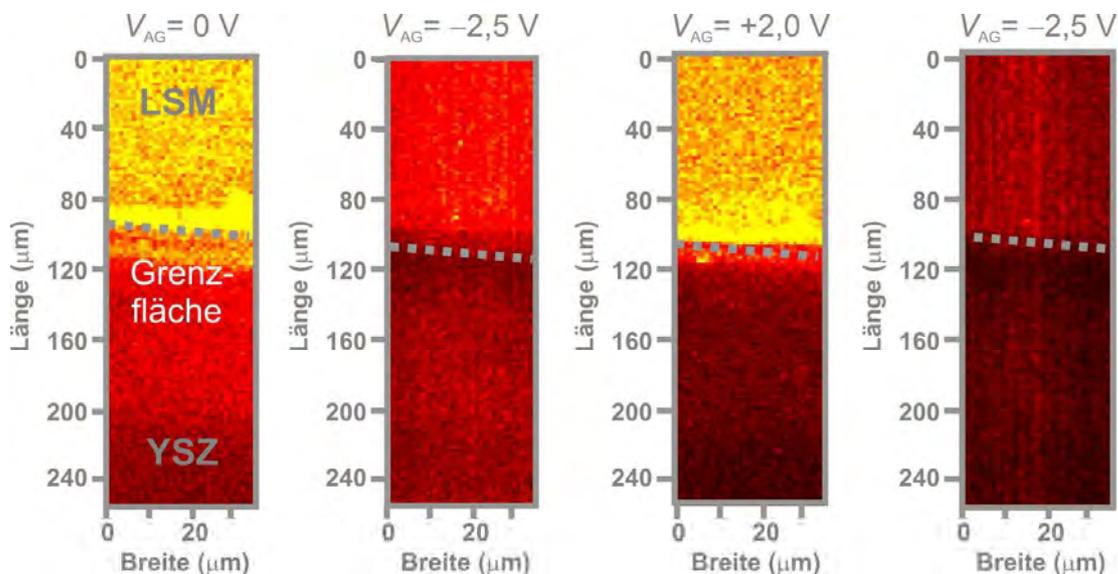


Abbildung 4.19: SPEM-Aufnahme des Strontiums an der Dreiphasengrenze während der elektrochemischen Polarisation. Durch Anlegen eines kathodischen Potentials nimmt auf der LSM-Oberfläche die Strontiumkonzentration ab, während der anodischen Polarisation nimmt die Konzentration wieder zu.

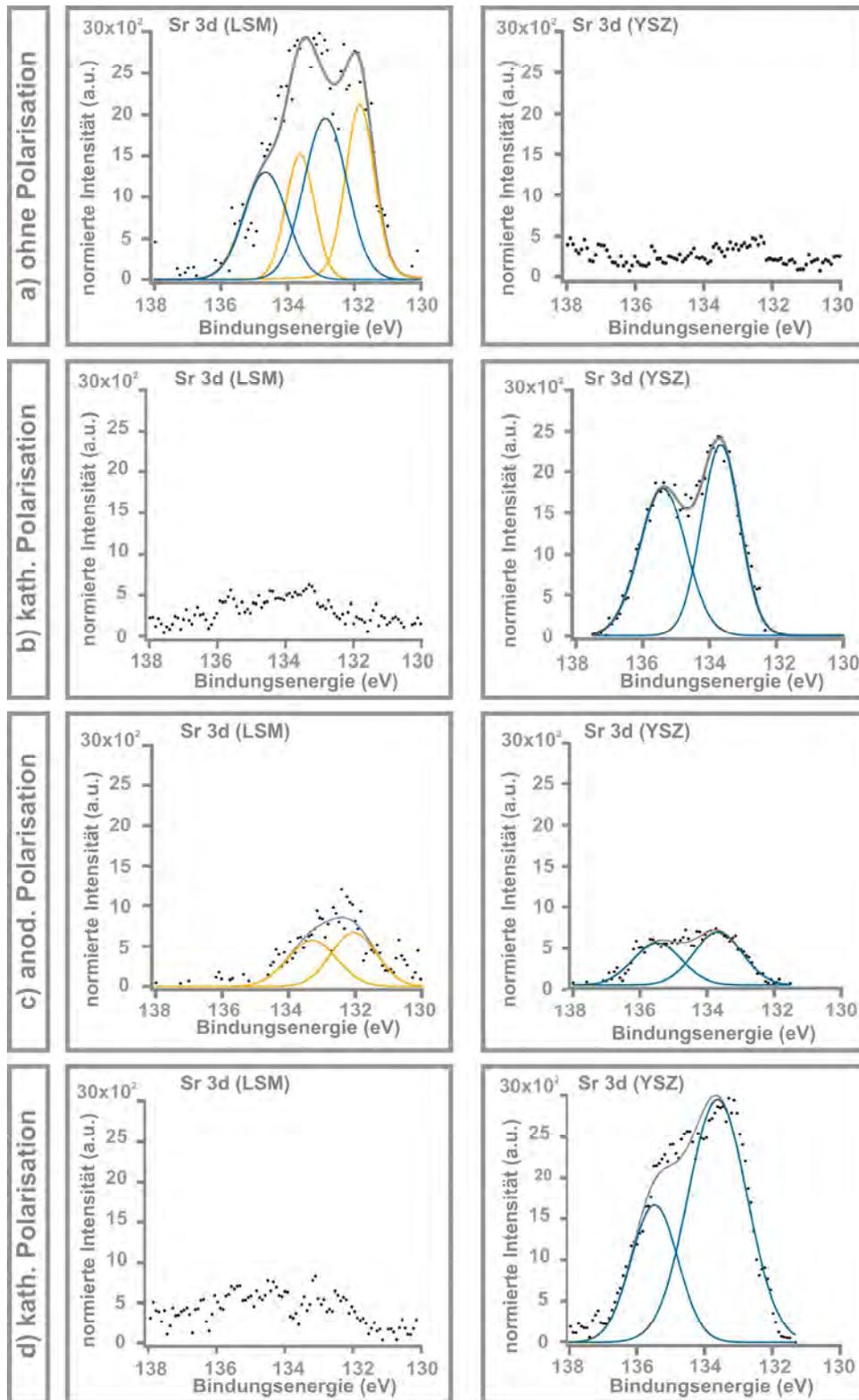


Abbildung 4.20: Sr 3d Spektren, aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei verschiedenen angelegten Spannungen. Während der kathodischen Polarisation erfolgt eine Segregation des Strontiums in das Volumen der Elektrode bzw. auf die YSZ-Oberfläche, während bei anodischer Polarisation die entsprechende Rücksegregation auftritt.

Mangan (Mn 3p)

Das Mangan verhält sich während der elektrochemischen Polarisierung ähnlich wie das zuvor diskutierte Strontium. Frisch präparierte LSM-Elektroden weisen auf der Elektrodenoberfläche (Abb. 4.22a, links) eine deutliche Spektrallinie auf (Mn 3p), die von einer Satellitenlinie im höheren Energiebereich begleitet wird. Auf dem YSZ (Abb. 4.22a, rechts) ist keine dem Mangan zuzuordnende Spektrallinie zu identifizieren. Demzufolge kann eine Diffusion des Mangans während des Herstellungsprozesses auf das YSZ ausgeschlossen werden.

Während der kathodischen Polarisierung nimmt die Intensität der Mangan-Spektrallinie auf der Elektrodenoberfläche deutlich ab. Bereits beim ersten Polarisationszyklus ist die Mangankonzentration im oberflächennahen Bereich so erniedrigt, dass im XPS-Spektrum keine Spektrallinie mehr nachzuweisen ist (Abb. 4.22b und d, links). Durch Anlegen eines anodischen Potentials tritt eine entsprechende Rücksegregation des Mangans in den oberflächennahen Bereich der LSM-Elektrode auf (Abb. 4.22c, links).

Auf dem YSZ deutet sich beim zweiten kathodischen Polarisationszyklus eine Spektrallinie an (Abb. 4.22d, rechts). Ob eine entsprechende Diffusion des Mangans während der kathodischen Polarisierung auf den Elektrolyten stattfindet, ist anhand der hier gezeigten Ergebnisse nicht eindeutig zu klären. Die Intensität der eventuell entstehenden Spektrallinie ist so gering, dass diese nur schwer vom Spektrenhintergrund zu trennen ist. Eine endgültige Aussage über eine mögliche Diffusion des Mangans aus der Elektrode auf den Elektrolyten kann erst anhand der im nächsten Kapitel vorgestellten SIMS-Untersuchungen getroffen werden.

Die zugehörigen SPEM-Aufnahmen (Abb. 4.21) der Dreiphasengrenze LSM(O₂)|YSZ zeigen ebenfalls, dass es zu einer Konzentrationsabnahme des Mangans auf der LSM-Oberfläche während der kathodischen Polarisierung kommt, während bei anodischer Polarisierung die Mangankonzentration auf der LSM-Oberfläche wieder zunimmt. Auch bei den SPEM-Untersuchungen deutet sich eine gewisse Mangankonzentration auf der YSZ-Oberfläche an. Interessanterweise zeigen die Aufnahmen im Gegensatz zu den XPS-Untersuchungen, dass bereits bei der frisch hergestellten Probe eine geringe Segregation des Mangans auf den Elektrolyten stattgefunden hat.

Bei den vorgestellten Ergebnissen muss berücksichtigt werden, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis während der Messungen (geringer Wirkungsquerschnitt) relativ gering war, sodass die hier gezeigten Ergebnisse durch die SIMS-Untersuchungen noch bestätigt werden mussten, bevor eine endgültige Aussage getroffen werden konnte.

Lanthan (La 4d)

Im Falle des Lanthans zeigen die XPS-Untersuchungen ein komplementäres Verhalten zu den eben diskutierten Elementen Strontium und Mangan. Während der kathodischen Polarisierung nimmt die Lanthankonzentration auf der LSM-Oberfläche zu (Abb. 4.23 b und d, links), während bei Anlegen eines anodischen Potentials die Konzentration wieder abnimmt (Abb. 4.23c, links).

Auf dem YSZ konnte zu keiner Zeit des Experimentes eine Lanthan-Spektrallinie nachgewiesen werden (Abb. 4.23 a-d, rechts). Die auftretende Spektrallinie bei 101,2 eV lässt sich einer Verunreinigung des Elektrolytmaterials mit Silicium (Si 2p, Literaturwert SiO_x: 101,1 eV [Aarn90]) zuordnen. Untersuchungen von Mutoro [Muto09] haben gezeigt, dass die verwendeten YSZ-Einkristalle geringe Menge an Verunreinigungen wie Ca, Na und Si enthalten. Das Silicium reichert sich nach dem Tempern des Einkristalls in den oberen Atomlagen des YSZ an. Im Volumen des Substrates nimmt die Konzentration rapide ab. Da die Siliciumkonzentration auf der Elektrolytoberfläche während des gesamten Experimentes konstant bleibt, kann davon ausgegangen werden, dass ein möglicher Einfluss des Siliciums auf die Kinetik der Elektrode auch während des gesamten Experimentes gleich bleibt und damit vernachlässigt werden kann.

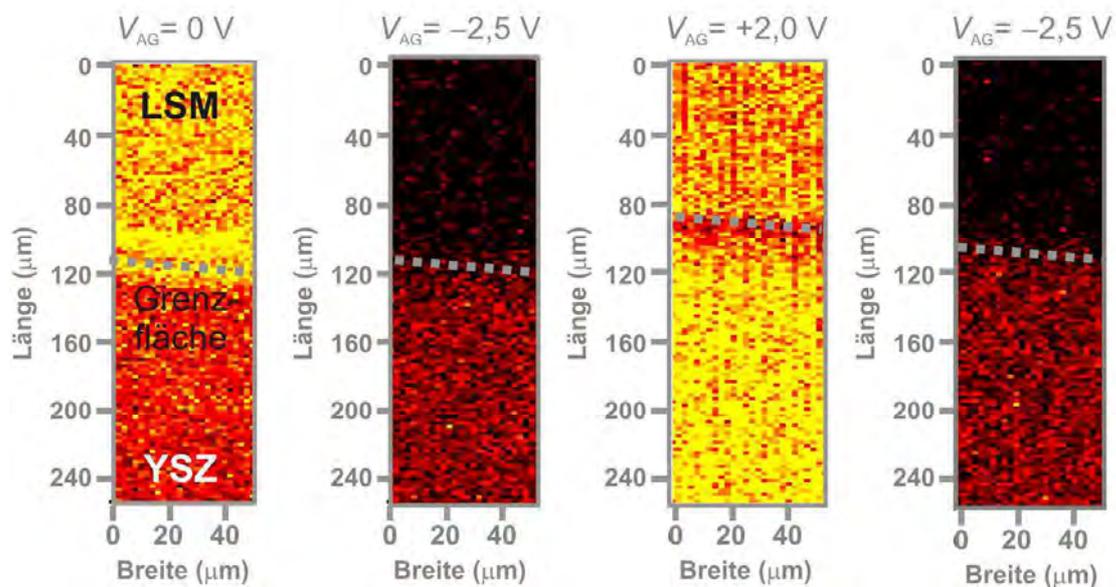


Abbildung 4.21: SP-EDS-Aufnahme des Mangans an der Dreiphasengrenze während der elektrochemischen Polarisation. Durch Anlegen eines kathodischen Potentials nimmt auf der LSM-Oberfläche die Mangankonzentration ab, während der anodischen Polarisation nimmt die Konzentration wieder zu. Eine mögliche Diffusion des Mangans auf den Elektrolyten kann nicht eindeutig geklärt werden.

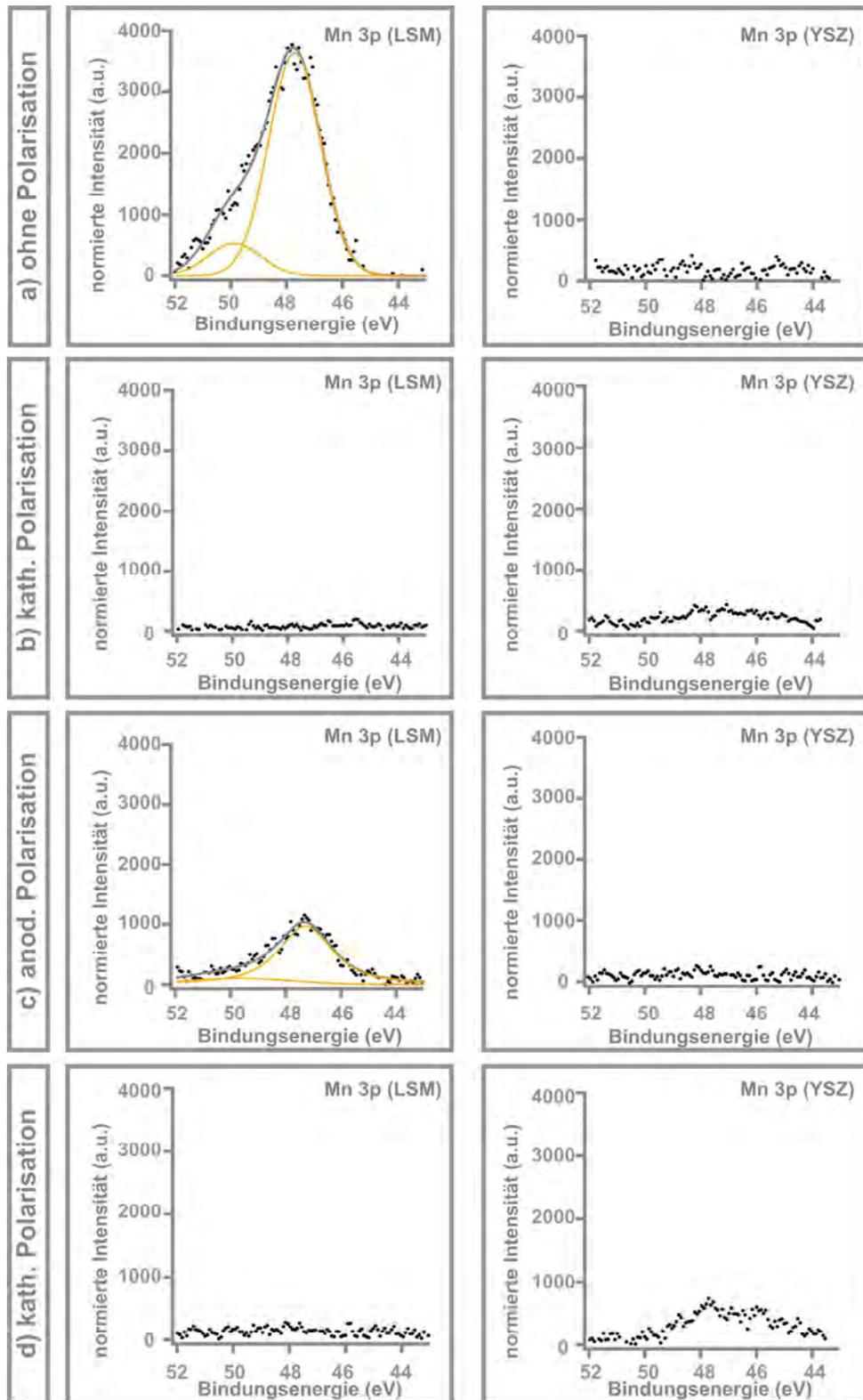


Abbildung 4.22: Mn 3p Spektren, aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei verschiedenen angelegten Spannungen. Während der kathodischen Polarisation erfolgt eine Segregation des Mangans in das Volumen der Elektrode und eventuell auf die YSZ-Oberfläche, während bei anodischer Polarisation die entsprechende Rücksegregation auftritt.

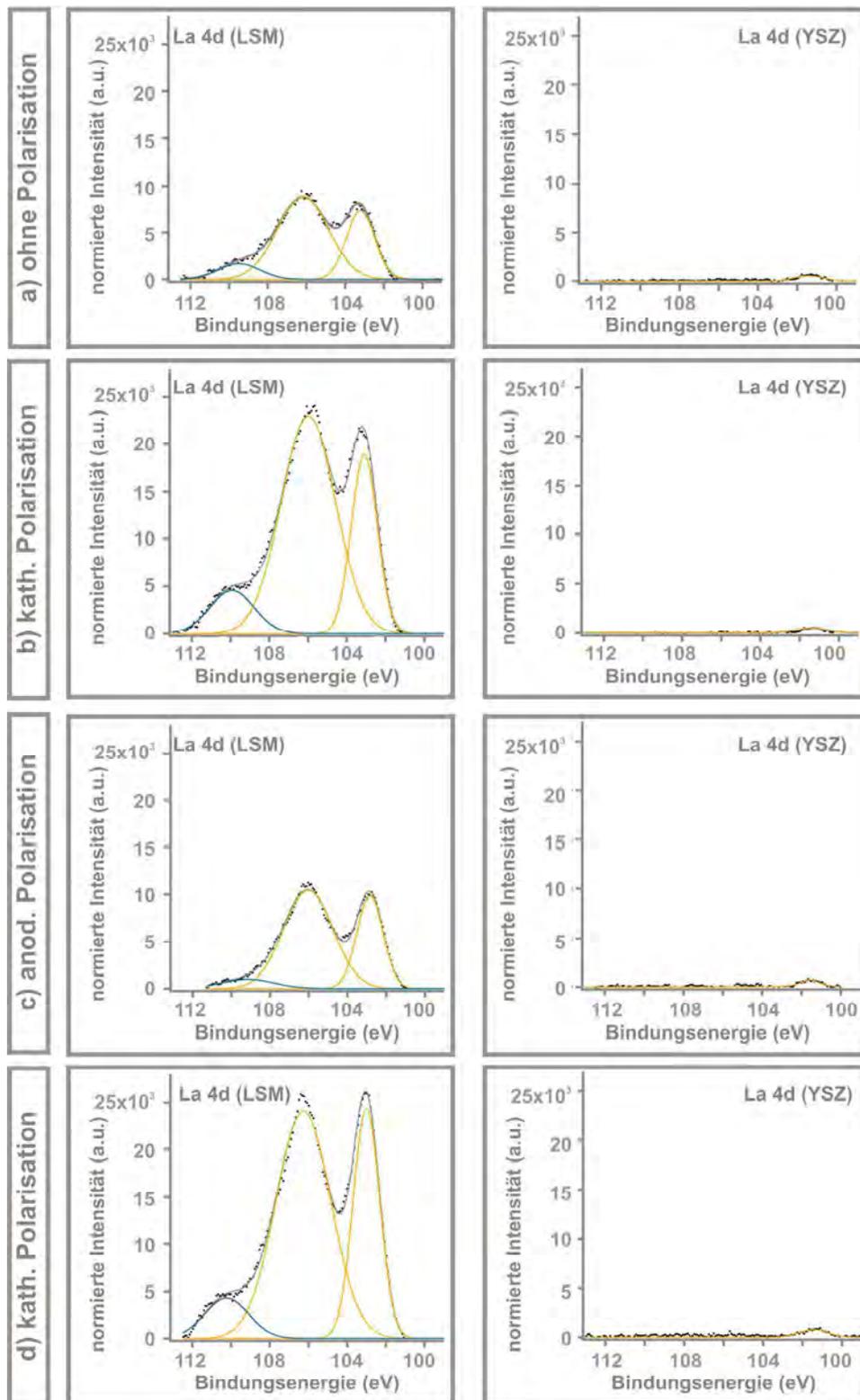


Abbildung 4.23: La 4d Spektren, aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei verschiedenen angelegten Spannungen. Während der kathodischen Polarisation erfolgt eine Anreicherung des Lanthans auf der Elektrodenoberfläche, während bei anodischer Polarisation die entsprechende Rücksegregation erfolgt.

Quasi *in situ*-SIMS-Untersuchungen

Die im Folgenden vorgestellten SIMS-Experimente wurden durchgeführt, um die zuvor diskutierten XPS-Ergebnisse zu stützen und offengebliebene Fragen wie eine mögliche Segregation des Mangans während der Probenherstellung auf den Elektrolyten aufzuklären.

Eine Anwendung der SIMS-Technik für quasi *in situ*-Untersuchungen von Segregationsprozessen während der elektrochemischen Polarisierung, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt wird, wurde bisher nicht berichtet.

Ergänzend zu den XPS-Experimenten hat man mit der SIMS-Technik eine Oberflächenanalysemethode mit einer hohen lateralen (bis 100 nm) Auflösung sowie elementaren Empfindlichkeit (parts per million). Mit der statischen SIMS kann sehr oberflächensensitiv gemessen werden, und durch die Aufnahme von Tiefenprofilen können dreidimensionale Informationen von sehr kleinen Oberflächenbereichen (100 μm x 100 μm x 10 μm) erhalten werden. Da die Hintergrundintensität aufgrund von thermisch emittierten Ionen während der Messungen innerhalb der SIMS-Kammer sehr hoch war, konnten keine echten *in situ*-Experimente durchgeführt werden. Die Untersuchungen (Heizen und Polarisieren) innerhalb der SIMS-Kammer haben gegenüber *ex situ*-Untersuchungen aber immer noch den Vorteil, dass der Sauerstoffpartialdruck konstant der gleiche bleibt, und dass Änderungen der Oberfläche aufgrund der Kondensation von CO₂ aus der Atmosphäre ausgeschlossen sind.

Die Verwirklichung der SIMS-Experimente in dieser Arbeit erfolgte im Rahmen der Masterarbeit „*Elektrochemische und spektrometrische Untersuchungen von SOFC-Modellelektroden*“ von M. Sc. Mareike Falk. Die Konzeption dieser Arbeit, die technisch anspruchsvolle Umsetzung sowie die Auswertung der Ergebnisse erfolgte in enger Zusammenarbeit mit Dr. Marcus Rohnke und der Autorin.

Quasi *in situ*-Heizexperimente

Zunächst wurde ein quasi *in situ*-Heizexperiment durchgeführt, um aufzuklären, inwieweit es während des Herstellungsprozesses bereits zu einer Segregation der einzelnen Elemente des LSM kommt und um sicherzustellen, dass nicht schon alleine durch das Heizen innerhalb der SIMS-Kammer eine thermisch getriebene Segregation der einzelnen Elemente auftritt. Hierzu wurde eine frisch präparierte Probe, die zur Erlangung der richtigen Sauerstoffstöchiometrie bereits *ex situ* bei 800 °C für 3 Stunden in Sauerstoffatmosphäre getempert worden war, innerhalb der SIMS-Kammer für jeweils 30 Minuten bei 500 °C geheizt, und nach dem raschen Abkühlen erfolgte innerhalb von wenigen Minuten die Bildaufnahme. In Abb. 4.24 sind die Ergebnisse eines solchen *in situ*-Heizexperimentes dargestellt.

Die Untersuchung zeigt, dass bereits bei der frisch hergestellten Probe eine starke Anreicherung von Mangan an der LSM|YSZ-Grenzfläche zu beobachten ist. Auch auf dem YSZ kann bereits zu Beginn des Experimentes eine gewisse Mangankonzentration auf dem Elektrolyten nachgewiesen werden.

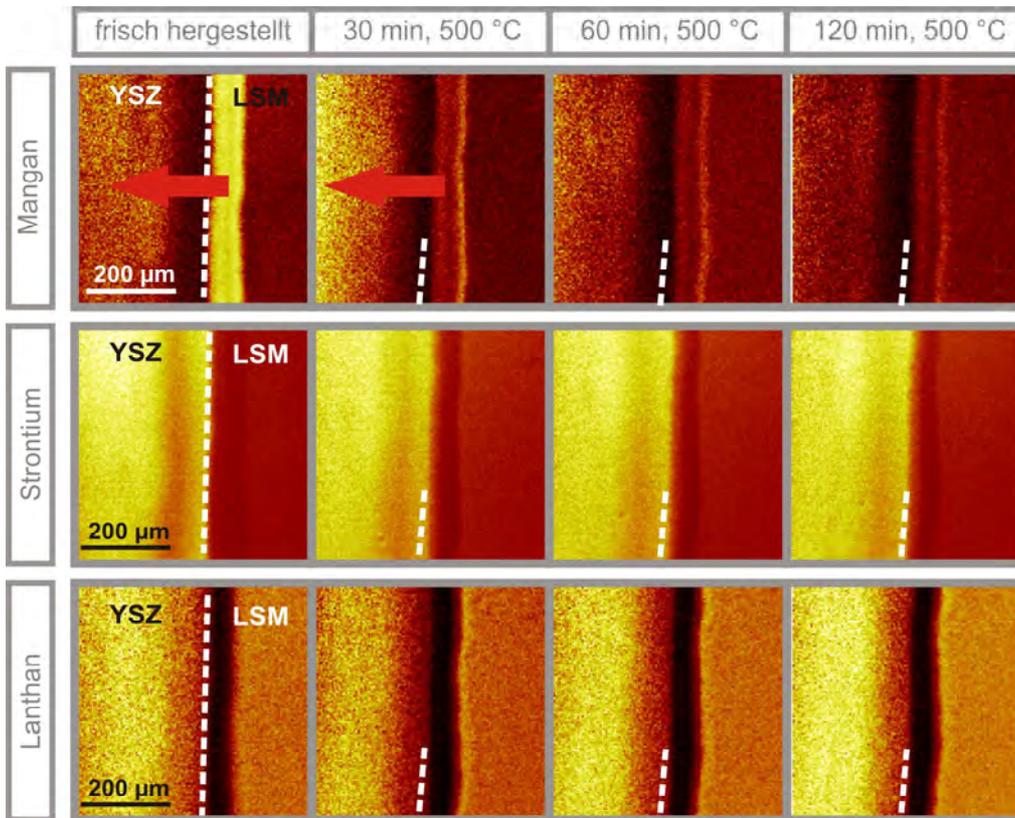


Abbildung 4.24: SIMS-Sekundärionenbilder während eines quasi *in situ*-Heizexperimentes innerhalb der SIMS-Kammer bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-9} mbar. Bei allen Elementen des LSM kommt es bereits während der Probenherstellung zu einer Segregation aus der Elektrode heraus auf den Elektrolyten.

Während des Heizens innerhalb der SIMS-Kammer kommt es zu einer weiteren Segregation des Mangans von der Grenzfläche weg bis weit auf den Elektrolyten (roter Pfeil). Dieses Ergebnis bestätigt die zuvor gemachten SPEM-Messungen, bei denen sich eine solches Segregationsverhalten bereits angedeutet hat.

Die Ergebnisse für das Strontium müssen sehr kritisch betrachtet werden und sind ein gutes Beispiel für den im experimentellen Teil näher erläuterten Matrixeffekt. Die Strontiumkonzentration ist auf dem Elektrolyten YSZ sehr hoch im Vergleich zu der Konzentration auf der LSM-Oberfläche. Es kommt demgemäß während der Herstellung der Elektroden zu einer Segregation des Strontiums aus der Elektrode heraus auf den Elektrolyten. Die hohe Intensität des Strontiumsignals im SIMS-Bild gibt allerdings keinen Aufschluss darüber, wie hoch die Konzentration auf der Elektrolytoberfläche im Verhältnis zu der Konzentration im LSM ist, da es sich bei dem Strontium auf dem Elektrolyten um oberflächensegregiertes Strontiumoxid handelt, welches eine vollkommen andere chemische Umgebung (Matrix) im Vergleich zum Strontium im LSM hat und dementsprechend auch die Ionisierungswahrscheinlichkeiten unterschiedlich sind. Mittels der vorgestellten SIMS-Untersuchungen kann demzufolge nur nachgewiesen werden, dass es zu einer Segregation des Strontiums auf den Elektrolyten während

des Herstellungsprozesses kommt. Eine Quantifizierung dieser Diffusionsprozesse ist ohne die Verwendung von Standards aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebungen des Strontiums im LSM- und auf der YSZ-Oberfläche nicht möglich. Während des Heizens innerhalb der SIMS-Kammer ist keine Veränderung in der Strontiumverteilung zu beobachten.

Bei den Ergebnissen des Lanthans muss ebenfalls der erwähnte Matrixeffekt berücksichtigt werden. Auch hier scheint die Konzentration an Lanthan auf dem Elektrolyten höher zu sein als in der LSM-Elektrode. Da es sich hierbei ebenfalls um eine Folge des Matrixeffektes handelt, kann nur die Aussage getroffen werden, dass es zu einer Segregation des Lanthans aus der Elektrode heraus auf den Elektrolyten während der Probenherstellung kommt. Während der Temperaturbehandlung innerhalb der SIMS-Kammer nimmt die Segregation des Lanthans auf den Elektrolyten noch weiter zu.

Nach 120 min Temperaturbehandlung innerhalb der SIMS-Kammer konnte bei allen Proben keine nennenswerten Veränderungen mehr festgestellt werden und die eigentlichen Polarisationsexperimente wurden durchgeführt.

Quasi *in situ*-Polarisationsexperimente

Bei den im Folgenden vorgestellten Untersuchungen zur quasi *in situ*-Polarisation handelt es sich um ein technisch anspruchsvolles Experiment, welches in einer derartigen Form bisher noch nicht durchgeführt wurde. Dementsprechend musste auch eine eigene Auswerterroutine entwickelt werden (nähere Informationen zur Auswertung sind in Kapitel 3 gegeben). Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Trend, der gut mit den XPS-Untersuchungen übereinstimmt. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass in den Messreihen einzelne abweichende Ergebnisse auftraten, die aber aufgrund der zuvor gemachten XPS-Untersuchungen vernachlässigt wurden. Diese Abweichungen können ganz unterschiedliche Ursachen haben und sind im Nachhinein nur schwer zu erklären. Aus technischer Sicht stellt vor allem der bereits erwähnte Matrixeffekt während der Messungen ein Problem dar, auf den kein Einfluss genommen werden kann. Auch das rasche Abkühlen der Probe zur Aufnahme der Spektren während der einzelnen Messschritte kann Veränderungen hervorrufen. Bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse wurden diese Einschränkungen berücksichtigt, in Kombination mit den XPS-Messungen konnten die auftretenden Segregationsprozesse aber eindeutig aufgeklärt werden.

Die Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung und der Konzentration des Strontiums an der LSM|YSZ-Grenzfläche während der quasi *in situ*-Untersuchung innerhalb der SIMS-Kammer ist in Abb. 4.25a gezeigt. Zu Beginn des Experimentes ist die Konzentration des Strontiums im gesamten untersuchten Bereich sehr schwach, nimmt aber nach dem ersten kathodischen Polarisierungsschritt mit $V_{AG} = -2,5$ V auf der LSM-Oberfläche stark zu. Während der anschließenden anodischen Polarisierung mit $V_{AG} = +2,0$ V nimmt die Konzentration auf der LSM-Oberfläche weiterhin zu. Ein zweiter kathodischer Polarisierungsschritt ebenfalls mit $V_{AG} = -2,5$ V zeigt im Gegensatz zur ersten kathodischen Polarisierung eine Konzentrationsabnahme, die

durch eine anschließende anodische Polarisation ($V_{AG} = + 2,0$ V) wieder zunimmt. In den abgebildeten Subtraktionsbildern ist dieses Verhalten deutlicher zu erkennen. Die SIMS-Ergebnisse bestätigen bis auf die Ausnahme des ersten kathodischen Polarisations-schrittes das beobachtete Verhalten des Strontiums der XPS-Ergebnisse. Bei der Abweichung im ersten kathodischen Polarisations-schritt handelt es sich vermutlich weniger um einen Effekt, hervorgerufen durch die Polarisation. Vielmehr wird vermutet, dass sich bei der frisch hergestellten Probe organische Verunreinigungen und Kohlenstoffverbindungen auf der Probenoberfläche befunden haben, welche durch die Temperaturbehandlung und das Pumpen des Sauerstoffs während des ersten Polarisations-schrittes entfernt worden sind und somit zu der beobachteten Erhöhung der Intensität geführt haben und der eigentliche Effekt der Polarisation überlagert wurde. Unter Berücksichtigung dieses Reinigungseffektes zeigen die SIMS-Ergebnisse für das Strontium ein identisches Verhalten, wie es schon in den XPS-Untersuchungen nachgewiesen wurde.

Die Ergebnisse für das Mangan sind aufgrund der geringen Intensität (schlechter RSF¹) während der gesamten Messung nur sehr schwer zu interpretieren. Am deutlichsten sind die Veränderungen in den Subtraktionsbildern zu erkennen. Während der kathodischen Polarisation mit $V_{AG} = - 2,5$ V deutet sich eine Segregation des Mangans auf den Elektrolyten an, die durch die anschließende anodische Polarisation $V_{AG} = + 2,0$ V wieder schwach rückgängig zu sein scheint. Auch im zweiten Polarisationszyklus nimmt während der kathodischen Polarisation ($V_{AG} = - 2,5$ V) die Konzentration des Mangans auf der Elektrolytoberfläche wieder zu und während der anodischen Polarisation wieder leicht ab. Die Ergebnisse für das Mangan bestätigen wiederum die zuvor gemachten XPS-Untersuchungen. Die in den XPS-Experimenten angedeutete Segregation des Mangans auf den Elektrolyten konnte mittels der SIMS-Messungen bestätigt werden, und es konnte gezeigt werden, dass bereits durch das Tempern eine entsprechendes Segregationsverhalten auftritt.

Die SIMS-Untersuchungen des Lanthans zeigen ebenfalls ein identisches Verhalten wie die XPS-Experimente. Während der kathodischen Polarisation ($V_{AG} = - 2,5$ V) nimmt die Konzentration auf der LSM-Oberfläche zu, während das Anlegen eines anodischen Potentials ($V_{AG} = + 2,0$ V) die entsprechende Rücksegregation zur Folge hat. Im zweiten Polarisationszyklus ist dieses Verhalten noch deutlicher ausgeprägt.

¹Die Intensität der Linie eines SIMS-Spektrums hängt von vielen Faktoren ab. Unter anderem hängt die gemessene Intensität der Linie von der Sputterrate, der Ionisierungswahrscheinlichkeit für das betreffende Element in der gegebenen Matrix, der gesuchten Konzentration und dem Transmissionsgrad des Elementes ab. Zur Konzentrationsbestimmung von Elementen gibt es den RSF-Faktor (Relative Sensitivity Factor), der einen Zusammenhang zwischen den Einflussgrößen auf die Linienintensität und die Konzentration des Elementes gibt.

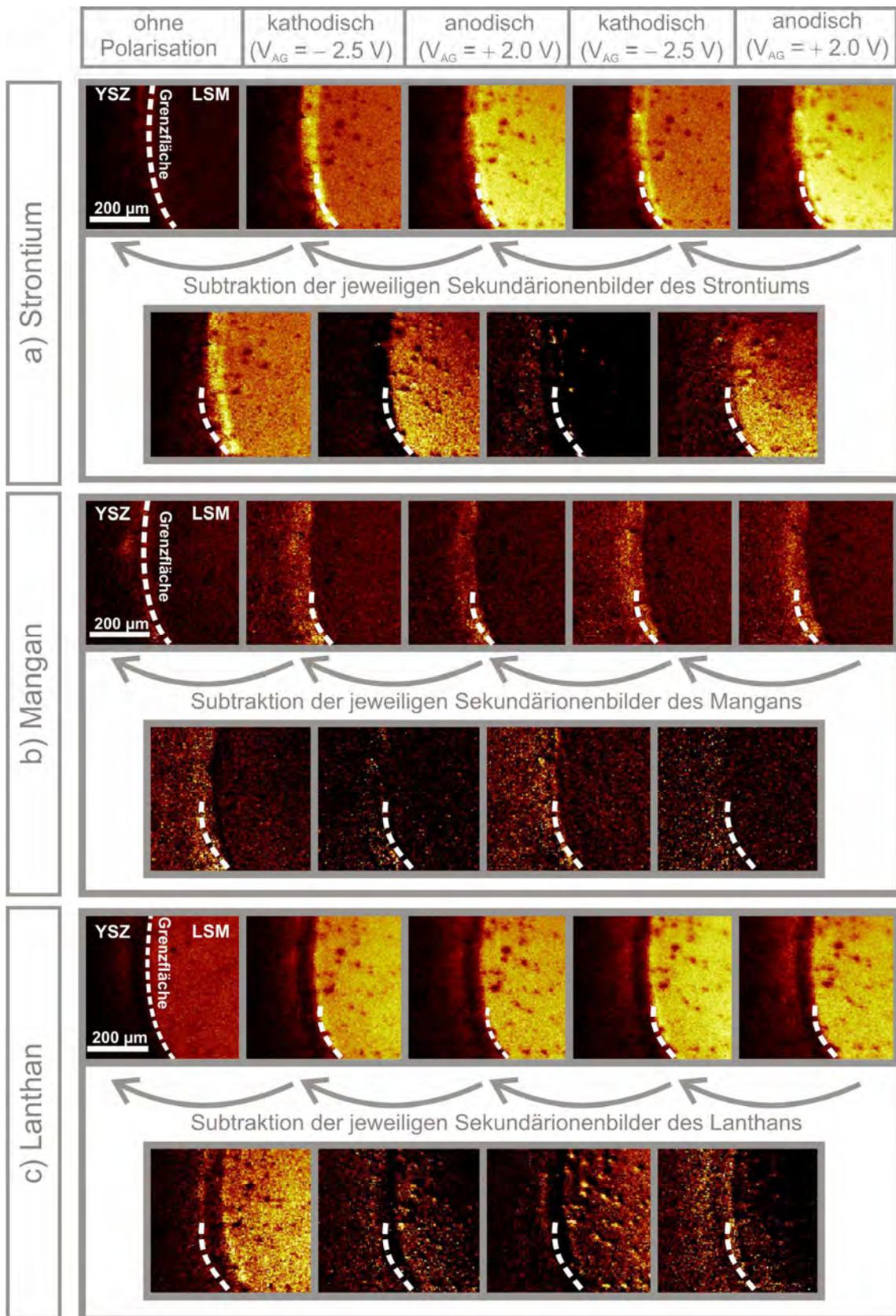


Abbildung 4.25: SIMS-Sekundärionenbilder eines quasi *in situ*-Polarisationsexperimentes an einer LSM|YSZ-Grenzfläche.

Einordnung der Ergebnisse

Die XPS- und SIMS-Untersuchungen zeigen, dass es während der elektrochemischen Polarisation zu ganz erheblichen Veränderungen der chemischen Zusammensetzung an der Elektrodenoberfläche und der Dreiphasengrenze kommt. Es ist gelungen, die auftretenden Segregationsprozesse *in situ* während der elektrochemischen Polarisation zu untersuchen und abzubilden.

Die beobachtete Segregation des Strontiums aus dem Volumen der LSM-Elektrode heraus auf die Elektrodenoberfläche während der Probenpräparation ist schon mehrfach in der Literatur berichtet worden [Ponc00, Jong03, Kumi03, Fist08]. In der vorliegenden Arbeit ist zusätzlich noch gelungen, eine Abhängigkeit der Strontiumsegregation von einem angelegten elektrochemischen Potenzial nachzuweisen. Ähnliche Untersuchungen, die ebenfalls die elektrochemisch getriebene Segregation von Strontium behandeln, sind in der aktuellen Literatur nur in geringer Anzahl vorhanden [Cail07, LaO07, Vovk05]. Da es sich bei diesen Studien ausschließlich um *ex situ*-Messungen handelt, ist ein direkter Vergleich mit diesen Ergebnissen aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen nicht möglich.

Das gezeigte Segregationsverhalten des Strontiums bestätigt den von Jiang [Jian04] vorgeschlagenen Defektmechanismus, der als Ursache für die Aktivierung von LSM-Elektroden während der kathodischen Polarisation eine Entfernung von passivierenden Strontiumoxidspezies von der Elektrodenoberfläche in das Volumen vorsieht.

Weiterhin haben die Untersuchungen gezeigt, dass nicht nur der von Jiang vorgeschlagene Mechanismus berücksichtigt werden muss. Auch das Defektmodell von Backhaus kann anhand der hier erzielten Ergebnisse nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. In der im Jahre 2008 veröffentlichten Arbeit von Backhaus [Back08] wurde analog zu der vorliegenden Arbeit die Diffusion des Mangans während der kathodischen Polarisation auf den Elektrolyten nachgewiesen. Die stark ausgeprägte Segregation des Mangans wurde als Ursache für die beobachtete Aktivierung der Elektrode aufgrund einer Erweiterung der aktiven Bereiche für die Sauerstoffreduktionsreaktion gedeutet. Während der anodischen Polarisation diffundierte das Mangan wieder zurück in die Elektrode und die entsprechende Deaktivierung trat auf. Aufgrund der Ähnlichkeit der Experimente von Backhaus-Ricoult zu den Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit kann davon ausgegangen werden, dass ein entsprechender Mechanismus auch bei den hier gemachten Untersuchungen auftritt. Der Diffusion des Strontiums wurde in der Arbeit von Backhaus-Ricoult keine Beachtung geschenkt. Auch ein direkter Nachweis dafür, dass das segregierte Mangan auf der Elektrolytoberfläche den direkten Einbau von Sauerstoffmolekülen ermöglicht, fehlt.

Interessant in Bezug auf die Bedeutung der Strontiumsegregation ist auch ein Vergleich mit den Arbeiten von Baumann [Baum05] und Mutoro [Muto11]. Im Gegensatz zu den hier erzielten Ergebnissen beobachtete Baumann eine Zunahme der Strontiumkonzentration während der kathodischen Polarisation auf der Elektrodenoberfläche von LSCF-Elektroden, welche zu einer Aktivierung der Elektroden führte. Ebenfalls eine Aktivierung der Elektrodenkinetik aufgrund der Zunahme von Strontium auf der Elektrodenoberfläche fand Mutoro an strontiumdekorierten LSC-Elektroden.

Im Unterschied zu den vorgestellten Ergebnissen in der vorliegenden Arbeit veröffentlichten Vance und McIntosh [Vanc08] im Jahr 2008 Untersuchungen an oberflächenmodifizierten LSM-Elektroden mit dem Ergebnis, dass Lanthanspezies eine entscheidende

Rolle bei der Aktivierung während der kathodischen Polarisation spielen. Der geringste Polarisationswiderstand im Vergleich zu herkömmlichen LSM-Elektroden während der Sauerstoffreduktionsreaktion wurde an Elektroden, deren Oberflächen mit Lanthanoxiden modifiziert waren, gemessen. Auch in den Arbeiten von La'O [LaO09] sind Lanthanoxide die entscheidenden Oberflächenspezies für die untersuchten Änderungen der Sauerstoffeinbaukinetik während der elektrochemischen Polarisation von LSM-Elektroden. Während der kathodischen Polarisation konnte das Entfernen von passivierenden Lanthanoxidspezies von der Elektrodenoberfläche nachgewiesen werden, was mit einer Aktivierung der Elektrode verbunden war. Zusätzlich konnte noch die Bildung von sauerstoffdefiziten Sr_xMn_yO₂-Partikeln beobachtet werden, welche die Sauerstoffdiffusion erleichtern und somit eine Verbesserung der Sauerstoffreduktionsreaktion erzeugen.

4.5 Defektmodell des Systems LSM(O₂)|YSZ

Die vorgestellten XPS- und SIMS-Untersuchungen in Kombination mit den Impedanzmessungen zeigen, dass die chemische Zusammensetzung an der Elektrodenoberfläche und der Dreiphasengrenze einen entscheidenden Einfluss auf die Kinetik von LSM-Elektroden hat.

Aktivierungsphänomene während der elektrochemischen Polarisation sind schon mehrfach an verschiedenen Elektrodentypen berichtet worden. Die Erklärungen für ein derartiges Verhalten basieren fast immer auf einem der beiden folgenden Grundprinzipien. Während der elektrochemischen Polarisation werden passivierende Oberflächenschichten, die durch Verunreinigungen [Togh10] oder im Falle von Metallelektroden durch Oxidation der Elektrodenoberfläche [Macd99] entstehen, entfernt. Alternativ kann es während der elektrochemischen Polarisation zur Bildung einer oft nur kurzlebigen aktiven Spezies kommen, die katalytisch auf die jeweilige Reaktion einwirkt [Vaye02]. Ein intensiv untersuchtes System in diesem Zusammenhang ist die Pt(O₂)|YSZ-Elektrode. Während der kathodischen Polarisation erfolgt eine Aktivierung der Platinelektrode, die auf das Entfernen von passivierenden Sauerstoff-Platin-Spezies an der Dreiphasengrenze zurückgeführt wird. Laut Stierle [Stie08] und unveröffentlichten Arbeiten aus den Arbeitsgruppen von *Prof. Dr. Jürgen Janek* und von *Prof. Dr. Herbert Over* bildet sich bereits ab einem Sauerstoffpartialdruck von 1 mbar ein zwei Monolagen dickes Oberflächenoxid, α -PtO₂. Das gebildete Platinoxid zersetzt sich während der kathodischen Polarisation, was eine Steigerung der Elektrodenkinetik zur Folge hat [Stie08, Srid97, Jaco01, Pöpk11].

Aber auch die Bildung einer aktiven Spezies während der elektrochemischen Polarisation und eine damit verbundene gesteigerte Reaktionsrate ist an dem System Pt(O₂)|YSZ intensiv untersucht worden. Der NEMCA-Effekt (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) beschreibt die Steigerung der Reaktionsrate während der anodischen Polarisation bei verschiedenen katalytischen Reaktionen über den theoretischen Wert, der nach dem Faraday-Gesetz berechnet werden kann. Die Steigerung der Reaktionsrate wird mit der Bildung einer kurzlebigen aktiven Spezies, dem sogenannten Spillover-Sauerstoff, der auf die Elektrodenoberfläche gepumpt wird und die Oxidation katalysiert, erklärt [Vaye02]. Dieser Mechanismus ist allerdings bis heute sehr umstritten und es werden weitere Erklärungsansätze, wie das Entfernen von Verunreinigungen an der Dreiphasengrenze während der anodischen Polarisation, vorgeschlagen [Togh10, Vaye11, Imbi11].

Analog zu den Überlegungen am System Pt(O₂)|YSZ werden auch diese beiden Grundprinzipien als Erklärung für die Aktivierung bzw. die Deaktivierung am System LSM(O₂)|YSZ diskutiert. Die Bildung von passivierenden Oxidspezies auf der Elektrodenoberfläche und an der Dreiphasengrenze wurde in den Arbeiten von Jiang [Jian04] als Erklärung für die beobachtete Aktivierung der Elektroden vorgeschlagen, während in den Arbeiten von Backhaus-Ricoult [Back08] zum ersten Mal auch die Bildung einer aktiven Spezies (Mn²⁺) auf der Elektrolytoberfläche als Ursache für die gesteigerte Sauerstoffeinbaukinetik während der kathodischen Polarisation diskutiert wurde. In der Arbeit von Backhaus-Ricoult konnte eine entsprechende Segregation von Mn(II)-Ionen auf den Elektrolyten mittels XPS nachgewiesen werden, während ein entsprechender Nachweis der passivierenden Oberflächenoxidspezies in den Untersuchungen von Jiang fehlt.

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die bereits von Jiang vorgeschlagenen passivierenden Strontiumoxidspezies *in situ* während der elektrochemischen Polarisation auf der Elektrodenoberfläche nachzuweisen. Auch die Diffusion des Mangans auf den Elektrolyten analog zu den Arbeiten von Backhaus-Ricoult konnte gezeigt werden, allerdings ist zum jetzigen Zeitpunkt fraglich, ob ein direkter Einbau von Sauerstoff an diesen, mit Mn²⁺-Ionen oberflächlich dotierten YSZ-Bereichen, möglich ist. Im Unterschied zu den Arbeiten von Backhaus-Ricoult kommt es bei den hier gemachten Untersuchungen bereits während der Probenherstellung zu der beobachteten Segregation des Mangans auf den Elektrolyten. Eine Abhängigkeit der Mangandiffusion von einem angelegten elektrochemischen Potenzial entsprechend den Ergebnissen von Backhaus-Ricoult konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Da die untersuchte Steigerung der Elektrodenkinetik erst während des ersten kathodischen Polarisationschrittes auftritt, kann gefolgert werden, dass der von Backhaus-Ricoult vorgeschlagene Mechanismus - wenn überhaupt nur eine untergeordnete Rolle bei der Aktivierung bzw. der Deaktivierung des hier untersuchten Systems spielt.

Das vorgestellte Defektmodell wurde anhand der hier erzielten Ergebnisse und unter Einbeziehung wichtiger Literaturdaten entwickelt. Die ablaufenden Segregationsprozesse während der elektrochemischen Polarisation, sowie deren Einfluss auf die Kinetik der Zelle werden in Beziehung zu der Defektchemie des Perowskitmaterials während der experimentellen Durchführung gesetzt. Zum Verständnis dieses Modells ist eine genaue Kenntnis der Defektchemie des Systems LSM(O₂)|YSZ von Nöten, sodass zunächst die theoretischen Aspekte in Absatz 4.3 gelesen werden sollten.

Die Defektchemie der LSM-Phase ist durch zwei Parameter, den herrschenden Sauerstoffpartialdruck und die Temperatur bestimmt. Während der experimentellen Durchführung wird einer dieser Parameter, der Sauerstoffpartialdruck, durch die elektrochemische Polarisation lokal stark verändert. Als Folge treten lokale Änderungen in der Defektchemie in Form der Bildung von Sauerstoff- bzw. Kationenleerstellen auf. Die Konzentration an Sauerstoffleerstellen im Material bestimmt die Sauerstoffdiffusion und hat somit direkten Bezug auf die Sauerstoffreduktionsreaktion und somit auf die gesamte Zellkinetik.

Der Sauerstoffgehalt der LSM-Phase variiert je nach gegebenen äußeren Bedingungen zwischen Werten von ($0 \leq \delta \leq 0$). Schematisch ist der Verlauf der Sauerstoffstöchiometrie als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes in Abb. 4.26 dargestellt. Zur Aufstellung des Defektmodells werden neun verschiedene Spezies zur Beschreibung der Defektchemie über den gesamten Sauerstoffpartialdruckbereich, benötigt (Tabelle 4.2).

A-Gitter	B-Gitter	O-Gitter
$\text{La}_{\text{La}}^{\times}$	$\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}$	$\text{O}_{\text{O}}^{\times}$
$\text{Sr}_{\text{La}}^{ }$	$\text{Mn}_{\text{Mn}}^{ }$	$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$
$\text{V}_{\text{La}}^{ }$	$\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}$	-
-	$(\text{V}_{\text{Mn}}^{ })$	-

Tabelle 4.2: Die verschiedenen Strukturelemente, die zur Aufstellung des Defektmodells benötigt werden in der Kröger-Vink-Notation.

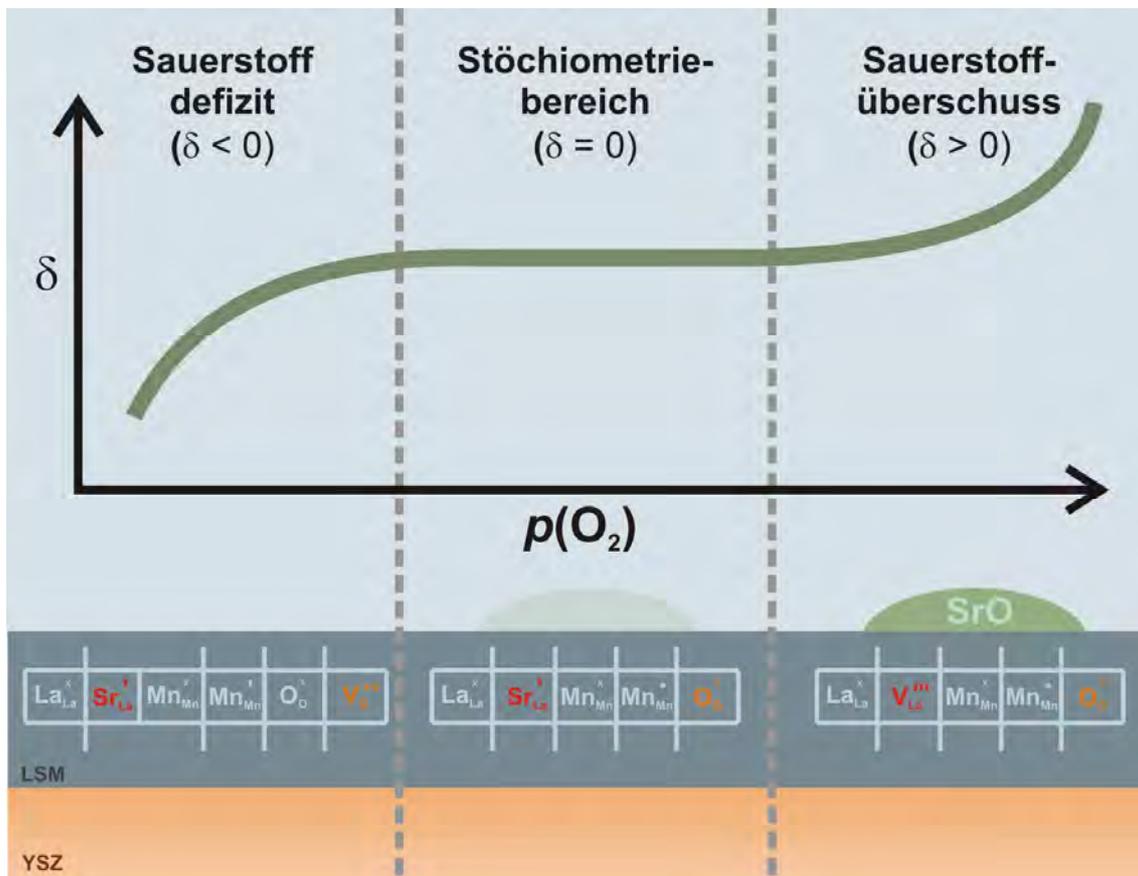


Abbildung 4.26: Abhängigkeit der Zusammensetzung der LSM-Phase vom Sauerstoffpartialdruck.

Wichtige Bedingungen, die bei der Aufstellung des Defektmodells Gültigkeit haben müssen, sind:

A-Platzbilanz:

$$[\text{La}_{\text{La}}^{\times}] + [\text{Sr}_{\text{La}}^{\cdot}] + [\text{V}_{\text{La}}^{\text{III}}] = 1$$

B-Platzbilanz:

$$[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}] + [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\cdot}] + [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}] = 1$$

Sauerstoffbilanz:

$$[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] + [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = 3$$

Im Sauerstoffdefizitbereich ($\delta < 0$) werden der Ausbau von Sauerstoffionen aus dem LSM-Gitter und die damit verbundene Bildung von Sauerstoffleerstellen durch eine partielle Reduktion von Mangan(III)-Ionen zu Mangan(II)-Ionen kompensiert. Die Summenformel für das Material setzt sich in diesem Falle aus folgenden Komponenten zusammen:



Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck geht das Material über in den stöchiometrischen Bereich. Sauerstoffleerstellen werden verbraucht und Mangan-Ionen oxidiert. Die Summenformel beinhaltet folgende Komponenten:



Ausgehend von diesem stöchiometrischen LSM müssen bei einer weiteren Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes ($\delta > 0$) zusätzliche Sauerstoffionen in das Perowskitgitter eingebaut werden. Der Einbau erfolgt in einer neu gebildeten SrO-Oberflächenphase, welche durch die Bildung von Kationenleerstellen im LSM-Gitter erzeugt wird. In der vorliegenden Arbeit konnte eine so gebildete Oberflächenphase in Form von Strontiumoxid auf der Elektrodenoberfläche nachgewiesen werden, sodass die Bildung von Kationenleerstellen im A-Untergitter als Erklärung für die Defektchemie im Sauerstoffüberschussbereich verwendet wird. Es ist bekannt, dass die Bildung von Kationenleerstellen in nur einem Untergitter sehr kontrovers diskutiert wird [Grun04]. Aus diesem Grunde wird bei dem hier vorgeschlagenen Defektmodell nicht ausgeschlossen, dass auch zusätzlich eine Kationenleerstellenbildung im B-Untergitter und dementsprechend eine Segregation von Mangan erfolgt. Bei den gemachten XPS- und SIMS-Untersuchungen konnte auch eine entsprechende Segregation beider Elemente nachgewiesen werden. Zum besseren Verständnis des Modells und zur besseren Übersicht wird aber nur auf die Segregation des Strontiums eingegangen, da die nachgewiesenen Segregationsprozesse im Falle des Strontiums stärker ausgeprägt sind als im Falle des Mangans. Analog zu den Überlegungen im Falle der Strontiumsegregation kann das vorgeschlagene Modell auch auf die Bildung von Kationenleerstellen in beiden Untergittern angepasst werden. Die Summenformel für das LSM im Falle des Sauerstoffüberschusses und der Bildung von Kationenleerstellen im A-Untergitter beinhaltet dementsprechend folgende Spezies:



Wie bereits erwähnt hat die Defektchemie direkten Einfluss auf die Sauerstoffreduktionsreaktion und somit auf die Elektrodenkinetik. Im Sauerstoffunterschussbereich erfolgt aufgrund der Bildung von Sauerstoffleerstellen und der dadurch gesteigerten Sauerstoffdiffusion im Material eine Steigerung der Elektrodenkinetik. Bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes werden zunächst alle Sauerstoffleerstellen verbraucht, die Elektrodenkinetik verschlechtert sich. Im stöchiometrischen Bereich sind alle Sauerstoffleerstellen besetzt, zusätzlicher Sauerstoff kann nicht mehr im Perowskitmaterial eingebaut werden. Beim Übergang in den Sauerstoffüberschussbereich erfolgt der weitere Einbau in einer neu gebildeten Phase, welche durch die Segregation von Strontium aus dem LSM-Gitter heraus auf die Elektrodenoberfläche und den Elektrolyten gebildet wird. Reines Strontiumoxid ist ein elektronischer Isolator, sodass mit dessen Bildung die aktiven Bereiche für die Sauerstoffreduktionsreaktion verringert werden und damit eine weitere Verschlechterung der Elektrodenkinetik bei steigendem Sauerstoffpartialdruck erfolgt.

Mithilfe dieser theoretischen Betrachtungen der Defektchemie und deren Auswirkungen auf die Elektrodenkinetik können die in dieser Arbeit erzielten elektrochemischen Ergebnisse sowie die Ergebnisse zum Segregationsverhalten während der elektrochemischen Polarisation vollständig erklärt werden und ein in sich schlüssiges Defektmodell konnte entwickelt werden.

Experimenteller Ausgangspunkt der gemachten Untersuchungen war jeweils eine mittels PLD hergestellte LSM-Elektrode, die nach der Präparation zur Erhaltung der Perowskitphase bei 800 °C unter Atmosphärenbedingungen getempert wurde. Anhand der Messungen von Mizusaki (Abb. 4.27, links, Mizu00) kann gezeigt werden, dass bei den gewählten Temperbedingungen im Sauerstoffüberschussbereich gearbeitet wurde und dementsprechend Kationenleerstellen die dominierenden Defekte im Material sind. Übereinstimmend zu diesen Bedingungen wurde in den XPS- und SIMS-Untersuchungen eine Anreicherung von Strontium auf der Elektrodenoberfläche und an der Dreiphasengrenze der frisch präparierten Probe nachgewiesen.

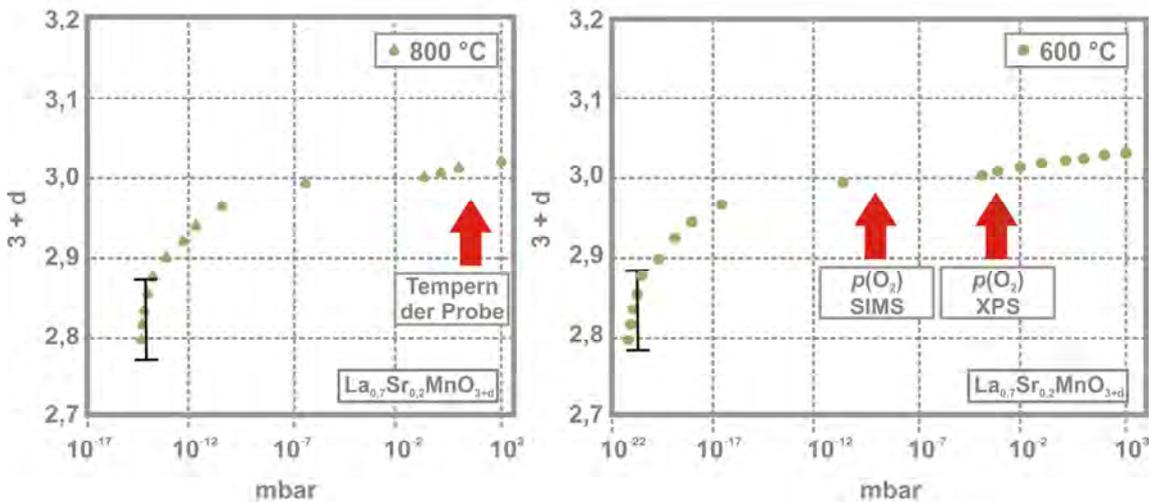


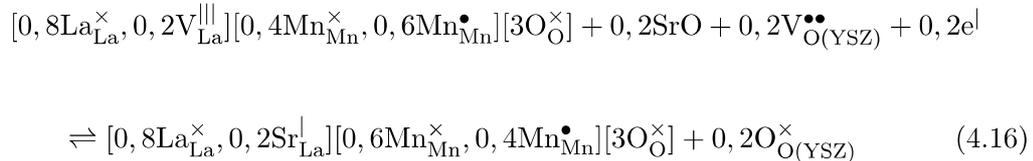
Abbildung 4.27: Sauerstoffstöchiometriebereich der LSM-Phase während der hier durchgeführten Experimente nach Mizusaki [Mizu00]: links: während des Tempervorgangs, rechts: während der Durchführung der Experimente in der XPS- und SIMS-Anlage.

Die im Anschluss an die Probenpräparation durchgeführten *in situ*-XPS- und SIMS-Experimente fanden unter reduzierten Druckbedingungen (SIMS: $p(\text{O}_2) = 10^{-9}$ mbar, XPS: $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$ mbar) bei Temperaturen von bis zu 600 °C statt. Die Reduzierung des Sauerstoffpartialdruckes wird durch den Ausbau von überschüssigem Sauerstoff aus dem LSM-Gitter unter gleichzeitigem Verbrauch von Kationenleerstellen kompensiert. Abb. 4.27, rechts zeigt, dass unter den gegebenen experimentellen Bedingungen der hier gemachten UHV-Untersuchungen das Material immer noch im Sauerstoffüberschussbereich ist, sodass zwar die Konzentration an Kationenleerstellen und dementsprechend auch die Konzentration an passivierendem Strontiumoxid auf der Elektrodenoberfläche geringer wird, diese Phase aber nicht vollständig von der Elektrodenoberfläche und der Dreiphasengrenze entfernt wird.

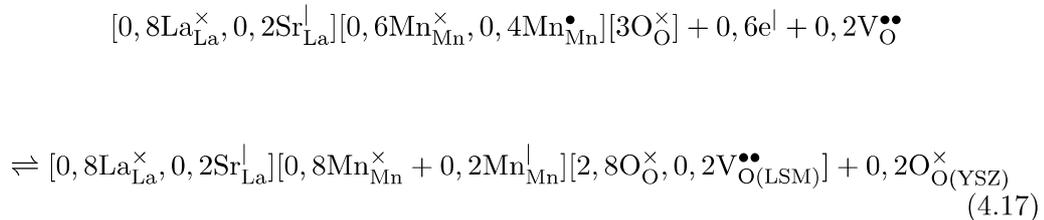
Bei den bisherigen Betrachtungen war die Defektchemie des Perowskitmaterials durch die thermodynamischen Größen Temperatur und Sauerstoffpartialdruck definiert. Die elektrochemische Polarisierung bietet die Möglichkeit, die Elektrode aus dem lokalen Gleichgewicht zu bringen und somit die Defektchemie und in Folge die Kinetik der Elektrode zu beeinflussen. Während der elektrochemischen Polarisierung wird die Sauerstoffaktivität lokal an der LSM|YSZ-Grenzfläche, der LSM-Oberfläche und an der Dreiphasengrenze durch den Ein- bzw. Ausbau von Sauerstoff verändert. Das System wird temporär aus dem lokalen Gleichgewicht gebracht und in einen vorübergehenden Zustand mit einer geänderten lokalen Sauerstoffaktivität überführt.

Während der kathodischen Polarisierung wird das LSM reduziert, Sauerstoff wird aus dem LSM-Gitter in das YSZ eingebaut und das Material wird lokal in den Bereich mit Sauerstoffunterstöchiometrie überführt (Abb. 4.28, links). Eine genaue Angabe des Sauerstoffpartialdruckbereiches, in dem sich das Material während der elektrochemischen Polarisierung befindet, ist nicht möglich und wird auch lokal sehr unterschiedlich sein, da der Ausbau des Sauerstoffs und damit die Verringerung der Sauerstoffaktivität an verschiedenen Orten unterschiedlich stark stattfindet (an der Dreiphasengrenze, der Elektroden|Elektrolyt-Grenzfläche und der Elektrodenoberfläche). Demzufolge gibt es keine fixierte Sauerstoffaktivität über die gesamte Elektrode, vielmehr wird es unterschiedliche Bereiche mit lokalen Sauerstoffaktivitäten und lokalen Verschiebungen des Gleichgewichtszustandes geben.

Defektchemisch betrachtet (Abb. 4.30 rechts, Prozess 1) werden Manganionen bei der Reduktion des LSM reduziert und das vorhandene Strontiumoxid wird von der Elektrodenoberfläche und der Dreiphasengrenze in die vorhandenen Kationenleerstellen im LSM-Gitter nach Gleichung 4.16 eingebaut.



Nachdem alle Kationenleerstellen verbraucht sind, erfolgt bei weiterer Reduktion die Bildung von Sauerstoffleerstellen nach Gleichung 4.17 (Abb. 4.30 rechts, Prozess 2).



Im Einklang mit der Defektchemie zeigen die elektrochemischen Messungen, dass während der kathodischen Polarisierung zwei zeitlich getrennte Aktivierungsprozesse ablaufen (Abb. 4.28, rechts). Ein schneller Prozess und damit eine schnelle Abnahme des Elektrodenwiderstandes (grün hinterlegter Bereich) zu Anfang der Polarisierung kann durch das Entfernen der vorhandenen Strontiumoxidschichten von der Elektrodenoberfläche und der Dreiphasengrenze erklärt werden. Aufgrund des Vorhandenseins von Kationenleerstellen ist der Einbau des Strontiums in die oberflächennahen Bereiche der Elektrode energetisch betrachtet ein schneller Prozess, während die darauf folgende

Bildung von Sauerstoffleerstellen energetisch anspruchsvoller und somit langsamer ist (rot hinterlegter Bereich).

Zusätzlich zu den elektrochemischen Ergebnissen konnte während der *in situ*-XPS- und SIMS-Untersuchungen eine Abnahme der Menge des Strontiumoxids auf der Elektrodenoberfläche und an der Dreiphasengrenze während der kathodischen Polarisation nachgewiesen werden.

Die beobachtete Bildung von Nanoporen vor allem im Bereich der LSM|YSZ-Grenzfläche nach den kathodischen Polarisationsexperimenten ist ein Indiz dafür, dass die Sauerstoffaktivität in diesem Bereich besonders stark erniedrigt wurde und erste Zersetzungserscheinungen des Materials eingesetzt haben. Für die Elektrodennkinetik konnte kein direkter Einfluss dieser Poren nachgewiesen werden. Bei Betrachtung der Langzeitstabilität müssen diese jedoch berücksichtigt werden, da sie als Ausgangspunkt für weitere Instabilitäten fungieren können.

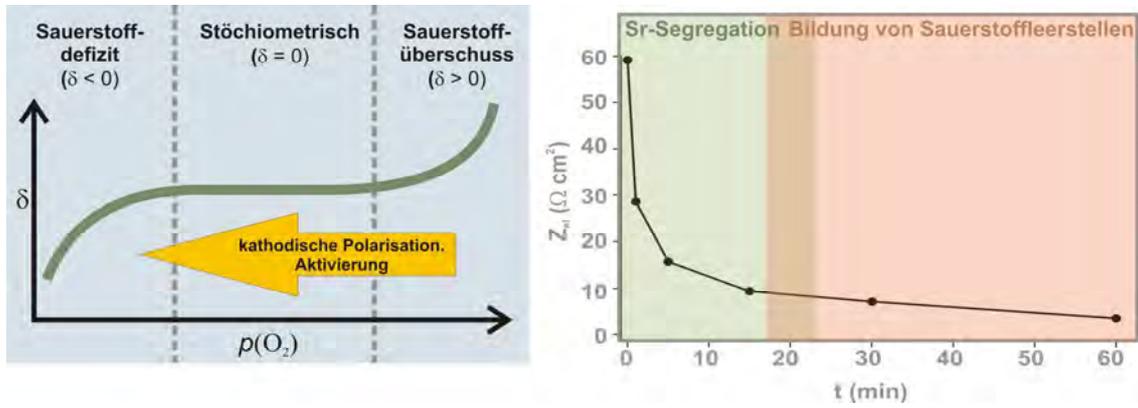
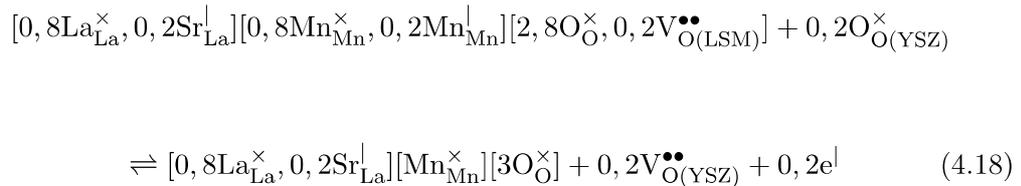


Abbildung 4.28: Während der kathodischen Polarisation wird lokal die Sauerstoffaktivität erniedrigt (links). Eine Auftragung der gemessenen Gesamtelektrodenwiderstände gegen die Polarisationszeit (rechts) zeigt zwei zeitlich getrennt ablaufende Prozesse. In einem schnellen Prozess werden Kationenleerstellen verbraucht (rechts, grüner Bereich), im Anschluss findet in einem langsameren Prozess die Bildung von Sauerstoffleerstellen statt (rechts, roter Bereich).

Während der anschließenden anodischen Polarisation wird die Sauerstoffaktivität lokal erhöht und das Material oxidiert (Übergang in den Bereich mit Sauerstoffüberschuss) (Abb. 4.29, links). Defektchemisch betrachtet (Abb. 4.30 links, Prozess 1) werden hierbei Manganionen oxidiert, die vorhandenen Sauerstoffleerstellen werden verbraucht (Gleichung 4.18).



Sind alle Sauerstoffleerstellen besetzt werden Kationenleerstellen gebildet und der überschüssige Sauerstoff reagiert mit dem segregierten Strontium zu Strontiumoxid auf der Elektrodenoberfläche (Gleichung 4.19, Abb. 4.30 links, Prozess 2).



Auch im Falle der anodischen Polarisation konnten während der elektrochemischen Impedanzmessungen zwei Deaktivierungsprozesse identifiziert werden (Abb. 4.29, rechts). Die schnellere Deaktivierung zu Beginn der anodischen Polarisation erfolgt aufgrund des Verbrauchs an Sauerstoffleerstellen, gefolgt von der energetisch recht anspruchsvollen und daher langsameren Bildung von Kationenleerstellen und der damit verbundenen Bildung von passivierenden Strontiumoxidschichten auf der Elektrodenoberfläche. Die starke Aktivierung zu Beginn der anodischen Polarisation (Abb. 4.29, blauer Bereich rechts) ist auf morphologische Änderungen zurückzuführen.

Im Einklang mit diesen Betrachtungen konnte eine Zunahme der Strontiumkonzentration auf der Elektrodenoberfläche und an der Dreiphasengrenze während der anodischen Polarisation mittels XPS und SIMS nachgewiesen werden.

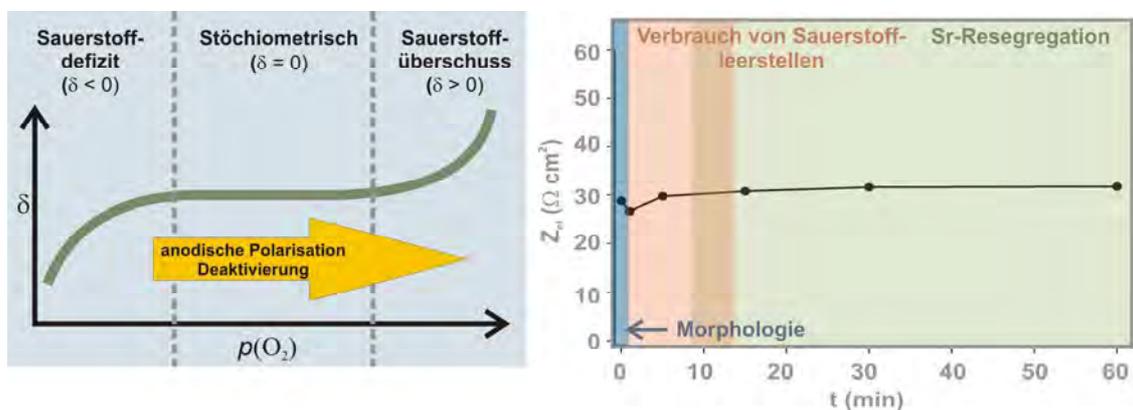


Abbildung 4.29: Während der anodischen Polarisation wird lokal die Sauerstoffaktivität erhöht (links). Eine Auftragung der gemessenen Gesamtelektrodenwiderstände gegen die Polarisationszeit (rechts) zeigt zwei zeitlich getrennt ablaufende Prozesse. In einem schnellen Prozess werden Sauerstoffleerstellen verbraucht (rechts, roter Bereich), im Anschluss findet in einem langsameren Prozess die Bildung von Kationenleerstellen statt (rechts, grüner Bereich).

Die beobachtete Fremdphasenbildung an der inneren Phasengrenze, welche mittels der Literatur als $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ identifiziert wurde, ist für die Kinetik der LSM|YSZ-Elektroden zwar von grundlegender Bedeutung, allerdings ist die Geschwindigkeit dieser Festkörperreaktion im Vergleich mit den beobachteten Segregationsprozessen sehr langsam und dürfte auch erst im Langzeitbetrieb der Zelle eine entscheidende Rolle spielen. Bei den hier gemachten

Untersuchungen kann aufgrund der Tatsache, dass die untersuchten Änderungen der Sauerstoffeinbaukinetik verstärkt in den ersten Minuten der elektrochemischen Polarisation auftreten, davon ausgegangen werden, dass die Bildung dieser Fremdphase keinen Beitrag zur beobachteten Verschlechterung der Elektrodenkinetik während der anodischen Polarisation hat.

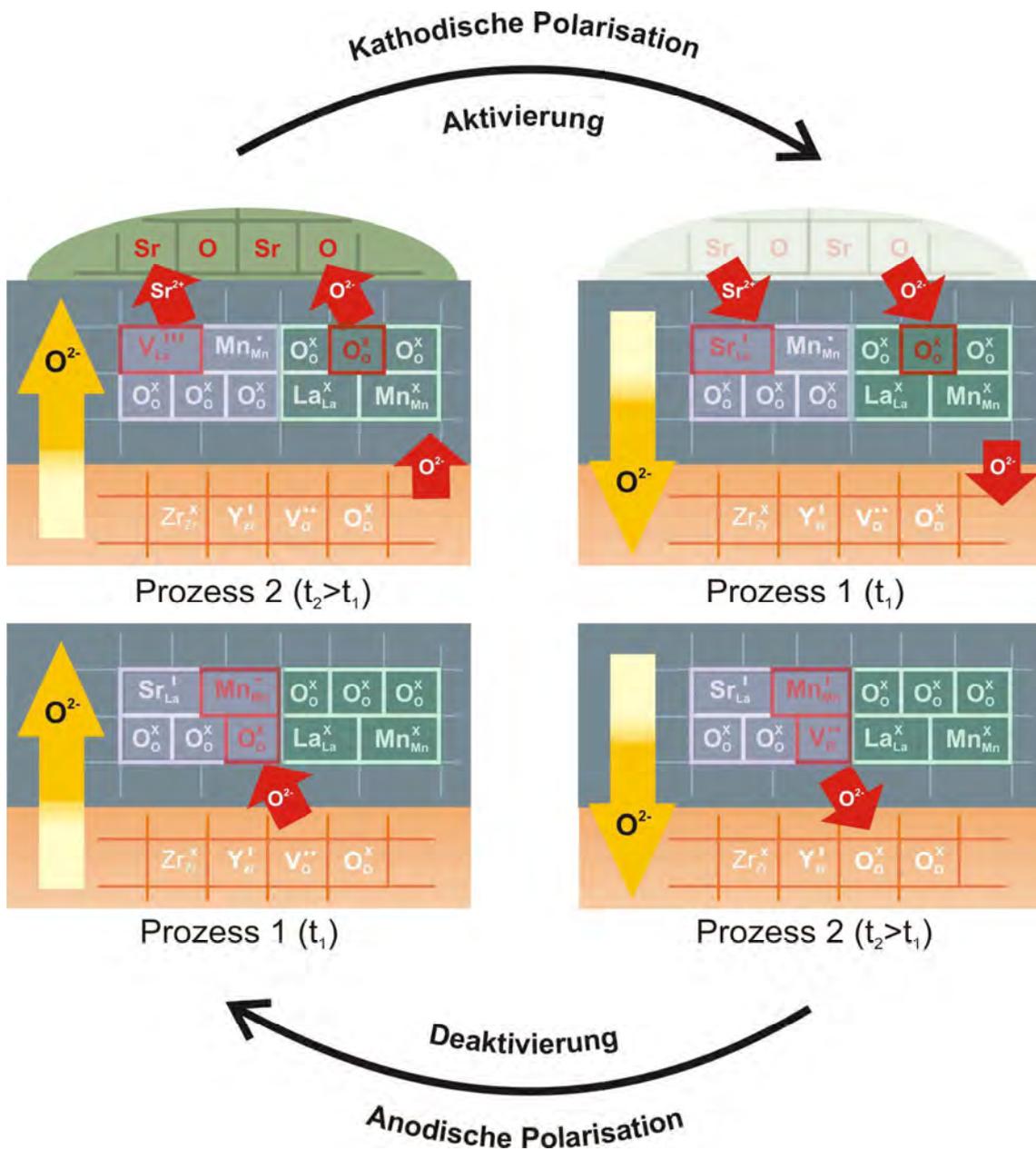


Abbildung 4.30: Modell zur Erklärung der ablaufenden Prozesse am System LSM(O₂)|YSZ während der elektrochemischen Polarisation.

4.6 Ergänzende Ergebnisse

4.6.1 Elektrochemische Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen Impedanzmessungen an den mittels PLD hergestellten Dünnschichtelektroden diskutiert. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Aktivierung bzw. Deaktivierung der LSM-Elektroden während der elektrochemischen Polarisation zu zeigen. Da bei Dünnschichtelektroden neben den Segregationsprozessen auch morphologische Veränderungen während der elektrochemischen Polarisation einen Einfluss auf die Elektrodenkinetik haben, wurde zur Trennung dieser beiden Effekte auch mit porösen Elektroden gearbeitet, die mittels Siebdruck hergestellt wurden. Diese Art der Elektroden haben den Vorteil, dass morphologische Änderungen während der elektrochemischen Polarisation keine Rolle spielen.

Literaturüberblick

Die Impedanzspektroskopie ist eine gut geeignete Methode für mechanistische Untersuchungen an Festkörperelektroden. Ein großes Problem stellt allerdings die Mehrdeutigkeit der Impedanzspektren dar. Da es sich um eine sehr sensitive Messmethode handelt, sind die Ergebnisse stark von äußeren Faktoren beeinflusst. Untersuchungen am Elektroden-system LSM(O₂)|YSZ haben gezeigt, dass die Ergebnisse der Impedanzmessungen von der Elektrodenzusammensetzung [Jian99, Jian02], dem Sauerstoffpartialdruck [Jian98], der Mikrostruktur [Jian03] und einem angelegten elektrochemischen Potenzial [Kim01] abhängen. Dementsprechend sind auch die in der Literatur diskutierten Impedanzspektren sehr unterschiedlich und wurden mit einen bis drei Halbkreisen, welche wiederum aus mehreren Halbkreisen bestehen können, ausgewertet.

Mizusaki [Mizu91] beobachtete an porösen La_{0,6}Ca_{0,4}MnO₃-Kathoden ein Impedanzspektrum in der Nyquist-Darstellung, welches mit einem gestauchten Halbkreis ausgewertet wurde. Ebenfalls nur ein Halbkreis trat in der Studie von van Herle [Herl96] an porösen La_{0,84}Sr_{0,16}MnO₃-Elektroden auf.

Murray konnte an Luft zwei Halbkreise und bei geringen Sauerstoffpartialdrücken (<0,01 atm) drei Halbkreise [Murr98] an porösen stöchiometrischen LSM-Elektroden identifizieren. Bei der Untersuchung an porösen LSM-Elektroden der Zusammensetzung (La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,9}MnO₃ bei 800 °C an Luft studierte Jiang [Jian99] drei Halbkreise. Auch drei Halbkreise fand Ostergard [Oste93] an porösen La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃-Kathoden.

An dichten LSM-Elektroden konnte La O' [LaO07] zeigen, dass unterhalb von 700 °C zwei Halbkreise auftreten, die sich oberhalb von 700 °C auf einen reduzieren. Dieses Verhalten wurde damit erklärt, dass oberhalb von 700 °C ein Wechsel des reaktionsbestimmenden Schrittes vom gemischten Reaktionspfad (Oberflächeneinbaureaktion (Surface Path) und Volumeneinbaureaktion (Bulk Path)) zu chemischen Oberflächenprozessen stattfindet. Dieses Verhalten wurde ebenfalls von Jiang [Jian99] beobachtet. Auch hier trat ein Übergang im reaktionsbestimmenden Schritt bei einer Temperatur oberhalb von 700 °C auf. In den ausgewerteten Arrhenius-Plots für die Bereiche oberhalb und unterhalb dieser Temperatur ergaben sich unterschiedliche Aktivierungsenergien, was den Wechsel des reaktionsbestimmenden Schrittes bestätigte. Partialdruckabhängige Messungen zeigten zusätzlich, dass bei niedrigen Partialdrücken die Gasphasendiffusion des Sauerstoffs zur LSM-Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist, während bei hohen Sauerstoffpartialdrücken der Einbau

der adsorbierten Sauerstoffspezies in den Elektrolyten reaktionsbestimmend wird. Das Impedanzverhalten des Elektrodensystems LSM(O₂)|YSZ während der elektrochemischen Polarisierung ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Durch Anlegen eines elektrochemischen Potentials kann die Sauerstoffreduktionsreaktion beeinflusst werden. Bei Untersuchungen an porösen LSM-Elektroden von Jiang [Jian99] reduzierte sich die Anzahl der Halbkreise im Impedanzspektrum von drei zu Beginn der kathodischen Polarisierung zu einem Halbkreis am Ende der Polarisierungszeit, wobei zunächst der niederfrequente und nach Erhöhung der Stromdichte auch der Halbkreis im mittleren Frequenzbereich verschwunden war. Die Verkleinerung des Halbkreises im hochfrequenten Bereich wurde als Beschleunigung der Sauerstoffreduktionsreaktion gedeutet. Ebenfalls eine Verringerung der Halbkreise im niederen- und mittleren Frequenzbereich unter kathodischer Polarisierung konnte Wang [Wang04] an dichten LSM-Elektroden beobachten. Der hochfrequente Halbkreis blieb während der Untersuchung weitestgehend konstant. Während der anodischen Polarisierung zeigte sich eine Vergrößerung der Halbkreise, welche wiederum nur die Halbkreise im niedrigen und mittleren Frequenzbereich betraf.

Bei der Interpretation und der Zuordnung chemischer Prozesse zu den einzelnen Halbkreisen gehen die Meinungen in der Literatur auseinander. Mittels He- und N₂-Vergleichsexperimenten konnte gezeigt werden, dass der bei geringen Sauerstoffpartialdrücken auftretende zusätzliche Halbkreis im Niederfrequenzbereich der Gasphasendiffusion des Sauerstoffs an der porösen Elektrode zugeordnet werden kann [Chen03, Adle96].

Den Halbkreis im mittleren Frequenzbereich ordnete Lee [Lee95] der Ladungsübertragungsreaktion zu, während in anderen Untersuchungen dieser Halbkreis als Oberflächendiffusion von intermediär gebildeten Sauerstoffspezies interpretiert wurde [Jian00, Hori98, Jorg01, Bran06]. Auch als Dissoziation und Adsorption des Sauerstoffs auf der LSM-Oberfläche wurde das Auftreten dieses Halbkreises gedeutet [Jian98(2)].

Der hochfrequente Halbkreis wurde entweder dem Ladungstransfer [Heuv97, Heuv97(2)] oder dem Transport der Sauerstoffionen von der Dreiphasengrenze in den Elektrolyten [Kim01, Jian00, Bran06] zugeordnet.

In allen Untersuchungen übereinstimmend wurde der den Halbkreisen vorgeschaltete Widerstand dem seriellen Widerstand aus Elektrolyt und den elektrischen Zuleitungen zugeschrieben.

Die meisten hier erwähnten Untersuchungen wurden an porösen LSM-Elektroden durchgeführt. Dies hat den Nachteil, dass wichtige Einflussfaktoren, wie die Länge der Dreiphasengrenze, die Größe der Elektrodenfläche und der Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt sehr schwer präzise zu bestimmen sind und sich auch von Probe zu Probe sehr stark unterscheiden können. Eine Variation in der Partikelgröße, der Länge der Dreiphasengrenze und des Elektroden|Elektrolyt-Kontaktes kann zu Diskrepanzen in den einzelnen Untersuchungen führen. Dies erklärt, dass in vergleichbaren Studien unterschiedliche Reaktionsschritte und Aktivierungsenergien als geschwindigkeitsbestimmend identifiziert wurden, obwohl die Aktivierungsenergie für eine gegebene Reaktion unter identischen äußeren Bedingungen (Material (Stöchiometrie), Temperatur, Druck) eine Konstante darstellen sollte.

In mehreren Untersuchungen konnte übereinstimmend gezeigt werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt an porösen LSM-Elektroden die dissoziative Adsorption oder ein ähnlich gelagerter Oberflächenprozess ist mit einer Aktivierungsenergie im Bereich von 1,61 eV - 2,11 eV.

Van Herle [Her96] veröffentlichte eine Aktivierungsenergie von 2,11 eV im Temperaturbereich zwischen 700 °C - 900 °C für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die

dissoziative Adsorption des Sauerstoffs. Eine Aktivierungsenergie von 1,8 eV wurde von Siebert [Sieb94] für die dissoziative Adsorption an porösen LSM-Elektroden bestimmt. Chen [Chen03] und Murray [Murr98] identifizierten als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Adsorption und Desorption von Sauerstoff im Temperaturbereich von 550 °C - 850 °C mit einer Aktivierungsenergie von 1,63 eV.

Um dem Problem der starken Variation innerhalb der Messungen durch verschiedenste Probenparameter entgegenzuwirken, werden bei aktuellen Untersuchungen geometrisch gut definierte Dünnschichtelektroden mit definierter Oberflächenzusammensetzung und Mikrostruktur verwendet. Die damit gemachten Untersuchungen dienen vor allem dem Verständnis der Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion.

Brichzin [Bric02] konnte an Mikroelektroden mit einer Dicke von 100 nm bei 800 °C zeigen, dass der Sauerstoffeinbau anders als bisher erwartet hauptsächlich über den Volumeneinbau (Einbau als O²⁻ ins LSM) und nicht über die Dreiphasengrenze erfolgt. In Untersuchungen an LSM-Dünnschichtelektroden mit unterschiedlichen Dicken (100 nm - 3000 nm) beobachtete Koep [Koep05], dass der Sauerstoffeinbau bzw. der bevorzugte Einbaupfad von der Temperatur abhängt. Ab Temperaturen über 700 °C und einer Elektrodendicke von weniger als 360 nm wird der Einbau über das Volumen (Bulk Path) dominierend. Ebenfalls eine Dominanz des Volumeneinbaumechanismus zeigte Endo [Endo00]. Die Impedanz der LSM-Filme war direkt proportional zur Probendicke (bei Proben von 100 nm bis 3000 nm) und nicht abhängig vom Sauerstoffpartialdruck.

La O' [LaO07, LaO09] konnte an LSM-Dünnschichtelektroden beobachten, dass während der Sauerstoffreduktionsreaktion vier Prozesse beteiligt sind: a) Adsorption und Dissoziation auf der Oberfläche der LSM-Elektrode, b) Oberflächendiffusion c) gemischte Oberflächeneinbaureaktion- und Volumeneinbaureaktion mit Ladungstransfer d) Ionentransport ins YSZ. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass unterhalb von 700 °C der Ladungstransfer an der Dreiphasengrenze oder der Elektrodenoberfläche geschwindigkeitslimitierend ist, während oberhalb dieser Temperatur eine Oberflächenreaktion geschwindigkeitsbestimmend wird.

Impedanzmessungen an dichten LSM-Elektroden von Brichzin [Bric02] und Ioroi [Ioro97] unter kathodischer Polarisation zeigten eine Abhängigkeit des Widerstandes von der inversen Elektrodenfläche. Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion findet somit an der LSM-Oberfläche, an der Volumengrenzfläche zwischen LSM und YSZ oder im Volumen der Elektrode statt. Da der gemessene Widerstand zudem mit steigender Elektrodendicke ansteigt, wird der ionische Transport als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Die Reduktion des Sauerstoffes findet an der gesamten Elektrodenoberfläche statt und die erzeugten Sauerstoffionen werden anschließend durch das Elektrodenvolumen zum Elektrolyten transportiert. Während der anodischen Polarisation zeigte sich in den Untersuchungen von Brichzin [Bric02] allerdings eine Abhängigkeit des Elektrodenwiderstandes vom inversen Elektrodenradius und somit eine Abhängigkeit von der inversen Dreiphasengrenzlänge. Dies belegt einen Wechsel des Reaktionsmechanismus vom Volumenpfad unter kathodischer Polarisation zum Oberflächenpfad unter anodischer Polarisation. Untersuchungen von Lauret und Hammou [Laur96] konnten zeigen, dass der Übergang von einem reinen Dreiphasengrenz-Mechanismus zum Volumeneinbau von den geometrischen Parametern der Probe abhängt. Je dicker die Probe, desto eher wird der Oberflächenpfad bevorzugt. Auch eine Vergrößerung der Dreiphasengrenze hat eine Bevorzugung des Oberflächenpfades zur Folge.

Während bei dichten LSM-Elektroden die Reaktionsgeschwindigkeit von der Dicke der Probe abhängt, liegt bei porösen Elektroden eine Abhängigkeit von der Länge der Dreiphasengrenze vor [Mizu96, Endo00]. Zudem zeigen beide Systeme unterschiedliche Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten. Während bei porösen Elektroden die Leitfähigkeit mit sinkendem Druck abfällt, steigt sie bei dichten Dünnschichtelektroden an. Dieses Verhalten zeigt das Vorhandensein von unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. Bei dichten Elektroden kann die Reaktion in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung sowohl an der Dreiphasengrenze als auch mittels Volumendiffusion auf der gesamten Elektrodenoberfläche stattfinden, während bei porösen Elektroden aufgrund ihrer größeren Dreiphasengrenze der Einbau über die Dreiphasengrenze bevorzugt wird.

Untersuchungen von Siebert [Sieb95] zeigten jedoch, dass auch bei porösen Elektroden die Sauerstoffdiffusion zum Elektrolyten teilweise durch das Volumen erfolgt, da sich poröse LSM-Elektroden bei geringer kathodischer bzw. anodischer Polarisation wie Platin-Elektroden verhalten, bei denen aufgrund fehlender ionischer Leitfähigkeit der Sauerstoffeinbau nur an der Dreiphasengrenze stattfinden kann, während unter höheren kathodischen Potenzialen eine deutliche Effizienzsteigerung im Vergleich zu den Pt-Elektroden auftritt. Dies ist auf eine erhöhte Volumenleitfähigkeit des LSM zurückzuführen.

Besonderes Interesse bei den elektrochemischen Untersuchungen an LSM-Elektroden gilt der auftretenden Aktivierung bzw. der Deaktivierung während der elektrochemischen Polarisation. Durch das Anlegen eines hinreichend großen kathodischen Potenzials kann die Elektrodenkinetik um ein Vielfaches gesteigert werden, erkennbar an einer Verringerung des Elektrodenpolarisationswiderstandes, der sich aus der Differenz des hoch- und niederfrequenten Schnittpunktes des Impedanzhalbkreises mit der realen Achse ergibt [Heuv97, Jian98, Jorg99, Hori01, Chen04, McIn04 Wang06]. Während der anodischen Polarisation zeigt sich ein entsprechend entgegengesetzter Effekt. Die Elektrode erfährt eine Deaktivierung, was sich in einer deutlichen Vergrößerung des Elektrodenwiderstandes äußert [Jian98, Jian02]. Die Aktivierung bzw. Deaktivierung der LSM-Elektroden ist ein reversibler Prozess. Bei einer Abfolge von Polarisationen kann eine abwechselnde Aktivierung bzw. Deaktivierung je nach angelegtem elektrochemischen Potenzial beobachtet werden [Wang06].

Eine einheitliche Erklärung für die Veränderung der Elektrodenkinetik während der elektrochemischen Polarisation ist bisher noch nicht gefunden worden. Zur Diskussion stehen verschiedene Mechanismen, die in Kapitel 4.3 näher erläutert sind. Welcher dieser Mechanismen, oder ob mehrere für die Veränderungen während der elektrochemischen Polarisation verantwortlich sind, ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht geklärt und wird in zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht.

Experimentelles

Neben den Untersuchungen der mittels PLD hergestellten Dünnschichtelektroden, auf die in Abschnitt (4.4) schon näher eingegangen worden ist, wurden auch Experimente an porösen Siebdruckelektroden durchgeführt.

Für die Impedanzmessungen wurde eine Messbrücke VersaStat³.200 der Firma *Princeton Applied Research* verwendet. Der gewählte Frequenzbereich lag zwischen 0,01 Hz - 10⁵ Hz mit einer Signalamplitude von 10 mV. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 600 °C - 1000 °C und bei angelegter Spannung (V_{AG}) von 500 mV bis 2500 mV (kathodisch und anodisch) durchgeführt. Die Auswertung und das Anpassen der Ergebnisse erfolgte mit dem Programm ZSimpWin 3.21.

Im Folgenden (Abb. 4.31) ist das verwendete Schaltbild, mit dem die Impedanzspektren in dieser Arbeit ausgewertet wurden, dargestellt. Dabei handelt es sich um ein Modell, welches sehr häufig in der Literatur für LSM-Elektroden angewendet wird [Wang04, Jian98, Jian01]. Es wurde gewählt, da mit diesem die beste Übereinstimmung zu den gemessenen Daten erzielt werden konnte.

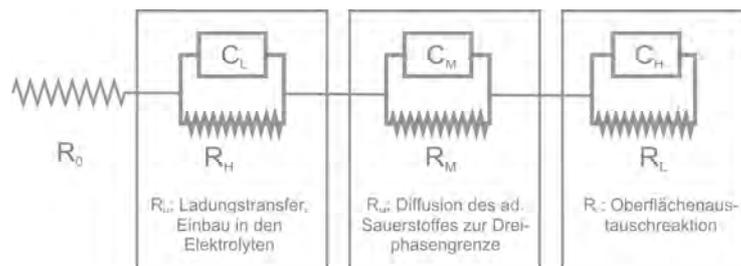


Abbildung 4.31: Physikalisch-chemische Zuordnung der im Ersatzschaltbild auftretenden Bauelemente zu den an der LSM-Elektrode ablaufenden Prozessen.

R_0 beschreibt den seriellen Widerstand aus Elektrolyt und den elektrischen Zuleitungen. Der auftretende Halbkreis im niederfrequenten Bereich (R_L) wird entweder als Oberflächenaustauschreaktion interpretiert [Jian98] oder bei porösen Elektroden als Gasphasendiffusion in das LSM [Wang04].

Im mittleren Frequenzbereich ergibt sich ein weiterer Halbkreis (R_M) der entweder als dissoziative Adsorption des Sauerstoffs [Wang98, Heuv972] oder als Diffusion der adsorbierten Sauerstoffionen entlang der LSM-Oberfläche zur Dreiphasengrenze [Wang06] verstanden werden kann.

Der Halbkreis im hohen Frequenzbereich (R_H) kann als Ladungstransfer und Transport der Sauerstoffionen von der Dreiphasengrenze in das YSZ interpretiert werden, da er eine direkte Abhängigkeit von der Länge der Dreiphasengrenze zeigt [Wang04].

Der Hauptparameter, der zum Vergleich der einzelnen Messungen herangezogen wurde, ist der Polarisationswiderstand der Elektrode R_E , der sich aus der Differenz der Schnittpunkte des nieder- und hochfrequenten Halbkreises mit der realen Achse ergibt.

Wie bereits erwähnt, haben äußere Faktoren einen großen Einfluss auf das Impedanzsignal von LSM-Elektroden. Die Absolutwerte der einzelnen Widerstände und der entsprechenden Kapazitäten hängen sehr stark von den Präparations- und Messbedingungen sowie der

elektrochemischen Behandlung ab. Diese Parameter waren während der hier durchgeführten Messungen nur unzureichend konstant zu halten, sodass auf eine Auswertung der Spektren in Bezug auf die Angabe der Absolutwerte für die einzelnen Widerstände und Kapazitäten verzichtet wird. Da im Fokus der Arbeit die Kombination von Elektrochemie und Oberflächenanalyse stand und nicht die Optimierung des Elektrodensystems LSM(O₂)|YSZ, ist eine Angabe dieser Werte für die weiteren Betrachtungen auch nicht von Bedeutung.

In Abb. 4.32 ist beispielhaft das Impedanzspektrum einer untersuchten LSM-Probe dargestellt. Es kann durch einen großen gestauchten Halbkreis, der wiederum durch drei überlappende Halbkreise, stellvertretend für drei (RQ)-Glieder, aufgebaut ist, charakterisiert werden. Um die drei Widerstände deutlicher zu erkennen, wurde neben dem Nyquistplot die Bode-Darstellung gewählt. Im Bode-Diagramm entspricht das Auftreten eines Maximums dem Vorhandensein eines parallelen RQ-Gliedes. In der folgenden Auswertung wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Nyquist-Diagramme dargestellt.

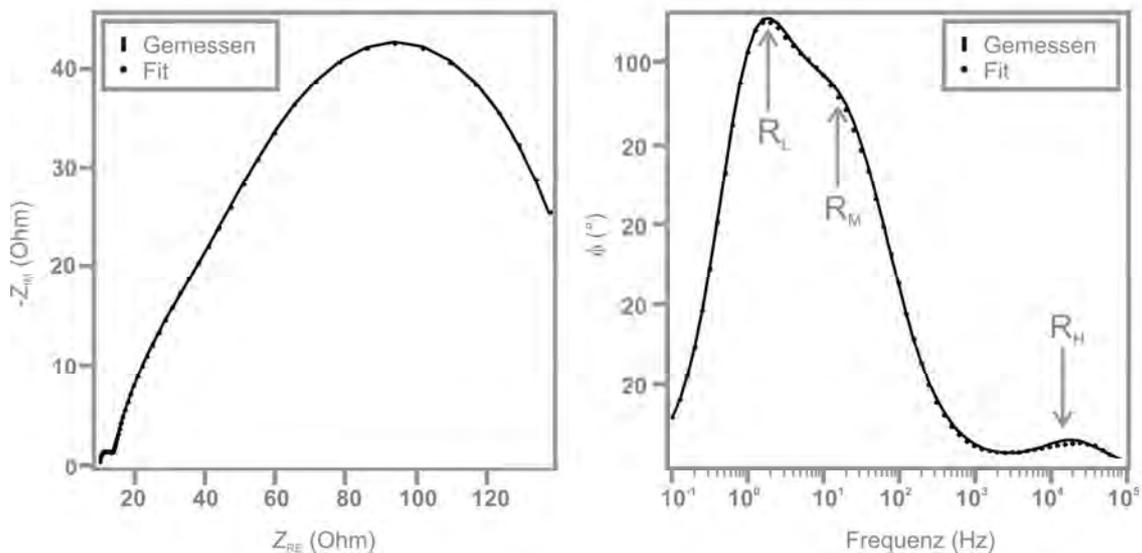


Abbildung 4.32: Nyquist- (links) und Bodeplot (rechts) einer frisch präparierten LSM-Elektrode. Jedes Maximum im Bode-Diagramm entspricht einem RQ-Glied.

Kathodische Polarisation

Wie erwähnt, sollte durch Anlegen eines kathodischen Potentials eine Aktivierung der LSM-Elektroden stattfinden. Da in der Literatur berichtet wird [LaO09], dass gerade bei Dünnschichtelektroden dieses Verhalten durch morphologische Änderungen überlagert wird, werden in diesem Abschnitt zunächst die Ergebnisse der mittels Siebdruck hergestellten Elektroden, bei denen morphologische Änderungen keine Rolle spielen, dargestellt, um dann einen Vergleich mit den Untersuchungen an Dünnschichtelektroden zu ziehen.

In Abb. 4.33 ist das Antwortsignal einer mittels Siebdruck frisch präparierten LSM-Elektrode als Funktion der Zeit während der kathodischen Polarisation ($V_{AG} = -0,5 \text{ V}$) bei einer Temperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft dargestellt. Da die größten Veränderungen in den ersten Minuten der Polarisation auftreten, ist links das Impedanzverhalten vor der Polarisation und nach einer Minute Polarisationszeit sowie die Impedanz am Ende des Experimentes dargestellt. Das rechte Bild zeigt die gesamte Messreihe mit allen durchgeführten Polarisationszeiten. In den Spektren stellen Punkte die experimentellen Daten dar, während die mit ZSimp Win simulierten Ergebnisse als Linien symbolisiert sind.

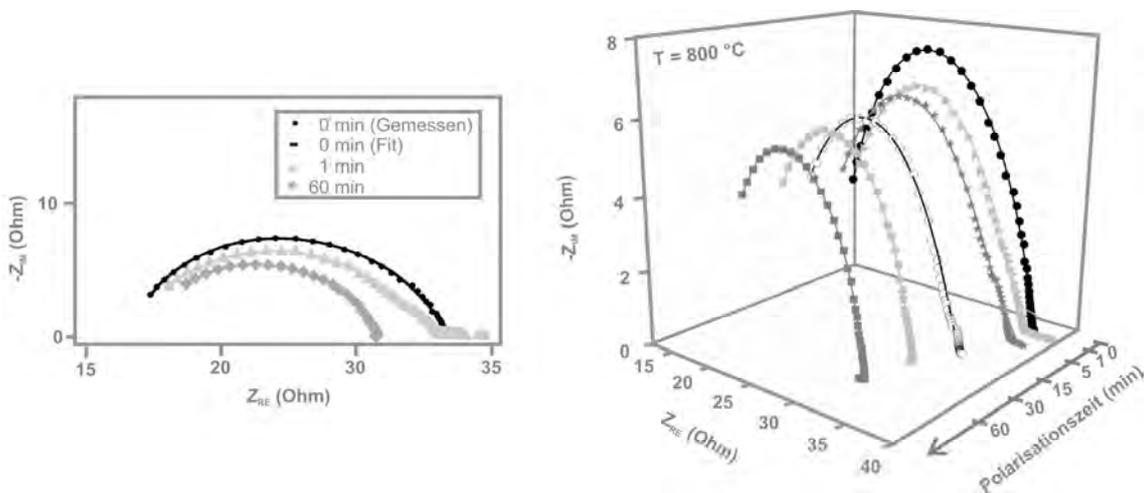


Abbildung 4.33: Nyquist-Diagramm einer kathodischen Polarisationsreihe an einer mittels Siebdruck hergestellten porösen LSM-Elektrode unter Atmosphärenbedingungen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem angelegten kathodischen Potenzial von $V_{AG} = -0,5 \text{ V}$. Die Verkleinerung des Impedanzhalbkreises während der elektrochemischen Polarisation entspricht einer Verringerung des Elektrodenwiderstandes und damit einer Aktivierung der Elektrode.

Die Impedanz vor der Polarisation ist charakterisiert durch einen großen gedrückten Halbkreis. Sobald die Elektrode stromdurchflossen ist, reduziert sich der Impedanzhalbkreis und damit der Elektrodenwiderstand deutlich. Bereits nach einer Minute mit einem angelegten kathodischen Potenzial von $V_{AG} = -0,5 \text{ V}$ ergibt sich ein um ca. 10 Prozent geringerer Gesamtwiderstand. Nach 60 Minuten Polarisationszeit hat sich der Gesamtwiderstand bereits um 40 Prozent reduziert. Die Verringerung des Impedanzhalbkreises ist wie erwartet vor allem zu Beginn der Polarisation stark ausgeprägt und nimmt im Verlauf des Experimentes immer mehr ab. Die Abnahme der Größe des Impedanzhalbkreises entspricht einer Aktivierung der Elektrodenprozesse, die vor allem während der ersten Minuten (1-15 min) der Polarisationszeit stark ausgeprägt ist.

Eine HREM-Untersuchung der Probe vor und nach der elektrochemischen Polarisation zeigt keinerlei morphologische Veränderungen (Abb. 4.34).

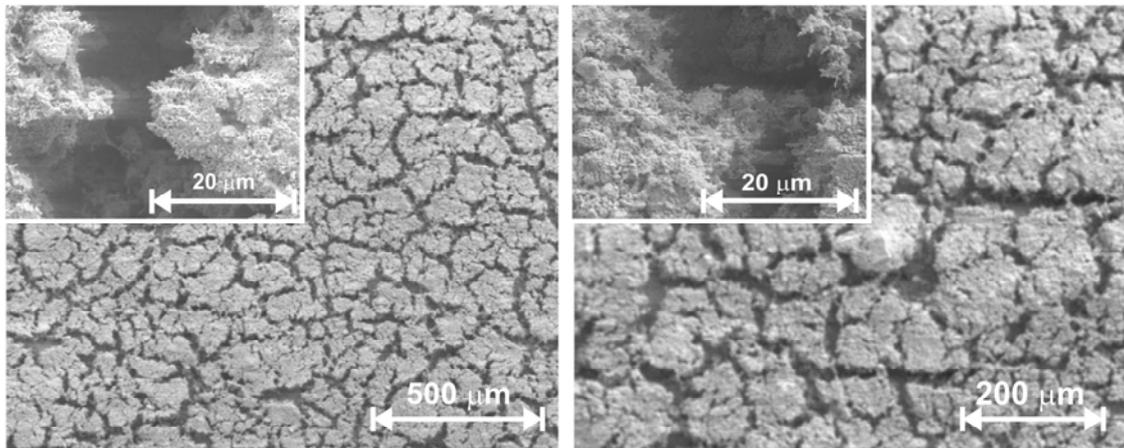


Abbildung 4.34: HREM-Aufnahme einer frisch präparierten (links) und einer für 1 Stunde bei 800 °C unter Atmosphärenbedingungen kathodisch polarisierten ($V_{AG} = -0,5$ V) LSM-Siebdruckelektrode (rechts). Die elektrochemische Polarisation hat keine morphologischen Änderungen hervorgerufen.

Identisches Verhalten, also eine deutliche Abnahme der Impedanz während der kathodischen Polarisation, konnte auch bei allen weiteren Untersuchungen (Temperaturen: 600 °C und 1000 °C und bei einem kathodischen Potenzial von $V_{AG} = -2,5$ V) beobachtet werden, so dass an dieser Stelle auf eine Abbildung dieser Messreihen verzichtet wird.

Ein abweichendes Verhalten zeigen die mittels PLD hergestellten Dünnschichtelektroden. In Abb. 4.35 sind die Impedanzspektren einer LSM-Dünnschichtelektrode in Abhängigkeit von der Polarisationszeit mit einem angelegten kathodischen Potenzial von $V_{AG} = -0,5$ V dargestellt. Aufgenommen wurden die Spektren ebenfalls bei 800 °C an Luft. Auch hier zeigt sich zu Beginn der Polarisation eine starke Verringerung des Impedanzhalbkreises und dementsprechend eine Reduktion des Elektrodenwiderstandes um ca. 10 Prozent nach einer Minute Polarisationszeit. Doch bereits nach Anlegen des kathodischen Potenzials für mehr als 5 Minuten tritt eine deutliche Vergrößerung des Gesamtwiderstandes auf. Nach 60 Minuten Polarisationszeit ist der Gesamtwiderstand ca. 10 Prozent größer als der ursprüngliche Wert der frisch präparierten Probe.

Auch bei den weiteren Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen bei einem angelegten kathodischen Potenzial von $V_{AG} = -0,5$ V kann kein einheitliches Verhalten festgestellt werden.

Bei einer Erhöhung des angelegten elektrochemischen Potenzials auf $V_{AG} = -2,5$ V tritt im Gegensatz zu den eben dargestellten Ergebnissen auch an den LSM- Dünnschichtelektroden bei allen Temperaturen eine Aktivierung auf. In Abb. 4.36 ist dieses Verhalten beispielhaft an einer Dünnschichtelektrode, welche bei 800 °C für 60 Minuten mit einem kathodischen Potenzial von $V_{AG} = -2,5$ V polarisiert wurde, dargestellt.

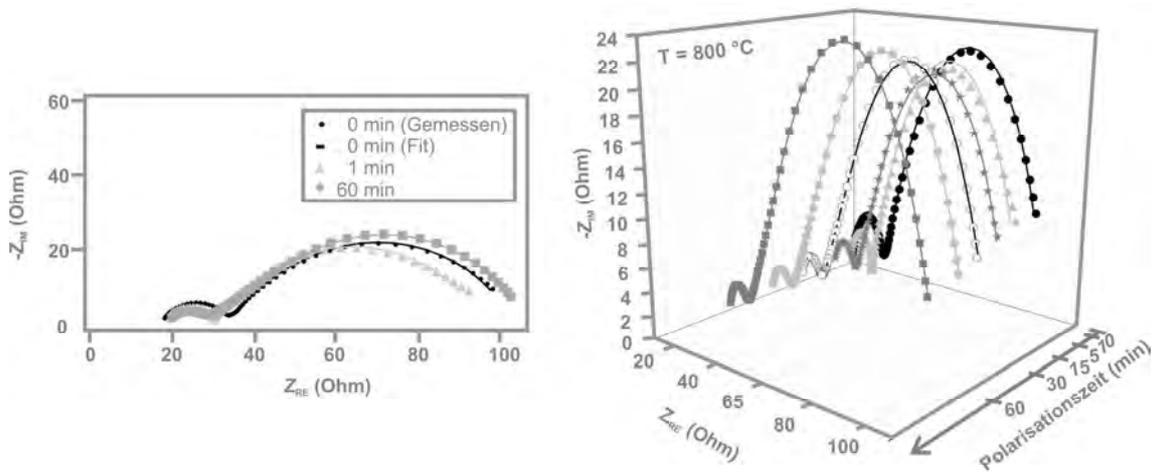


Abbildung 4.35: Nyquist-Diagramm einer kathodischen Polarisationsreihe an einer mittels PLD hergestellten LSM-Dünnschichtelektrode unter Atmosphärenbedingungen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem angelegten kathodischen Potenzial von $V_{\text{AG}} = -0,5 \text{ V}$. In der ersten Minute der Polarisierung zeigt sich eine Verringerung des Elektrodenwiderstandes, die aber bereits nach 5 Minuten Polarisationszeit in eine deutliche Deaktivierung der Elektrode übergeht.

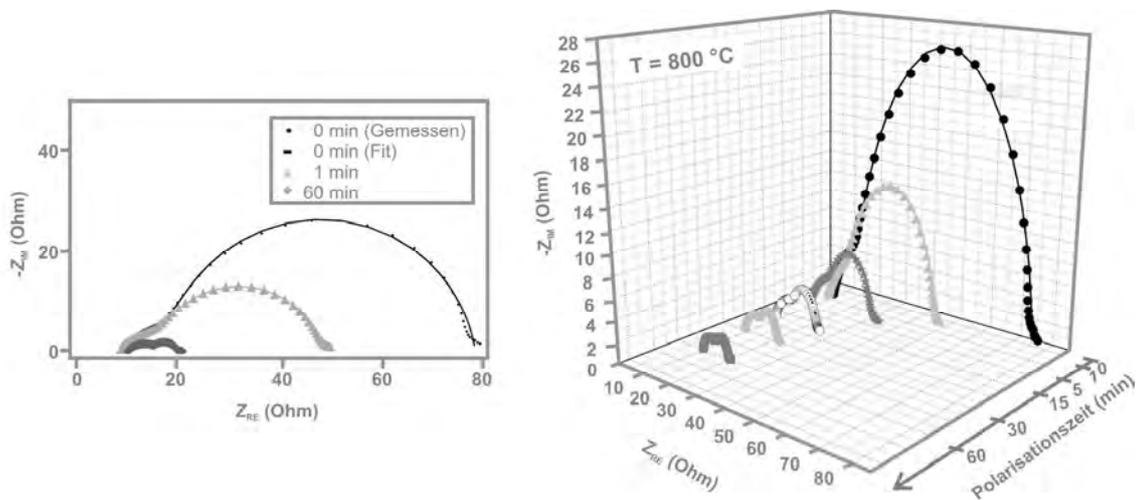


Abbildung 4.36: Nyquist-Diagramm einer kathodischen Polarisationsreihe an einer mittels PLD hergestellten LSM-Dünnschichtelektrode unter Atmosphärenbedingungen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem angelegten kathodischen Potenzial von $V_{\text{AG}} = -2,5 \text{ V}$. Während der kathodischen Polarisierung kommt es zu einer Aktivierung der Elektrode, die vor allem in den ersten Minuten der Polarisierung stark ausgeprägt ist.

Die HREM-Aufnahme (Abb. 4.37) einer Probe vor und nach der kathodischen Polarisation für 30 Minuten bei einem kathodischen Potenzial von $V_{AG} = -2,5$ V zeigt eine deutliche durch den Stromfluss hervorgerufene Veränderung der Elektrodenmorphologie. Die vorher glatte Oberfläche wird durch die kathodische Polarisation deutlich aufgeraut und man kann kleine Partikel im Größenbereich einiger 100 nm erkennen.

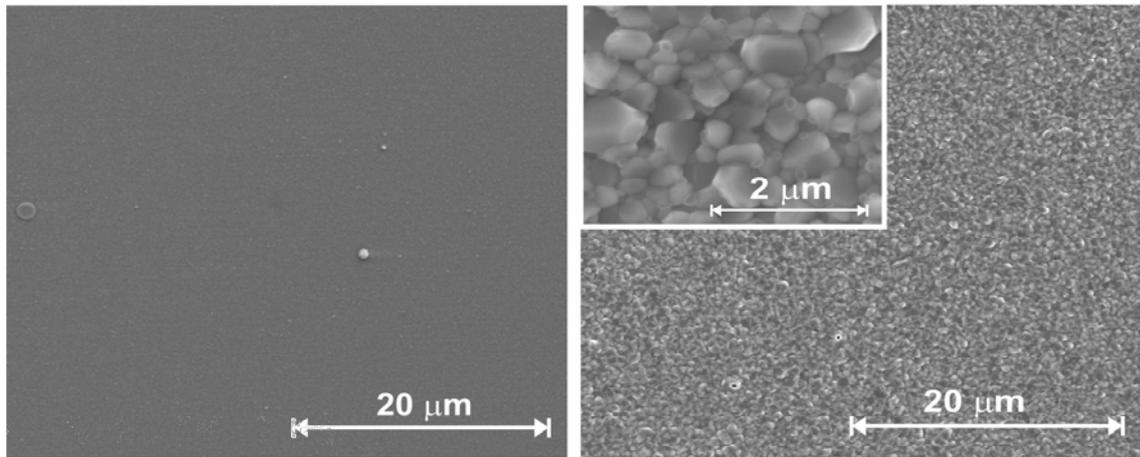


Abbildung 4.37: HREM-Aufnahme einer frisch präparierten (links) und einer für 30 Minuten bei 600 °C unter Atmosphärenbedingungen kathodisch polarisierten ($V_{AG} = -2,5$ V) LSM-Dünnschichtelektrode (rechts). Durch die elektrochemische Polarisation kommt es zu deutlichen Veränderungen der Probenmorphologie in Form der Bildung kleiner Partikel.

Eine Erklärung für das entgegengesetzte Verhalten der Elektroden während der kathodischen Polarisation mit angelegten Potenzialen von $V_{AG} = -0,5$ V und $-2,5$ V könnte in den unterschiedlichen Größenordnungen der geflossenen Ströme liegen. Die Ströme während der Polarisation mit $V_{AG} = -0,5$ V waren im Bereich von -30 mA bis -50 mA, im Vergleich dazu waren die Ströme bei einem angelegten Potenzial von $V_{AG} = -2,5$ V um fast eine Größenordnung größer im Bereich von -200 mA bis -250 mA. Da die Deaktivierung der Elektrode während der kathodischen Polarisation vermutlich auf morphologische Änderungen zurückzuführen ist, während die Aktivierung durch einen der in Kapitel 4.3 beschriebenen Segregationsmechanismen erklärt werden kann, könnte eine mögliche Ursache für das unterschiedliche Verhalten darin liegen, dass bei den höheren Strömen die Segregationsvorgänge gegenüber den morphologischen Änderungen überwiegen, während bei den geringeren Strömen die Segregation so gering ausgeprägt ist, dass die morphologischen Änderungen dominieren und damit für die Deaktivierung verantwortlich sind. Nach den Untersuchungen von Jiang [Jian04, Jian06] findet die Segregation der passivierenden Spezies zu Beginn sehr schnell statt, während morphologische Änderungen nach Kuznecov [Kuzn03] eher langsam ablaufen. Dies Verhalten könnte erklären, warum bei vielen Proben bei einem angelegten Potenzial von $V_{AG} = -0,5$ V zu Beginn der Polarisation eine Aktivierung stattfindet, die dann aber in eine Deaktivierung übergeht.

Anodische Polarisation

Die in der Literatur beschriebene Deaktivierung der LSM-Elektroden unter anodischer Polarisation konnte bei den mittels Siebdruck hergestellten porösen Proben bestätigt werden. In Abb. 4.38 ist das Verhalten einer mittels Siebdruck hergestellten Elektrode bei 800 °C und einem angelegten elektrochemischen Potenzial von $V_{AG} = + 0,5$ V gezeigt. Nach Anlegen des anodischen Potenzials von $V_{AG} = + 0,5$ V für eine Minute vergrößert sich der Gesamtwiderstand um ca. 10 Prozent. Am Ende der Polarisation ist der Gesamtwiderstand um ca. 100 Prozent größer als der ursprüngliche Wert.

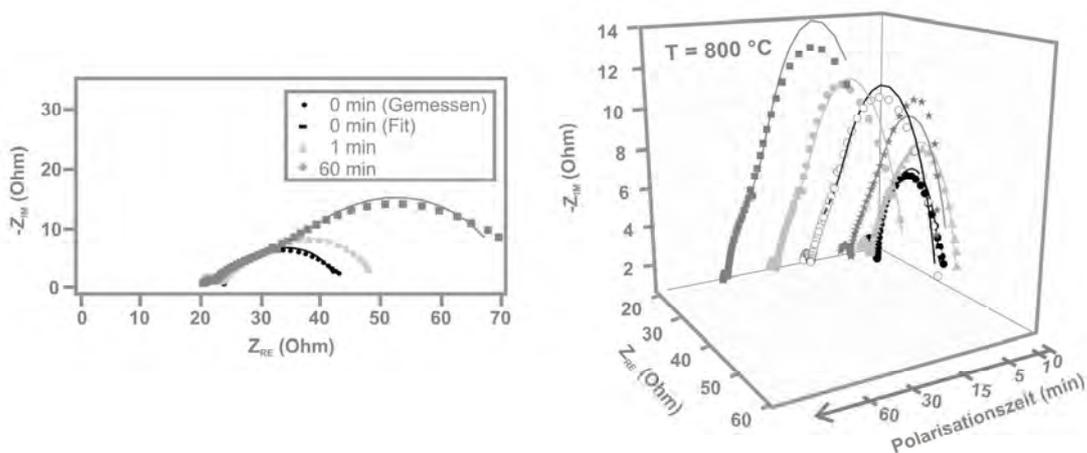


Abbildung 4.38: Nyquist-Diagramm einer anodischen Polarisationsreihe an einer mittels Siebdruck hergestellten porösen LSM-Elektrode unter Atmosphärenbedingungen bei 800 °C und einem angelegten anodischen Potenzial von $V_{AG} = + 0,5$ V. Während der anodischen Polarisation tritt eine Deaktivierung der Elektrode, erkennbar an der Vergrößerung des Impedanzsignals, auf.

Die HREM-Aufnahme der untersuchten Probe (Abb.4.39) zeigt, dass keine Veränderungen der Morphologie zu beobachten sind.

Identisches Verhalten konnte auch bei den weiteren Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen (600 °C - 800 °C) beobachtet werden, sodass auf eine Abbildung verzichtet wird.

Abweichende Ergebnisse von diesem Verhalten zeigen die Dünnschichtelektroden. Entgegen der erwarteten Deaktivierung konnte meist eine Aktivierung während der anodischen Polarisation beobachtet werden (Abb. 4.40). Die Aktivierung trat besonders stark in den ersten Minuten der Polarisation auf, eine danach auftretende Deaktivierung konnte bei einer Vielzahl an Proben studiert werden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Prozess, der die Deaktivierung der Elektrode zur Folge hat, von einem schneller auftretenden Prozess zu Beginn der Polarisation überlagert wird. Auch bei angelegten kathodischen Potenzialen von $V_{AG} = + 2,0$ V konnte stets eine zu Beginn auftretende Aktivierung, gefolgt von einer langsameren Deaktivierung beobachtet werden, sodass auf eine Abbildung der Übersicht halber hier ebenfalls verzichtet wird.

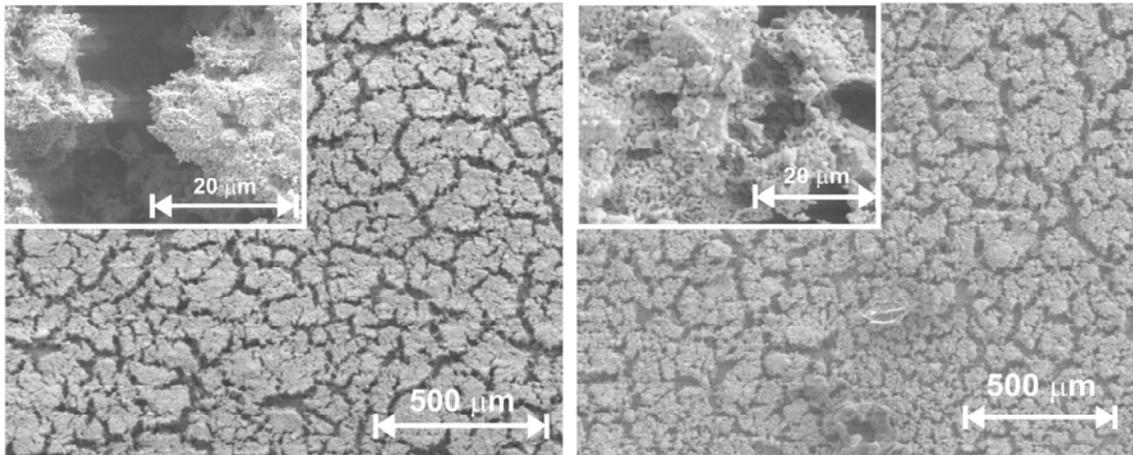


Abbildung 4.39: HREM-Aufnahme einer frisch präparierten (links) und einer für 1 Stunde bei 800 °C unter Atmosphärenbedingungen anodisch polarisierten ($V_{AG} = + 0,5 \text{ V}$) Siebdruckelektrode (rechts). Es sind keinerlei morphologische Änderungen festzustellen.

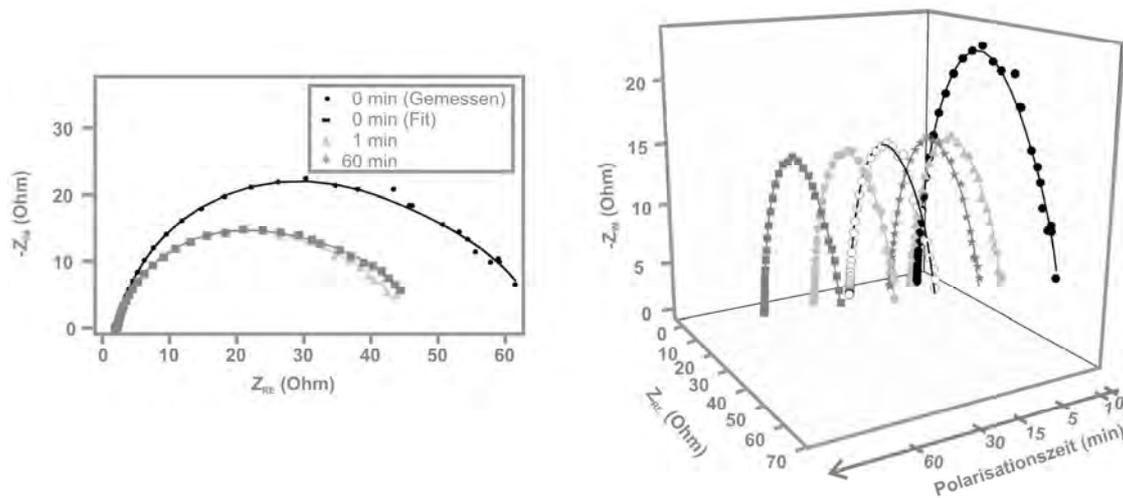


Abbildung 4.40: Nyquist-Diagramm einer anodischen Polarisationsreihe an einer mittels PLD hergestellten LSM-Dünnschichtelektrode unter Atmosphärenbedingungen bei 800 °C und einem angelegten anodischen Potenzial von $V_{AG} = + 0,5 \text{ V}$. Nach einer anfänglich auftretenden Aktivierung tritt die erwartete Deaktivierung auf.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann anhand der im Folgenden dargestellten HREM-Aufnahme der untersuchten Proben begründet sein. Die Aufnahmen zeigen deutliche Veränderungen der Elektrodenoberfläche, die durch die anodische Polarisation aufgetreten sind. Über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilt kommt es zur Ausbildung von Blasen und zu Abplatzungen der vorher dichten Elektrode. Diese Abplatzungen stellen eine Vergrößerung der Dreiphasengrenze der Elektrode dar und sind somit verantwortlich für die Aktivierung der Elektrode unter anodischen Potenzialen. Die Entstehung dieser Abplatzung tritt gerade zu Beginn der anodischen Polarisation sehr stark auf. Nähere Untersuchungen hierzu sind in Kapitel 4.4 zu finden.

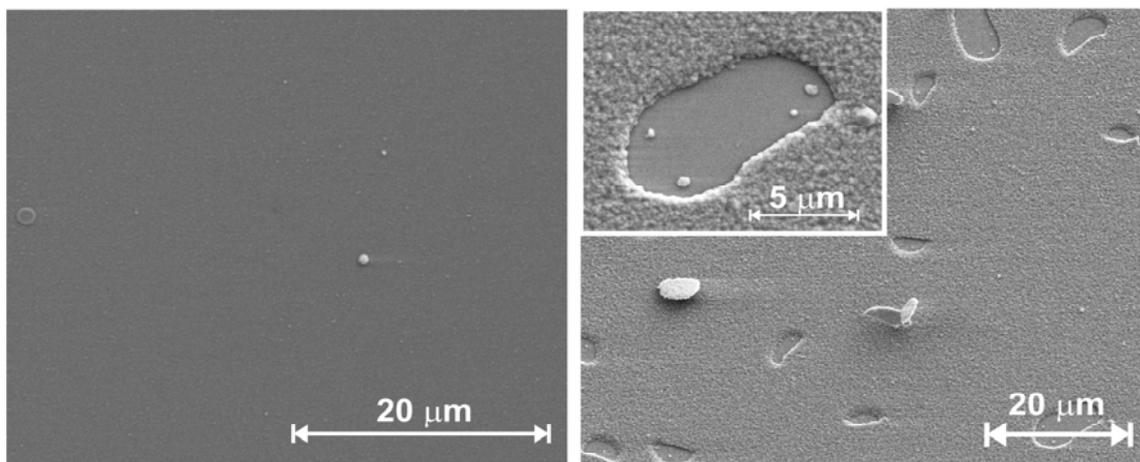


Abbildung 4.41: HREM-Aufnahme einer frisch präparierten (links) und einer für 30 Minuten bei 600 °C unter Atmosphärenbedingungen anodisch polarisierten ($V_{AG} = +2,0$ V) Dünnelektrode (rechts). Durch die elektrochemische Polarisation kommt es zu einer teilweisen Abplatzung der Elektrodenoberfläche, was eine Vergrößerung der Dreiphasengrenze und damit eine Aktivierung der Elektrode zur Folge hat.

Diskussion der Ergebnisse zum System LSM(O₂)|YSZ

In den vorgestellten Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass LSM-Elektroden durch Anlegen eines kathodischen Potenzials aktiviert und durch ein entsprechend entgegengesetztes Potenzial deaktiviert werden.

Die porösen mittels Siebdruck hergestellten LSM-Elektroden zeigen ein Verhalten während der elektrochemischen Polarisation, welches die bisher veröffentlichten Literaturergebnisse bestätigt. Während unter kathodischer Polarisation eine deutliche Aktivierung der Elektrode auftritt, kommt es unter anodischer Polarisation zu der entsprechenden Deaktivierung. Mögliche morphologische Veränderungen, hervorgerufen durch die elektrochemische Polarisation, konnten mittels HREM-Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Die LSM-Dünnschichtelektroden (PLD-Proben) zeigen kein einheitliches Verhalten, was damit zu erklären ist, dass zusätzlich zu den Segregationsprozessen noch morphologische Änderungen auftreten. Bei der kathodischen Polarisation tritt die erwartete Aktivierung der Elektrode erst bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2,5$ V auf. Bei niedrigeren Spannungen ($V_{AG} = -0,5$ V) kann zumeist eine Deaktivierung beobachtet werden, die durch morphologische Änderungen, wie sie in den HREM-Untersuchungen gezeigt wurden, erklärbar ist. Eine genauere Aufklärung zu den auftretenden morphologischen Veränderungen während der elektrochemischen Polarisation ist in Kapitel 4.4 gegeben. Die erwartete Deaktivierung während der anodischen Polarisation konnte bei den hier gemachten Untersuchungen nur in wenigen Fällen bestätigt werden. Bei den meisten Experimenten trat zu Beginn der Polarisation eine Aktivierung auf, die erst nach einigen Minuten in die erwartete Deaktivierung übergeht. Ein ähnliches Verhalten wie das hier beobachtete ist bisher nur von der Arbeitsgruppe La O' [laO07, laO09] berichtet worden. Allerdings wurde mit Spannungen im Bereich von $+5$ V bis teilweise $+10$ V gearbeitet, sodass auch hier kein direkter Vergleich gezogen werden kann. Das Verhalten wurde mit der Bildung von Blasen und der daraus resultierenden größeren Dreiphasengrenze erklärt. Warum Untersuchungen gerade im niedrigeren Polarisationsbereich fehlen, ist unklar. Gerade unter dem Aspekt, dass bei den bisher realisierten Brennstoffzellensystemen die Arbeitsspannung pro Zelle zwischen $0,5$ V und $0,7$ V liegt [Henn01] sind Untersuchungen in diesem Spannungsbereich von Bedeutung.

Durch die vergleichenden Untersuchungen an porösen LSM-Elektroden und an LSM-Dünnschichtelektroden konnte gezeigt werden, dass bei den porösen Elektroden nur Segregationsprozesse, wie sie in Kapitel 4.3 beschrieben sind, für die beobachtete Aktivierung bzw. Deaktivierung verantwortlich sind. Bei den Dünnschichtelektroden, welche in allen weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet wurden, müssen neben den beschriebenen Segregationsprozessen auch morphologische Änderungen berücksichtigt werden.

4.6.2 Hochdruck-Röntgenabsorptionsspektroskopie (HP-XPS)

Da eine Übertragung der bisher gewonnenen Erkenntnisse zum Verhalten des Elektroden-systems LSM(O₂)|YSZ während der elektrochemischen Polarisation auf die realen Arbeitsbedingungen einer SOFC aufgrund der direkten Abhängigkeit der Oberflächenprozesse vom Sauerstoffpartialdruck nicht möglich ist, wurde ein erstes *in situ*-Hochdruck-XPS-Experiment durchgeführt. Die Untersuchungen sollten der Abschätzung dienen, ob ein solches *in situ*-Polarisationsexperiment unter diesen Bedingungen möglich ist und einen ersten Hinweis darauf geben, wie stark die Abweichungen zum Verhalten unter UHV-Bedingungen sind. Die Durchführung der Experimente fand in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Michael Gottfried an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg statt.

Analog zu der experimentellen Vorgehensweise bei den UHV-Messungen in Trieste wurden die Elektroden bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2,5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = +2,0$ V (anodisch) bei einem herrschenden Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 1$ mbar polarisiert. Die Änderung der Oberflächenzusammensetzung wurde anhand der relativen Intensitäten der Spektrallinien der Sr 3d, Mn 2p, La 4d und O 1s Linien nachgewiesen.

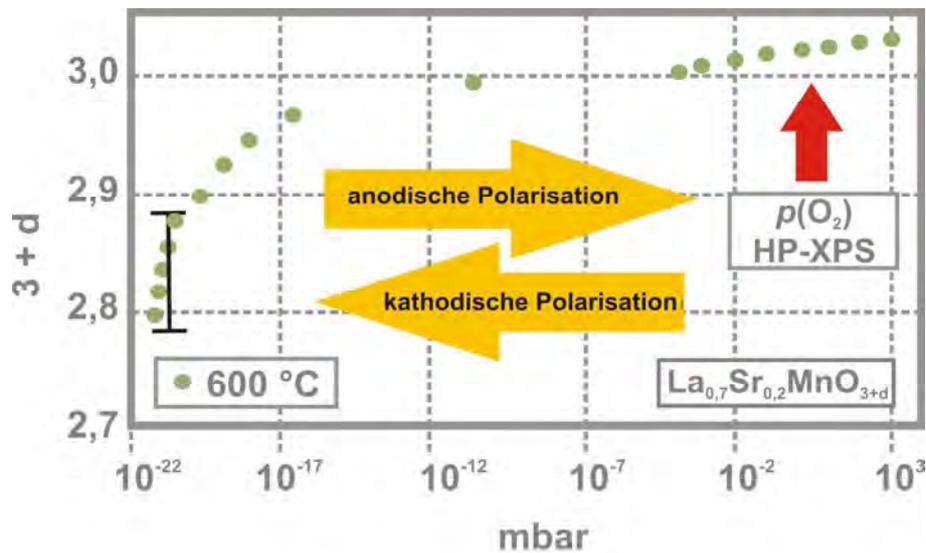


Abbildung 4.42: Stöchiometriebereich während der Durchführung der Hochdruck-XPS-Experimente [Mizu00].

Während der Durchführung der Hochdruckexperimente befindet sich die LSM-Phase defektchemisch betrachtet im Sauerstoffüberschussbereich (Abb. 4.42). Die dominierenden Defekte im Material sind Kationenleerstellen, die Elektrodenoberfläche ist mit Strontium in Form von Strontiumoxid angereichert.

Während der elektrochemischen Polarisation wird analog zu den Untersuchungen unter UHV-Bedingungen die Sauerstoffaktivität lokal verändert und Oberflächensegregationsprozesse treten auf. Eine lokale Erniedrigung des Sauerstoffpartialdrucks wird durch Anlegen eines kathodischen Potentials erzeugt. Die LSM-Phase geht lokal über in den Sauerstoffdefizitbereich, was mit einer Abnahme der Strontiumkonzentration auf der Elektrodenoberfläche verbunden ist. Wie schon in den UHV-Messungen geschehen, konnte diese Abnahme auch bei den Hochdruck-XPS-Messungen bestätigt werden. Während der kathodischen Polarisation trat eine Verkleinerung der Strontiumspektrallinie (Abb. 4.43a, grüne Linie) und damit eine Abnahme der Strontiumkonzentration auf der Elektrodenoberfläche auf. Im umgekehrten Fall konnte während der anodischen Polarisation, welche mit dem Übergang der LSM-Phase in den Sauerstoffüberschussbereich verbunden ist, eine erneute Intensitätszunahme der Strontiumspektrallinie (Abb. 4.43a, blaue Linie) beobachtet werden.

Im Gegensatz zu dem Verhalten des Strontiums konnte bei den Elementen Mangan und Lanthan ein deutlicher Unterschied zu den UHV-Messungen nachgewiesen werden. Die Manganspektren, aufgenommen bei den hohen Druckbedingungen (Abb. 4.43b), zeigen über die gesamte Experimentierdauer unabhängig von einem angelegten elektrochemischen Potential eine Konstanz in der Intensität der Spektrallinie. Während der UHV-Messungen konnte im Vergleich zu diesem Ergebnis eine Segregation analog zu dem Verhalten des Strontiums festgestellt werden. Das unterschiedliche Verhalten deutet darauf hin, dass bei den Messungen im hohen Druckbereich die Defektchemie alleine durch eine Segregation des A-Kations (Strontium) beschrieben werden kann, während im Falle der UHV-Messungen eine Segregation beider Elemente auftritt.

Im Falle des Lanthans konnte keine Änderung der Signalintensität durch Anlegen eines elektrochemischen Potentials während der Hochdruck-XPS-Messungen nachgewiesen wer-

den. Auch dieses Ergebnis ist abweichend von den zuvor gemachten UHV-Messungen, bei denen eine Intensitätszunahme des Lanthansignals während der kathodischen Polarisation beobachtet wurde, und die entsprechende Abnahme während der anodischen Polarisation. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die existierenden Defektmodelle [Vanc08, LaO09], die das Lanthan als aktive Oberflächenspezies identifizieren, nochmals überdacht werden müssen.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass ein solches Hochdruckexperiment durchaus interessante Ergebnisse liefert und das mit dieser Technik die Kluft zwischen den Untersuchungen unter UHV-Bedingungen zu den realen Arbeitsbedingungen einer Brennstoffzelle geschlossen werden kann. Eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten während der XPS-Messungen unter UHV-Bedingungen im Vergleich zu den Untersuchungen im höheren Druckbereich ist aufgrund der geringen Anzahl an Messungen relativ schwierig bzw. eine Wiederholung des Experimentes im besten Falle an einer Hochdruck-XPS-Anlage mit Synchrotronstrahlung ist nötig, um einen genaueren Einblick in das Verhalten der LSM-Phase unter diesen Bedingungen zu erhalten. Da während der durchgeführten Messungen gerätetechnisch eine Grenze erreicht wurde, in Bezug auf die Signalintensitäten als auch wegen der fehlenden örtlichen Auflösung, wurden die Untersuchungen während der vorliegenden Arbeit nicht weiterverfolgt. Experimente bei verschiedenen Druckbedingungen mit besonderer Konzentration auf den Druckbereich der real arbeitenden Brennstoffzelle wären aber durchaus eine interessante zukünftige Aufgabe, die bei der Weiterentwicklung dieser Technologie eine wichtige Rolle spielen wird.

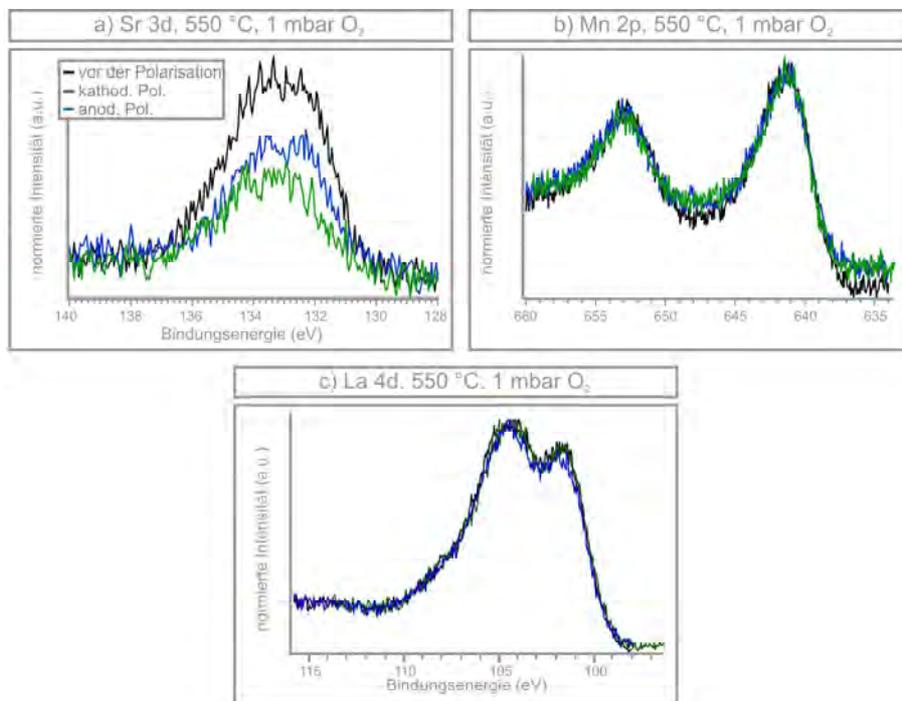


Abbildung 4.43: Ergebnisse der Hochdruck-XPS-Experimente aufgenommen bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) = 1$ mbar und verschiedenen angelegten Spannungen (kathodisch: $V_{\text{AG}} = -2,5$ V und anodisch $V_{\text{AG}} = +2,0$ V).

4.7 Literaturangaben

- [Aarn90] W. A. M. Aarnik, A. Wieshaupt, A. von Silfhout, *Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) and a modified Levenberg-Marquardt fit procedure: a new combination for modeling thin layers*, Applied Surface Science, **45** (1), (1990), 37-48
- [Adle97] S. B. Adler, J. A. Lane, B. C. H. Steele, *Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes*, Journal of the Electrochemical Society, **143** (11), (1996), 3554-3564
- [Alon97] J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. MacManus-Driscoll, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Cohen, M. T. Fernandes-Diaz, *Non-stoichiometry, structural defects and properties of LaMnO_{3+δ} with high δ values (0,11 ≤ δ < 29)*, Journal of Materials Chemistry, **7** (10), (1997), 2139-2144
- [Back08] M. Backhaus-Ricoult, K. Adib, T. St. Clair, B. Luerssen, L. Gregoratti, A. Barinov, *In-situ study of operating LSM/YSZ cathodes under polarization by photoelectron microscopy*, Solid State Ionics, **179**, (2008), 891-895
- [Back08(2)] M. Backhaus-Ricoult, *SOFC - A Playground for solid state electrochemistry*, Solid State Ionics, **10**, (2008), 670-688
- [Baum05] F. S. Baumann, J. Fleig, M. Konuma, U. Starke, H.-U. Habermeier, J. Maier, *Strong Performance Improvement of La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} SOFC Cathodes by Electrochemical Activation*, Journal of the Electrochemical Society, **152** (10), (2005), A2074-A2079
- [Bran06] M. C. Brant, T. Matencio, L. Dessemond, R. Z. Domingues, *Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface*, Solid State Ionics, **177**, (2006), 915-921
- [Bric02] V. Brichzin, J. Fleig, H.-U. Habermeier, G. Cristiani, J. Maier, *The geometry dependence of the polarization resistance of Sr-doped LaMnO₃ microelectrodes on yttria-stabilized zirconia*, Solid State Ionics, **152-153**, (2002), 499-507
- [Brug94] C. Brugnoni, M. Scagliotti, *Electrical characterization of lanthanum zirconate reaction layers by impedance spectroscopy*, Solid State Ionics, **73**, (1994), 265-271
- [Cail07] N. Caillol, M. Pijolat, E. Siebert, *Investigation of chemisorbed oxygen surface segregation and effect of post-treatments on La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ powder and screenprinted layer of solid oxide fuel cell cathodes*, Applied Surface Science, **253**, (2007), 4641-4648
- [Cart92] S. Carter, A. Seluk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner, B. C. H. Steele, *Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides*, Solid State Ionics, **53-56**, (1992), 597-605
-

- [Chen03] X. J. Chen, S. H. Chan, K. A. Khor, *Cyclic voltammetry of (La,Sr)MnO₃ electrode on YSZ substrate*, Solid State Ionics, **164**, (2003), 17-25
- [Chen04] X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, *Electrochemical behavior of La(Sr)MnO₃ electrodes under cathodic and anodic polarization*, Solid State Ionics, **167**, (2004), 379-387
- [Chen08] A. Chen, G. Bourne, K. Siebein, R. DeHoff, E. Wachsman, K. Jones, *Characterization of Lanthanum Zirconate Formation at the A-Site-Deficient Strontium-Doped Lanthanum Manganite Cathode/Yttrium Stabilized Zirconia Electrolyte Interface of Solid Oxide Fuel Cells*, Journal of the American Chemical Society, **91** (8), (2008), 2670-2675
- [Chio94] G. Chiodelli, M. Scagliotti, *Electrical characterization of lanthanum zirconate reaction layers by impedance spectroscopy*, Solid State Ionics, **73**, 3-4, (1998), 265-271
- [Choi99] J. Choi, J. Zhang, S.-H. Liou, P. A. Dowben, E. W. Plummer, *Surfaces of the perovskite manganites La_{1-x}Ca_xMnO₃*, Physical Review B, **59** (20), (1999), 13453-13459
- [Choi01] J. H. Choi, J. H. Jang, S. M. Oh, *Microstructure and cathodic performance of La_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃/yttria-stabilized zirconia composite electrodes*, Electrochimica Acta, **46**, (2001), 867-874
- [CRC58] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58th Edition, 1977-1978
- [Deco99] P. Decorse, G. Caboche, L.-C. Dufour, *A comparative study of the surface and bulk properties of lanthanum-strontium-manganese oxides La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} as a function of Sr-content, oxygen potential and temperature*, Solid State Ionics, **117**, (1999) 161-169
- [DeSo00] R. A. De Souza, J. A. Kilner, J. F. Walker, *A SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3+δ}*, Material Letters, **43**, (2000), 43-52
- [Dufo97] L.-C. Dufour, G. L. Bertrand, G. Caboche, P. Decorse, A. El Anssari, A. Poirson, M. Vareille, *Fundamental and technological aspects of the surface properties and reactivity of some metal oxides*, Solid State Ionics, **101-103**, (1997), 661-666
- [Dull00] H. Dulli, P. A. Dowben, S.-H. Liou, E. W. Plummer, *Surface segregation and restructuring of colossal-magnetoresistant manganese perovskites La_{0,65}Sr_{0,35}MnO₃*, Physical Review B, **62** (22), R14629-R14632
- [Elli08] C. Ellinger, A. Stierle, I. K. Robinson, A. Nefedov, H. Dosch, *Atmospheric pressure oxidation of Pt(111)*, Journal of Physics, Condensed Matter, **20** 18, (2008), 184013
-

- [Endo00] A. Endo, H. Fukunaga, C. Wen, K. Yamada, *Cathodic reaction mechanism of dense La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-x} and La_{0,81}Sr_{0,09}MnO_{3-x} electrodes for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, **135**, (2000), 353-358
- [Ferg09] J. W. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Solid Oxide Fuel Cells, Materials, Properties and Performance*, Taylor and Francis Group, LLC, (2009)
- [Fist08] T. T. Fister, D. D. Fong, J. A. Eastman, P. M. baldo, M. J. Highland, P. H. Fuoss, K. R. Balasubramaniam, J. C. Meador, P. A. Salvador, *In situ characterization of strontium surface segregation in epitaxial La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ thin films as function of oxygen partial pressure*, Applied Physics Letters, **93**, (2008), 151904-151904-3
- [Flei03] J. Fleig, *Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Polarization Mechanism and Modeling of the Electrochemical Performance*, Annual Review of Materials Research, **33**, (2003), 361-382
- [Grun04] *CALPHAD Assessment of the La-Sr-Mn-O System and the Defect Chemistry of (La,Sr)MnO₃ Perovskites used as Solid Oxide Fuel Cell Cathode Materials*, N. Grundy, (2004), Diss. ETH No.15389
- [Hamm97] A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, M. Kleitz, A. Caneiro, *Electrocatalytic Properties and Nonstoichiometry of the High Temperature Air Electrode La_{1-x}Sr_xMnO₃*, Journal of the Electrochemical Society, **138**, 5, (1997), 1212-1216
- [Hage06] A. Hagen, R. Barfod, P. V. Hendriksen, Y.-L. Liu, S. Ramousse, *Degradation of Anode Supported SOFCs as a Function of Temperature and Current Load*, Journal of the Electrochemical Society, **153** (6), (2006), A1665-A1171
- [Hage08] A. hagen, Y. L. Liu, R. Barfod, P. V. Hendriksen, *Assessment of the Cathode Contribution to the Degradation of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society, **155** (10), (2008), B1047-B1052
- [Herl96] J. van Herle, A. J. McEvoy, K. Ravindranathan Thampi, *A study on the La_{1-x}Sr_xMnO₃ oxygen cathode*, Electrochimica Acta, **41**, (1996), 1447-1454
- [Heuv97] F. H. van Heuveln, H. J. M. Bouwmeester, F. P. F. van Berkel, *Electrode Properties of Sr-Doped LaMnO₃ on Yttria-Stabilized Zirconia; I. Three-Phase Boundary Area*, Journal of the Electrochemical Society, **144** (1), (1997), 126-133
- [Heuv97(2)] F. H. van Heuveln, H. J. M. Bouwmeester, *Electrode Properties of Sr-Doped LaMnO₃ on Yttria-Stabilized Zirconia; II. Electrode Kinetics*, Journal of the Electrochemical Society, **144** (1), (1997), 134-140
- [Hori98] T. Horita, K. Yamaji, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, *Active Sites Imaging for Oxygen Reduction at the La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_{3-x}/Yttria-Stabilized Zirconia Interface by Secondary-Ion Mass Spectrometry*, Journal of the Electrochemical Society, **145** (9), (1998), 3196-3202
-

- [Hori01] T. Hori, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, T. Kato, *Oxygen Transport at the LaMnO₃ Film/Yttria-Stabilized Zirconia Interface under Different Cathodic Overpotentials by Secondary Ion Mass Spectrometry*, Journal of the Electrochemical Society, **148** (5), (2001), J25-J30
- [Hori02] T. Horita, T. Tsunoda, K. Yamaji, N. Sakai, T. Kato, H. Yokokawa, *Microstructures and oxygen diffusion at the LaMnO₃ film/yttria-stabilized zirconia interface*, Solid State Ionics, **152-153**, (2002), 439-446
- [Huan05] Y. Huan, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Characterization of LSM-YSZ Composites Prepared by Impregnation Methods*, Journal of the Electrochemical Society, **152** (7), (2005), A1347-A1353
- [Imbi11] R. Imbihl, A. Toghan, *Comment on the Note by Vayenas and Vernoux on The Electrochemical Promotion of Ethylene Oxidation at a Pt/YSZ Catalyst*, Chemical Physics and Physical Chemistry, **12** (9), (2011), 1764-1766
- [Ioro97] T. Ioro, T. Hara, Y. Uchimato, Z. Ogumi, Z.-I. Takehara, *Preparation of Perovskite-Type La_{1-x}Sr_xMnO₃ Films by Vapor-Phase Processes and Their Electrochemical Properties*, Journal of the Electrochemical Society, **144** (4), (1997), 1362-1370
- [Jaco01] T. Jacobson, B. Zachau-Christiansen, L. Bay, M. J. Jorgensen, *Hysteresis in the solid oxide fuel cell cathode reaction*, Electrochimica Acta, **46**, (2001), 1019-1024
- [Jian98] Y. Jiang, S. Wang, Y. Zhang, J. Yan, W. Li, *Electrochemical reduction of oxygen on a strontium doped lanthanum manganite electrode*, Solid State Ionics, **110**, (1998), 111-119
- [Jian02] S. P. Jiang, J. P. Zhang, X. G. Zheng, *A comparative investigation of chromium deposition electrodes of solid oxide fuel cells*, Journal of the European Ceramic Society, **22**, (2002) 361-373
- [Jian03] S. P. Jiang, J. G. Love, *Observation of structural change induced by cathodic polarization on (La,Sr)MnO₃ electrodes of solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, **158**, (2003), 45-53
- [Jian05] S. P. Jiang, W. Wang, *Sintering and grain growth of (La,Sr)MnO₃ electrodes of solid oxide fuel cells under polarization*, Solid State Ionics, **176**, (2005), 1185-1191
- [Jian07] S. P. Jiang, *Activation, microstructure and polarization of solid oxide fuel cell cathodes*, Journal of Solid State Electrochemistry, **11**, (2007), 93-102
- [Jorg00] M. J. Jorgensen, P. Holtappels, C. C. Appel, *Durability test of SOFC cathodes*, Journal of Applied Electrochemistry, **30**, (2000), 411-418
-

- [Jorg01] M. J. Jorgensen, S. Primdahl, C. Bagger, M. Mogensen, *Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM-YSZ composite cathodes*, Solid State Ionics, **139** (11), (2001), 1-11
- [Jong03] M. P. Jong, V. A. Dediu, C. Taliani, W. R. Salaneck, *Electronic structure of La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ thin films for hybrid organic/inorganic spintronics applications*, Journal of Applied Physics, **94** (11), (2003), 7292-7296
- [Jong05] M. P. de Jong, I. Bergenti, V. A. Dediu, M. Fahlman, M. Marsi, C. Taliani, *Evidence for Mn²⁺ ions at surfaces of La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ thin films*, Physical review B, **71**, (2005), 014434
- [Kim01] J.-D. Kim, G.-D. Kim, J.-W. Moon, Y.-il Park, W.-H. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, C.-E. Kim, *Characterization of LSM-YSZ composite electrodes by ac impedance spectroscopy*, Solid State Ionics, **14** 3, (2001), 379-389
- [Koep05] E. Koep, C. Comspon, M. Liu, Z. Zhou, *A photolithographic process for investigation of electrode reaction site in solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, **176**, (2005), 1-8
- [Kumi03] H. Kumigashira, K. Horiba, H. Ohguchi, K. Ono, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, *In situ photoemission characterization of terminating-layer-controlled La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃ thin films*, Applied Physics Letters, **82** (20), (2003), 3430-3432
- [Kuzn03] M. Kuznecov, P. Otschik, P. Obenaus, K. Eichler, W. Schaffrath, *Diffusion controlled oxygen transport and stability at the perovskite/electrolyte interface*, Solid State Ionics, **157**, (2003), 371-378
- [LaO07] G. J. la O', B. Yildiz, S. McEuen, Y. Shao-Horn, *Probing oxygen reduction reaction kinetics of Sr-doped LaMnO₃ supported Y₂O₃-stabilized ZrO₂; EIS of Dense, Thin-Film Microelectrodes*, Journal of the Electrochemical Society, **154** (4), (2007), B427-B438
- [LaO09] G. J. la O, R. F. Savinell, Y. Shao-Horn, *Activity Enhancement of Dense Strontium-Doped Lanthanum Manganite Thin Films under Cathodic Polarization: A Combined AES and XPS Study*, Journal of Electrochemical Society, **156** (6), (2009), B771-B781
- [Laur96] H. Lauret, A. Hammou, *Localization of Oxygen Cathodic Reduction Zone at Lanthanum Manganite/Zirconia Interface*, Journal of the European Ceramic Society, **16**, 1996, 447-451
- [Lau85] S. K. Lau, S. C. Singhal, *High temperature interactions at solid oxide fuel cell interfaces*, Proc. Corrosion, **85** (1985), 79-80
-

- [Lee95] H. Y. Lee, W. S. Cho, S. M. Oh, H.-D. Wiemhöfer, W. Göpel, *Active reaction Sites for Oxygen Reduction in $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ Electrodes*, Journal of Electrochemical Society, **142** (8), (1995), 2659-2664
- [Lee03] Y.-K. Lee, J.-Y. Kim, Y.-K. Lee, I. Kim, H.-S. Moon, J.-W. Park, C. P. Jacobson, S. J. Visco, *Conditioning effects on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -yttria stabilized zirconia electrodes for thin-film solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, **115** (2), (2003), 219-228
- [Li93] Z. Li, M. Behruzi, L. Fuerst, D. Stöver, In: S. C. Singhal, H. Iwahara (Editor), *SOFC-III*, The Electrochemical Society, (1993), Pennington, NJ, 502
- [McIn04] S. McIntosh, S. B. Adler, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Effect of Polarization on and Implications for Characterization of LSM-YSZ Composite Cathodes*, Electrochemical and Solid-State Letters, **7** (5), (2004,) A111-A114
- [Mitc96] J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, S. D. Bader, *Structural phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: Relationship to magnetic and transport properties*, Physical Review B, **54** (9), 6172-6183
- [Mitt98] A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler, *$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formation and oxygen reduction kinetics of the $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ system*, Solid State Ionics, **111**, (1998), 185-218
- [Miyo02] S. Miyoshi, J.-O. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Y. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki, *Lattice creation and annihilation of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ caused by nonstoichiometry change*, Solid State Ionics, **154-155**, (2002), 257-263
- [Mizu91] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata, *Reaction Kinetics and Microstructure of the Solid Oxide Air Electrode $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$* , Journal of the Electrochemical Society, **138** (7), (1991), 1867-1873
- [Mizu91(2)] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya, T. Sasamoto, *Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$* , Solid State Ionics, **49**, (1991), 111-118
- [Mizu92] J. Mizusaki, *Nonstoichiometry, diffusion and electrical properties of perovskite-type oxide electrode materials*, Solid State Ionics, **1992**, 79-91
- [Mizu96] J. Mizusaki, T. Saito, H. Tagawa, *A Chemical Diffusion-Controlled Electrode Reaction at the Compact $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Stabilized Zirconia}$ Interface in Oxygen Atmospheres*, Journal of the Electrochemical Society, **143** (10), (1996), 3065-3073
- [Mizu00] J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto, *Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$* , Solid State Ionics, **129**, (2009), 163-177
-

- [Mizu00(2)] J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, T. Hashimoto, *Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric La_{1-x}Sr_xMnO₃*, Solid State Ionics, **132**, (2000), 167-180
- [Mori99] M. Mori, T. Abe, H. itoh, O. Yamamoto, G. O. Shen, Y. Takeda, N. Imanishi, *Reaction mechanism between lanthanum manganite and yttria doped cubic zirconia*, Solid State Ionics, **123**, (1999), 113-119
- [Murr98] E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO₃/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ cathodes: an impedance spectroscopy study*, Solid State Ionics, **110**, (1998), 235-243
- [Oste93] M. J. L. Ostergard, M. Mogensen, *ac Impedance Study of the Oxygen Reduction Mechanism on La_{1-x}Sr_xMnO₃ in Solid Oxide Fuel Cells*, Electrochimica Acta, **38** (14), (1993), 2015-2020
- [Ponc00] S. Ponce, M. A. Pena, J. L. Fierro, *Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites*, Applied Catalysis B: Environmental, **24**, (2000), 193-205
- [Pöpk11] H. Pöpke, E. Mutoro, C. Raiß, B. Luerßen, M. Amati, M. K. Abyaneh, L. Gregoratti, J. Janek, *The role of platinum oxide in the electrode system Pt(O₂)/yttria-stabilized zirconia*, Electrochimica Acta, *in press*, (2011)
- [Poul92] F. W. Poulsen, N. van der Puil, *Phase relations and conductivity of Sr- and La-zirconates*, Solid State Ionics, **53-56**, (1992), 777-783
- [Roos91] J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, *A New Defect Model to Describe the Oxygen Deficiency in Perovskite-Type Oxides*, Journal of Solid State Chemistry, **93**, (1991), 212-219
- [Roos94] J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, R. B. Helmholtz, H. W. Zandbergen, *The Defect Chemistry of LaMnO_{3+δ}, 2. Structural Aspects of LaMnO_{3+δ}*, Journal of Solid State Chemistry, **110**, (1994), 100-105
- [Roos95] J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke, *Phases in the Perovskite-Type LaMnO_{3+δ} Solid Solution and the La₂O₃-Mn₂O₃ Phase Diagram*, Journal of Solid State Chemistry, **114**, (1995), 516-523
- [Shir72] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Physical Review B, **5**, (1972), 4709-4714
- [Sieb94] E. Siebert, *Electrocatalysis and Morphology at Cathode Materials for Oxygen Reaction on Solid Oxide Ionic Conductors*, Electrochimica Acta, **39** (11/12), (1994), 1621-1625
-

- [Sieb95] E. Siebert, A. Hammouche, M. Kleitz, *Impedance spectroscopy analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -yttria-stabilized zirconia electrode kinetics*, *Electrochimica Acta*, **40**, 11, (1995), 1741-1753
- [Smit09] J. R. Smith, A. Chen, D. Gostovic, D. Hickey, D. Kundinger, K. L. Duncan, R. T. DeHoff, K. S. Jones, E. D. Wachsman, *Evaluation of the relationship between cathode microstructure and electrochemical behavior for SOFCs*, *Solid State Ionics*, **180**, (2009), 90-98
- [Srid95] S. Sridhar, V. Stancovski, U. B. Pal, *Effect of oxygen-containing species on the impedance of the Pt/YSZ interface*, *Solid State Ionics*, **100** 1-2, (1995), 17-22
- [Tedm69] C. S. Tedmon Jr., H. S. Spacil, S. P. Mitoff, *Cathode Materials and Performance in High-Temperature Zirconia Electrolyte Fuel Cells*, *Journal of the Electrochemical Society*, **116** (9), (1969), 1170-1175
- [Togh10] A. Toghan, L. M. Rosken, R. Imbihl, *The Electrochemical Promotion of Ethylen Oxidation at a Pt/YSZ Catalyst*, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **11** (7), (2010), 1452-1459
- [Vanc08] A. A. Vance, S. McIntosh, *Performance and Activation Behavior of Surface-Doped Thin-Film $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ cathodes*, *Journal of the Electrochemical Society*, **155** (1), (2008), B1-B7
- [Vaye02] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions*, Springer US; Auflage: 1, (2002)
- [Vaye11] C. G. Vayenas, P. Vernoux, *Note on The Electrochemical Promotion of Ethylen Oxidation at a Pt/YSZ Catalyst*, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **12** (9), (2011), 1761-1763
- [Vovk05] G. Vovk, X. Chen, C. A. Mims, *In Situ Studies of Perovskite Oxide Surfaces under Electrochemical Polarization*, *Journal of Physical Chemistry*, **109**, (2005), 2445-2454
- [Wang04] W. Wang, S. P. Jiang, *Effect of polarization on the electrode behaviour and microstructure of $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ electrodes of solid oxide fuel cells*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **8**, (2004), 914-922
- [Wang06] W. Wang, S. P. Jiang, *A mechanistic study on the activation process of $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ electrodes of solid oxide fuel cells*, *Solid State Ionics*, **177**, (2006), 1361-1369
- [Wu05] Q.-H. Wu, M. Liu, W. Jaegermann, *X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$* , *Material Letters*, **59**, (2005), 1480-1483
-

- [Yama87] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, *Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells*, Solid State Ionics, **22** (2-3), (1987), 241-246
- [Yang04] C.-C. T. Yang, W.-C. J. Wei, *Reaction Kinetics and Mechanism between La_{0,65}Ca_{0,3}MnO₃ and 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia*, Journal of the American Chemical Society, **87** (6), (2004), 1110-1116
- [Yasu96] I. Yasuda, K. Ogasawa, M. Hishinuma, T. Kawada, M. Dokiya, *Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)MnO_{3±δ}*, Solid State Ionics, **86-88**, (1996), 1197-1201
- [Zhan95] Z. T. Zhang, O. Y. Lin, Z. L. Tang, In: M. Dokiya, H. Tagawa, H. S. C. Singhal (Editor), *SOFC-IV*, The Electrochemical Society, (1995), Pennington, NJ, 502
- [Zhen99] F. Zheng, L. R. Pederson, *Thermodynamic Properties of Sr-Doped LaMnO₃ Perovskite in the La-Sr-Mn-O System*, Journal of the Electrochemical Society, **146** (8), (1999), 2817-2820
-

5 Das System $\text{LSCrM}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$

Die experimentelle Vorgehensweise bei der Untersuchung des Elektrodensystems $\text{LSCrM}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$ erfolgte analog zu den Arbeiten am System $\text{LSM}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$. Da sich die Defektchemie der LSCrM -Phase von der des LSM ableiten lässt, wird in diesem Abschnitt nur auf die wichtigsten Aspekte, in denen sich beide Systeme voneinander unterscheiden, eingegangen. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand wie schon beim System $\text{LSM}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$ eine Aufklärung der ablaufenden Prozesse während der elektrochemischen Polarisation sowie das Aufstellen eines umfassenden Defektmodells.

5.1 Einleitung

Bei einer herkömmlichen Brennstoffzelle sind Kathode und Anode durch den gasdichten Elektrolyten voneinander getrennt, sodass die Kathode nur oxidierenden Bedingungen und die Anode nur reduzierter Atmosphäre ausgesetzt ist. Während des Zellbetriebs wird an der Kathode molekularer Sauerstoff verbraucht. Abhängig von der Einbaukinetik kann der Verbrauch von Sauerstoff zu einer lokalen Abnahme der Sauerstoffaktivität vor allem im Bereich der Dreiphasengrenze führen. Dies führt bei den herkömmlich verwendeten Kathodenmaterialien zu erheblichen Schwierigkeiten. Lanthanstrontiummanganate neigen unter reduktiven Bedingungen zur langsamen Zersetzung in die einzelnen Oxide, wodurch die benötigte Langzeitstabilität der Zellen nicht gegeben ist.

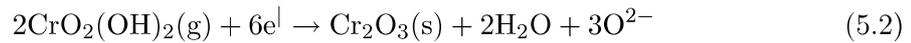
Aktuelle Bemühungen in der Forschung zielen auf die Entwicklung eines neuen Kathodenmaterials, welches stabil sowohl in reduzierender und oxidierender Atmosphäre arbeitet. Ein solches Material wäre auch ein wichtiger Beitrag im Hinblick auf den Durchbruch der symmetrischen Brennstoffzelle. Erste vielversprechende Ergebnisse bei der Entwicklung eines solchen Materials konnte Tao mit chromdotierten Lanthanmanganaten $(\text{La},\text{Sr})(\text{Cr},\text{Mn})\text{O}_3$ als alternatives Anodenmaterial veröffentlichen [Tao03, Tao04]. Der Sauerstoffdiffusionskoeffizient von $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ wurde von Raj [Raj06] bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Wert von $1,0 \cdot 10^{-10}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt und ist somit um zwei Größenordnungen höher im Vergleich zu herkömmlichen LSM -Kathoden. Dieses Ergebnis zeigt, dass diese Materialklasse auch als effektives Kathodenmaterial genutzt werden kann [Bast06].

Lanthanchromate werden herkömmlicherweise als Interkonnektoren in SOFCs eingesetzt. Ein Interkonnektor stellt den elektrischen Kontakt zwischen zwei benachbarten Zellen her und trennt die entsprechenden Gasräume voneinander. Konkrete Anforderungen an ein Material zur Verwendung als Interkonnektor in SOFCs sind daher eine gute elektronische Leitfähigkeit, chemische Stabilität unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen und thermische Kompatibilität mit den weiteren Zellmaterialien. All diese Anforderungen werden auch an Materialien für die Verwendung als Elektrode in symmetrischen SOFCs gestellt, sodass die Untersuchung der Lanthanchromate für diese Verwendung eine logische Konsequenz darstellt.

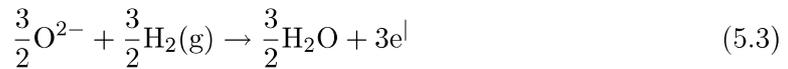
Die Defektchemie der Lanthanchromate kann ganz analog zu der Vorgehensweise in Kapitel 4 (Defektchemie des Systems LSM(O₂)|YSZ) behandelt werden. Auch die Lanthanchromate weisen eine ausgeprägte Sauerstoffnichtstöchiometrie auf, und bei Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks erfolgt zum Erreichen des neuen Gleichgewichtszustandes eine Defektchemie analog zu der des Systems LSM(O₂)|YSZ.

Problematisch ist die Verwendung von Lanthanchromaten als Elektroden im Hinblick auf eine Chromvergiftung der Zelle. LSM-Kathoden zeigen bei der Verwendung von chromhaltigen Materialien in einer SOFC starke Vergiftungserscheinungen. Taniguchi [Tani95] untersuchte den Einfluss von Chrom auf die Elektrodenkinetik von LSM-Kathoden und zeigte, dass die Steigerung des Polarisationswiderstandes direkt abhängig von der Menge an Chrom an der Kathoden|Elektrolyt-Grenzfläche war. Der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus sieht folgendermaßen aus: Chromoxide, die sich zumeist auf der Metalloberfläche der Interkonnektoren bilden, reagieren mit dem Luftsauerstoff und der Luftfeuchtigkeit zu Chrom(IV)-Spezies nach folgenden Gleichungen [Huan09, Hilp96]:

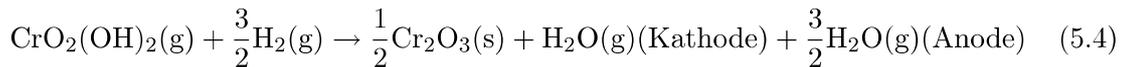
Kathode:



Anode:

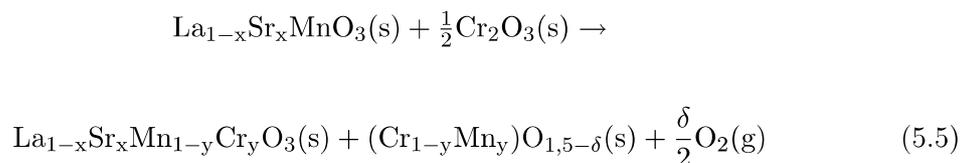


Gesamtreaktion:



Für die beschriebenen Reaktionen werden molekularer Sauerstoff und Elektronen benötigt, weswegen die Reaktion vor allem im Bereich der Dreiphasengrenze stattfindet. Für die eigentliche Zellreaktion (Sauerstoffreduktionsreaktion an der Kathode) werden ebenfalls diese Reaktionspartner benötigt. Als Folge stellt die Bildung der Chromoxide eine Konkurrenzreaktion zu der eigentlichen Elektrodenreaktion dar und führt somit zu einer Verschlechterung der Elektrodenkinetik.

Des Weiteren reagieren die gebildeten Chromoxide mit LSM-Kathoden zu Spinellverbindungen, die eine deutlich geringere elektronische Leitfähigkeit aufweisen und somit die Elektrodenkinetik noch weiter verschlechtern [Huan09].



Aufgrund dieser Vergiftungserscheinungen ist die Verwendung von chromhaltigen Kathodenmaterialien auf den ersten Blick nicht sehr geeignet. Dieser Nachteil wird allerdings durch die höhere Redoxstabilität kompensiert, sodass die Gesamtleistung der Zellen im Langzeitbetrieb nicht merklich schlechter ist [Bast06]. Untersuchungen von Raffaele [Raff91] haben zusätzlich gezeigt, dass bei geringen Chromkonzentrationen im LSM die elektronische Leitfähigkeit mit steigendem Chromgehalt immer geringer wird. Ist aber von vornherein eine recht hohe Konzentration an Chrom im Perowskitmaterial vorhanden, ist der Effekt einer weiteren Chromvergiftung gering.

Ein weiterer Vorteil den LSCrM-Elektroden gegenüber den herkömmlich verwendeten Anoden haben ist ihre hohe Toleranz gegenüber Schwefelvergiftungen und Kohlenstoffablagerungen während des Betriebs mit natürlichen Kohlenwasserstoffen.

Da es sich beim LSCrM um ein recht neues Material handelt und die Bestrebungen in der Forschung vor allem in Richtung Steigerung der Effizienz geht, sind zu diesem System Untersuchungen, die sich mit der Langzeitstabilität und im Besonderen den Degradationseffekten aufgrund von Segregationsprozessen beschäftigen, bisher kaum gemacht worden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine erste Studie in Bezug auf mögliche Veränderungen der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche und der Dreiphasengrenze während des Brennstoffzellbetriebs durchgeführt. Der Fokus der Untersuchungen lag auf einer möglichen Verwendung als Kathodenmaterial. Das bedeutet, dass die Experimente unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurden. Eine Betrachtung in Bezug auf die Verwendung als Anodenmaterial fand nicht statt, wäre aber für zukünftige Arbeiten eine durchaus denkbare Aufgabe. Die experimentelle Vorgehensweise sowie die Auswertung der Ergebnisse erfolgte analog zu den Untersuchungen am System LSM(O₂)|YSZ.

5.2 Ergebnisse und Diskussion des Systems LSCrM(O₂)|YSZ

Die Defektchemie der LSCrM-Phase während der hier durchgeführten Experimente ist, wie in Kapitel 4 am System LSM(O₂)|YSZ näher erläutert, von dem herrschenden Sauerstoffpartialdruck und der gewählten Temperatur abhängig. Während der Polarisationsexperimente wird die Sauerstoffaktivität lokal verändert und eine Änderung der Defektchemie in Form der Bildung von Sauerstoffleerstellen (kationische Polarisation) oder der Bildung von Kationenleerstellen durch die Segregation von Strontium auf die Elektrodenoberfläche und die Dreiphasengrenze (anionische Polarisation) tritt ein. Diese Änderungen sind entscheidend für die Elektrodenkinetik, da eine Bildung von Sauerstoffleerstellen die Sauerstoffdiffusion im Material erleichtert und somit eine Aktivierung der Elektrode die Folge ist, während die Bildung von Kationenleerstellen und die damit verbundene Bildung einer passivierenden Oxidphase auf der Elektrodenoberfläche eine Zellverschlechterung zur Folge hat. Zum besseren Verständnis der folgenden Absätze wird empfohlen, zunächst Kapitel 4 zu lesen, da dort eine genaue Beschreibung der Defektchemie und der Defektmechanismen, die unter den gewählten experimentellen Bedingungen Gültigkeit haben, gegeben ist.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Zellen wurden mittels Impedanzspektroskopie studiert. Im Mittelpunkt stand hierbei die Untersuchung einer Aktivierung während der kathodischen Polarisation bzw. eine entsprechende Deaktivierung während der anodischen

Polarisation. Eine Untersuchung von möglichen Morphologieänderungen hervorgerufen durch die elektrochemische Polarisation fand nicht im Detail statt, da bei dem zuvor untersuchten System LSM(O₂)|YSZ gezeigt werden konnte, dass morphologische Änderungen in Bezug auf die Eigenschaften der Elektrode im Brennstoffzellbetrieb eine untergeordnete Rolle spielen. *In situ*-XPS- und SIMS-Experimente hatten das Ziel, passivierende Oberflächenschichten, die sich während der elektrochemischen Polarisation bilden, nachzuweisen. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse waren Grundlage für den Artikel: *In situ study of electrochemical activation and surface segregation of the SOFC electrode material La_{0.8}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3±δ}* von Anne-Katrin Huber, Mareike Falk, Marcus Rohnke, Bjoern Luerßen, Luca Gregoratti, A. Matteo, Jürgen Janek, Phys. Chem. Chem. Phys., **14**, (2012), 751-758.

5.2.1 Impedanzspektroskopie

Die elektrochemischen Messungen am Elektrodensystem LSCrM|YSZ hatten das Ziel, zu untersuchen, inwieweit auch bei diesem Elektrodensystem eine Aktivierung bzw. Deaktivierung während der elektrochemischen Polarisation auftritt. Bei den Untersuchungen zeigte sich, dass die Präparationsbedingungen, sowie die äußeren Bedingungen während der experimentellen Durchführung einen starken Einfluss auf die Absolutwerte der Impedanzen haben. Aus diesem Grunde wird bei der folgenden Auswertung darauf verzichtet, Absolutwerte anzugeben. Da die Messungen das Ziel hatten, die Veränderungen während der elektrochemischen Polarisation zu untersuchen, ist eine Angabe dieser Wert auch nicht nötig, vielmehr sind nur die relativen Änderungen des Impedanzverhaltens während der elektrochemischen Polarisation von Interesse. Da die Impedanzmessungen vergleichbare Ergebnisse wie die Experimente am System LSM(O₂)|YSZ lieferten, werden im Folgenden nur die wichtigsten Ergebnisse, die zur Aufstellung des Defektmodells von grundlegender Bedeutung waren, dargestellt und diskutiert.

Kathodische Polarisation

Während der kathodischen Polarisation wird die Sauerstoffaktivität vor allem an der Elektrodenoberfläche, der LSCrM|YSZ-Grenzfläche und der Dreiphasengrenze stark erniedrigt. Durch das elektrochemische Pumpen werden Sauerstoffionen aus dem LSCrM-Gitter in das YSZ eingebaut, im Material wird lokal ein Sauerstoffdefizit in Form der Bildung von Sauerstoffleerstellen erzeugt. Die Bildung von Sauerstoffleerstellen erleichtert die Sauerstoffdiffusion im Material, wodurch eine Aktivierung wie in Abb. 5.1 gezeigt ist, erfolgt. Die Elektrodenaktivierung ist in den ersten Minuten der Polarisation stark ausgeprägt (Abb. 5.1, links), nimmt dann aber im weiteren Verlauf der Polarisation immer stärker ab (Abb. 5.1, rechts).

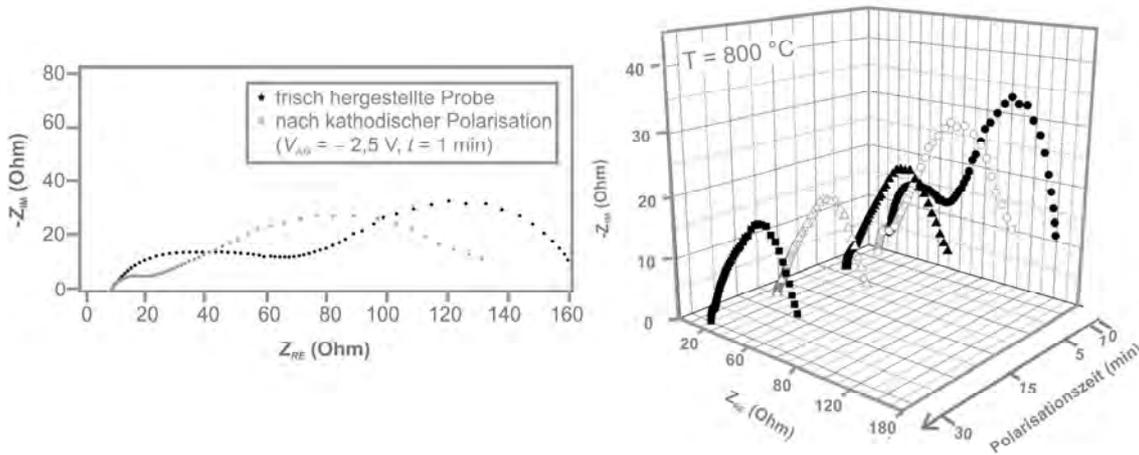
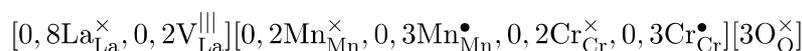
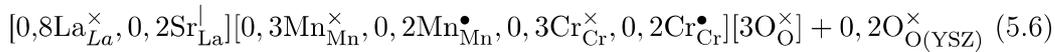


Abbildung 5.1: Impedanzspektren einer kathodischen Polarisationsreihe an einer LSCrM|YSZ-Elektrode ($V_{AG} = -2,5 \text{ V}$, $t = 1 \text{ min}$, $T = 800 \text{ °C}$) (links); die Aktivierung der Elektrode durch die elektrochemische Polarisation ist deutlich durch eine Verkleinerung der Impedanzhalbkreise zu erkennen.

Bei der Betrachtung der Änderung des Gesamtwiderstandes mit der Polarisationszeit (Abb. 5.2) ist erkennbar, dass zwei zeitlich getrennte Aktivierungsprozesse ablaufen. Ein schneller Prozess zu Beginn der kathodischen Polarisation (grün hinterlegter Bereich) und ein später einsetzender langsamerer Prozess (rot hinterlegter Bereich).

Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert die Betrachtung der Defektchemie während der experimentellen Durchführung der gemachten Messungen. Die unpolarisierten Proben wurden nach der PLD-Präparation für 3 Stunden bei 800 °C unter Atmosphärenbedingungen getempert. Unter diesen Bedingungen befindet sich das Material im Sauerstoffüberschussbereich (siehe Absatz, 4.5); die dominierenden Defekte in der LSCrM-Phase sind Kationenleerstellen. Der überschüssige Sauerstoff wird in einem neu gebildeten Untergitter eingebaut, welches durch die Segregation von Kationen aus der LSCrM-Phase heraus auf die Elektrodenoberfläche und an die Dreiphasengrenze gebildet wird. Die dabei entstehenden Oxide auf der Elektrodenoberfläche und an der Dreiphasengrenze sind schlechte elektronische Leiter und verschlechtern die Elektrodenkinetik deutlich. Während der kathodischen Polarisation wird zunächst die passivierende Oxidphase von der Elektrodenoberfläche durch eine Rücksegregation der Kationen in das LSCrM-Gitter unter gleichzeitiger Reduktion von Mangan- und Chromionen entfernt (Gleichung 5.6). Dieser Prozess ist aufgrund des Vorhandenseins von Kationenleerstellen im oberflächennahen Bereich der Elektrode relativ schnell und ist verantwortlich für die zu Anfang beobachtete schnelle Aktivierung der Zelle (Abb. 5.2, grün hinterlegter Bereich). Wie im nächsten Absatz gezeigt ist, konnte diese passivierende Oxidschicht auf der Elektrodenoberfläche mittels *in situ*-XPS- und SIMS-Untersuchungen als Strontiumoxid identifiziert werden.





Bei der weiteren Reduktion der LSCrM-Phase erfolgt die energetisch anspruchsvolle Bildung von Sauerstoffleerstellen, die zu der bereits erwähnten Verbesserung der Sauerstoffdiffusion und somit zu der langsameren Steigerung der Elektrodenkinetik führt (Gleichung 5.7, Abb. 5.2, rot hinterlegter Bereich).

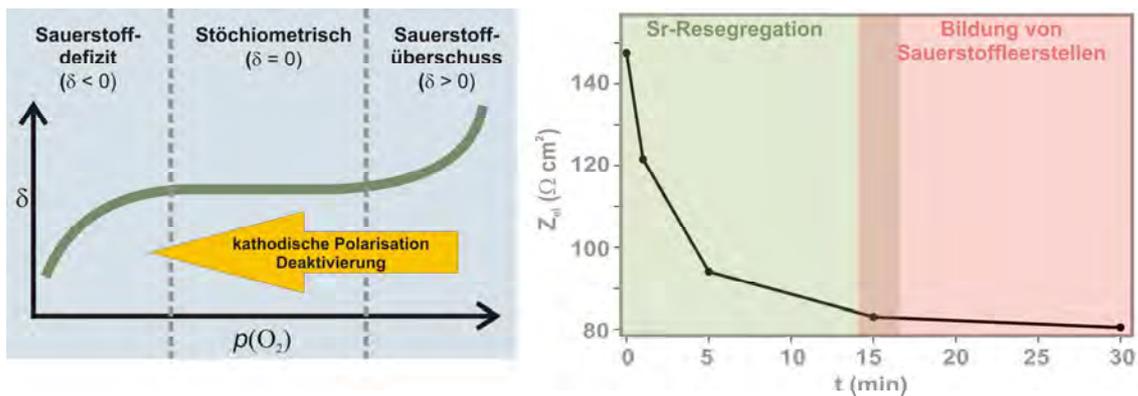
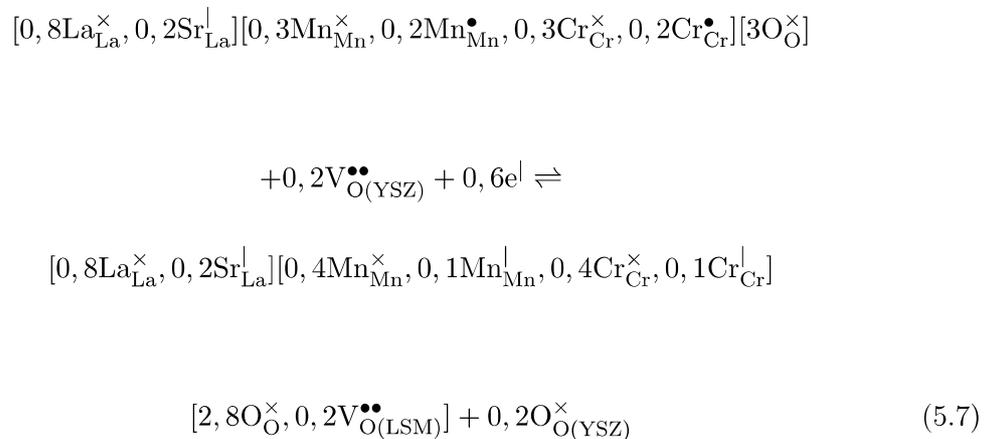


Abbildung 5.2: Während der kathodischen Polarisation wird lokal die Sauerstoffaktivität erniedrigt (links). Eine Auftragung der gemessenen Gesamtelektrodenwiderstände gegen die Polarisationszeit (rechts) zeigt zwei zeitlich getrennt ablaufende Prozesse. In einem schnellen Prozess werden Kationenleerstellen verbraucht (rechts, grüner Bereich), im Anschluss findet in einem langsameren Prozess die Bildung von Sauerstoffleerstellen statt (rechts, roter Bereich).

Anodische Polarisation

Durch Anlegen eines anodischen Potentials wird die Sauerstoffaktivität an der LSCrM|YSZ-Grenzfläche und der Dreiphasengrenze stark erhöht. Elektrochemisch gepumpter Sauerstoff wird aus dem Elektrolyten in Form von zweifach negativ geladenen Sauerstoffionen an die LSCrM|YSZ-Grenzfläche und die Dreiphasengrenze gepumpt, die LSCrM-Phase geht an diesen Bereichen über in den Sauerstoffüberschussbereich. Da dieser Übergang mit dem Verbrauch von Sauerstoffleerstellen verbunden ist, ist eine Deaktivierung der Elektrode während der kathodischen Polarisation zu erwarten. Die Impedanzuntersuchungen (Abb. 5.3, links) zeigen, dass zu Beginn der anodischen Polarisation zunächst eine Aktivierung auftritt, die erst nach einigen Minuten der Polarisation in die erwartete Deaktivierung (Abb. 5.3, rechts) übergeht. Die beobachtete Aktivierung zu Beginn der anodischen Polarisation ist, wie in Kapitel 4.3 am Elektrodensystem LSM(O₂)|YSZ näher erklärt ist, eine Folge der verwendeten Dünnelektroden. Das HREM-Bild aufgenommen nach der anodischen Polarisation (Abb. 5.4) zeigt, dass sich Teile der Elektrodenschicht durch das elektrochemische Pumpen des Sauerstoffs an die LSCrM|YSZ-Grenzfläche gelöst haben, wodurch neue Dreiphasengrenze entsteht, die verantwortlich ist für die zu Beginn der elektrochemischen Polarisation auftretende Aktivierung. Bei diesem Vorgang handelt es sich um einen Spezialfall, der durch die Verwendung von Dünnelektroden auftritt und bei den folgenden Betrachtungen bezüglich des Defektmodells vernachlässigt wurde. Des Weiteren sind auf der Elektrodenoberfläche kleine Ablagerungen zu beobachten. Diese wurden mit EDX als Strontiumoxid identifiziert und konnten auch in den anschließenden XPS- und SIMS-Untersuchungen nachgewiesen werden.

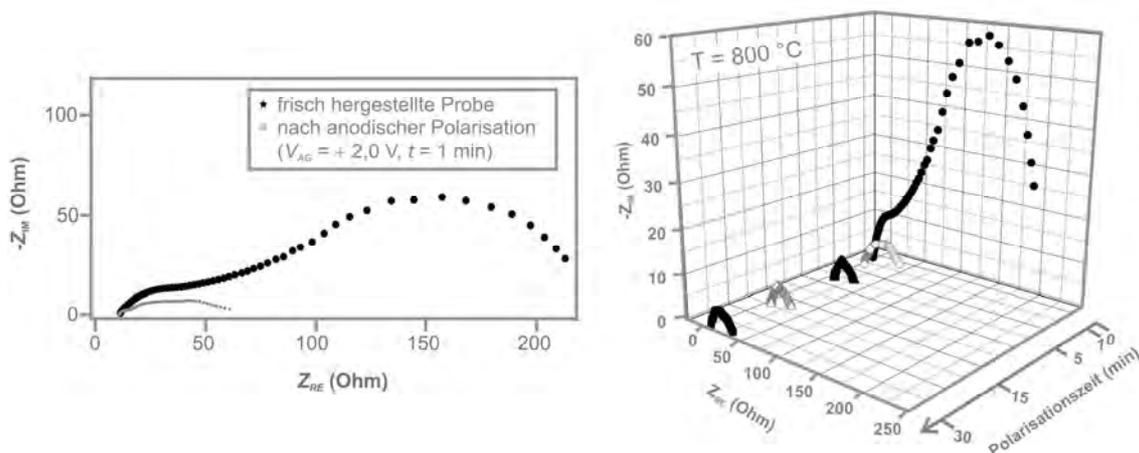


Abbildung 5.3: Impedanzspektrum einer anodischen Polarisationsreihe einer LSCrM|YSZ-Elektrode ($V_{AG} = +2,0$ V, $t = 1$ min, $T = 800$ °C); in den ersten Minuten der Polarisation tritt eine Aktivierung der Elektrode aufgrund der Abplatzung von Teilen der Elektrodenschicht und der daraus resultierenden Bildung von zusätzlicher Dreiphasengrenze auf, die im Verlaufe des Experimentes in die erwartete Deaktivierung übergeht.

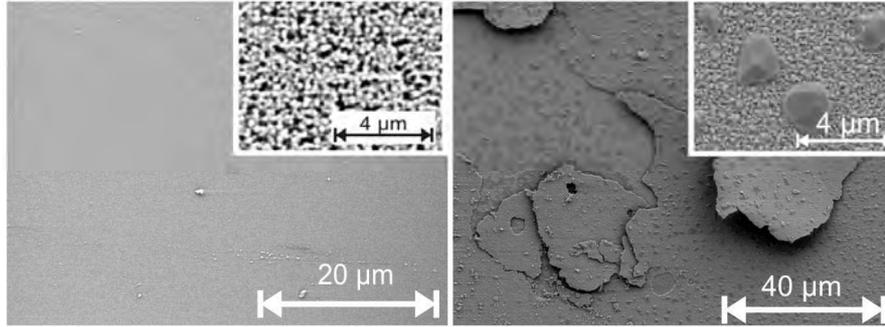
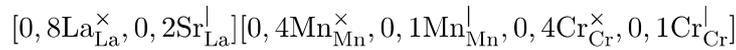
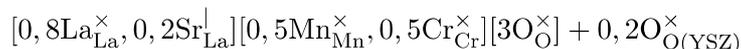


Abbildung 5.4: HREM-Aufnahme der LSCrM-Oberfläche vor und nach der anodischen Polarisation. Neben den bereits vom System LSM(O₂)|YSZ bekannten Abplatzungen der Elektrodenoberfläche konnten zusätzlich Strontiumoxidablagerungen auf der Elektrodenoberfläche nachgewiesen werden.

Bei der Betrachtung der Änderung des Gesamtwiderstandes mit der Polarisationszeit (Abb. 5.5) ist besser ersichtlich, dass nach der anfänglich ablaufenden Aktivierung (blauer Bereich) die erwartete Deaktivierung der Elektrode auftritt. Auch während der Deaktivierung sind zwei getrennte Prozesse beteiligt. Nach der anfänglichen Aktivierung aufgrund der Bildung von neuer Dreiphasengrenze werden zunächst Sauerstoffleerstellen in der LSCrM-Phase aufgrund des Einbaus von elektrochemisch gepumptem Sauerstoff verbraucht (Gleichung 5.8). Der Verbrauch an Sauerstoffleerstellen erzeugt eine Deaktivierung der Elektrode, wie sie in Abb. 5.5 sichtbar ist.



Sind alle Sauerstoffleerstellen im Material verbraucht, ist kein Platz mehr vorhanden, um den zusätzlich gepumpten Sauerstoff einzubauen. Aufgrund der Bildung von Kationenleerstellen und der daraus folgenden Segregation von Strontium auf die Elektrodenoberfläche und die Dreiphasengrenze kann der zusätzliche Sauerstoff in Form von Strontiumoxid eingebaut werden (Gleichung 5.9). Dieser Vorgang erklärt die entstandenen Strontiumablagerungen auf der Elektrodenoberfläche nach der anodischen Polarisation, wie sie in den HREM-Aufnahmen beobachtet wurden. Das Strontiumoxid blockiert die aktiven Bereiche für die Sauerstoffreduktionsreaktion, wodurch eine weitere Deaktivierung der Elektrode erfolgt.



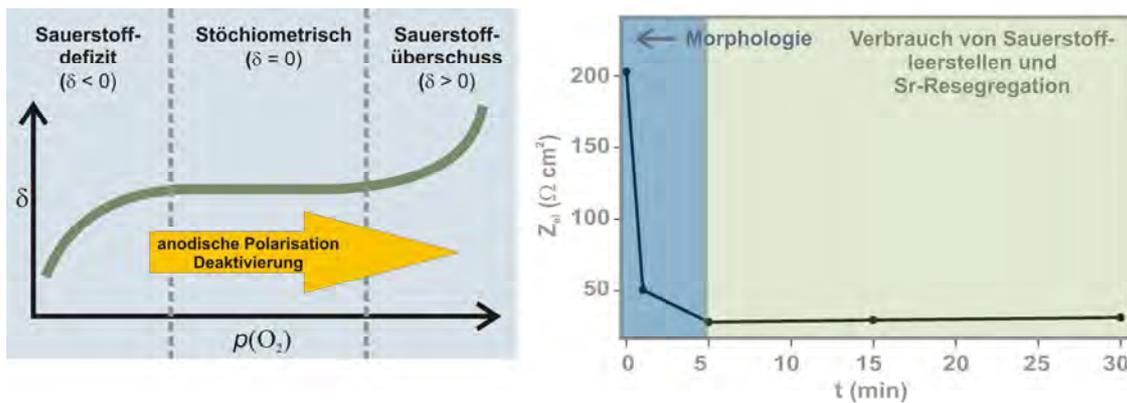
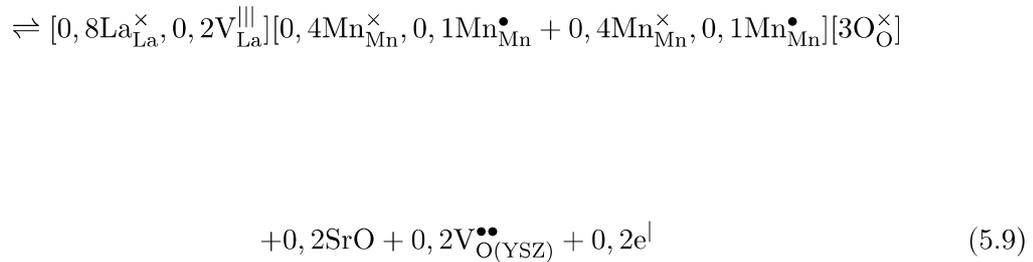


Abbildung 5.5: Während der anodischen Polarisation wird lokal die Sauerstoffaktivität erhöht (links). Eine Auftragung der gemessenen Gesamtelektrodenwiderstände gegen die Polarisationszeit (rechts) zeigt, dass nach der anfänglichen Aktivierung die erwartete Deaktivierung austritt. Dabei werden zunächst Sauerstoffleerstellen verbraucht, im Anschluss findet die langsamere Bildung von Kationenleerstellen statt (rechts, grüner Bereich).

5.2.2 Segregationsprozesse

Mittels *in situ*-XPS- und SIMS-Untersuchungen sollten die auftretenden Segregationsprozesse am Elektrodensystem LSCrM(O₂)|YSZ während der elektrochemischen Polarisation aufgeklärt werden. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand hierbei der Nachweis von passivierenden Oberflächenoxidschichten, die sich während der elektrochemischen Polarisation auf der Elektrodenoberfläche und an der Dreiphasengrenze bilden. Ausgehend von der Defektchemie bilden sich im Sauerstoffüberschussbereich (anodische Polarisation) Kationenleerstellen im Material durch Segregation von einer oder mehreren Kationenspezies aus dem LSCrM auf die Elektrodenoberfläche. Diese segregierten Spezies bilden auf der Elektrodenoberfläche eine passivierende Oxidschicht, die durch kathodische Polarisation entfernt werden kann. Der Nachweis einer solchen passivierenden Oberflächenphase ist bisher am Elektrodensystem LSM(O₂)|YSZ erfolgt, bei dem hier untersuchten System LSCrM(O₂)|YSZ ist kein entsprechendes Ergebnis bekannt.

In situ-XPS-Messungen

Analog zu der experimentellen Vorgehensweise am Elektrodensystem LSM(O₂)|YSZ (Kapitel 4) wurden auftretende Änderungen der lokalen chemischen Zusammensetzung anhand der relativen Intensitäten der Spektrallinien der Sr 3d-, La 4d-, Mn 3p- und Cr 3p-Linien untersucht.

Die Proben wurden zunächst bei moderaten Spannungen $V_{AG} = -1,0$ V (kathodisch) bzw. $V_{AG} = +1,0$ V (anodisch) zur Simulation der Bedingungen in einer real betriebenen SOFC untersucht. Da die Elektroden bei diesen Bedingungen stabil waren und keine großen Veränderungen auftraten, sind diese Ergebnisse im Appendix dargestellt. Zur weiteren Untersuchung wurden anschließend die Spannung sukzessive auf $V_{AG} = -2,5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = +2,0$ V (anodisch) erhöht.

Strontium (Sr 3d)

Die Auswertung der Sr 3d Spektren im Falle der LSCrM|YSZ-Elektroden erfolgt mit zwei Komponenten mit einer Spin-Orbital-Aufspaltung von 1,2 eV. Die zusätzliche Komponente im höheren Bindungsenergiebereich wird einer Strontiumoxidspezies, die durch Segregation von Strontium aus dem Volumen der Elektrode heraus auf die Elektrodenoberfläche erfolgt, zugeordnet [Han02].

Das Auftreten dieser zusätzlichen Komponente bei der frisch präparierten Probe ist ein Nachweis dafür, dass bereits während der Probenherstellung eine Strontiumanreicherung auf der Elektrodenoberfläche stattfindet (Abb. 5.7a, links). Auf dem YSZ ist zu Beginn des Experimentes kein Strontium nachzuweisen (Abb. 5.7a, rechts).

Während der kathodischen Polarisation nimmt die Linienintensität des Strontiums auf der LSCrM-Oberfläche stark ab, bis bei einem zweiten Polarisationszyklus im oberflächennahen Bereich der Elektrode kein Strontium mehr nachzuweisen ist (Abb. 5.7b, d, links). Eine entsprechende Rücksegregation des Strontiums aus dem Elektrodenvolumen auf die Elektrodenoberfläche erfolgt während der anodischen Polarisation (Abb. 5.7c, links).

Zusätzlich zu der Segregation des Strontiums in das Volumen der Elektrode während der kathodischen Polarisation kommt es noch zu einer Diffusion des Strontiums auf den Elektrolyten YSZ. Wie in Abb. 5.7 b und d dargestellt, entsteht während der ersten kathodischen Polarisation eine Strontiumspektrallinie auf dem YSZ, die bei der anschließenden anodischen Polarisation zwar schwächer wird, aber nicht vollständig von der Elektrolytoberfläche verschwindet (Abb. 7.6 c, rechts).

Die bereits in den HREM-Untersuchungen erwähnten Strontiumablagerungen, die sich während der anodischen Polarisation auf der Elektrodenoberfläche bilden, konnten auch in den SPEM-Untersuchungen auf der LSCrM-Oberfläche nachgewiesen werden. Bereits bei der frisch hergestellten Probe sind Bereiche auf der Elektrodenoberfläche vorhanden, bei denen die Strontiumkonzentration stark erhöht ist (Abb. 5.6 grau eingekreist). Durch Anlegen eines kathodischen Potentials werden die Strontiumablagerungen auf der Elektrodenoberfläche entfernt, während der anodischen Polarisation deutet sich eine geringe Rücksegregation auf die Elektrodenoberfläche an.

Mangan und Chrom (Mn 3p und Cr 3p)

Das Mangan verhält sich während der elektrochemischen Polarisation analog wie das zuvor diskutierte Strontium. Bei Anlegen eines kathodischen Potentials nimmt die Mangankonzentration im oberflächennahen Bereich des LSCrM stark ab (Abb. 5.8b und d, links), während durch Anlegen eines anodischen Potentials eine entsprechende Rücksegregation auf die Elektrodenoberfläche erfolgt (Abb. 5.8 c, rechts).

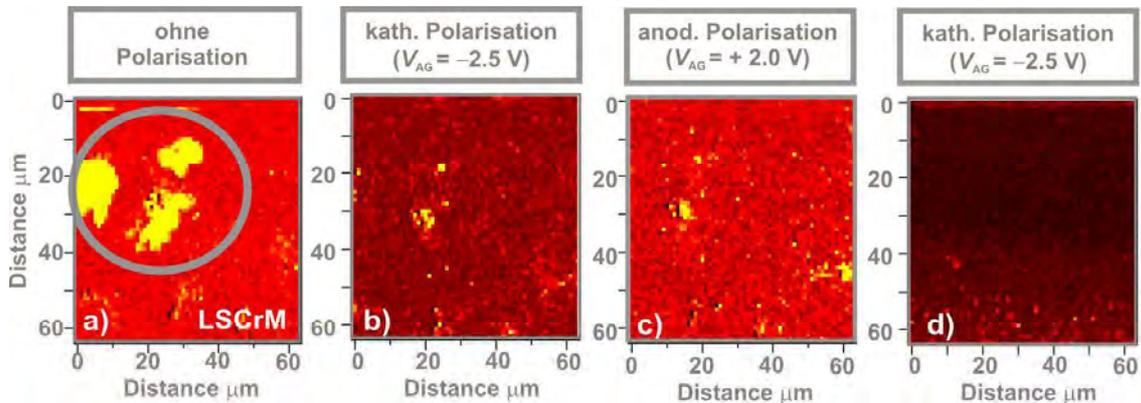


Abbildung 5.6: Die SPED-Aufnahmen zeigen, dass sich auf der LSCrM-Oberfläche Strontium angereichert hat, das während der kathodischen Polarisation verschwindet und durch Anlegen eines anodischen Potentials wieder auf die Elektrodenoberfläche segregiert.

In den Spektren, aufgenommen auf der Elektrolytoberfläche, deutet sich bereits bei der frisch präparierten Probe (Abb. 5.8a, rechts) eine Mangananreicherung auf dem Elektrolyten YSZ an. Im Verlaufe des weiteren Polarisationsexperiments bleibt die Linienintensität auf dem YSZ relativ konstant (Abb. 5.8b bis d, rechts). Da die Intensität dieser Linien gering ist, kann keine eindeutige Aussage über eine entsprechende Segregation getroffen werden. Besonderes Interesse wurde bei den Untersuchungen am System LSCrM(O₂)|YSZ auf das Verhalten des Chroms gelegt. Während der ersten kathodischen Polarisation nimmt die Chromkonzentration auf der Elektrodenoberfläche zu (Abb. 5.8b, links), im weiteren Verlauf des Experimentes sind keine bedeutenden Änderungen der Chromkonzentration mehr festzustellen (Abb. 5.8c bis d, links). Eine Segregation des Chroms auf den Elektrolyten YSZ konnte zu keinem Zeitpunkt beobachtet werden (Abb. 4.7 a bis d, rechts).

SPED-Untersuchungen waren bei diesen beiden Elementen aufgrund der Überlagerung der Mn 3p und Cr 3p Spektrallinien nicht möglich, da immer eine gewisse Intensität des anderen Elements mitgemessen wird und das Ergebnis verfälscht wird.

Lanthan (La 4d)

Das Lanthan verhält sich komplementär zu den eben diskutierten Elementen Strontium, Mangan und Chrom. Während der kathodischen Polarisation nimmt die Lanthankonzentration auf der Elektrodenoberfläche zu (Abb. 5.9 b und d, links) und durch Anlegen eines anodischen Potentials wieder ab (Abb. 5.9 c, links). Auf dem Elektrolyten deutet sich bei der frisch hergestellten Probe eine Lanthanspektrallinie an (Abb. 5.9 a, rechts), die aber bereits während der ersten kathodischen Polarisation wieder verschwindet (Abb. 5.9 b, rechts) und auch im weiteren Verlauf des Experimentes nicht mehr auftritt (Abb. 5.9 c und d, rechts.). Da die Intensität der möglichen Linie auf dem Elektrolyten bei der unpolarisierten Probe sehr gering ist, konnte erst anhand der im nächsten Abschnitt vorgestellten SIMS-Experimente ein endgültiges Ergebnis bezüglich der möglichen Segregation des Lanthans erzielt werden.

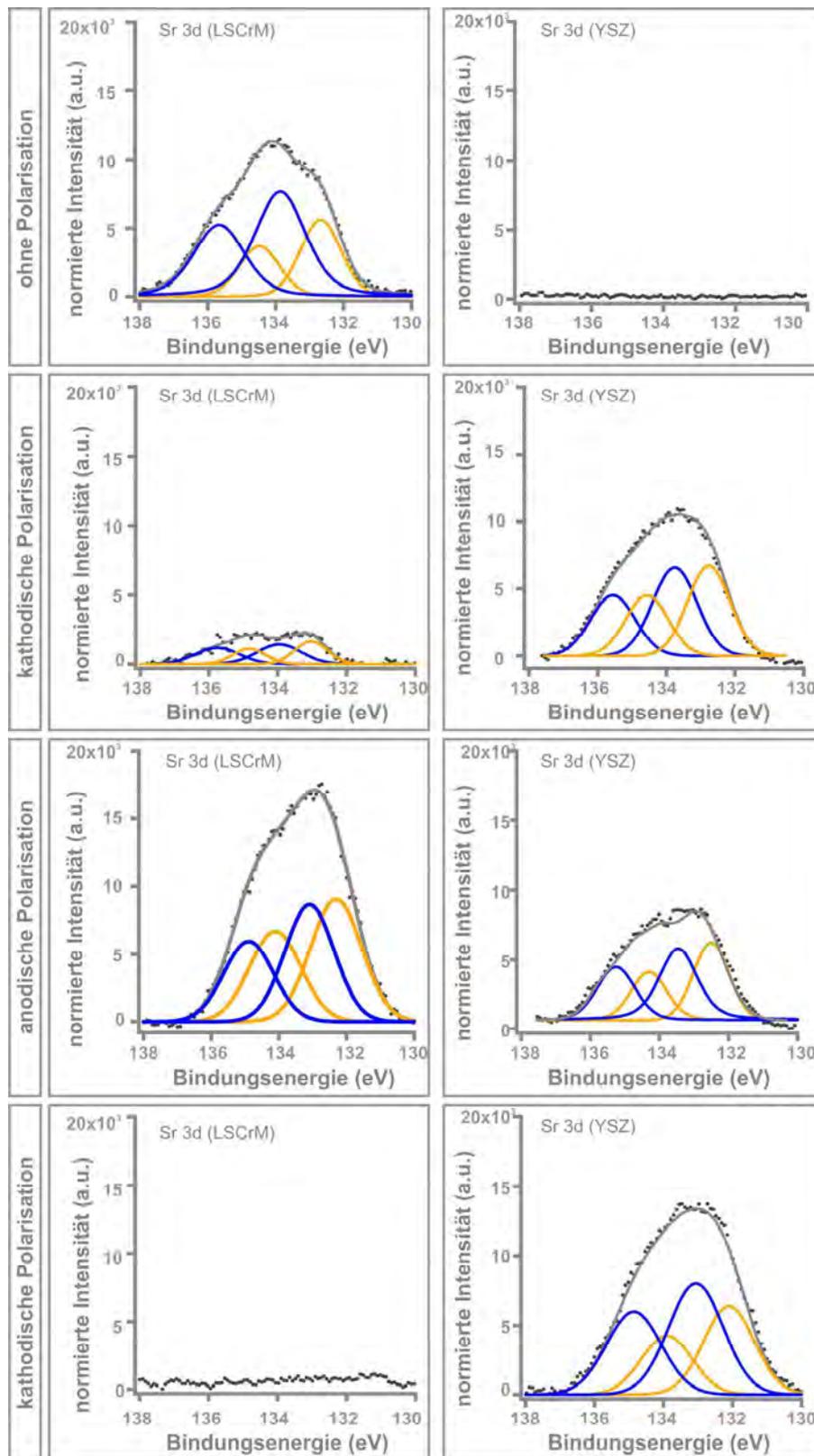


Abbildung 5.7: Sr 3d Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei verschiedenen angelegten Spannungen. Während der kathodischen Polarisation erfolgt eine Segregation des Strontiums in das Volumen der Elektrode bzw. auf die YSZ-Oberfläche, während bei anodischer Polarisation die entsprechende Rücksegregation erfolgt.

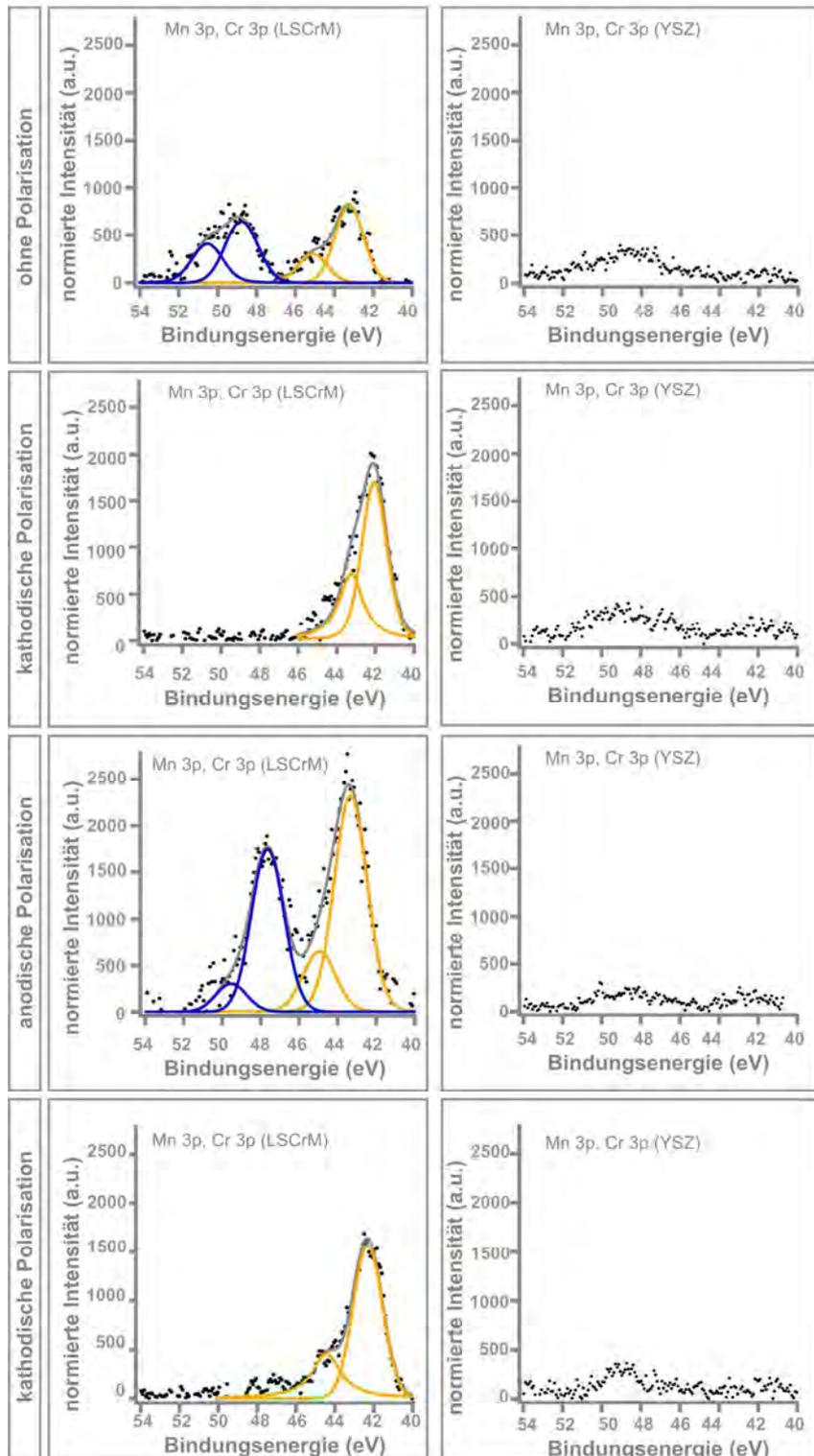


Abbildung 5.8: Mn 3p und Cr 3p Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei verschiedenen angelegten Spannungen. Während der kathodischen Polarisation erfolgt eine Segregation des Mangans in das Volumen der Elektrode bzw. auf die Elektrodenoberfläche des YSZ, während bei anodischer Polarisation die entsprechende Rücksegregation erfolgt. Im Falle des Chroms treten nur ganz gering ausgeprägte Änderungen während der elektrochemischen Polarisation auf.

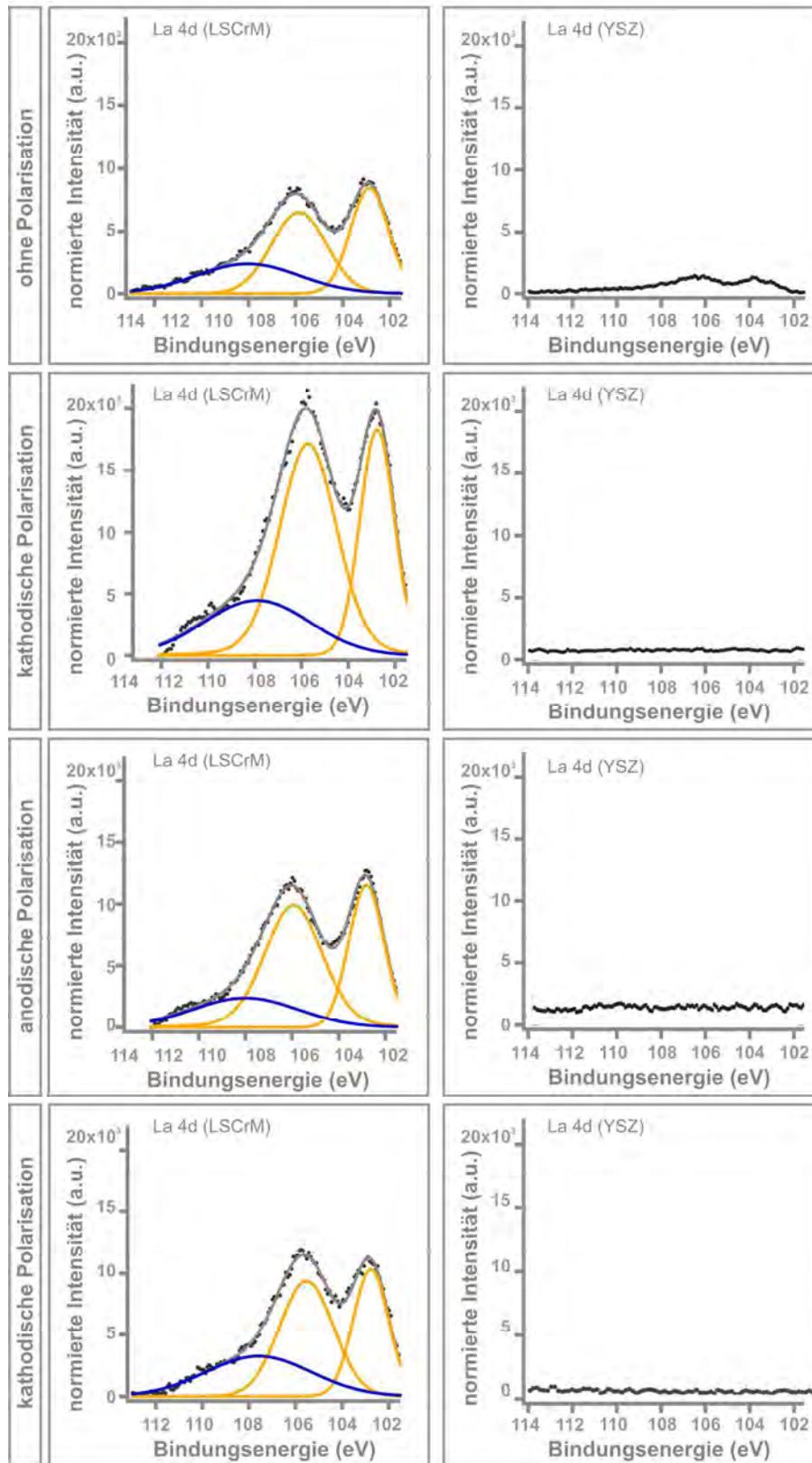


Abbildung 5.9: La 4d Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei verschiedenen angelegten Spannungen. Während der kathodischen Polarisation erfolgt eine Segregation des Lanthans auf die Elektrodenoberfläche, während bei anodischer Polarisation die entsprechende Rücksegregation in das Volumen erfolgt.

Quasi *in situ*-SIMS-Untersuchungen

Die im Folgenden vorgestellten SIMS-Untersuchungen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit „*In situ*-Untersuchungen von Oberflächen oxidischer Materialien für Hochtemperaturbrennstoffzellen im TOF-SIMS“ von M. Sc. Mareike Falk unter der Betreuung von Dr. Marcus Rohnke und der Autorin durchgeführt. Für einen detaillierten Einblick in die experimentelle Durchführung wird auf den Artikel „*Combining Electrochemistry and Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: Quasi-in-situ Investigation of Lanthanum Strontium Chrome Manganate Electrodes*“ von M. Rohnke, M. Falk, A.-K. Huber und J. Janek verwiesen, eingereicht bei *Journal of Power Sources*.

Während der kathodischen Polarisation (Abb. 5.10a) bestätigt sich das bereits in den XPS-Untersuchungen beobachtete Verhalten des Strontiums. Es kommt zu einer Segregation des Strontiums aus der Elektrode heraus auf den Elektrolyten. Im Falle der anodischen Polarisation (Abb. 5.10a) tritt eine entsprechende Rücksegregation in das Volumen der Elektrode auf. Im Unterschied zu den XPS-Messungen, bei denen die Strontiumlinie auf dem Elektrolyten während der anodischen Polarisation an Intensität abnimmt, aber nicht vollständig verschwindet und somit keine vollständige Rücksegregation erfolgt, ist in den SIMS-Bildern während der anodischen Polarisation auf dem YSZ keine Strontiumkonzentration mehr zu beobachten. Eine mögliche Erklärung für diese unterschiedlichen Ergebnisse könnte darin begründet sein, dass bei den SIMS-Messungen direkt an der Dreiphasengrenze LSCrM(O₂)|YSZ gemessen wurde, während die XPS-Untersuchungen weiter entfernt auf dem Elektrolyten aufgenommen wurden. Die elektrochemische Triebkraft zur Rücksegregation in das Elektrodenvolumen ist in der Nähe der Grenzfläche stärker als weiter entfernt auf dem Elektrolyten (Verlauf der Potenziellinien). Daher kommt es direkt an der Grenzfläche relativ rasch zu der entsprechenden Rückdiffusion in die Elektrode, während das Strontium weiter entfernt auf dem Elektrolyten eine geringere Triebkraft zur Rücksegregation erfährt. Die SIMS-Messungen für das Mangan bestätigen (Abb. 5.10b), dass bereits während des Herstellungsprozesses der Elektroden eine Segregation auf den Elektrolyten stattfindet. Im weiteren Verlauf des Experiments erfolgt analog wie beim Strontium eine Zunahme der Mangankonzentration auf dem Elektrolyten während der kathodischen Polarisation und eine Abnahme durch Anlegen eines anodischen Potentials.

Auch die Untersuchungen des Lanthans zeigen eine geringe Segregation aus der Elektrode heraus auf den Elektrolyten, welche aber unabhängig von einem angelegten elektrochemischen Potential konstant gleich bleibt. Im Einklang mit den XPS-Messungen nimmt die Lanthankonzentration auf der Elektrodenoberfläche während der kathodischen Polarisation zu und durch Anlegen eines anodischen Potentials ab.

Das Chrom verhält sich während der SIMS-Experimente ähnlich wie das Mangan. Während der kathodischen Polarisation nimmt die Konzentration auf der Elektrodenoberfläche ab und durch Anlegen eines anodischen Potentials zu. Eine Segregation auf den Elektrolyten konnte nicht nachgewiesen werden.

Das grundlegende Verhalten des Elektrodensystems LSCrM(O₂)|YSZ während der elektrochemischen Polarisation wurde im vorherigen Abschnitt bei der Diskussion der Impedanzmessungen bereits dargestellt. Die XPS- und SIMS-Messungen dienen dazu, die während der elektrochemischen Charakterisierung diskutierten passivierenden Oxidphasen auf der Elektrodenoberfläche nachzuweisen. Die Ergebnisse zeigen, dass neben dem mobilsten Ion Strontium auch eine gewisse Segregation von Mangan und Chrom auftritt, sodass die passivierende Oberflächenphase vermutlich neben dem bereits diskutierten Strontiumoxid auch aus Mangan- und Chromoxid besteht. Diese passivierenden Spezies blockieren die

aktiven Zentren für die Sauerstoffreduktionsreaktion und deren Entfernen (kathodische Polarisation) bzw. das Erzeugen (anodische Polarisation) hat die entsprechende Aktivierung bzw. Deaktivierung der Elektrode zur Folge.

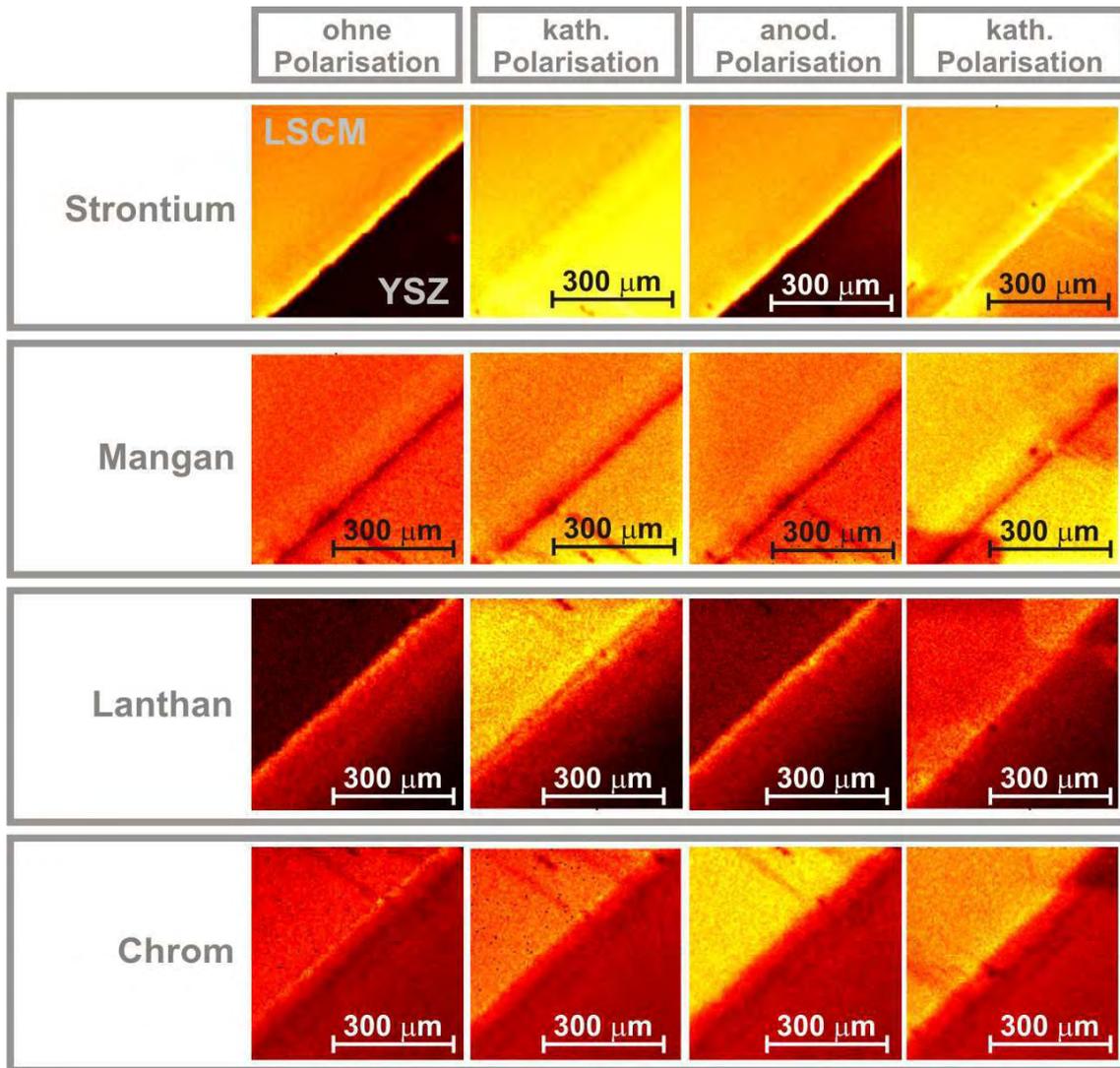


Abbildung 5.10: SIMS-Sekundärionenbilder eines quasi *in situ*-Polarisationsexperimentes an einer LSCrM|YSZ-Grenzfläche.

Die ablaufenden Prozesse während der elektrochemischen Polarisation und deren Einfluss auf die Elektrodenkinetik sind in Abb. 5.11 nochmals zusammenfassend dargestellt. Eine genaue Diskussion des Mechanismus ist in Kapitel 4 anhand des Elektrodensystems LSM(O₂)|YSZ gegeben.

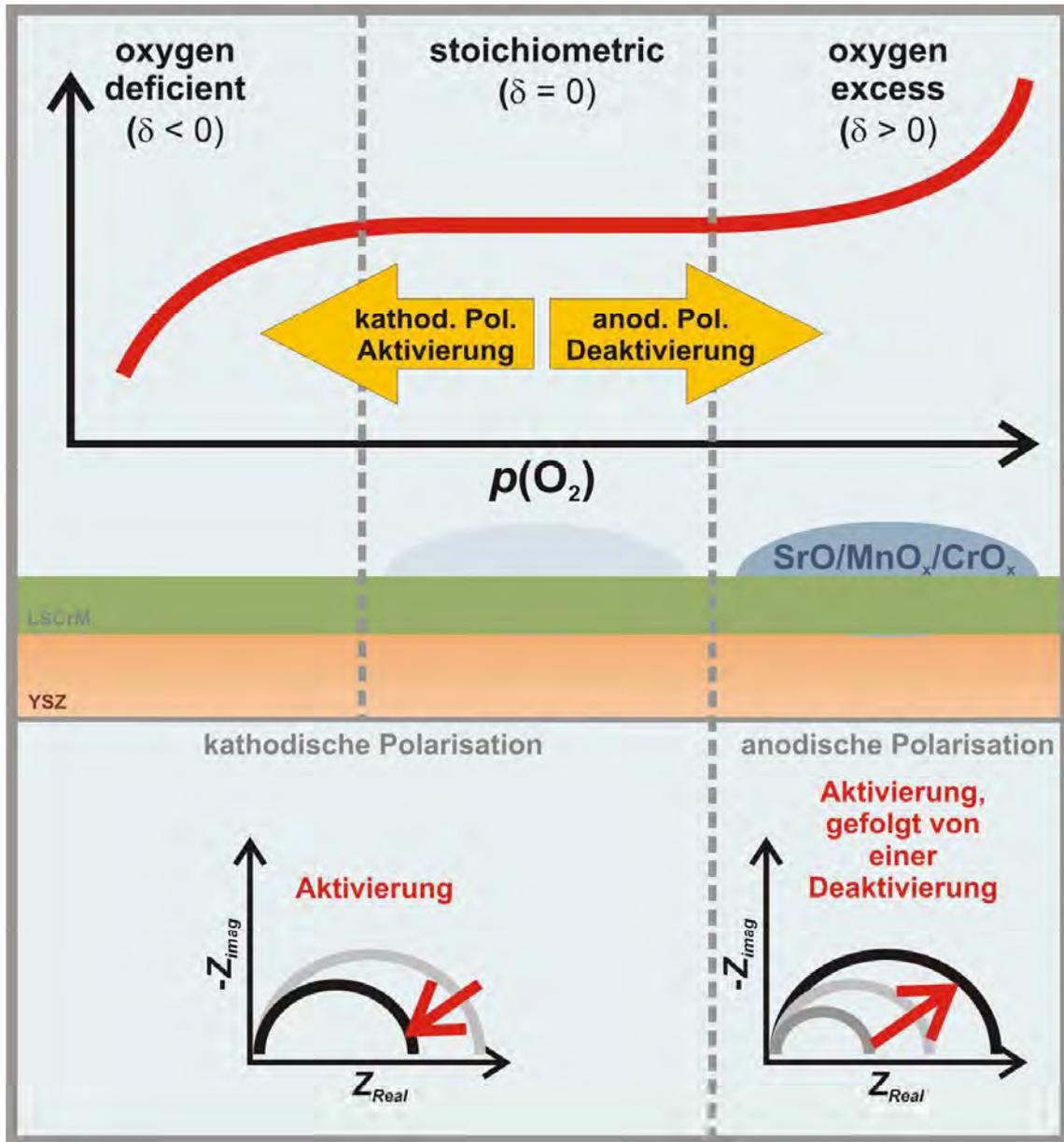


Abbildung 5.11: Abläufe am Elektrodensystem LSCrM(O₂)|YSZ während der elektrochemischen Polarisation und deren Einfluss auf die Elektrodenkinetik.

5.3 Literatur

- [Bast06] Bastidas, D. M., Tao, S., J. S. T. Irvine, *A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes*, Journal of Materials Chemistry, **16**, (2006), 1603-1605
- [Das94] D. Das, M. Miller, H. Nickel, K. Hilpert, *Chromium Evaporation from SOFC Interconnector Alloys and Degradation Process by Chromium Transport*, 1st European SOFC Forum 2, (1994), 703-713
- [Han02] S. W. Han, J. D. Lee, K. H. Kim, H. Song, W. J. Kim, S. J. Kwon, H. G. Lee, C. Hwang, J. I. Jeong, J.-S. Kang, *Electronic Structures of the CMR Perovskites $R_{1-x}A_{1-x}MnO_3$ ($R = La, Pr$; $A = Ca, Sr, Ce$) Using Photoelectron Spectroscopy*, Journal of the Korean Physical Society, **40** (3), (2002), 501-510
- [Hilp96] K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D. H. Peck, R. Weiß, *Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes*, Journal of the Electrochemical Society, **143**, (1996), 3642-3647
- [Huan09] K. Huang, J. B. Goodenough, *Solid oxide fuel cell technology, Principles, performance and operations*, (2009), Woodhead Publishing in Energy
- [Raff91] R. Raffaele, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, P. E. Parris, *Transport anomalies in the high-temperature hopping conductivity and thermopower of Sr-doped $La(Cr,Mn)O_3$* , Physical Review B, **43**, 10, (1991), 7991-7999
- [Raj06] E. S. Raj, J. A. Kilner, J. S. T. Irvine, *Oxygen diffusion and surface exchange studies on $(La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$* , Solid State Ionics, **177** (19-25), 1747-1752
- [Tao03] S. Tao, J. T. S. Irvine, *A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells*, Nature Materials, **2** (5), (2003), 320-323
- [Tao04] S. Tao, J. T. S. Irvine, *Synthesis and Characterization of $(La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs*, Journal of the Electrochemical Society, **151** (2), (2004), A2523
- [Tani95] 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** (1), (1995), 1-131
-

6 Einordnung der Arbeit und Ausblick

Elektrochemisch schaltbare Oberflächen, d. h. Oberflächen, deren Eigenschaften durch Anlegen eines elektrochemischen Potentials geändert werden können, eröffnen viele Anwendungsmöglichkeiten von chemischen Minireaktoren über abschaltbare Batterien bis hin zu selbstreinigenden Oberflächen. Die vorliegende Arbeit steht im Rahmen eines Forschungsschwerpunktes, der den Einfluss eines elektrochemischen Potentials auf die Oberflächeneigenschaften von Festkörperzellen untersucht, mit der Möglichkeit der Entwicklung von *in situ* kontrollierbaren Oberflächen für die Katalyse. Ein gutes Beispiel für sogenannte elektrochemisch schaltbare Oberflächen sind die sogenannten „Nanonägel“, entwickelt in Madison (USA) [Ahuj08]. Sie bestehen aus elektrisch leitenden Siliciumstäbchen mit nicht leitenden Siliciumdioxid-Nagelköpfen. Diese Struktur stößt ohne ein angelegtes elektrochemisches Potential Flüssigkeitstropfen ab, die Flüssigkeit kann nicht in die Zwischenräume eindringen. Wird eine geringe Spannung angelegt, verhält sich die Oberfläche vollkommen anders und die Flüssigkeit dringt in die Zwischenräume ein und benetzt die gesamte Oberfläche. Ein solcher Übergang von extrem abstoßend (superhydrophob) zu fast komplett benetzend (superhydrophil) durch dynamisch steuerbare Oberflächen zeigt das Potenzial dieses Forschungsgebietes.

Im Falle von elektrochemischen Festkörperzellen, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, werden durch Anlegen eines elektrochemischen Potentials „spillover“ Spezies auf die Elektrodenoberfläche gepumpt. Beim sogenannten NEMCA-Effekt wird dieser kontrollierte Pumpeffekt einer „Spillover“-Spezies genutzt, um die Umsatzrate von Metallkatalysatoren zu steigern [Luer06, Muto10, Muto11]. Ausgehend von diesem Themengebiet und den mechanistischen Untersuchungen zum Verständnis der elektrochemischen Promotion hat sich die vorliegende Arbeit entwickelt. Analog zu den Metallelektroden können auch die Elektrodenprozesse in Brennstoffzellen durch reversible und irreversible Veränderungen der Elektrodenoberfläche während der elektrochemischen Polarisation beeinflusst werden. Das mechanistische Verständnis dieser Änderungen sowie die Entwicklung von *in situ* kontrollierbaren Oberflächen, bei denen durch Anlegen eines elektrochemischen Potentials eine Aktivierung und damit eine Kontrolle der katalytisch ablaufenden Prozesse erfolgt, sind von grundlegender Bedeutung für die heterogene Katalyse auch in Brennstoffzellen. In der vorliegenden Arbeit wurde durch die Kombination von *in situ* spektroskopischen und mikroskopischen Techniken (XPS und SIMS) mit elektrochemischen Methoden gezeigt, dass die katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion an LSM-Brennstoffzellkathoden durch das Pumpen von Sauerstoff beeinflusst werden kann. Abhängig von dem angelegten elektrochemischen Potential kann die Aktivität für die Reduktion von Sauerstoff an der Elektrode gesteigert (kathodische Polarisation) oder verringert (anodische Polarisation) werden. Ursache für die Ratenänderung während der elektrochemischen Polarisation ist das Entfernen von passivierenden Oberflächenschichten während der kathodischen Polarisation bzw. das Erzeugen dieser Oberflächenschichten während der anodischen Polarisation.

Die Beeinflussung der Aktivität der Kathode ist nicht nur für die Leistung von Brennstoffzellen von Bedeutung, sondern es eröffnet auch neue Anwendungen in der heterogenen Katalyse. Unter der Berücksichtigung, dass die untersuchten Perowskitelektroden eine gute katalytische Aktivität für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen zeigen und eine gute elektronische Leitfähigkeit aufweisen, sind sie potenzielle Kandidaten für die Verwendung in elektrochemischen Katalysezellen. Eine entsprechende Anwendung wird derzeit von der Arbeitsgruppe Vernoux [Roch08, Roch09] in Frankreich untersucht. Gegenstand der Forschung ist die Oxidation von Propan an LSM|YSZ-Elektroden. Analog wie bei den Untersuchungen am System Pt(O₂)|YSZ kann die katalytische Aktivität der LSM-Elektroden *in situ* durch das Anlegen eines anodischen Potentials beeinflusst werden. Auch im Falle der Perowskitelektroden wird die Ratensteigerung auf die Bildung einer „Spillover“-Sauerstoffspezies (O^{δ-}) zurückgeführt. Unter Berücksichtigung der Defektchemie der LSM-Phase während der elektrochemischen Polarisation und der hier vorgestellten Ergebnisse muss eine weitere Erklärung für die beobachtete Ratensteigerung in Betracht gezogen werden. Durch das elektrochemische Pumpen verändert sich die chemische Oberflächenzusammensetzung und die Zusammensetzung an der Dreiphasengrenze aufgrund von Diffusionsprozessen einzelner Komponenten drastisch. Diese Segregationseffekte und die damit verbundene geänderte Oberflächenzusammensetzung muss als Ursache für die katalytische Aktivität Berücksichtigung finden. Eine interessante zukünftige Arbeit, die auf den vorliegenden Ergebnissen aufbaut, könnte genau an diesem Punkt ansetzen und den Einfluss der hier beobachteten Segregationseffekte auf die katalytische Aktivität der Kohlenwasserstoffoxidation untersuchen. Dies wäre auch in Hinblick auf eine technologische Nutzung zur internen Reformierung von Kohlenwasserstoffen zur Wasserstofferzeugung in Brennstoffzellen interessant.

6.1 Literaturangaben

- [Ahu08] A. Ahuja, J. A. Taylor, V. Lifton, A. A. Sidorenko, T. R. Salamon, E. J. Lobaton, P. Kolodner, T. N. Krupenkin, *Nanonails: A simple geometrical approach to electrically tunable superhydrophobic surfaces*, Langmuir, **24**, (2008), 9-14
- [Luer06] B. Luerssen, E. Mutoro, H. Fischer, S. Günther, R. Imbihl, J. Janek, *In situ imaging of electrochemically induced oxygen spillover on Pt/YSZ catalysts*, Angewandte Chemie - Internationale Edition, **45** (9), 1473-1476
- [Muto10] E. Mutoro, C. Koutsodontis, B. Luerssen, S. Brosda, C. G. Vayenas, J. Janek, *Electrochemical Promotion of Pt(111) and Pt-FeO_x/YSZ(111) thin catalyst films: Electrocatalytic, catalytic and morphological studies*, Applied Catalysis B - Environmental, **100** (1-2), (2010), 328-337
- [Muto11] E. Mutoro, C. Hellwig, B. Luerssen, S. Günther, W. G. Bessler, J. Janek, *Electrochemically induced oxygen spillover and diffusion on Pt(111): PEEM imaging and kinetic modelling*, Physical Chemistry Chemical Physics, **13** (28), (2011), 12798-12807
-

- [Roch08] V. Roche, E. Siebert, M. C. Steil, J. P. Deloume, C. Roux, T. Pagnier, R. Revel, P. Vernoux, *Electrochemical promotion of propane deep oxidation on doped lanthanum manganites*, *Ionics*, **14**, (2008) 235-241
- [Roch09] V. Roche, A. Hadjar, J. P. Deloume, T. Pagnier, R. Revel, C. Roux, E. Siebert, P. Vernoux, *Physicochemical origins of electrochemical promotion of LSM/YSZ*, *Catalysis Today*, **146**, (2009), 266-273
-

7 Appendix

1. Abb. 7.1: Sr 3d Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).
2. Abb. 7.2: Mn 3p Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).
3. Abb. 7.3: La 4d Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).
4. Abb. 7.4: Sr 3d Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).
5. Abb. 7.5: Mn 3p Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).
6. Abb. 7.6: La 4d Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).
7. Abb. 7.7: Sr 3d Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).
8. Abb. 7.8: Mn 3p und Cr 3p Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).
9. Abb. 7.9: La 4d Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).
10. Abb. 7.10: Sr 3d Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).
11. Abb. 7.11: Mn 3p und Cr 3p Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).
12. Abb. 7.12: La 4d Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).

13. Artikel: „**In situ study of activation and de-activation of LSM fuel cell cathodes - Electrochemistry and surface analysis of thin film electrodes**”
A.-K. Huber, M. Falk, M. Rohnke, B. Luerssen, M. Amati, L. Gregoratti, D. Hesse, J. Janek, eingereicht bei *Journal of Catalysis*.

 14. Artikel: „**In situ study of electrochemical activation and surface segregation of the SOFC electrode material $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.50}$** ”
Abgedruckt in *Physical Chemistry Chemical Physics - Royal Society of Chemistry*, Vol. 14, A.-K. Huber, M. Falk, M. Rohnke, B. Luerssen, L. Gregoratti, M. Amati, J. Janek, 2012, 751-758, mit Erlaubnis von RSC Publishing.
-

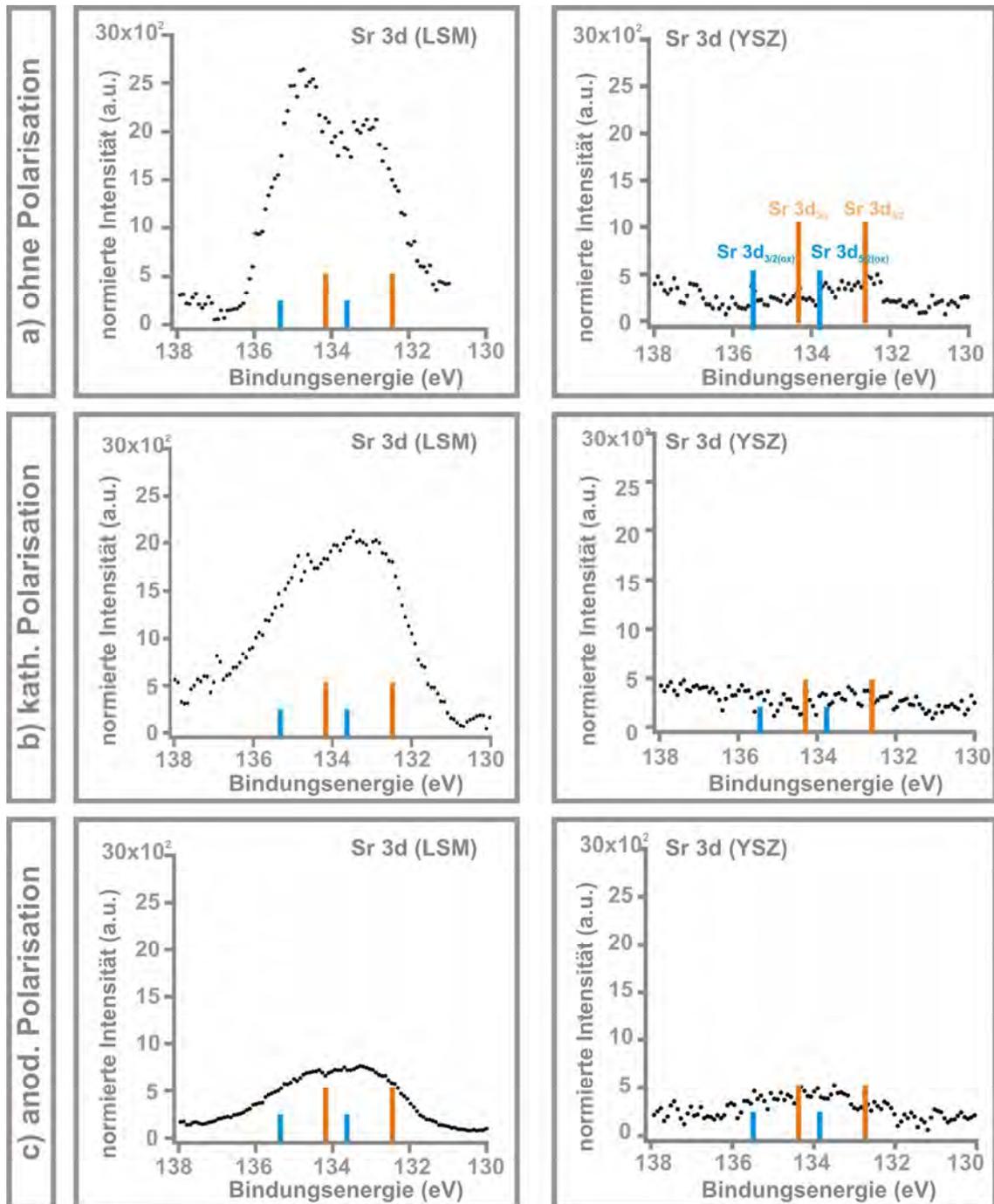


Abbildung 7.1: Sr 3d Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).

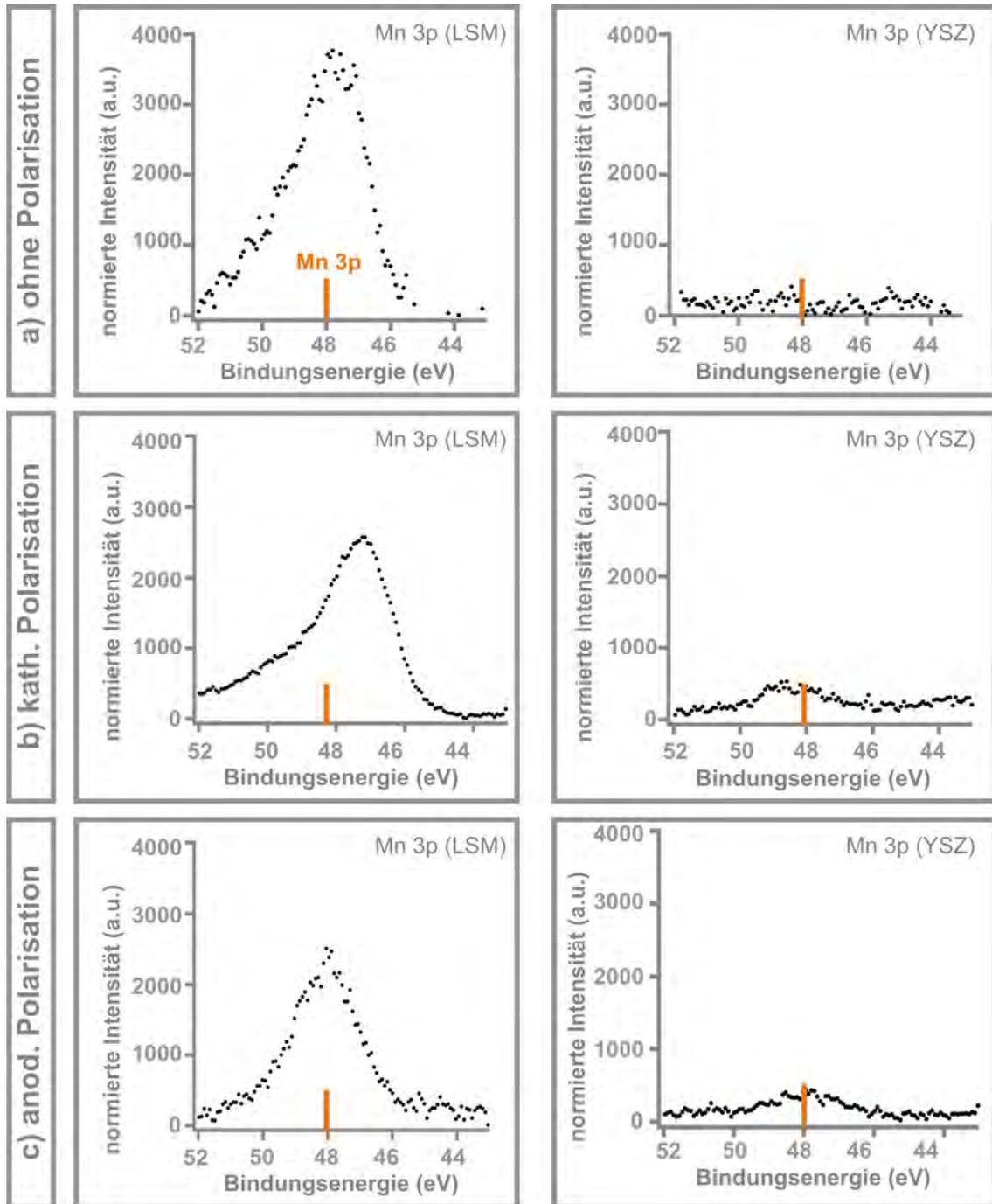


Abbildung 7.2: Mn 3p Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).

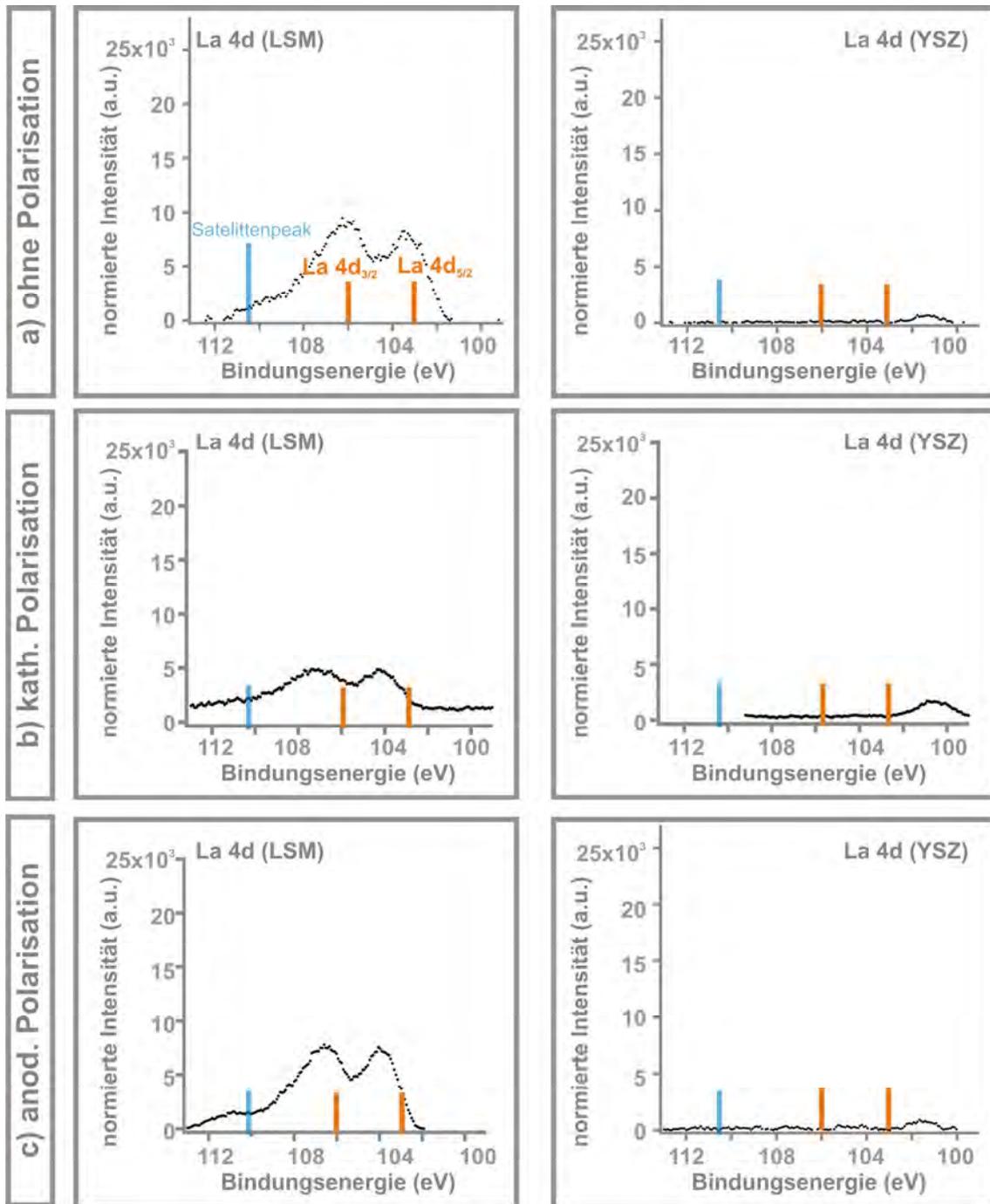


Abbildung 7.3: La 4d Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).

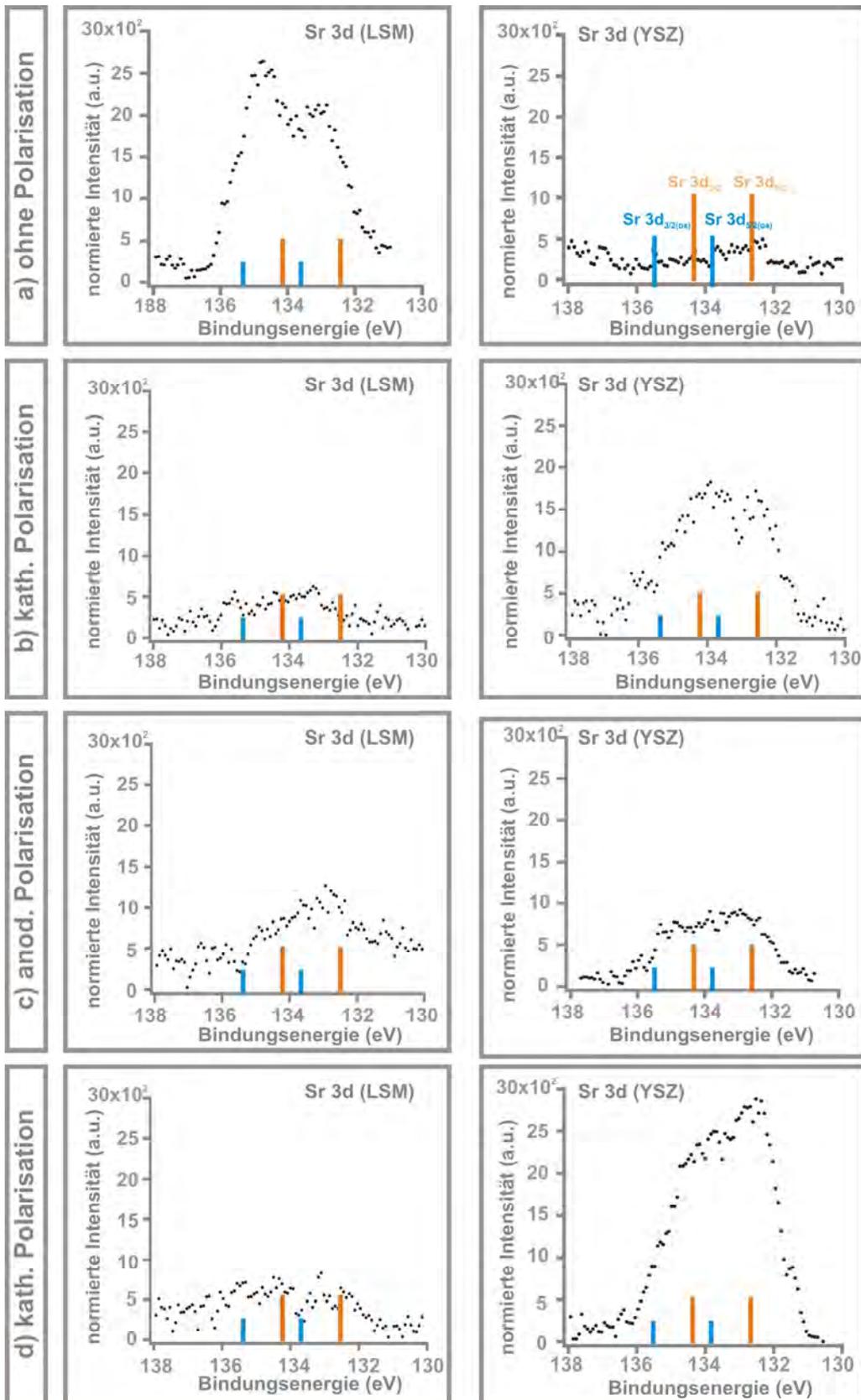


Abbildung 7.4: Sr 3d Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).

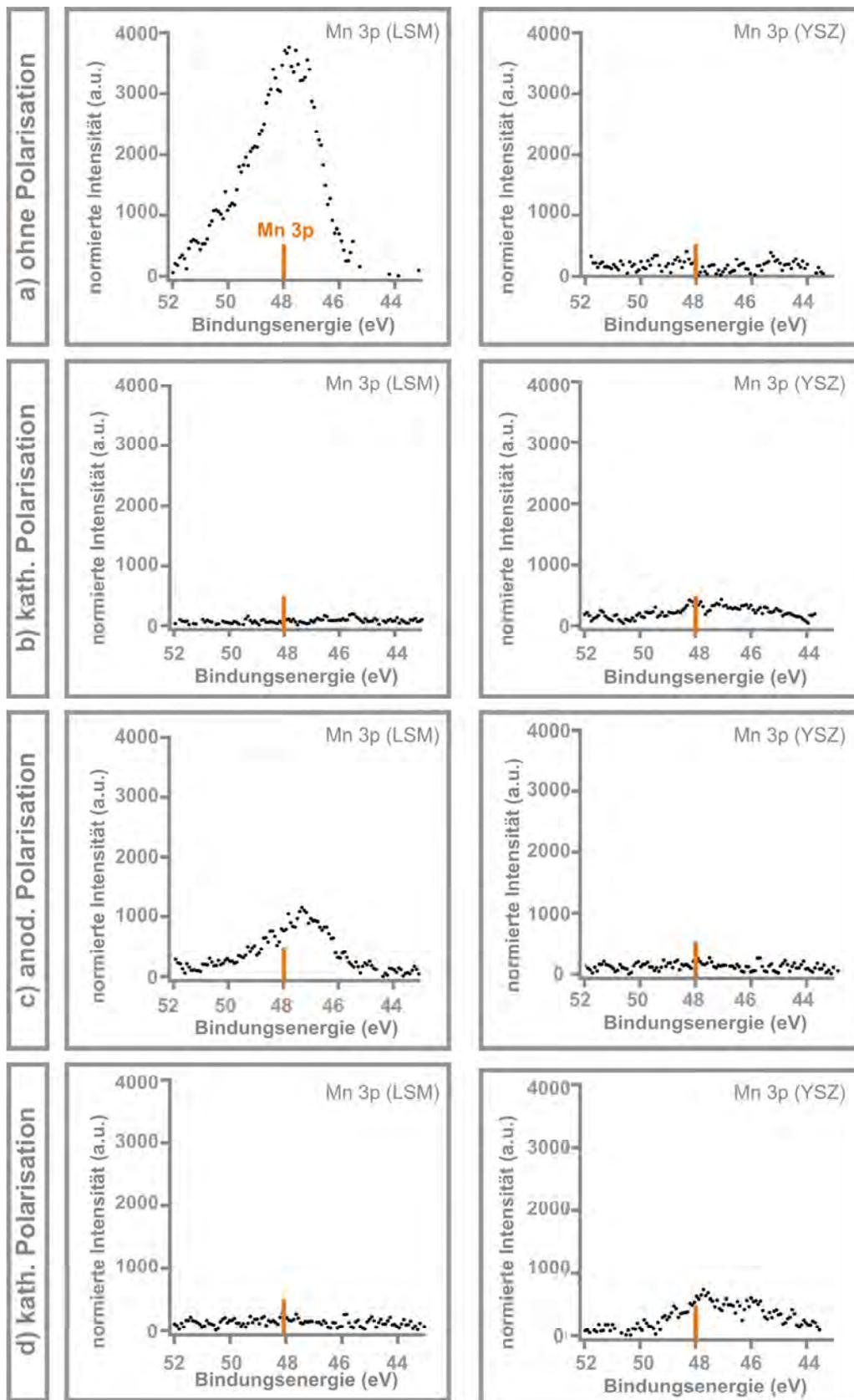


Abbildung 7.5: Mn 3p Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).

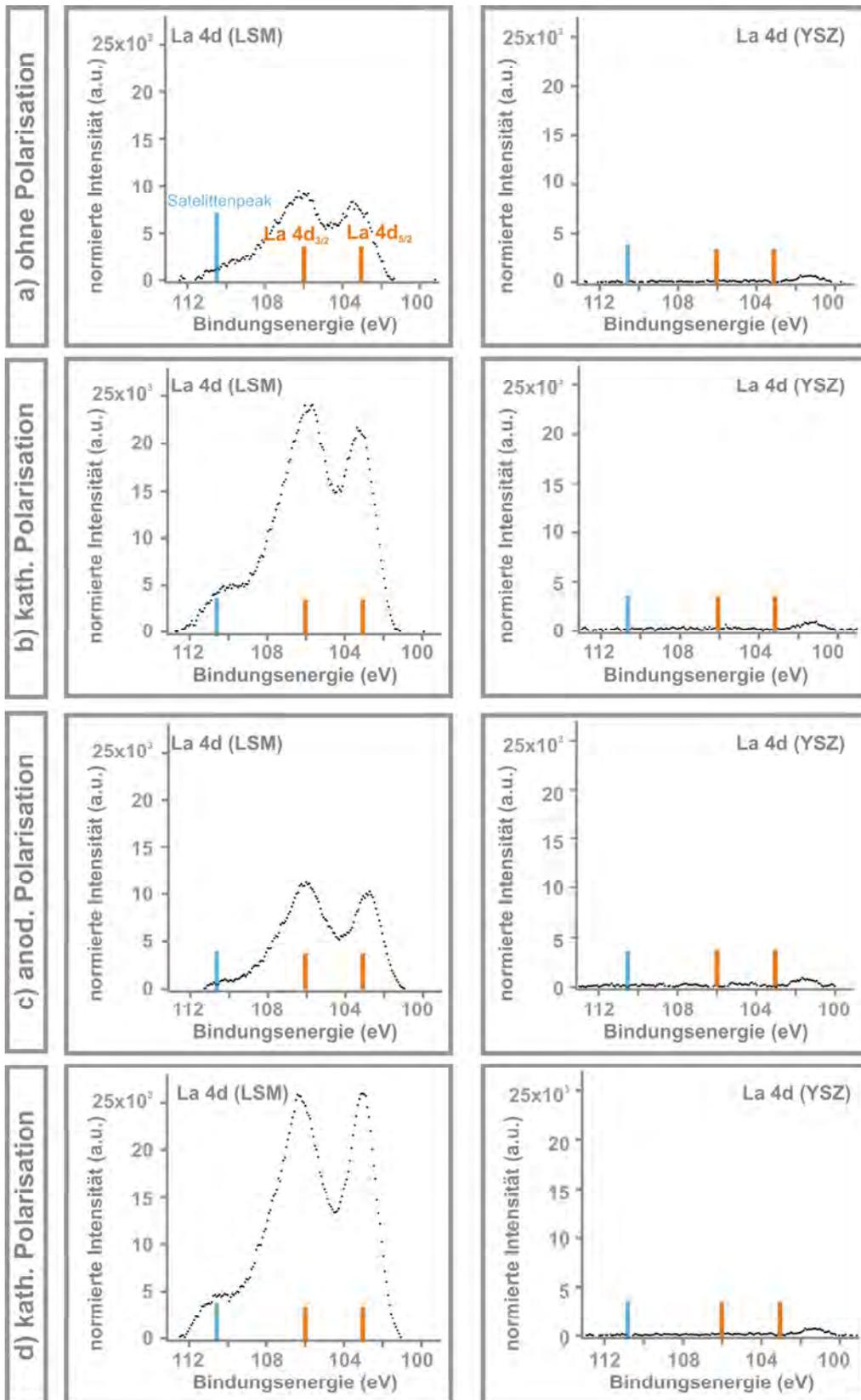


Abbildung 7.6: La 4d Spektren aufgenommen auf der LSM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).

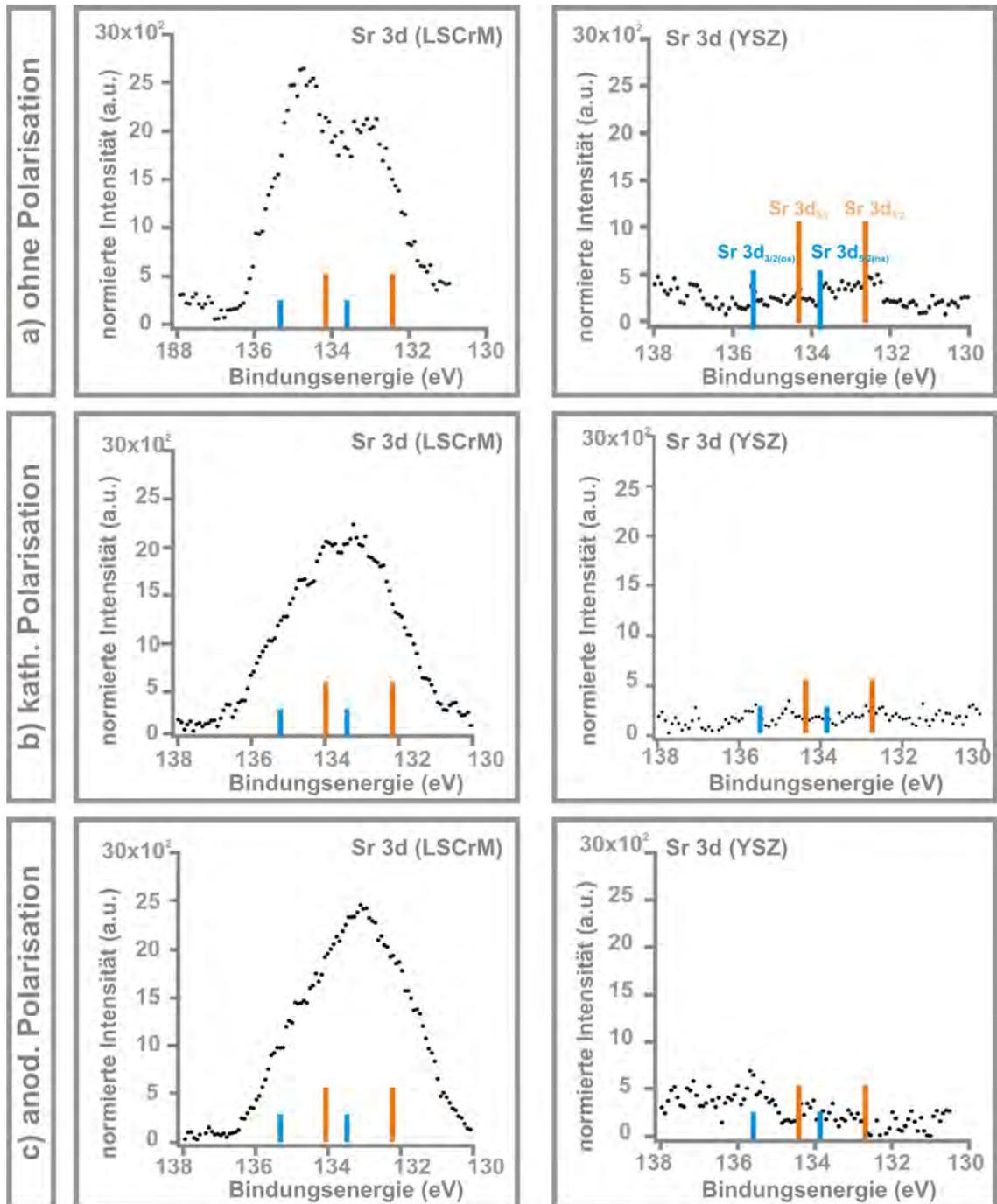


Abbildung 7.7: Sr 3d Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).

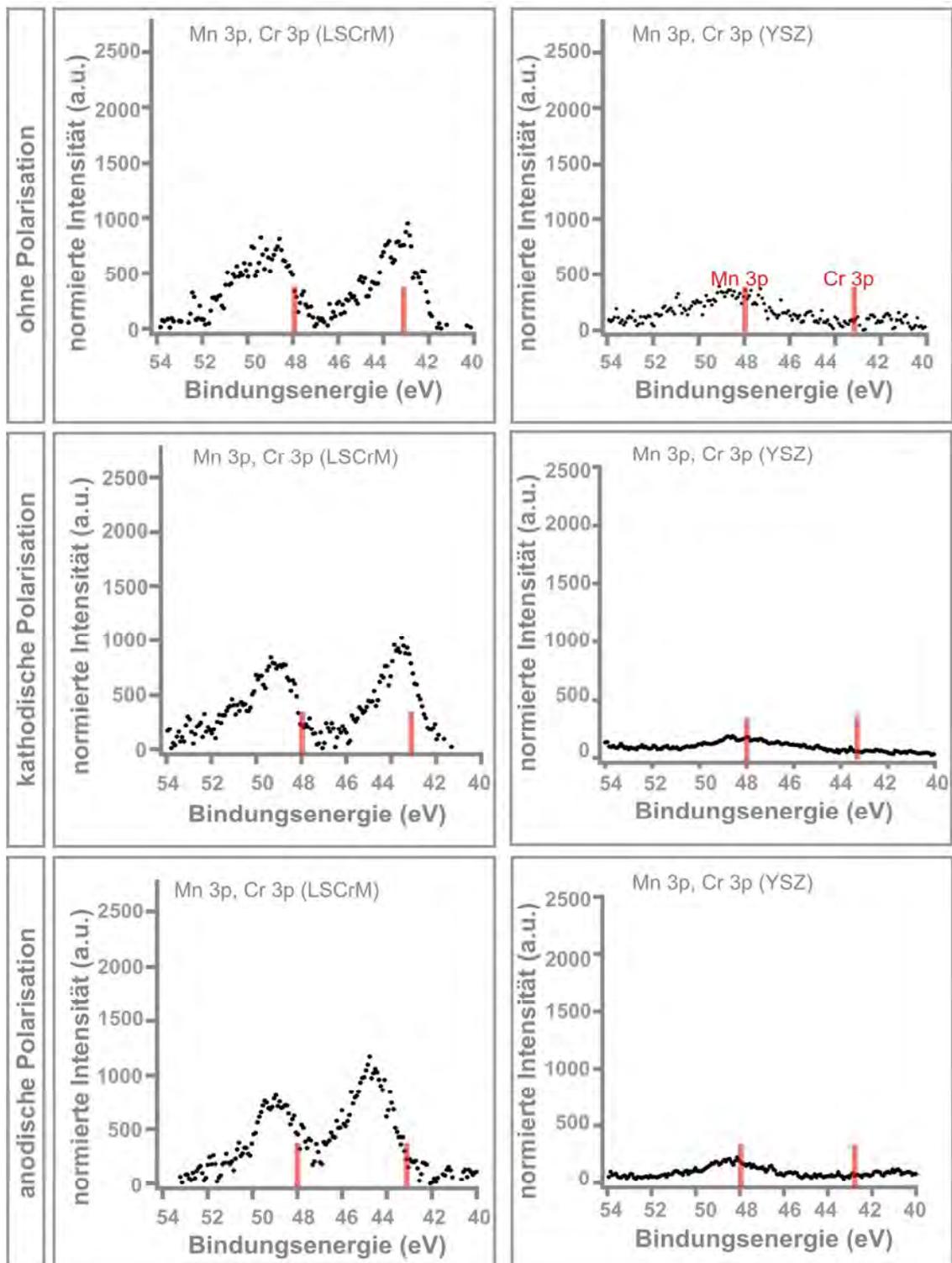


Abbildung 7.8: Mn 3p und Cr 3p Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).

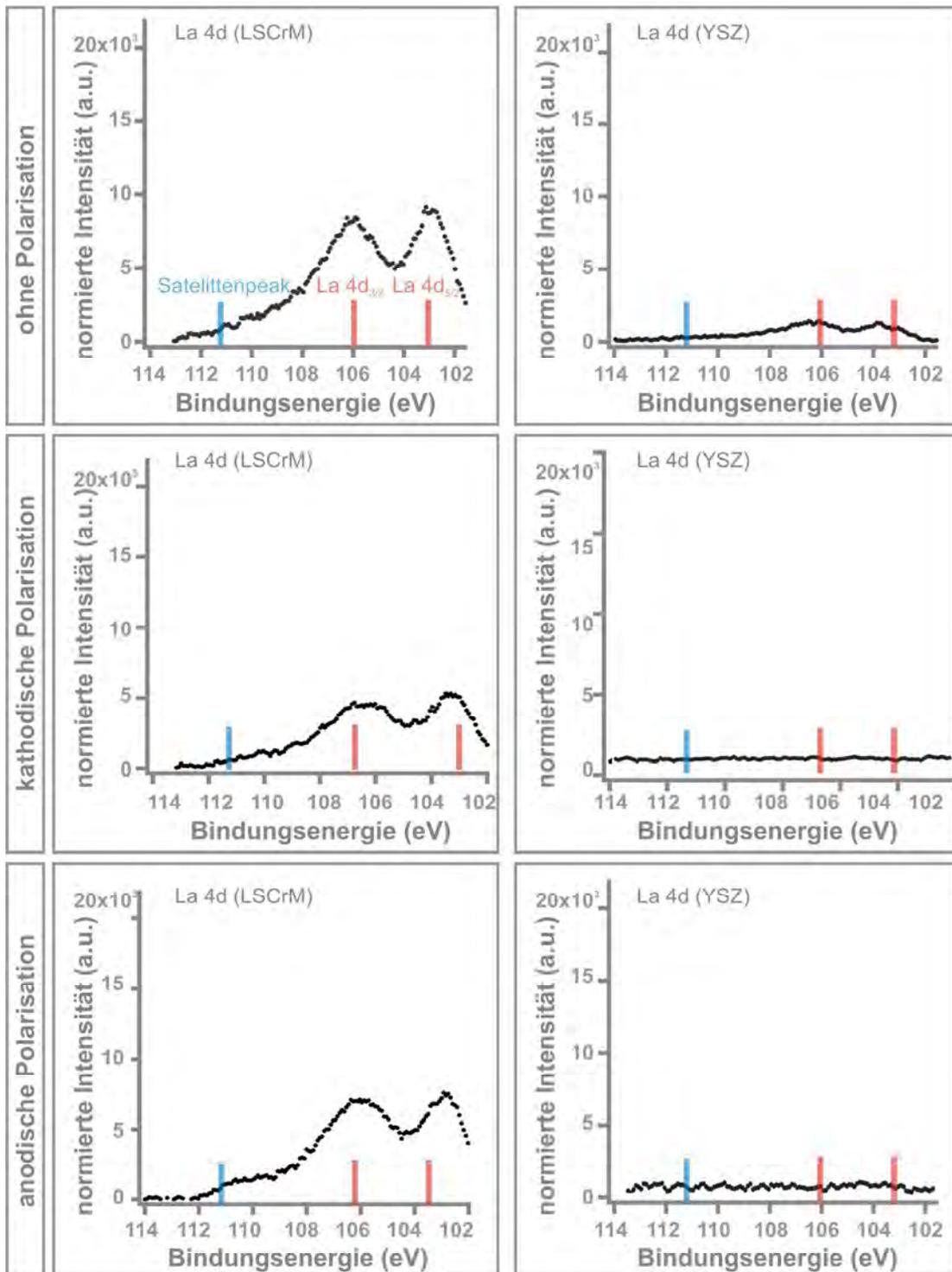


Abbildung 7.9: La 4d Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -1.0$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 1.0$ V (anodisch).

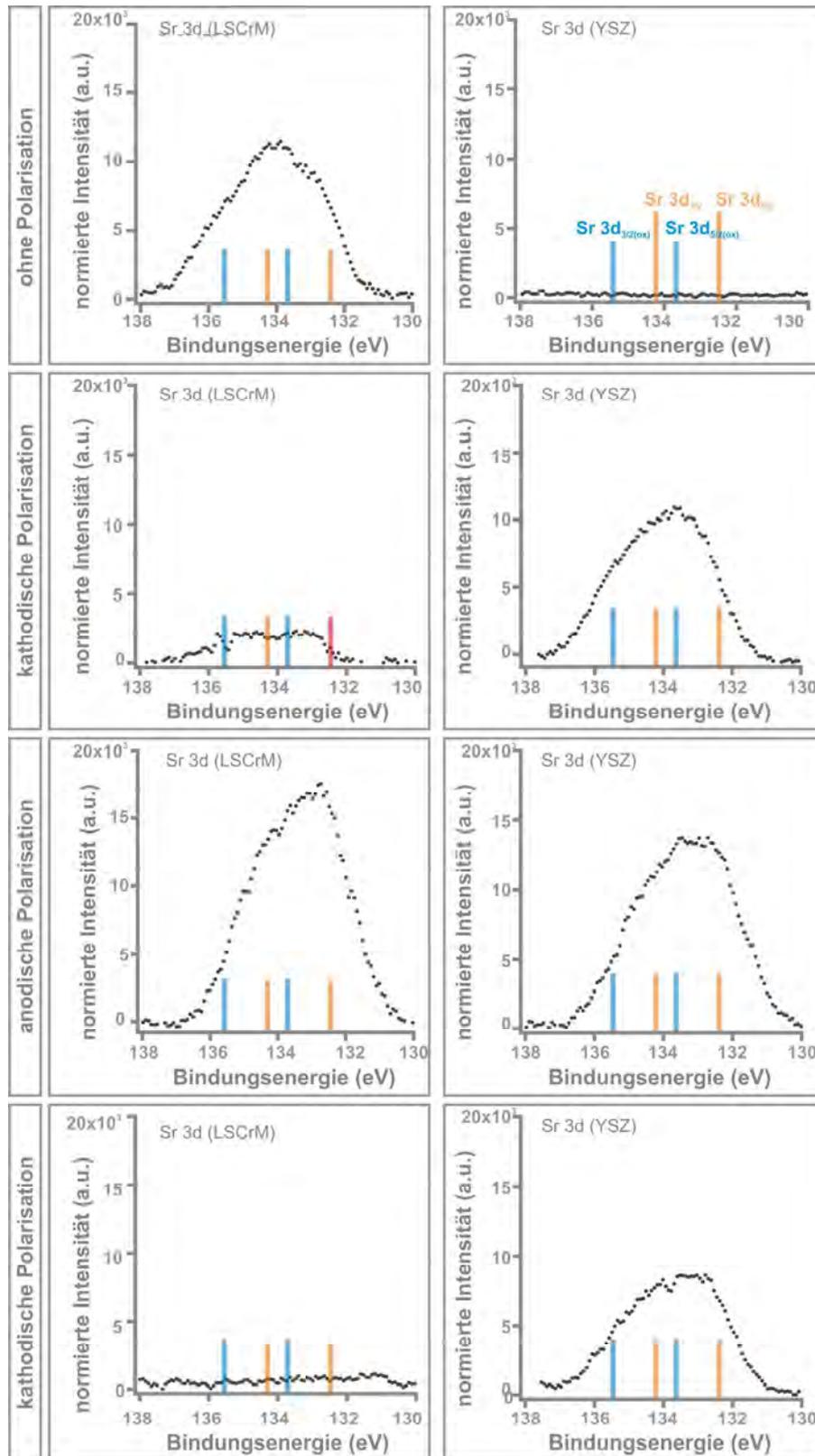


Abbildung 7.10: Sr 3d Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).

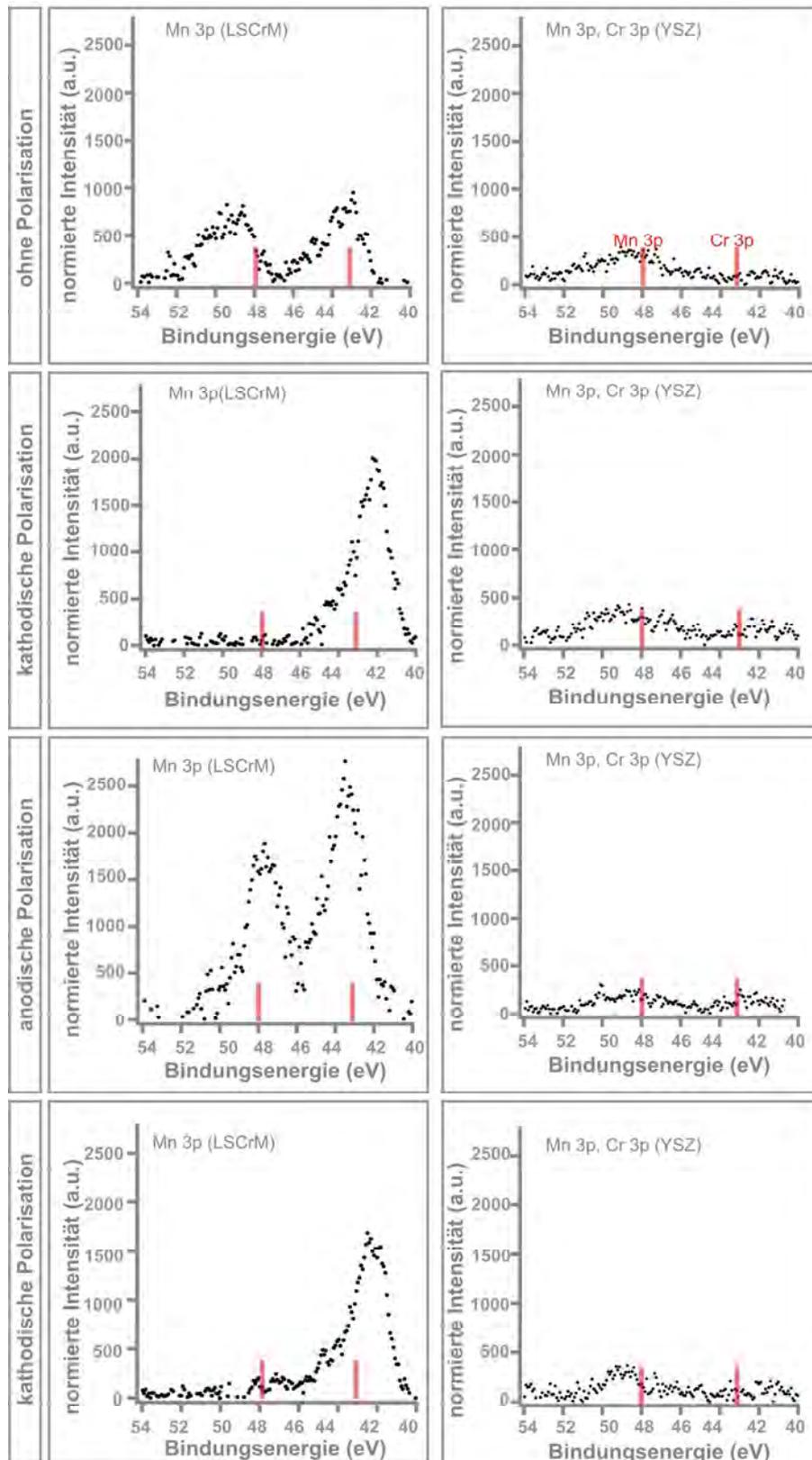


Abbildung 7.11: Mn 3p und Cr 3p Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).

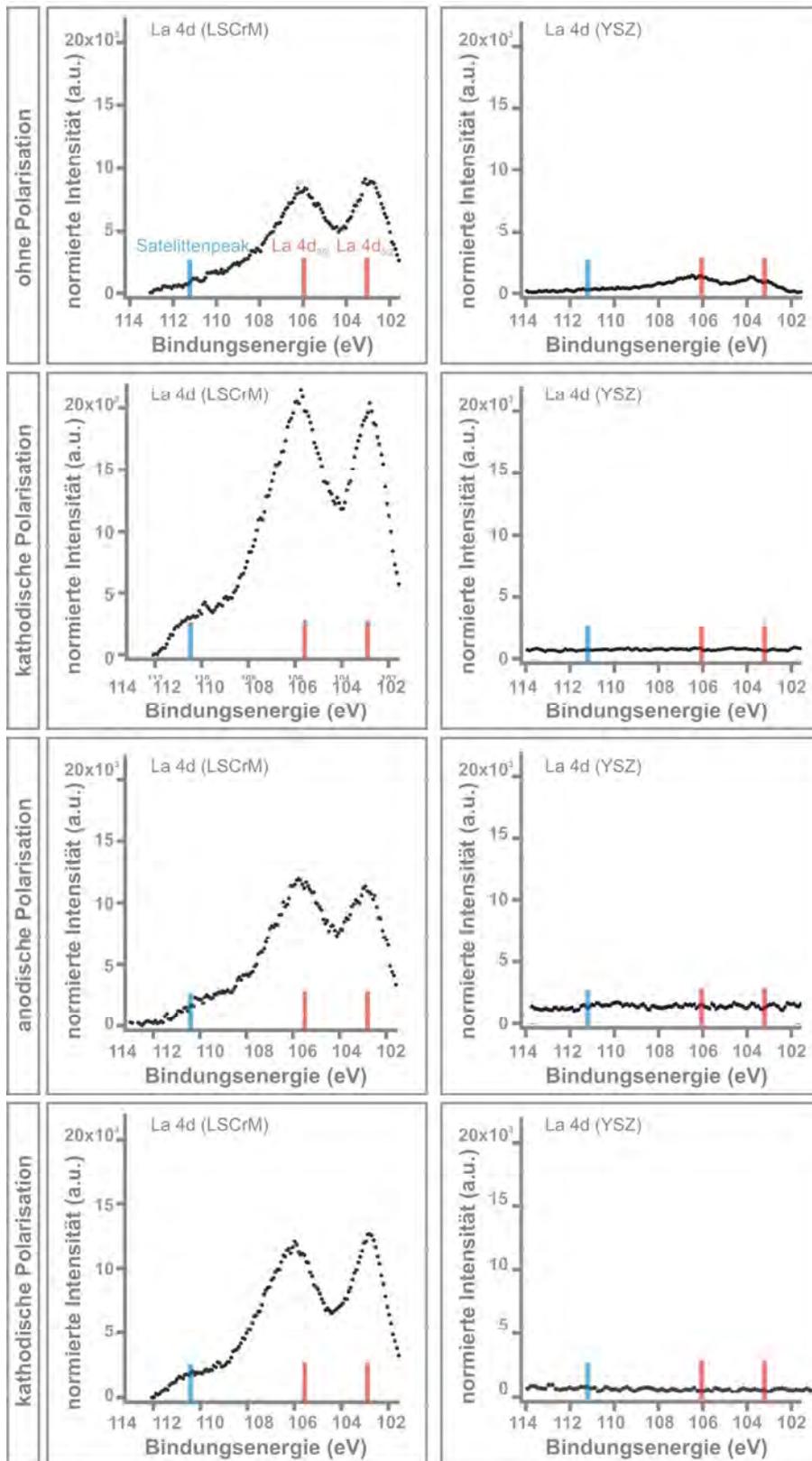


Abbildung 7.12: La 4d Spektren aufgenommen auf der LSCrM- (links) und der YSZ- (rechts) Oberfläche bei angelegten Spannungen von $V_{AG} = -2.5$ V (kathodisch) und $V_{AG} = 2.0$ V (anodisch).

Elsevier Editorial System(tm) for Journal of Catalysis
Manuscript Draft

Manuscript Number: JCAT-12-336

Title: In situ study of activation and de-activation of LSM fuel cell cathodes - Electrochemistry and surface analysis of thin film electrodes

Article Type: Research Article

Keywords: SOFC cathode; LSM; Polarization; in situ XPS, in situ SIMS

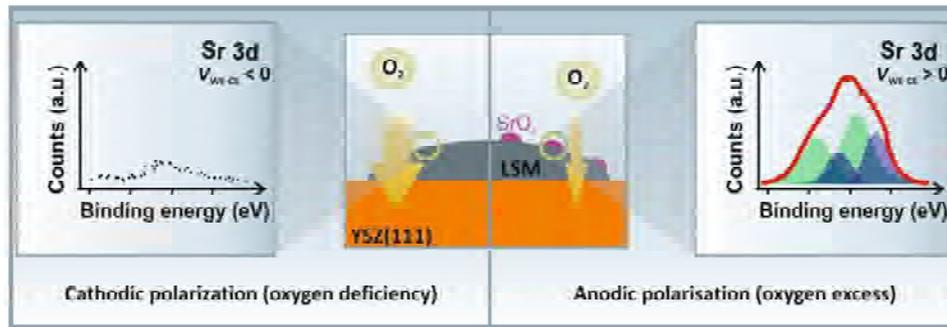
Corresponding Author: Dr. Juergen Janek,

Corresponding Author's Institution: Justus-Liebig University

First Author: Anne-Katrin Huber

Order of Authors: Anne-Katrin Huber; Mareike Falk; Marcus Rohnke; Bjoern Luerssen; Matteo Amati; Luca Gregoratti; Dietrich Hesse; Juergen Janek

*Graphical Abstract (for review)



Activation and de-activation of mixed-conducting thin film cathodes for high temperature fuel cells were studied in situ with spatially resolved surface analysis techniques (XPS, SPEM and SIMS). A SrO surface layer which is formed during the annealing process and by applying an anodic potential has a detrimental effect on the oxygen reduction reaction. In contrast, cathodic polarization decreases the strontium surface concentration and an activation process is observed.

*Highlights (for review)

Highlights

- Thin film electrodes of LSM on YSZ (111) were prepared by pulsed laser deposition.
- The catalytic oxygen reduction reaction was investigated electrochemically by EIS.
- Cathodic polarization accelerates the catalytic oxygen reduction reaction.
- In situ XPS shows surface segregation (anodic) or depletion (cathodic) of Sr.
- A thermodynamic model based on the removal of poorly conductive SrO is proposed.

In situ study of activation and de-activation of LSM fuel cell cathodes - Electrochemistry and surface analysis of thin film electrodes

Anne-Katrin Huber^a, Mareike Falk^a, Marcus Rohnke^a, Bjoern Luerssen^a,

Matteo Amati^b, Luca Gregoratti^b, Dietrich Hesse^c, Jürgen Janek^{a}*

^a Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig University ,35392,Gießen, Germany.

Fax:00496419934509; Tel:00499934501; E-mail:

Juergen.Janek@phys.chemie.uni-giessen.de

^b Sinchrotrone Elettra, 34012, Basovizza-Triestes, Italy, Fax: 00390403758565; Tel:00390403758025;

luca.gregorattix@elettra.trieste.it

^c Max Planck Institute of Microstructure Physics, 06120 Halle,Germany, Fax: 00493455511223; Tel:

00493455582741; E-mail:

hesse@mpi-halle.de

Perovskite-type oxide solid solutions are widely used as cathode materials in solid oxide fuel cells (SOFCs). They exhibit pronounced performance improvement for the catalytic oxygen reduction reaction (ORR) after cathodic polarization for a few minutes. The mechanism of this activation process is unknown till now. In this study *in situ* investigations with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and static secondary ion mass spectrometry (SIMS) were used to clarify whether surface segregation processes induced by electrochemical polarization are responsible for the change in catalytic activity of the perovskite electrode. Additionally, electrochemical characterization was carried out by impedance spectroscopy (EIS) to investigate the magnitude of activation. The surfaces of the as-prepared thin film electrodes which were annealed at elevated temperatures during the preparation process showed an increased strontium surface concentration. The segregated SrO surface layer has a detrimental effect on the ORR reaction. Cathodic polarization decreases the strontium surface concentration while anodic polarization causes strontium accumulation at the electrode surface. A mechanism based on the incorporation of poorly conductive SrO from the electrode surface into the LSM lattice under cathodic polarisation is suggested to be responsible for the observed activation process.

1. Introduction

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are electrochemical devices that convert chemical energy of fuels like petroleum, diesel or natural gas into electrical energy with very high efficiency. In the last decades they have attracted a lot of attention as sources of electricity with comparably low emissions. A detailed review of SOFC techniques and the SOFC operation principle is given by Minh^[1].

Commonly used materials are $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) cathodes due to their excellent electronic conductivity and good catalytic activity towards the oxygen reduction reaction, Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ) as solid electrolyte and Ni/YSZ cermet anodes.

Sr-doped LaMnO₃ is commonly used as cathode material because it provides good electrical and ionic conductivity at elevated temperatures, good thermal and chemical compatibility with YSZ and relatively high catalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR). However, the low oxygen ion conductivity limits the operation temperature to above 800 °C.^[2] Much effort has been spent to reduce the operation temperature. As a result improved perovskite-type cathode materials have been reported, highlighting the structural flexibility of the perovskite lattice which tolerates different dopants and allows to tailor the electrode properties to a certain extent – but leading to complex solid solutions.

An interesting step to enhance the catalytic activity of a given cathode is the application of an initial cathodic current. For example, Jiang^[3] reported that the ORR overpotential of a porous screen-printed (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO₃ electrode was reduced from initially 290 mV to 80 mV by applying a cathodic current of 500 mA·cm⁻² at 1000 °C for 30 minutes. Similar results were also reported by other authors.^[4,5]

Activation phenomena are well known in heterogeneous catalysis and have also often been reported for metallic electrodes like platinum during electrochemical polarization.^[6,7,8] For Pt electrodes the activation process is explained by the decomposition of passivating PtO_x surface and interface films under cathodic polarization^[6,8,9] For LSM electrodes as quaternary phases the situation is much more complex and less is known about the mechanism of the electrochemical activation under cathodic current treatment.

Several authors have proposed different models to explain the activation step. In brief, the catalytic activity improvement under cathodic polarization is attributed to (a) either the partial reduction of Mn(III+) to Mn(II+) with simultaneous generation of oxygen vacancies, finally leading to improved oxygen ion transport^[10,11], b) microstructural and morphological changes at the LSM/YSZ interface and at the surface, and in consequence improved oxygen diffusion kinetics^[12,13,14], (c) the removal or incorporation of poorly conductive surface layers like SrO and MnO_x which inhibit surface oxygen exchange kinetics^[15] and (d) the extension of the active area for O₂ reduction by spreading of Mn(II+)

onto the electrolyte surface and direct incorporation of oxygen into the electrolyte at the catalytically modified electrolyte surface.^[16]

The reduction of Mn(III+) to Mn(II+) with simultaneous generation of oxygen vacancies was observed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS)^[17,18], but it is still not proven whether this reduction process occurs also under ambient pressure.

Morphological and structural changes after cathodic polarization were investigated by X-ray diffraction (XRD), high resolution scanning electron microscopy (HSEM) and transmission electron microscopy (TEM) but these microstructural changes can hardly explain the large magnitude of the observed electrochemical activation.^[19]

Other studies showed that cathodic polarization is accompanied by significant changes of cation surface concentrations. For example, Backhaus-Ricoult et al.^[16] proposed a mechanism with direct incorporation of oxygen from the gas phase into the electrolyte due to a strong enrichment of Mn(II+) at the electrolyte surface induced by cathodic polarization.

A decrease in surface La concentration and increased Sr and Mn fractions at the three phase boundary (TPB) under cathodic polarization were demonstrated by la O' et al.^[20,21]. The removal of inhibiting La species leads to the formation of Sr enriched LSM and oxygen deficient $\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ particles at the TPB with enhanced oxygen permeability and electrical conductivity.

However, the results are in disagreement with the work of Wang and Jiang^[15] who proposed a mechanism which involves the incorporation of inhibiting SrO species into the LSM lattice under cathodic polarization, thereby facilitating the oxygen surface exchange reaction, resulting in the observed electrochemical activation.

Evidence of Sr surface enrichment on freshly prepared LSM electrodes has been reported in different studies by XPS, Auger electron spectroscopy (AES) and low energy ion scattering (LEIS). Decorse et al.^[22] were first to demonstrate higher Sr surface concentrations relative to the bulk composition on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ electrodes indicating SrO surface segregation. Sr segregation upon heat treatment was reported by Wu et al.^[23]. They found small amounts of SrO on the LSM surface after heat treatment

under UHV condition at 600 °C. But a direct evidence for surface chemical composition changes induced by electrochemical polarization is still missing.

Therefore, we focused our experiments on the *in situ* observation of surface composition changes induced by electrochemical polarization. We prepared well defined thin film model electrodes with pulsed laser deposition (PLD) to achieve a reasonably defined surface area and TPB length. The improvement of the electrochemical performance of LSM electrodes under cathodic polarization was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The observed activation is strongly accompanied by surface composition changes, therefore *in situ* scanning X-ray photoelectron spectroscopy (XPS and SPEM) and static secondary ion mass spectrometry (SIMS) were used to monitor the effect of electrochemical polarization on the surface composition of the electrodes. The spectroscopic measurements have been performed at reduced pressure, thus, for the comparison with observations at atmospheric pressure one has to take the “pressure gap” into account. However, as the spectroscopic experiments are performed “live” during the electrochemical experiment, we retain the term *in situ*. Microstructural and morphological investigations of the freshly prepared LSM electrodes and of such after cathodic and anodic polarization, respectively, were performed by plan-view high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM) and cross-sectional transmission electron microscopy (TEM).

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Square thin film electrodes with an area of 1 cm² were deposited through a stainless steel mask on YSZ (111) single crystalline substrates (8 mol% Y₂O₃) (*CrysTec, Germany*) by pulsed laser deposition (PLD).

(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.92}MnO₃ was prepared by the citrate complex sol-gel route. Stoichiometric amounts of La(NO₃)₃•6H₂O (99% *ChemPur*) and Sr(NO₃)₂ (99% *Alfa Aesar*) were dissolved in ethylene glycol. The mixed nitrate solution was added to a mixture of MnN₂O₆•4H₂O (98% *Alfa Aesar*), citric acid and ethylene glycol in the ratio 1:4:3.99. The solution was stirred and heated up to 90 °C for one hour. For

further concentration the mixture was heated up to 150 °C then forming a homogeneous brown gel, which was finally calcinated at 600 °C for five hours.

The powder was characterized by X-ray diffraction (XRD) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) to verify the formation of the $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.92}\text{MnO}_3$ perovskite phase (see supporting information).

The calcined powder was wet milled in isopropanol, isostatically pressed into pellets and sintered at 800 °C for three hours. The sintered pellets were used as targets for the laser ablation process.

For the pulsed laser deposition process a KrF excimer laser with a wave-length of 248 nm was used. The laser power was fixed at 300 mJ/pulse with a pulse frequency of 5 Hz. The oxygen partial pressure in the chamber was held constant at $1 \cdot 10^{-2}$ mbar in order to avoid film cracking, and the temperature of the substrate was 450 °C during the deposition for 60 minutes. The as-grown films were annealed at 800 °C for 3 h in an oxygen atmosphere to obtain the perovskite phase. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) (see supporting information).

2.2. Electrochemical Setup

Polarization measurements were performed in a two-electrode arrangement (Fig. 1) with a porous Pt counter electrode (CE) symmetrically arranged opposite to the working electrode (WE) to minimize errors in electrochemical measurements^[24,25]. EIS measurements were performed without bias potential within the frequency range from 0.1 Hz to 10 kHz and a signal amplitude of 10 mV with a VersaStat³.400 potentiostat/frequency analyzer (*Princeton Applied research*). The electrode area was $1 \times 1 \text{ cm}^2$. The polarization experiments were started by applying a constant cathodic potential of -2.5 V for different periods at 800 °C. The electrode resistance R was determined directly by the difference of the high and low frequency intercept with the real axis from the impedance data.

2.3. In situ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

High resolution X-ray photoelectron spectroscopy and scanning microscopy (XPS/SPM) were performed at the ESCA microscopy beamline at the ELETTRA synchrotron light facility in Trieste, Italy^[26,27,28]. For the polarization experiments the samples were heated in the ESCA chamber up to 600

°C in an oxygen partial pressure of 10^{-6} mbar. The XPS and SPEM measurements were carried out with the Sr 3d, Mn 3p and La 4d spectral lines. The binding energy scale was adjusted by the position of the Fermi level to compensate possible changes due to the electrochemical polarization. After Shirley type background correction the spectra were fitted by using the XPSPeak4.0 software. The experimental set-up is depicted in Fig. 2. More experimental details are given in the supporting information.

2.4. Quasi in situ secondary ion mass spectrometry (SIMS)

For SIMS measurements a TOF.SIMS⁵ spectrometer (IonTOF, Münster, Germany) was used. A detailed explanation of the used SIMS technique is given in the supporting information. The experimental set-up is depicted in Fig. 3. The LSM samples were heated up to 500 °C in the SIMS chamber with an oxygen partial pressure of 10^{-6} mbar. The polarization potentials were applied by a Keithley 2004 SourceMeter and after continuous polarization for 30 minutes the samples were quickly cooled down (the interruption for cooling down, image uptake and reheating took approximately 20 min) to minimize the background in the SIMS spectra, and then the measurements were performed. Successive heating/polarization/cooling cycles were performed in order to check the reproducibility of the experiments. All spectra and images were standardized and analyzed with the ToF-SIMS software V4.1 (IonImage and IonSpectra).

2.5. Morphological and microstructural investigations by HRSEM and TEM

Morphology and microstructure of freshly prepared LSM electrodes and of such after cathodic and anodic polarization, respectively, were investigated by HRSEM and TEM. For HRSEM, a scanning electron microscope of type LEO Gemini 982 was applied. TEM investigations were performed by a Philips CM20Twin microscope at an energy of the primary electrons of 200 kV, applying diffraction contrast to suitably thinned cross section samples. The latter were prepared by state-of-the-art mechanical and ion-beam methods, in particular using a Gatan Precision Ion Beam Polishing System (PIPS).

3. Results and Discussion

3.1. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

3.1.1 Cathodic Polarization

The impedance response of a freshly prepared LSM electrode on YSZ (111) (Fig. 4, black dots) was significantly reduced by 15 % only by applying a cathodic potential of -2.5 V for one minute (Fig. 4, grey dots).

Before electrochemical polarization the impedance was characterized by three overlapping semicircles which correspond to the three elementary steps of the O_2 reduction reaction and the related atomic transport^[15]. The low frequency intercept can be assigned to the oxygen surface exchange reaction consisting of dissociative adsorption of oxygen at the electrode surface, ionization of adsorbed oxygen to O^{2-} ions and incorporation of oxide ions into the electrode. The mid-frequency part characterizes the oxygen ion transfer processes, mainly diffusion of adsorbed oxygen ions to the TPB. The high-frequency circle contains information on the charge transfer process and the incorporation of oxide ions into oxygen vacancies of the electrolyte. The shift of the spectrum on the real axis corresponds to the electrolyte resistance.

The observed activation of the electrode saturates with advancing polarization time (Fig. 5a). After 5 min the polarization resistance has already decreased by about 50% of the initial value. Fig. 5b shows that the activation process is composed of two different processes with different time constants. In the first minutes of polarization a very fast activation process occurs and after it a slower activation process is visible.

It is important to note that other studies have already shown that the electrochemical ‘history’ as well as the preparation conditions and thermal treatment strongly influence the impedance response of the electrode^[3,10,29,30,31]. Therefore, the absolute values for the different elements of the equivalent circuit required to fit the electrode impedance are not relevant. We rather focus on the correlation between electrochemical pre-treatment and surface/interface composition and not on the optimization and maximum performance of the electrode system.

The observed impedance under cathodic polarization is in good agreement with the results published by Wang and Jiang^[15]. Based on their impedance results the authors proposed a modified defect model

for the explanation of the observed activation which includes the incorporation of poorly conductive SrO from the surface into the LSM lattice under cathodic polarization. This process is supposed to be fast due to the existence of cation vacancies in the material under SOFC operation conditions and can explain the rapid activation mainly in the first minutes of polarization. A direct evidence for the existence of an insulating layer of SrO on the LSM surface has not been reported in the literature so far. Therefore, we performed *in situ* XPS and SIMS measurements to investigate the correlation between the observed activation under cathodic current treatment and changes in the surface composition – particularly looking for the Sr signal.

3.1.2 Anodic Polarization

Several authors^[10,15,29,32] have shown that anodic polarization causes deactivation of the LSM/YSZ electrode characterized by an increase of the impedance response.

Against all expectations LSM thin film electrodes show activation in the first minutes of anodic polarization as demonstrated in Fig. 6, and as also reported by la O^[20]. The decrease of the interface resistance and therefore the activation of the thin film electrodes was accompanied by the formation of blisters and spalling of parts of the LSM film. This increased the TPB length and therefore reduced the polarization. However, we consider this morphological activation of an originally well covering thin film electrode not as a real activation, as it is accompanied by serious damage of the film.

After a few minutes of anodic polarization and the initial activation the expected impedance increase (deactivation) occurs (Fig. 7a). But both the magnitude of the deactivation and the rate of deactivation are much smaller than the observed activation under cathodic polarization (Fig. 7b).

According to Jiang^[15] the deactivation can be explained by a re-segregation of Sr out of the LSM lattice onto the LSM surface under anodic polarization. The required formation of cation vacancies is energetically unfavorable and therefore a very slow process, which explains the slow de-activation in comparison to the cathodic activation of the electrode.

To clarify to what extent morphological changes contribute to the observed activation/deactivation behaviour, transmission electron microscopy (TEM) and high resolution scanning electron microscopy (HRSEM) measurements were performed before and after the electrochemical polarization steps.

3.2. Morphological changes

3.2.1 Cathodic polarization

In addition to the changes of the impedance in terms of activation and de-activation under electrochemical polarization, we also found microstructural and morphological changes after the electrochemical polarization experiments.

A typical HRSEM image of a freshly prepared LSM electrode surface is depicted in Fig. 8 (left). The surface is very smooth and dense with a small number of droplets which are typical for the preparation of thin film electrodes by pulsed laser deposition (PLD). After cathodic polarization the surface morphology had altered, and the formation of distinct grains of submicrometer size with clear grain boundaries was observed (Fig. 8 right). Mizusaki^[33] assumed that the formation of grain boundaries is accompanied by formation of pinholes and therefore an enhanced TPB length which then is the origin for the performance improvement under cathodic polarization. But to act as three-phase boundary the formed pinholes have to extend across the whole film from the surface to the LSM/YSZ interface. To investigate whether such open pinholes form under cathodic polarization, cross sections of the electrodes before and after electrochemical measurements were studied by TEM.

Fig. 9 shows that both samples exhibit a regular and smooth LSM/YSZ interface. The surface of the as-prepared electrode is plane and smooth with low roughness. In contrast the surface after cathodic polarization is very rough with distinctive differences in grain size. The formation of nanopores near the interface has occurred under cathodic polarization, but we found no evidence that these holes penetrate the film completely and act as additional TPB, i.e. most probably they only form closed pores at the LSM/YSZ interface. However, we cannot exclude that they may act as the origin of interface instabilities in long term experiments.

3.2.2 Anodic polarization

Anodic polarization causes an increase of the oxygen activity mainly in the vicinity of the TPB. As consequence the well adhering thin film electrode peeled off and small holes of a few micrometer size appeared (Fig. 10). Thus additional TPB is formed which results in the observed activation and decrease of the impedance response.

In situ HRSEM investigations (supporting information) show that the formation of pores occurs mainly in the first minutes of anodic polarization which explains that the activation occurs only within the first minutes of anodic polarization, followed by the expected de-activation.

Fig. 11 shows TEM cross sections of the anodically polarized sample in comparison to the as-prepared electrode. The morphological changes at the electrode surface induced by anodic polarization were similar to those after cathodic polarization. The surface of the electrochemically polarized LSM film became rough but the changes were less pronounced in comparison with the cathodically polarized sample. In contrast to the electrode after cathodic load, we observed the formation of an impurity phase at the interface of the anodically polarized sample. The amount of this impurity phase is very small, such that the identification in the diffraction pattern was impossible. We hypothesize that this phase originates from the solid state reaction between LSM and YSZ. Indeed, the formation of a pyrochlore phase ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) between perovskite cathodes and YSZ electrolytes is often reported in the literature^[34,35]. These phases have insulating properties and the formation reduces the cell performance. Thermodynamic investigations by Yokokawa^[35] showed that for the formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oxygen gas is needed in order to facilitate the oxidation of manganese. Under anodic polarization the oxygen activity increases strongly at the LSM/YSZ interface due to the forced oxygen ion flux from the electrolyte into the electrode. This might be the reason for the formation of the observed impurity phase and can contribute to the measured de-activation under anodic polarization.

The observed changes of the microstructure surely contribute to the observed activation/de-activation under electrochemical polarization, but they can hardly explain the large magnitude of the observed electrochemical activation.

Moreover, electrochemical polarization mainly influences the low frequency intercept of the impedance response, and therefore, the change of the ORR kinetics is mainly a result of an enhanced surface exchange reaction. Whether surface segregation, which can influence the surface exchange reaction severely, is the reason for the activation of our model electrodes remains an open question if we consider without further analysis. *In situ* XPS and SIMS measurements were performed in order to obtain more insight into the surface chemistry.

3.3. In situ XPS

The effect of an applied electrical potential on the surface composition of our LSM thin film electrodes was studied by analyzing the different relative peak areas of the Sr 3d, Mn 3p, La 4d and Zr 4d lines.

3.3.1 Sr 3d

Fig. 12 depicts high resolution XPS spectra of the Sr 3d peak as a function of different applied voltages, taken at different positions on the LSM and YSZ surface.

Under cathodic polarization the LSM surface became depleted in Sr. Subsequent anodic polarization led to a reversible segregation of Sr back onto the LSM surface. A second cathodic step caused again the complete depletion of the electrode surface in Sr.

It is surprising that concomitant to the depletion of the LSM surface in Sr under cathodic polarization, a pronounced Sr 3d peak appears on the YSZ surface. This peak remained clearly visible during the following experiment, so we conclude that the segregation of Sr out of the electrode onto the electrolyte is an irreversible process.

Two components separated by 1.8 eV are required to fit the Sr 3d spectrum. The origin for the additional high binding energy component (HE) or the so-called “surface core level shift (SCS)” is the existence of a surface species of strontium^[37]. The binding energy of this surface state differs from that of Sr in the bulk of the electrode.

This is important to note as the component at high binding energy disappeared under cathodic polarization, and we conclude that mainly Sr surface species were removed.

The SPEM images (Fig. 13) of the LSM|YSZ TPB region emphasize the diffusion of Sr from the LSM surface into the bulk under cathodic polarization and the corresponding diffusion back under anodic potentials. In the images bright colors denote high Sr concentrations and dark colors characterize areas with low Sr level.

Our XPS results also confirm the activation mechanism proposed by Wang and Jiang^[15]. We found surface depletion of Sr under cathodic polarization and a reverse segregation under anodic voltages accompanied by the corresponding electrochemical activation or de-activation of the electrode.

3.3.2 Mn 3p

The Mn 3p peak (Fig. 14) appeared as an unresolved doublet and was accompanied by a satellite peak on the high binding energy side. According to literature these satellite features are associated to ligand-to-metal charge transfer shake-up transitions^[36].

Under cathodic polarization a complete depletion of the LSM surface in Mn is visible. A reversible diffusion process of Mn back on the LSM surface took place under anodic bias (Fig. 14). But whether Mn only diffuses into the bulk of the electrode or whether Mn also spreads out of the electrode onto the electrolyte surface as suggested by Backhaus^[16] cannot be verified unequivocally, as only a small Mn 3p peak appears in the spectra which cannot be separated accurately from the background.

In order to use an even more surface-sensitive method, we finally applied *in situ* SIMS to probe the spreading of Mn onto the electrolyte surface.

It has to be noted that La shows enrichment on the LSM surface under cathodic polarization and a depletion during anodic polarization, well corresponding to the segregation/spreading behavior of Sr and Mn (see supporting information).

3.4. In situ SIMS

SIMS imaging was used as a surface-analytical technique which provides information exclusively on the topmost surface layer, in order to clarify whether Mn diffuses out of the electrode onto the electrolyte as one might conclude from the XPS results.

In the SIMS images bright colors represent high concentrations of the observed element and dark colors represent low concentrations. The SIMS images were recorded at the TPB between the LSM and the YSZ surface and the adjacent areas.

An enriched surface concentration of manganese at the interface is visible already before electrochemical polarization. (Fig. 15) This is mainly a result of the high temperature treatment during sample preparation. Under cathodic polarization the Mn concentration on the electrolyte surface increases. Applying an anodic potential causes diffusion back and a concentration increase of Mn on the LSM surface. Hence, the SIMS results confirm that the weak Mn 3p peak on the YSZ in the XPS spectra results from the diffusion of Mn out of the LSM onto the electrolyte.

Our results on the spreading of Mn under cathodic bias from the electrode surface onto the electrolyte support earlier measurements by Backhaus-Ricoult et al. ^[16] with sintered electrodes. With *in situ* XPS and SPEM measurements the authors observed a pronounced spreading of Mn out of the electrode onto the electrolyte by applying a cathodic potential. They concluded that the surface enrichment of Mn(II) ions on the electrolyte is the reason for the electrochemical activation under cathodic polarization, facilitating direct oxygen incorporation at the electrolyte surface. But whether the oxygen reduction reaction can directly occur at the Mn-covered YSZ surface has to be investigated in further studies. The SIMS results for Sr and La support the XPS results (supporting information).

4. General Discussion

Our *in situ* XPS and SIMS results in combination with impedance data prove that the potential-driven surface composition of LSM thin film electrodes strongly influences the electrode performance.

A performance improvement after electrochemical treatment was often reported for different types of electrodes. Mainly two different causes for the activation are known: a) the removal of passivating species from the surface of the catalyst/electrode and b) the generation of an often transient active species which increases the reaction rate.

An intensively studied system in this respect is the ORR at a platinum (Pt) electrode on yttria-stabilised zirconia (YSZ) as electrolyte. The activation behavior is attributed to the change of the

amount of oxygen-containing phases ($O-(Pt)_n$) mainly at the TPB. These phases block the active reaction sites and cause the de-activation of the electrode. Under cathodic polarization the accumulated PtO_x decomposes and the electrode performance increases^[6,7,8].

Besides the removal of a passivating layer, the generation of an active species is discussed as possible origin for the performance improvement under electrochemical polarization. A typical example for such an activation mechanism is known as NEMCA effect (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity). This effect has e. g. been studied intensively for the CO oxidation reaction at Pt/YSZ electrodes. Under electrochemical polarization the reaction rate for the CO oxidation increases significantly. The commonly accepted but still discussed explanation is that the electrochemical polarization induces the pumping of a catalytic active oxygen species, so called “spillover” species, onto the electrode surface resulting in an increased reaction rate^[38, 39].

We relate the observed activation of our LSM thin film electrodes upon cathodic treatment to a mechanism based on the removal of a passivating surface species and we propose the following mechanism based on the defect model of Jiang^[15].

The defect chemistry of the LSM phase is characterized by an oxygen nonstoichiometry, meaning that the perovskite phase can exist with oxygen excess and oxygen deficiency (Fig. 16). The changes in oxygen content lead to different defects in the perovskite phase, depending on the oxygen activity.

In the oxygen deficiency region the formation of oxygen vacancies is compensated by partial reduction of Mn(III) to Mn(II). By transition to the stoichiometric region the oxygen vacancies are consumed and Mn(II)-ions are re-oxidized to Mn(III). In the oxygen excess region additional oxygen ions have to be incorporated in the LSM lattice. For $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ electrodes four different mechanisms are discussed to explain the defect chemistry at oxygen excess conditions^[40]: a) the incorporated oxygen ions occupy interstitial sites, b) the incorporation is accompanied by formation of equal amounts of metal vacancies in both sublattices, c) the cation vacancies are formed in only one site and the liberated cation migrates to complete the other sublattice forming anti-site defects, d) cation vacancies are formed in only one lattice accompanied by segregation of these cations out of the lattice. The segregation of

cations out of the LSM lattice onto the electrode and electrolyte surface is accompanied by oxidation of Mn(III)-ions.

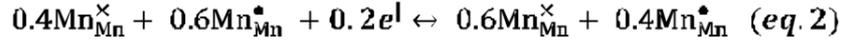
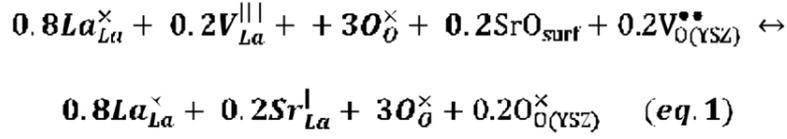
The defect chemistry has a direct influence on the catalytic activity for the ORR and the cell performance. The formation of oxygen vacancies under oxygen deficiency conditions enhance the oxygen diffusion in the LSM phase and therefore activate the ORR whereas in the oxygen excess region the consumption of oxygen vacancies induces a corresponding deactivation. Additionally, the segregation of cations out of the LSM lattice and the formation of cation oxide surface layers onto the electrode surface and TPB impedes the surface exchange reaction and a further deactivation is the result. In our experiments the freshly prepared electrodes were always annealed at ambient pressure to achieve the perovskite structure. During the annealing process, oxygen is incorporated in the LSM lattice and we detected the formation of SrO on the electrode and electrolyte surface. In conclusion we propose a defect reaction according to mechanism d). The segregation of Sr out of the LSM lattice onto the electrode and electrolyte surface is accompanied by oxidation of Mn(III)-ions. After the annealing process the dominant defects in the LSM lattice are probably cation vacancies^[41,42,43] and the LSM phase shows oxygen excess.

By reducing the oxygen partial pressure for the UHV experiments the LSM phase is still in the oxygen excess region according to the study by Mizusaki^[43].

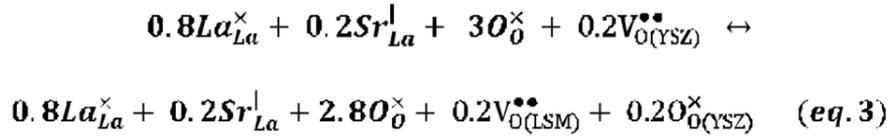
Additionally applying an electrical potential to the electrode we either increase or decrease the oxygen partial pressure at the electrode and influence the local oxygen activity. As oxygen can be in- or ex-corporated at different locations at the electrode (TPB, interface between YSZ and LSM or on the LSM surface), different local areas may show different oxygen activities. Therefore, we may have local differences in the defect chemistry according to the above mentioned mechanism (Fig. 17).

Under cathodic polarization LSM is locally reduced and becomes oxygen deficient. As observed in the XPS and SIMS experiments the passivating SrO layer on the LSM surface and at the TPB then re-dissolves into the LSM lattice or spreads onto the electrolyte (equation 1) accompanied with the reduction of Mn (equation 2).

This process is supposed to be fast due to the existence of cation vacancies in the material under SOFC operation conditions and can explain the rapid activation in the first minutes of polarization (Fig. 5b).



Further cathodic polarization will lead to the generation of oxygen vacancies (eq. 3). As this step is energetically highly unfavorable it will be relatively slow which explains the slower activation for the rest of the polarization time (Fig. 5b).



Reversely, under anodic polarization the oxygen vacancies are consumed (backward reaction of eq. 3), followed by re-segregation of SrO at the interface and electrode surface which leads to electrochemical de-activation (backward reaction of eq. 1 and 2).

Our results confirm the defect-based mechanism proposed by Wang and Jiang^[15]. We cannot rule out the mechanism based on Mn-spreading onto YSZ according to Backhaus-Ricoult et al.^[16], and in principle both effects – SrO segregation and Mn spreading – can occur simultaneously. Backhaus-Ricoult et al.^[16] were the first who proposed an activation mechanism for perovskite cathodes with Mn(II+) as active species, similar to the activation of Pt electrodes by the spreading of oxygen spillover species as suggested by Vayenas with the NEMCA^[38] effect. Under cathodic polarization the electrolyte surface becomes enriched in Mn(II+), which may act as catalytically active species. The Mn(II+) ions may additionally provide electronic surface conductivity and promote the direct reduction and incorporation of oxygen into the electrolyte. We found small concentrations of Mn on the free YSZ

surface, but whether these species really act as catalysts for the direct incorporation of oxygen has to be proven in further studies.

5. Conclusion and outlook

We demonstrate that the surface composition of the LSM cathode has a strong influence on the performance of the electrode. An electrochemically induced, i. e. potential-driven diffusion of different elements at and near to the TPB was analyzed *in situ* both by XPS and SIMS. Formation of insulating SrO on the cathode surface inhibits the ORR and therefore limits the performance of the electrode. Cathodic polarization removes the SrO, while anodic polarization causes its formation. This is proven by our ESCA and EIS experiments.

To get a closer look into the performance of a SOFC cathode it is essential to bridge the gap between experimental and real SOFC working conditions. New high pressure equipments like HP-XPS^[44] have to be brought forward to understand the surface changes with electrochemical polarization under real working conditions.

6. Acknowledgements

Anne-Katrin Huber and Bjoern Luerßen thank the European Union for financial support of their beamtime at sincrotrone ELETTRA within the 'VII Framework Program Transnational Access'. This study was otherwise funded by the Justus-Liebig-University. We thank E. Mutoro for helpful comments to the manuscript.

7. References

- [1] N. Minh, N. Q. Minh, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, 2nd Edition*, Elsevier Science Ltd; Auflage: 2, 2010
- [2] S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 1992, 153-6, 597

- [3] S. P. Jiang, J. G. Love, *Solid State Ionics*, 2003, 158, 45
- [4] S. McIntosh, S. B. Adler, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Electrochem. Solid State Letters*, 2004, 7, A111
- [5] X. J. Chen, S. H. Chan, A. Khor, *Solid State Ionics*, 2003, 164, 17
- [6] S. Sridhar, V. Stancorvski, U. B. Pal, *Solid State Ionics*, 1997, 100, 17
- [7] T. Jacobson, B. Zachau-Christiansen, L. Bay, M. J. Jorgensen, *Electrochim. Acta*, 2001, 46, 1019
- [8] H. Pöpke, E. Mutoro, C. Raiß, B. Luerßen, M. Amati, M. K. Abyaneh, L. Gregoratti, J. Janek, *Electrochim. Acta*, 2011, 56, 10668-10675
- [9] H. Pöpke, E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 1912-1920
- [10] Y. Jiang, S. Wang, Y. Zhang, J. Yan, W. Li, *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145 (2), 373
- [11] H. Y. Lee, W. S. Cho, S. M. Oh, H.-D. Wiemhöfer, W. Göpel, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 2659
- [12] M. Kuznecov, P. Otschik, P. Obenaus, K. Eichler, W. Schaffrath, *Solid State Ionics*, 2003, 157, 371
- [13] M. J. Jorgensen, P. Holtappels, C. C. Appels, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30, 411
- [14] S. P. Jiang, *J. Solid State Electrochem.*, 2007, 11, 93
- [15] W. Wang, S. P. Jiang, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 1361
- [16] M. Backhaus-Ricoult, K. Adib, T. St. Clair, B. Luerssen, L. Gregoratti, A. Barinov, *Solid State Ionics*, 2008, 179, 891

- [17] H. Y. Lee, W. S. Cho, M. Oh, H. D. Wiemhofer, W. Gopel, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 2659
- [18] M. D. Jong, I. Bergenti, V. A. Dediu, M. Fahlmann, M. Marsi, C. Taliani, *Phys. Rev. B.*, 2005, 71, 014434
- [19] F. S. Baumann, J. Fleig, M. Konuma, U. Starke, H.-U. Habermeier, J. Maler, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152, A2074
- [20] G. J. la O', R. F. Savinell, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156 (6), 1
- [21] G. J. la O', Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156 (7), 1
- [22] P. Decorse, G. Caboche, L.-C. Dufour, *Solid State Ionics*, 1999, 177, 161
- [23] Q.-H. Wu, M. Liu, W. Jaegermann, *Material Letters*, 2005, 59, 1480
- [24] M. Nagata, Y. Itoh, H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 1994, 67, 215
- [25] J. Rutmann, I. Riess, *Solid State Ionics*, 2008, 179, 108
- [26] M. K. Abyaneh, L. Gregoratti, M. Amati, M. Dalmiglio, M. Kiskinova, *J. Surf. Sci. Nanotech.* Vol. 9, 2011, 158
- [27] M. Marsi, L. Casalis, L. Gregoratti, S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac, D. Lonza, M. Kiskinova, *J. Electrochem. Spectroscopy and Related Phenomena*, 1997, 84, 73
- [28] M. L. Casalis, W. Jark, M. Kiskinova, D. Lonza, P. Melpignano, D. Morris, R. Rosei, A. Savoi, A. Abramic, V. Fava, P. Furlan, R. Pugliese, D. Vivoda, G. Sandrin, F. Q. Wei, S. Contarini, L. DeAngelis, G. Gariazzo, P. Nataletti, G. R. Morrison, *Rev. Sci. Instrum.*, 1995, 66 (10), 4870
- [29] P. Jiang, J. P. Zhang, X. G. Zheng, *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, 2002, 22, 361

- [30] J.-D. Kim, G.-D. Kim, J.-W. Moon, Y.-I. Park, W.-H. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, C.-E. Kim, *Solid State Ionics*, *Solid State Ionics*, 2001, 143, 379
- [31] M. J. Jorgensen, S. Primdahl, M. Mogensen, *Electrochimica Acta*, 1999, 44, 4195-4201
- [32] X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, *Solid State Ionics*, 2004, 167, 379-387
- [33] J. Mizusaki, T. Saito, H. Tagawa, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143 (10), 3065
- [34] M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, G. Q. Shen, Y. Takeda, N. Imanishi, *Solid State Ionics*, 1999, 123, 113-119
- [35] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138 (9), 2719
- [36] R. E. van Grieken, *Handbook of X-Ray Spectrometry: Methods and Techniques*, 1992, Marcel Dekker Inc.
- [37] S. W. Han, J. D. Lee, K. H. Kim, H. Song, W. J. Kim, S. J. Kwon, H. G. Lee, C. Hwang, J. I. Jeong, J. S. Kang, *Journal of the Korean Physical Society*, 2002, 40 (3), 501-510
- [38] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Springer-Verlag, 2001
- [39] E. Mutoro, C. Hellwig, B. Luerssen, S. Günther, W. G. Bessler, and J. Janek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 2011, 12798 – 12807
- [40] N. Grundy, *CALPHAD Assessment of the La-Sr-Mn-O System and the Defect Chemistry of (La,Sr)MnO₃ Perovskites used as Solid Oxide Fuel Cell Cathode Materials*, Diss. ETH No. 15389
- [41] J. Nowotny, M. Rekas, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 67

- [42] F.W. Poulsen, *Solid State Ionics* 129 (2000) 145
- [43] J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto, *Solid State Ionics*, 129, 2000, 163
- [44] S. C. DeCaluw, M. E. Grass, C. J. Zhang, F. El Gabaly, H. Bluhm, Z. Liu, G. S. Jackson, A. H. McDaniel, K. F. McCarty, R. L. Farrow, M. A. Linne, Z. Hussain, B. W. Eichhorn, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (46), 2010, 19853

Fig. 1

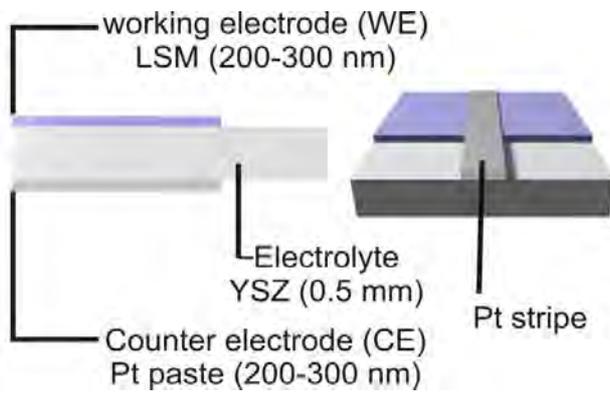


Fig.1 Schematic diagram of the cell configuration for the two-electrode measurements used in this study

Fig. 2

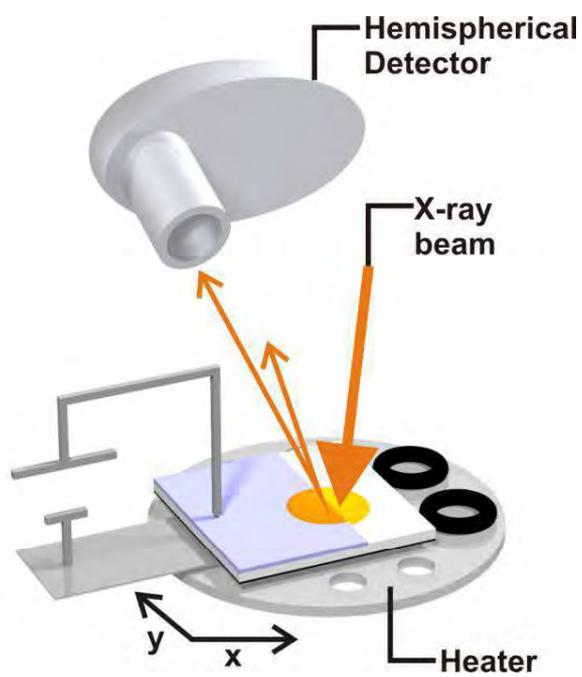


Fig.2 Experimental set up for the *in situ* XPS measurements at Elettra synchrotron light facility in Trieste.

Fig. 3

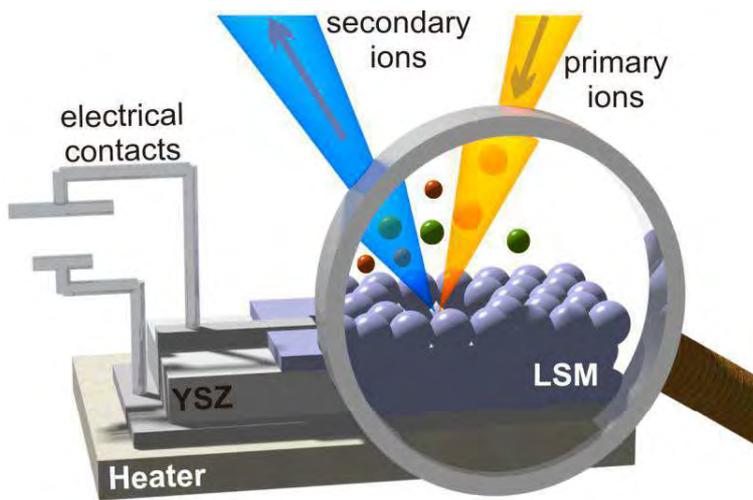


Fig.3 Experimental set up for the *in situ* ToF-SIMS measurements.

Fig. 4

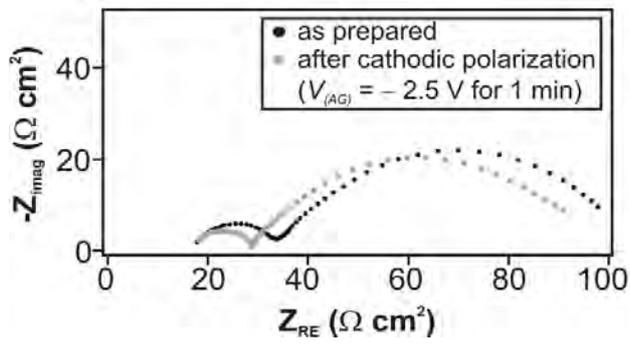


Fig.4 Impedance spectrum of a freshly prepared LSM electrode (black dots) measured at 800 °C in air and the impedance response of the same electrode after electrochemical activation with a cathodic potential of -2.5 V for one minute (grey dots).

Fig. 5

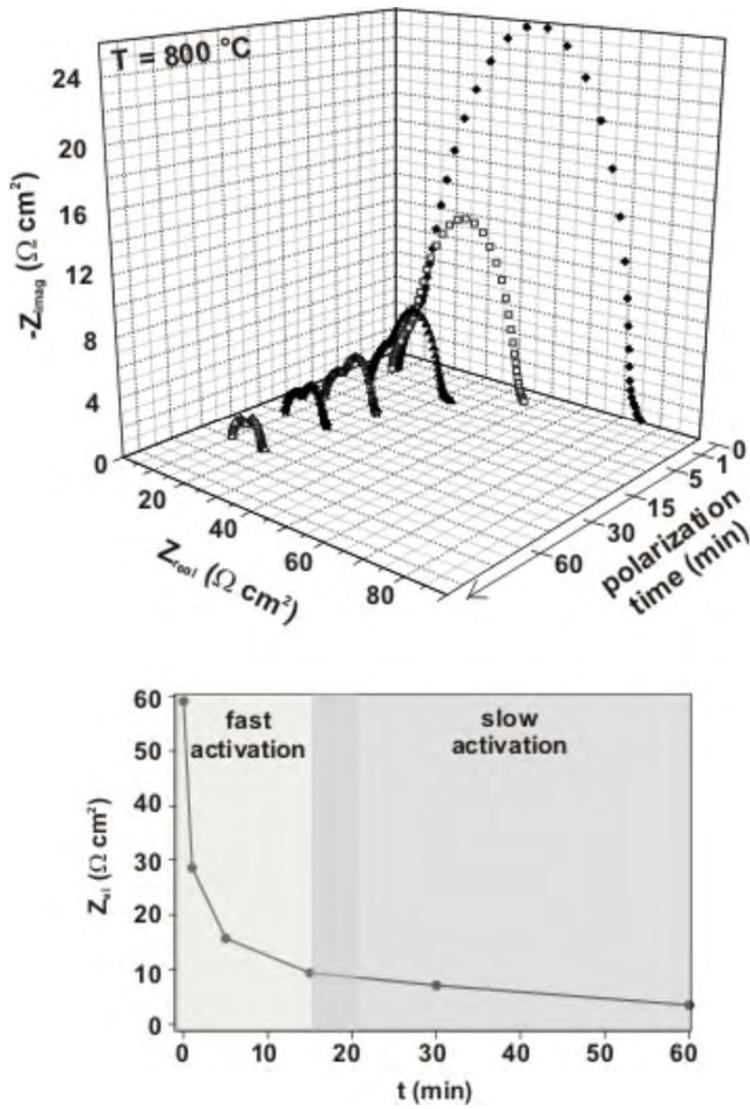


Fig. 5 Impedance response for the LSM/YSZ model electrode under cathodic polarization of -2.5 V for different times (a) and the electrode polarization resistance after different times of cathodic polarization (b).

Fig. 6

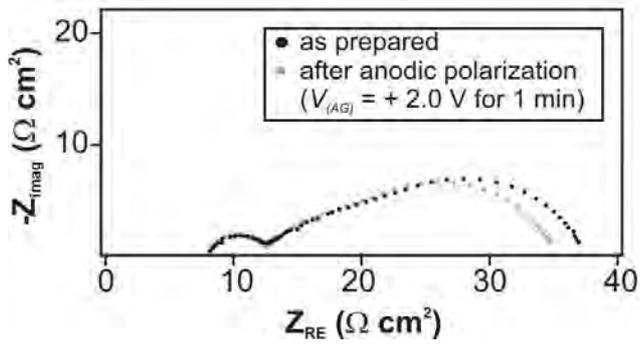


Fig.6 Impedance spectra of a LSM electrode (black dots) measured at 800 °C and the impedance response of the same electrode after electrochemical activation with an anodic potential of +2.0 V for 1 minute (grey dots).

Fig. 7

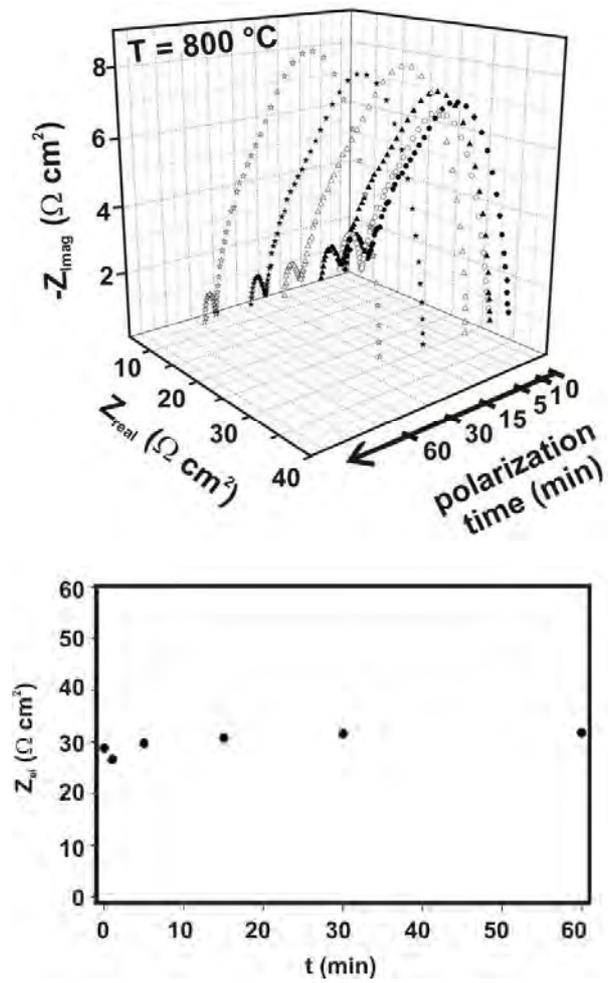


Fig.7 Impedance response for the O₂ reduction reaction at a LSM model electrode under anodic polarization of +2.0 V for different times (a) and the electrode polarization resistance after different times of anodic polarization (b).

Fig. 8

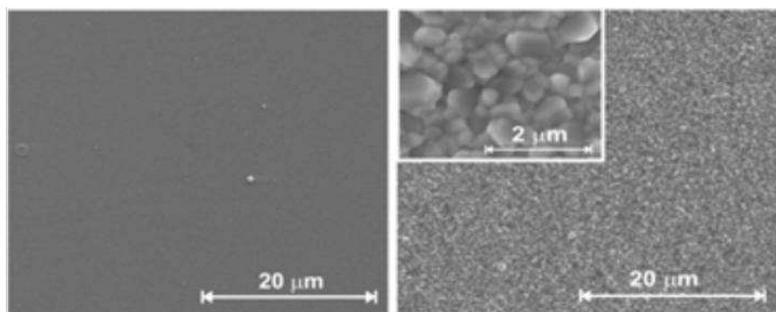


Fig.8 HRSEM image of a freshly prepared LSM electrode (left) and after cathodic polarization (right) with an applied potential of -2.5 V for 30 minutes at 600 °C.

Fig. 9

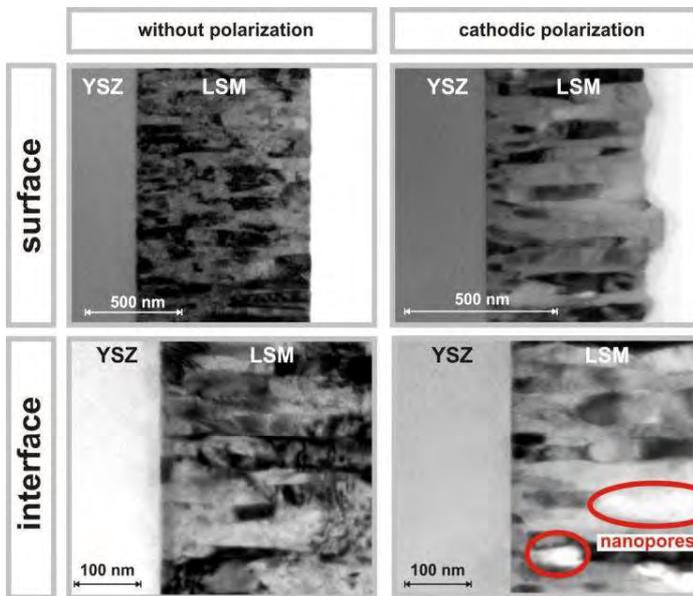


Fig. 9 TEM images of a freshly prepared LSM electrode (left) and the same electrode (right) after cathodic polarization with an applied potential of -2.5 V for 30 minutes at 600 °C.

Fig. 10

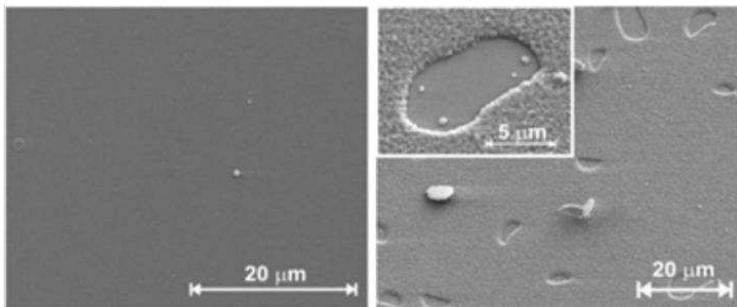


Fig. 10 HRSEM image of a freshly prepared LSM electrode (left) and after anodic polarization (right) with an applied potential of +2.0 V for 30 minutes at 600 °C.

Fig. 11

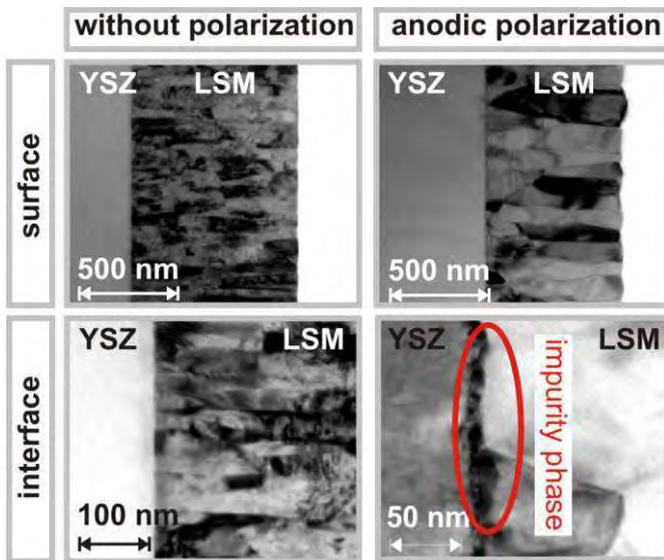


Fig. 11 TEM images of a freshly prepared LSM electrode (left) and the same electrode (right) after anodic polarization with an applied potential of +2.0 V for 30 minutes at 600 °C.

Fig. 12

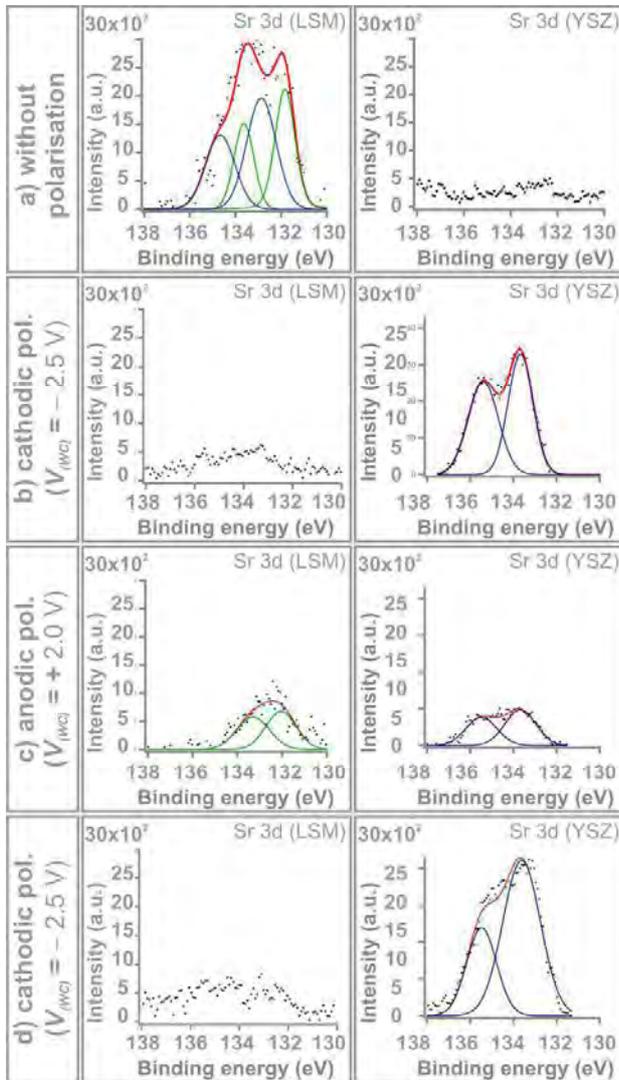


Fig. 12 Sr 3d spectra monitored on the LSM (left) and the YSZ (right) surface with a distance of 50 μm away from the LSM/YSZ interface at 600 $^{\circ}\text{C}$ under the influence of different applied voltages (a) without polarization, b) $V_{WC} = -2.5$ V, c) $V_{WC} = +2.0$ V, d) $V_{WC} = -2.5$ V).

Fig. 13

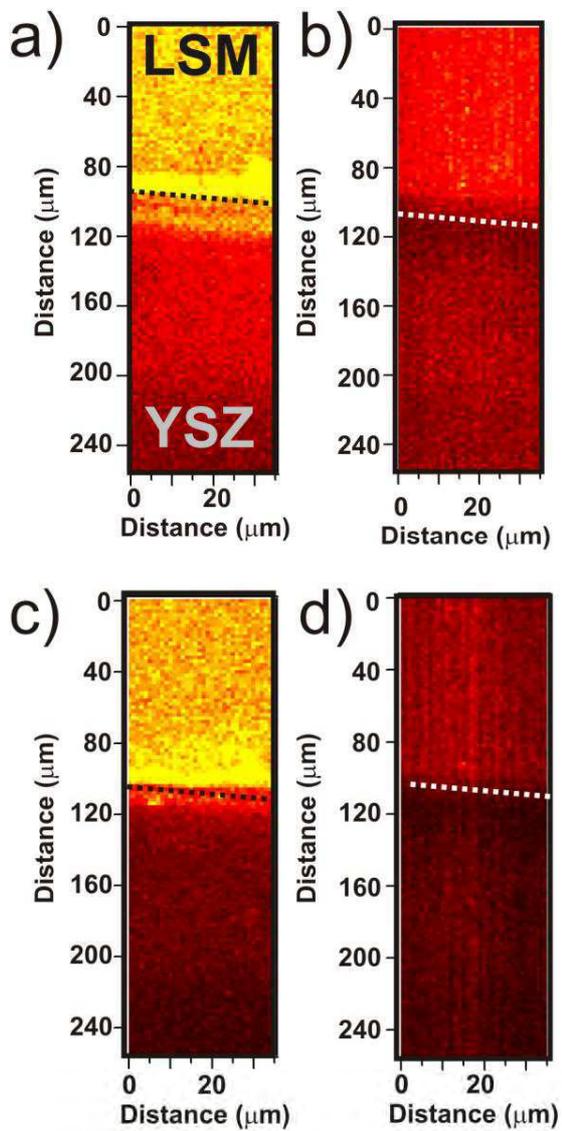


Fig. 13 SP-EDS images (Sr 3d) of the LSM/YSZ TPB and adjacent LSM and YSZ areas at 600 °C under the influence of different applied voltages (a) without polarization, b) $V_{WC} = -2.5$ V, c) $V_{WC} = +2.0$ V, d) $V_{WC} = -2.5$ V).

Fig. 14

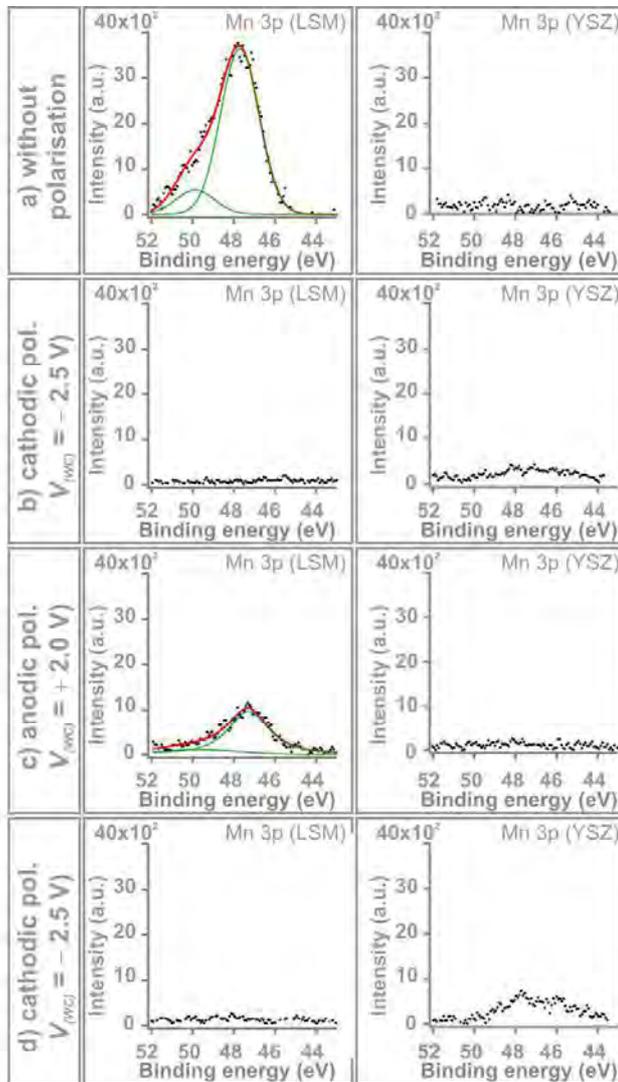


Fig. 14 *In situ* XPS measurements of the Mn 3p peak under different applied voltages (a) without polarization, b) $V_{WC} = -2.5 V$, c) $V_{WC} = +2.0 V$, d) $V_{WC} = -2.5 V$) monitored on the LSM (left) and the YSZ surface (right).

Fig. 15

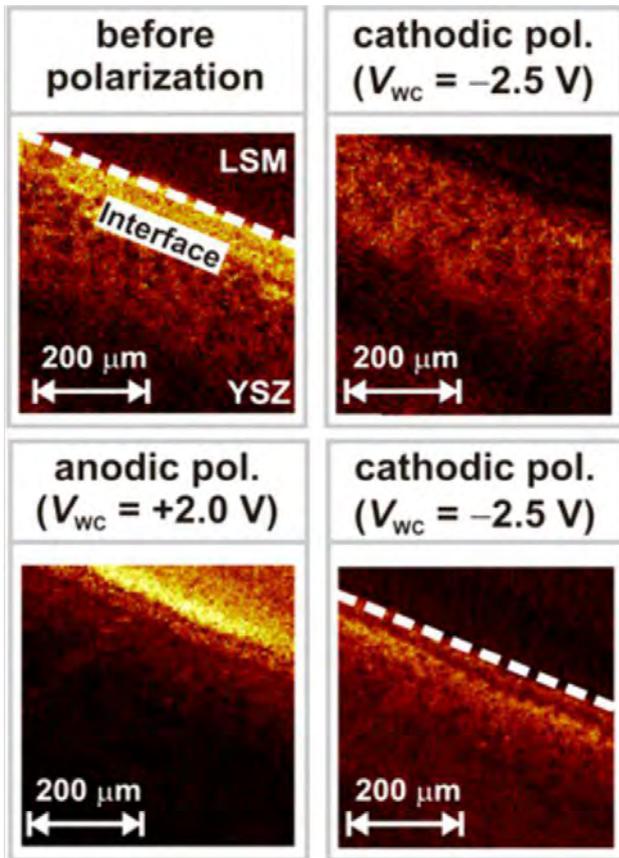


Fig. 15 SIMS images (positive ions) of the Mn surface concentration during an *in situ* polarization experiment with an oxygen partial pressure of $1 \cdot 10^{-7}$ mbar and 550 °C. Each image is normalized by division with the corresponding total ion image. The intensity of the pixels was normalized such that in all SIMS images of this series the same color corresponds to the same intensity.

Fig. 16

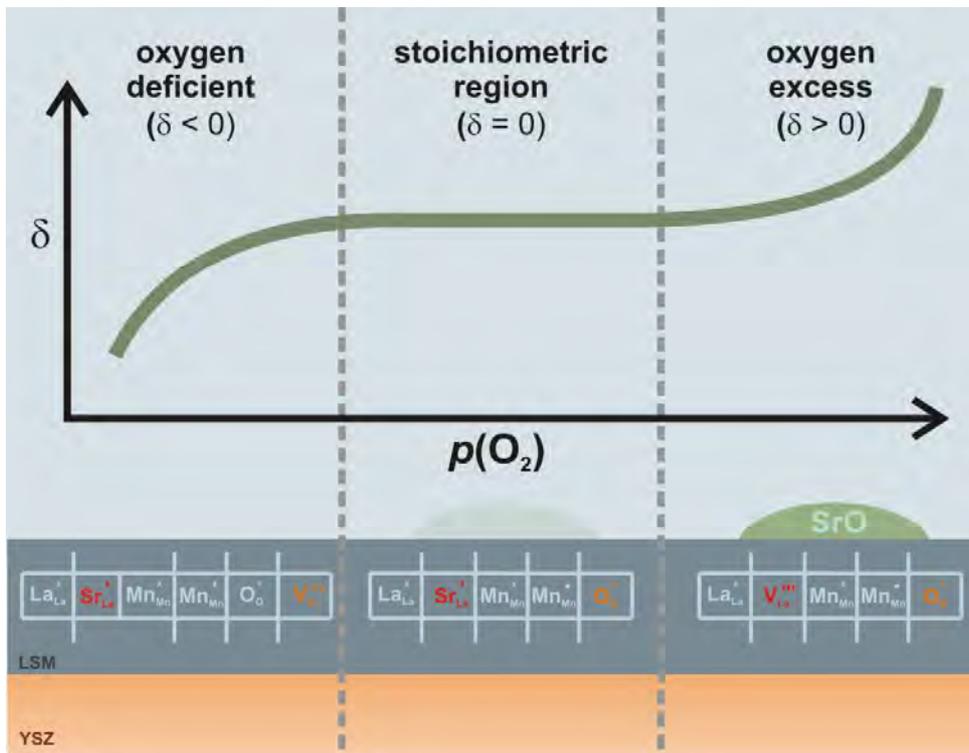


Fig. 16 Schematic diagram of the oxygen stoichiometry of the LSM phase at different oxygen partial pressures and the corresponding defect chemistry.

Fig. 17

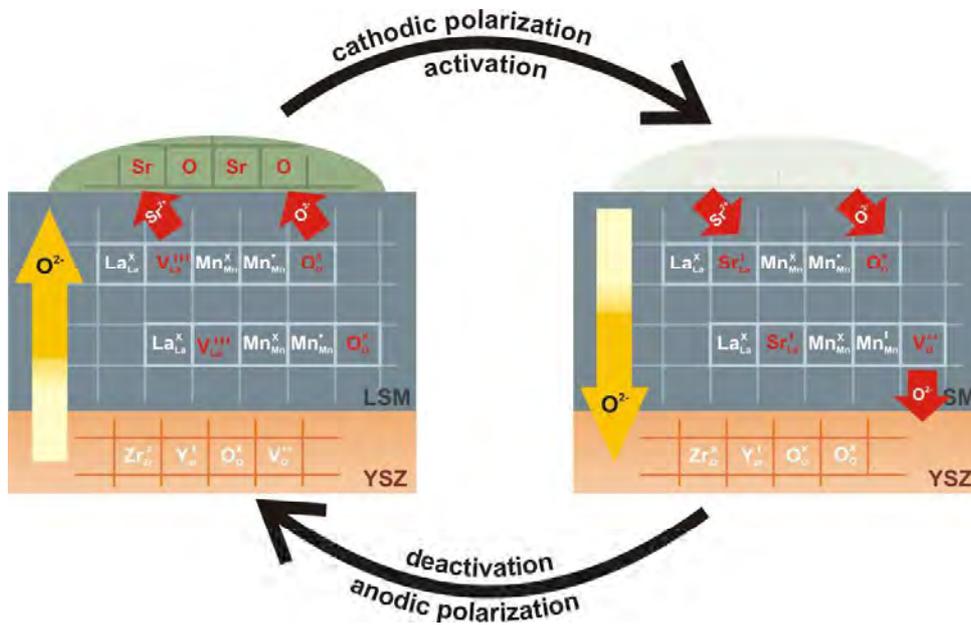


Fig. 17 Defect chemistry of the LSM phase during the electrochemical polarization experiments.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 751–758

www.rsc.org/pccp

In situ study of electrochemical activation and surface segregation of the SOFC electrode material $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ [†]

Anne-Katrin Huber,^a Mareike Falk,^a Marcus Rohnke,^a Bjoern Luerßen,^a Luca Gregoratti,^b Matteo Amati^b and Jürgen Janek^{*a}

Received 30th May 2011, Accepted 31st October 2011

DOI: 10.1039/c1cp21743g

Mixed-conducting perovskite-type electrodes which are used as cathodes in solid oxide fuel cells (SOFCs) exhibit pronounced performance improvement after cathodic polarization. The current *in situ* study addresses the mechanism of this activation process which is still unknown. We chose the new perovskite-type material $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ which is a potential candidate for use in symmetrical solid oxide fuel cells (SFCs). We prepared $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ thin film model electrodes on YSZ (111) single crystals by pulsed laser deposition (PLD). Impedance spectroscopy (EIS) measurements show that the kinetics of these electrodes can be drastically improved by applying a cathodic potential. To understand the origin of the enhanced electrocatalytic activity the surfaces of operating LSCrM electrodes were studied *in situ* (at low pressure) with spatially resolving X-ray photoelectron spectroscopy (μ -ESCA, SPEM) and quasi static secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) after applying different electrical potentials in the SIMS chamber. We observed that the electrode surfaces which were annealed at 600 °C are enriched significantly in strontium. Subsequent cathodic polarization decreases the strontium surface concentration while anodic polarization increases the strontium accumulation at the electrode surface. We propose a mechanism based on the reversible incorporation of a passivating SrO surface phase into the LSCrM lattice to explain the observed activation/deactivation process.

Introduction

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) have the great advantage—in contrast to other fuel cell systems—of operating with a wide variety of different fuels like petroleum, diesel and natural gas. This can only be achieved by sufficiently stable electrolyte and electrode materials. State-of-the-art SOFC components are $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) and other perovskite-type cathodes due to their excellent electronic conductivity and good electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR), Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ) as electrolyte and the Ni/YSZ cermet anode, which offers excellent electrocatalytic properties for fuel oxidation.

Typically, the cathode and anode are separated by the electrolyte and the cathode is only exposed to the oxidizing atmosphere. Under operation the cell reaction drives an oxygen ion flux

towards the anode, molecular oxygen is consumed and reduced at the cathode, and depending on the cathode kinetics the local oxygen activity at the three phase boundary may be lower than fixed by the oxygen partial pressure in the gas phase (deviation from local equilibrium), thus leading to reducing conditions.¹ The widely used cathode material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ is not stable under reducing conditions, and thus under operation degradation may occur and can lead to reduced efficiency, or even complete failure of cathodes. A new type of cathode material which can operate stable under both oxidizing and reducing atmospheres could be a solution to this problem and would simplify the cell construction. In essence, a new symmetrical design of SOFCs could be achieved, with the same electrode material used for the preparation of both the cathode and anode.

Recently Irvine^{2,3} demonstrated promising results with chromium doped lanthanum strontium manganate perovskites (LSCrM) as effective anode and cathode material for symmetrical SOFCs (SFCs). Commonly, lanthanum chromates (LaCrO_3) are used as interconnectors in SOFCs because of their stability and good electronic conductivity under oxidizing and reducing conditions at high temperatures. Replacement of lanthanum with alkaline earth metals like strontium or calcium creates oxygen vacancies and increases the electronic

^a Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig University, 35392, Giessen, Germany.

E-mail: Juergen.Janek@phys.Chemie.uni-giessen.de;
Fax: +49 6419934509; Tel: +49 9934501

^b Sinchrotrone Elettra, 34012, Basovizza-Trieste, Italy.

E-mail: luca.gregoratti@elettra.trieste.it; Fax: +39 0403758565;
Tel: +39 0403758025

[†] Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c1cp21743g

conductivity due to charge compensation of Cr^{3+} to Cr^{4+} so that their properties are tailored for the application as cathode and anode in SOFCs.

In comparison with the standard anode material (Ni/YSZ cermet anode) which reveals low sulfur tolerance and catalyzes the formation of carbon in natural hydrocarbons, LSCrM anodes exhibit a low tendency towards carbon deposition and sulfur poisoning.^{4,5}

Accepting LSCrM electrodes as a reasonable and promising new electrode material, current research efforts aim to improve the electrocatalytic activity and the cell efficiency. Much less is known about long term stability and degradation effects based on surface segregation and diffusion processes.

Therefore, we focused in the present work on the electrochemical performance of LSCrM electrodes under cathodic polarization, studied by impedance spectroscopy, quasi *in situ* ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) and *in situ* SPEM (Scanning X-ray Photoelectron Microscopy). Activation effects upon cathodic polarization have been often reported for LSM electrodes but up to now the origin of this effect is still under debate. In the following we present results which indicate that the electrochemical activation in LSCrM is accompanied by severe surface composition changes.

In order to perform well reproducible experiments and to allow spectroscopic access to the TPB (three phase boundary) and neighboring electrode regions, we prepared geometrically well defined model electrodes by pulsed laser deposition (PLD). SPEM and ToF-SIMS were used to monitor the effect of electrochemical polarization on the surface composition of the electrode. It is important to note that all spectroscopic measurements have been performed at reduced pressure, thus, for comparison with observations at atmospheric pressure one has to take the “pressure gap” into account.

Experimental section

Sample preparation

Square thin film electrodes with an area of 1 cm^2 were deposited onto (111) orientated YSZ single crystalline substrates (*CrysTec, Germany*) by pulsed laser deposition. The $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ powder was prepared by a citrate sol-gel route (see ESI†).

Electrochemical setup

Polarization measurements were performed in a two-electrode arrangement (Fig. 1) with a porous Pt counter electrode (CE) symmetrically arranged opposite to the working electrode (WE) to minimize errors in electrochemical measurements.^{7,8} Impedance measurements were performed at open circuit in the frequency range from 0.1 Hz to 10 kHz with a signal amplitude of 10 mV with a VersaStat.³⁴⁰⁰ potentiostat (*Princeton Applied Research*). The electrode area was $1 \times 1 \text{ cm}^2$.

The polarization experiments were started by applying a constant cathodic potential of -2.5 V for different periods at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ at ambient pressure in a tube furnace. The electrode resistance R was determined directly by the difference of the high and low frequency intercept with the real axis from the impedance data.

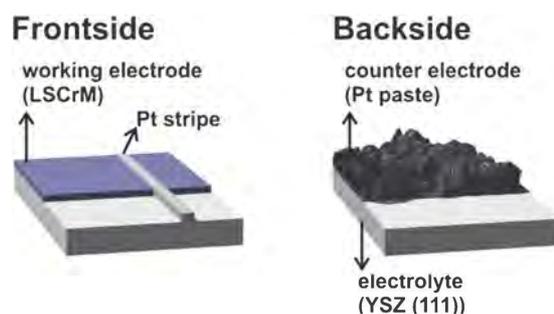


Fig. 1 Schematic diagram of the cell configuration for the two electrode measurements used in this study.

In situ XPS

High resolution X-ray photoelectron spectroscopy and scanning microscopy (XPS/SPEM) were performed at the ESCA microscopy beamline at the ELETTRA synchrotron light facility in Trieste, Italy.^{9,10} For the polarization experiments the samples were heated in the ESCA chamber up to $600 \text{ }^\circ\text{C}$ with an oxygen partial pressure of 10^{-6} mbar . The XPS and SPEM measurements were carried out with the Sr 3d, Mn 3p, Cr 3p and La 4d signals after Ar^+ bombardment to remove surface contaminations. The binding energy scale was adjusted by the position of the Fermi level to compensate possible changes due to the electrochemical polarization. After Shirley type background correction the spectra were fitted by using XPSPeak4.0 software. The experimental setup is depicted in Fig. 2. Full experimental details are given in the ESI.†

Quasi *in situ* SIMS

For SIMS measurements a ToF.SIMS⁵ machine (IonTOF, Münster, Germany) was used. A detailed implementation of the used SIMS technique is given in the ESI.† The LSCrM samples were heated up to $500 \text{ }^\circ\text{C}$ in the SIMS chamber with an oxygen partial pressure of 10^{-6} mbar . The polarisation potentials were applied by a Keithley 2004 SourceMeter and

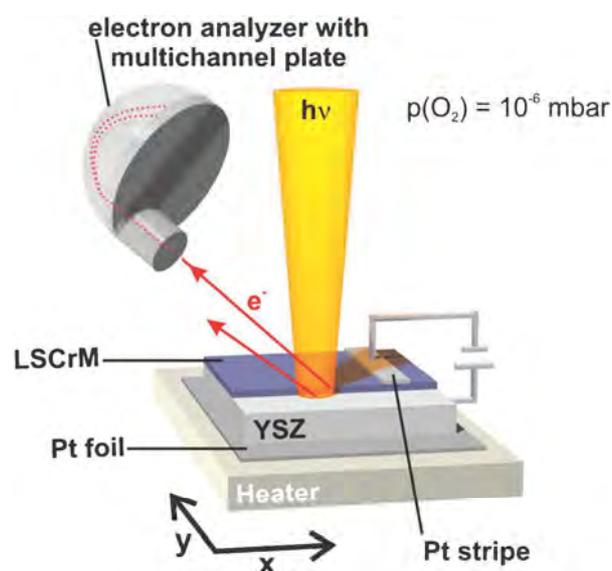


Fig. 2 Experimental setup for the *in situ* XPS measurements at Elettra synchrotron light facility in Trieste.

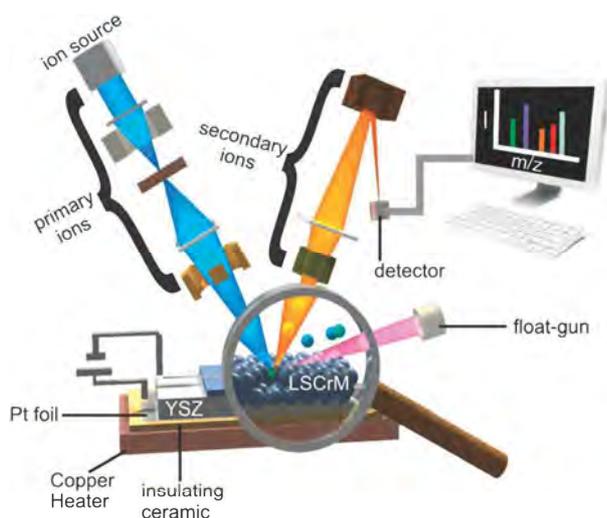


Fig. 3 Experimental setup for the ToF-SIMS measurements.

after continuous polarization for 30 minutes the samples were quickly cooled down to minimise the background in the SIMS spectra, and the measurements were performed. Successive heating/polarisation/cooling cycles were performed in order to check the reproducibility of the experiments. All spectra and images were standardized and analyzed with the ToF-SIMS software V4.1 (Fig. 3).

Results

Impedance measurements

Fig. 4 shows the impedance spectra of a freshly prepared $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ electrode on YSZ (111) before (black dots) and after electrochemical activation by cathodic polarization with a constant electrochemical potential of -2.5 V for different times.

Before any electrochemical polarisation the impedance response is characterized by three overlapping semi circles.

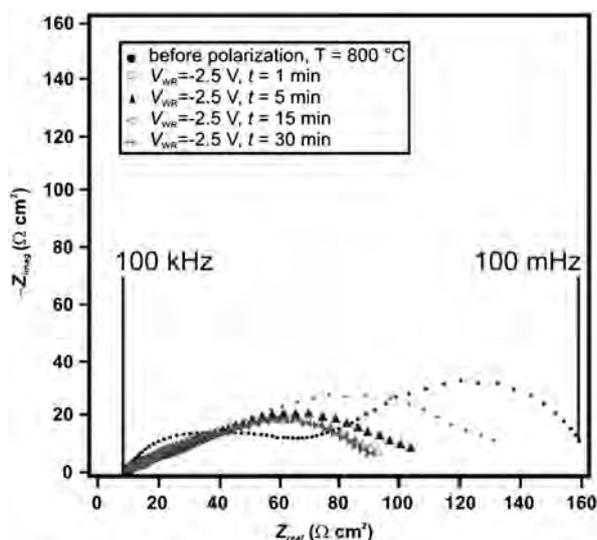


Fig. 4 Impedance for the oxygen reduction reaction (ORR) at a LSCrM electrode ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) after cathodic polarization with $V_{\text{WC}} = -2.5$ V as a function of time at ambient pressure.

According to the literature¹¹ the O_2 reduction reaction can be considered to occur in three elementary steps, and each circle can be assigned as follows:

1. The low-frequency intercept characterizes the electrochemical oxygen surface exchange reaction consisting of dissociative adsorption of oxygen at the electrode surface, ionization of adsorbed oxygen to O^{2-} ions and incorporation of oxide ions into the mixed conducting electrode material.

2. The mid-frequency part can be assigned to oxygen ion transfer processes, mainly diffusion of adsorbed oxygen ions to the three phase boundary. Additionally, the formation of reaction products between LSCrM and YSZ like $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and SrZrO_3 might influence this part of the spectrum, but due to the low preparation and operation temperature used in this study, the formation of these phases is excluded.

3. The high-frequency circle contains information on the charge transfer process and the incorporation of oxide ions into oxygen vacancies of the electrolyte. The shift of the spectrum on the real axis corresponds to the electrolyte resistance.

Several authors^{12–15} have shown that various parameters influence the impedance response of perovskite electrodes on YSZ. The absolute values of the different resistances and capacities depend strongly on preparation conditions, thermal treatment and the electrochemical history that cannot be controlled exactly and be kept constant during the experimental procedure. But as we focus on the correlation between electrochemical behavior and surface/interface composition rather than on the optimization of electrode properties, the absolute data required to describe the electrode impedance are not relevant.

The polarization resistance of freshly prepared LSCrM electrodes was found to be about 150 Ohm cm^2 . Upon application of a cathodic potential of -2.5 V the impedance decreases mainly in the first few minutes of polarization. After one minute of cathodic activation the polarization resistance was reduced to 120 Ohm cm^2 , being 20% smaller than the initial one (Fig. 4). With advancing time the activation effect became smaller, and after cathodic polarization for 15 minutes the polarization resistance remained constant.

Studies on LSM/YSZ electrodes^{6,16} showed that the oxygen surface exchange reaction is strongly affected by surface segregation processes of strontium and manganese. To identify the origin of activation of our model electrodes, we performed *in situ* XPS and SIMS measurements at $p(\text{O}_2) = 10^{-6}$ mbar.

XPS measurements

The surface composition of LSCrM thin film electrodes under different applied potentials was examined by XPS to get a closer look into the mechanism of electrochemical activation. The effect of electrochemical polarization on the surface concentration of the different elements was analyzed by determination of the different relative peak areas of Sr 3d, Cr 3p, Mn 3p, La 4d and Zr 4d. As the sensitivity factors for the different elements in the system LSCrM are not exactly known, only relative changes were analyzed.

Fig. 5 depicts high resolution XPS spectra of the Sr 3d peak as a function of different applied voltages monitored on the LSCrM (left) and YSZ (right) surface with a distance of $50 \mu\text{m}$ away from the interface.

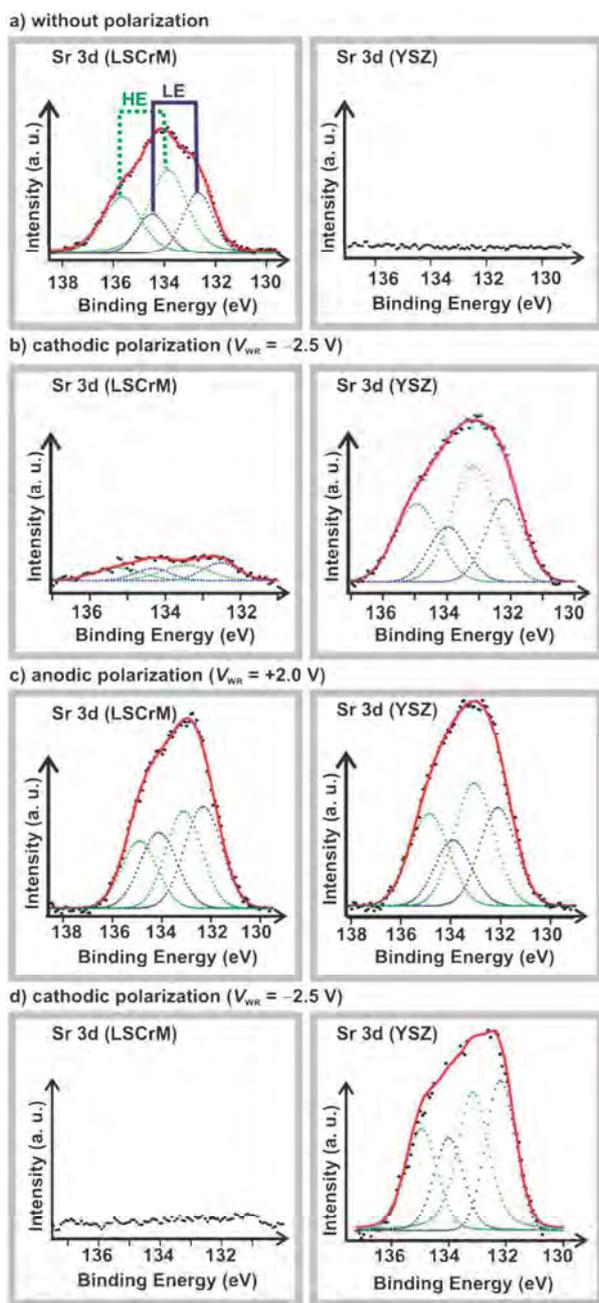


Fig. 5 Sr 3d spectra monitored *in situ* on the LSCrM (left) and the YSZ (right) surface with a distance of 50 μm away from the interface (tpb) at 600 $^{\circ}\text{C}$ under different applied voltages (HE = high binding energy component, LE = low binding energy component).

Under cathodic polarization depletion of the LSCrM surface in strontium occurs. Subsequent anodic polarization leads to a reversible segregation process and the surface becomes rich in strontium in comparison to the freshly prepared sample. A second cathodic polarization causes the complete depletion in strontium so that no Sr 3d peak can be identified. It is important to note that under cathodic polarization the surface strontium peak disappeared on the LSCrM surface while a pronounced Sr 3d peak appears on the YSZ surface. During the following experiments the Sr 3d peak on the YSZ remained constant. Therefore, we conclude that the surface diffusion and

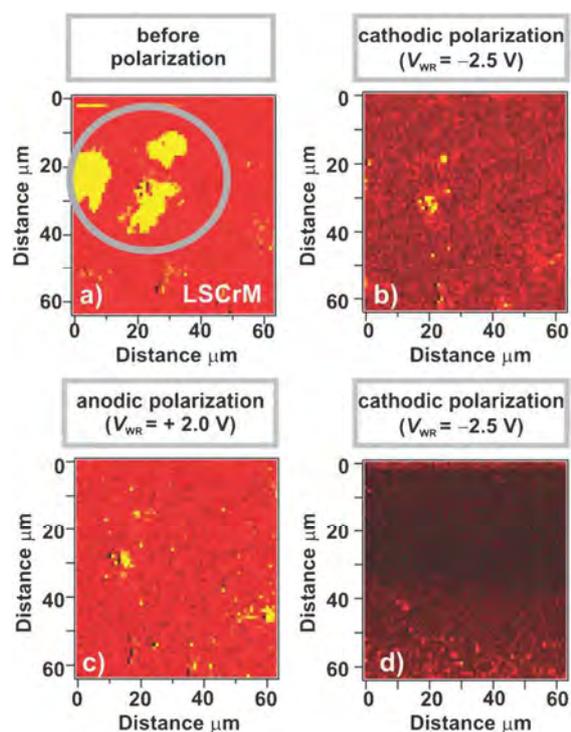


Fig. 6 SPEM images of the Sr 3d component monitored on the LSCrM surface for different applied voltages. In the images bright colours denote high strontium concentration and dark colours characterize areas with a low strontium level.

spreading of strontium under cathodic polarization from the LSCrM onto the YSZ is an irreversible process.

Two components separated by 1.2 eV are required to fit the Sr 3d spectrum. The origin for the additional high binding energy component (HE) or the so-called “surface core level shift (SCS)” is the existence of a surface species of strontium. The emission of this surface state differs from that for strontium in the bulk of the electrode.¹⁸

Cathodic polarization influences the component at high binding stronger than the low binding so that mainly surface related strontium will be removed by cathodic bias.

Additionally, Fig. 6 presents SPEM images of the LSCrM surface as prepared (a) and with different applied bias (b–d). The electrochemically untreated state already shows small surface areas with enhanced strontium concentration (strontium islands). During electrochemical polarization the strontium islands disappear under cathodic polarization and a re-segregation of Sr onto the LSCrM surface occurs with applied anodic bias.

In analogy to the XPS observations in the case of strontium, we also found that the surface concentration of manganese depends on the applied potential. Under cathodic polarization a surface depletion of manganese occurs, and a reversible diffusion process takes place under anodic bias (Fig. 7). Diffusion of manganese from the LSCrM surface onto the YSZ cannot be verified unequivocally as only a small Mn 3p peak appears in the spectra which cannot be separated accurately from the background.

The Mn 3p peak appears as an unresolved doublet and is accompanied by a satellite peak on the high binding energy side. According to the literature¹⁹ these satellite features

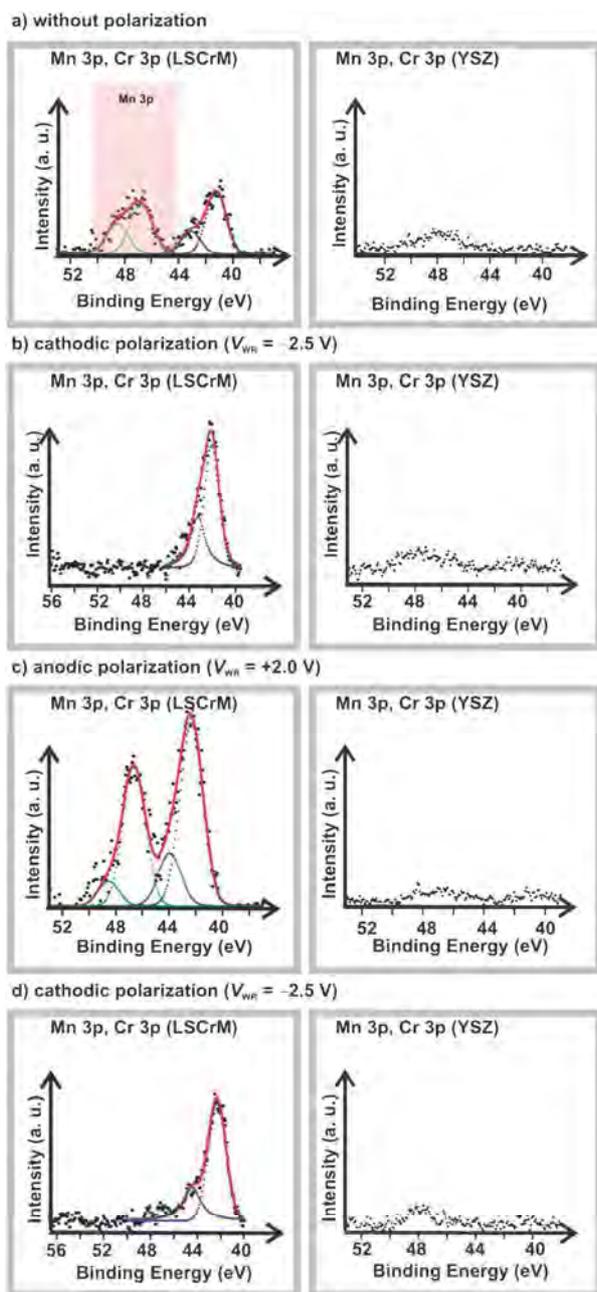


Fig. 7 *In situ* XPS measurements of the Mn 3p and Cr 3p peaks by different applied voltages monitored on the LSCrM (left) and the YSZ (right) surface with a distance of 50 μm away from the interface (tpb) at 600 $^{\circ}\text{C}$.

are associated to ligand-to-metal charge transfer shake-up transitions.

Segregation of manganese under cathodic bias from the electrode surface onto the electrolyte has already been reported by Backhaus-Ricault *et al.*⁶ in the case of LSM/YSZ electrodes. With *in situ* XPS and SPEM measurements the authors observed a pronounced diffusion of manganese out of the electrode onto the electrolyte by applying a cathodic potential. They concluded that the surface spreading of Mn^{2+} ions on the electrolyte is the reason for the improved electrochemical behavior under cathodic polarization because of direct oxygen incorporation into the electrolyte.

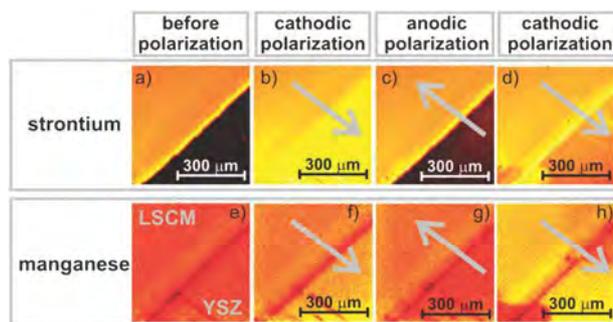


Fig. 8 *In situ* SIMS images of the interface (tpb) between LSCrM and YSZ at different applied bias. The measurements were performed at an oxygen partial pressure of 10^{-6} mbar and a temperature of 500 $^{\circ}\text{C}$. All images were normalized by division of the corresponding total ion image. The brightness of the images was standardized so that in all secondary images of one element the same color corresponds to the same intensity.

For Cr a segregation onto the surface after cathodic polarization is visible. But the segregation of Cr remains constant during the other polarization steps. Therefore we can conclude that the influence of Cr segregation on the electrochemical performance is negligible.

It is important to note that corresponding to the observation of Sr and Mn, La shows an enhancement on the LSCrM surface under cathodic polarization and a depletion during anodic polarization. For Zr no concentration changes were observed during electrochemical polarization (see ESI[†]).

SIMS measurements

In the SIMS images bright colours represent high concentrations of the observed element and dark colours represent low concentrations. The SIMS imaging was performed at the interface (tpb) between the LSCrM and the YSZ surface.

The results for strontium show that under cathodic polarization a segregation of strontium onto the YSZ surface takes place (Fig. 8b and 8d) and a corresponding re-diffusion occurs under anodic bias (Fig. 8c). Thus, *in situ* SIMS measurements (Fig. 8) confirm the XPS results for Sr.

The Mn results demonstrate that the electrolyte surface is already covered with Mn before electrochemical polarization (Fig. 8e). This is probably a consequence of the high temperature treatment during sample preparation. Under cathodic bias the electrolyte surface becomes enriched in manganese (Fig. 8f). Applying an anodic potential causes the re-segregation of manganese onto the LSCrM surface (Fig. 8g). Indeed, as shown by SIMS as a strictly surface sensitive method, the low manganese concentration on YSZ found with XPS really results from a diffusion of manganese out of the LSCrM onto the electrolyte.

Additionally, SIMS depth profiles were measured to confirm the vertical diffusion of strontium between the surface and down to the bulk (see ESI[†]).

Discussion

Our *in situ* XPS and SIMS measurements show that the surfaces of LSCrM thin film electrodes on YSZ (111) are significantly enriched in strontium after annealing at 600 $^{\circ}\text{C}$

for 10 hours. During cathodic polarization the LSCrM surface becomes depleted in strontium and manganese, and both elements diffuse into the bulk of the electrode and onto the electrolyte surface. The diffusion of the different species under cathodic bias is accompanied by an improvement of the electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction as shown by impedance spectroscopy.

For LSM/YSZ electrodes an activation process for the O_2 reduction was reported in a number of studies^{6,11–14,16} and at least four contrary explanations are discussed in the literature. The electrochemical activation under cathodic polarization has been attributed to (a) partial reduction of $Mn(III+)$ to $Mn(II+)$ with simultaneous generation of oxygen vacancies which leads to an enhanced oxygen ion transport,^{12,20} (b) microstructural and morphological changes at the LSM/YSZ interface and at the surface and in consequence improved oxygen diffusion kinetics,^{21–23} (c) removal or incorporation of passivating phases like SrO and MnO_x which inhibit surface oxygen exchange kinetics¹¹ or (d) extension of the active area for O_2 reduction by increased $Mn(II+)$ concentration on the electrolyte surface and direct incorporation of oxygen into the electrolyte.⁶

In the case of LSM electrodes, Wang and Jiang¹¹ showed that the reduction of $Mn(III+)$ and the formation of oxygen vacancies cannot explain the electrode activation. After current interruption a quick re-equilibrium state must be reached due to the fast anion diffusion. In fact the observed relaxation process is very slow and not in accordance with the proposed

mechanism. Irvine *et al.*²⁴ found in oxygen isotopic exchange studies that the tracer oxygen diffusion coefficient for LSCrM is higher than the one reported for LSM. In consequence, the faster oxygen diffusion process in comparison to LSM electrodes must lead to an even faster relaxation behavior, but our measured relaxation times are in the same range as those of LSM electrodes. We conclude that this mechanism does not explain the observed activation of LSCrM electrodes.

We observed no morphological and structural changes after electrochemical polarization by XRD and HREM (see ESI⁺), and moreover, changes of the microstructure can rarely explain the large magnitude of the observed electrochemical activation.²⁵

A mechanism proposed by Backhaus-Ricoult *et al.*⁶ with direct incorporation of oxygen from the gas phase into the electrolyte due to a strong enrichment of $Mn(II+)$ on the electrolyte surface and the increased electronic surface conductivity is possible. We found accumulations of manganese onto the YSZ surface but whether the oxygen reduction reaction can directly occur at this surface layer is hypothetical and has to be analyzed in further studies.

Evidence of strontium surface enrichment has been reported for other perovskite electrodes measured by XPS, AES and LEIS. Decorse *et al.*²⁶ first demonstrated a higher strontium surface concentration after sample preparation relative to the bulk composition of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ electrodes indicating SrO surface segregation. A small amount of SrO on the LSM surface after heat treatment under UHV conditions at 600 °C was also reported by Wu *et al.*²⁷

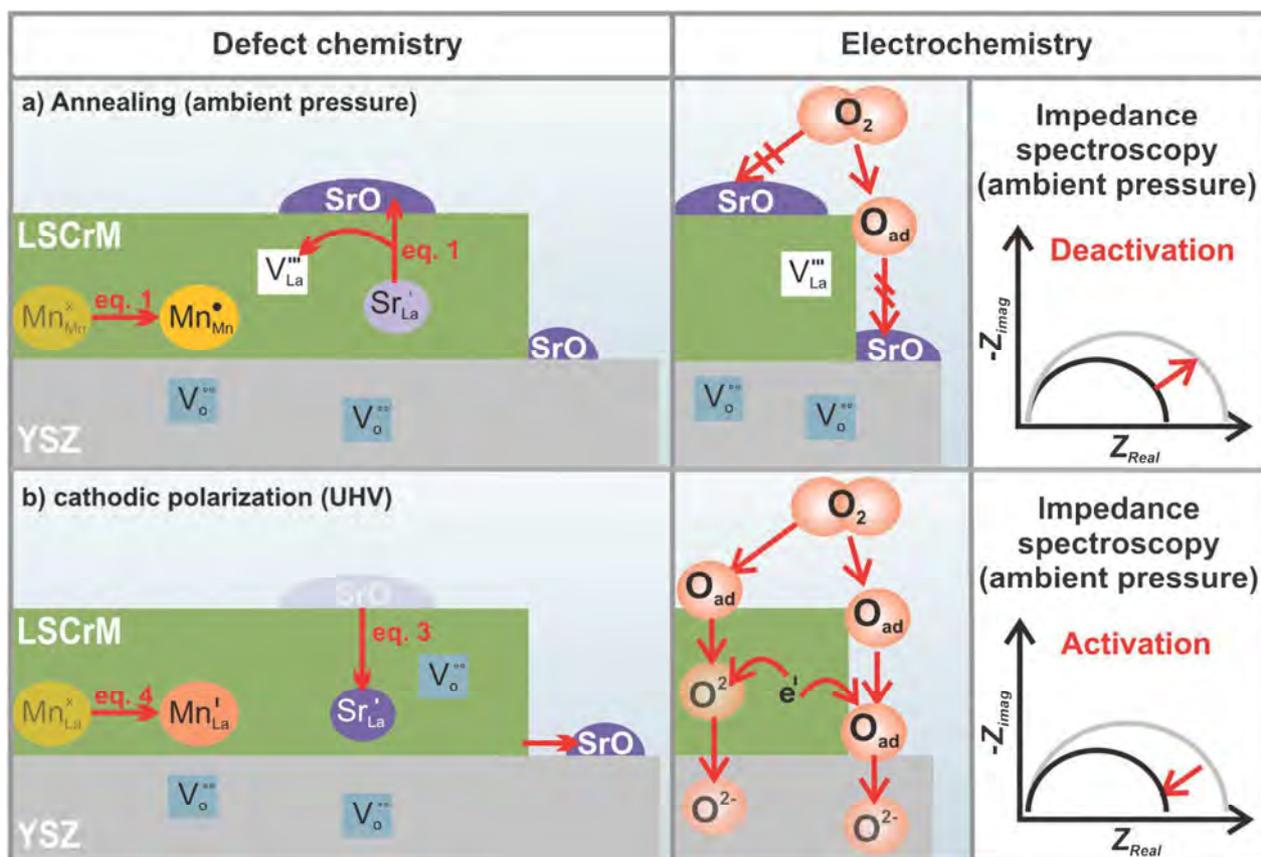
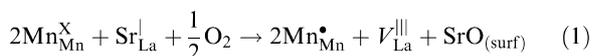


Fig. 9 Defect model for the explanation of the activation of LSCrM/YSZ electrodes by cathodic polarization.

Wang and Jiang¹¹ proposed a mechanism which involves incorporation of inhibiting SrO species into the LSM lattice under cathodic polarization and therefore a facilitated oxygen surface exchange reaction, resulting in the observed electrochemical activation. According to the existence of cation vacancies in the LSM defect structure the incorporation of SrO in the bulk should be a fast process which explains the pronounced activation especially in the first few minutes of cathodic polarization.

The presented results indicate that cation diffusion is also responsible for the observed activation under cathodic bias in this study and we propose a defect model (Fig. 9) based on the model of Wang and Jiang.¹¹

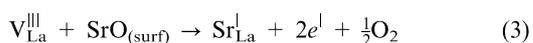
The annealing process at ambient pressure causes the oxidation of manganese and segregation of strontium out of the LSCrM lattice with concomitant formation of cation vacancies (Fig. 9a). The strontium accumulation blocks the oxygen incorporation, and in consequence, deactivation of the cell is observed. The dominant defects in the material are cation vacancies.^{28,29}



By reducing the oxygen partial pressure (UHV conditions and high temperatures) the material appears to be in oxygen deficient region. The dominant ionic defects are oxygen vacancies. The charge neutrality is maintained by reduction of manganese ions by the following equation.²⁸



Under cathodic polarization (reduction) segregated surface-strontium is incorporated back into the LSCrM lattice with concomitant reduction of manganese ions (Fig. 9b). The removal of passivating SrO_{surf} enforces the surface exchange reaction. This is in agreement with our result that in the impedance spectra basically the low frequency intercept which characterizes the surface exchange reaction is influenced by electrochemical treatment.



Anodic polarization increases the SrO concentration at the interface and electrode surface with decreasing electrochemical activation (backward reaction).

In contrast to our results Calliol *et al.*¹⁷ found with XPS that cathodic polarization induces strontium segregation onto the LSM surface and La O' *et al.*¹⁶ suggested that under cathodic bias an excess of lanthanum near the three phase boundary is removed which inhibits oxygen reduction reaction. Up to now, our own experimental results cannot be explained with these mechanisms. Different reasons can be responsible for the observed differences. First of all our study was performed on LSCrM electrodes, the proposed activation mechanisms have all been suggested for LSM electrodes. Furthermore, cation segregation is controlled by temperature, oxygen pressure and polarization. Hence, the experimental findings are highly dependent on operational conditions and therefore different results may occur.

Conclusions

A strong performance improvement under cathodic polarization for the promising new electrode material LSCrM by impedance spectroscopy has been demonstrated. The electrochemical activation is strongly accompanied by surface segregation processes. For the first time, an electrochemically induced diffusion of different elements was analyzed *in situ* both by XPS and SIMS. The incorporation of strontium into the LSCrM surface according to the proposed mechanism by Wang and Jiang¹¹ seems to be the origin of the measured activation of the oxygen reduction reaction.

The understanding of performance improvement under electrochemical polarization is important for further applications of this alternative material in fuel cell technology. To get a deeper insight into the application possibilities of this new class of material experiments will have to be performed closer to the real working conditions of SOFCs. Therefore, *in situ* high pressure XPS measurements are currently planned. Moreover for the application in symmetrical SOFCs the electrode material must be stable under both oxidizing and reducing atmosphere. In consequence experiments under reducing conditions have to be performed. These studies complement and expand our previous XPS studies on simpler metal electrodes on YSZ.^{30,31}

Acknowledgements

Anne-Katrin Huber and Bjoern Luerßen thank the European Union for financial support of their beamtime at synchrotron ELETTRA within the ‘VII Framework Program Transnational Access’. This study was otherwise funded by the Justus-Liebig-University.

References

- 1 D. M. Bastidas, S. Tao and J. T. S. Irvine, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1603.
- 2 S. Tao and J. T. S. Irvine, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(2), A252.
- 3 S. Tao and J. T. S. Irvine, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5453.
- 4 S. P. Jiang and S. H. Chan, *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**, 4405.
- 5 X.-F. Ye, S. R. Wang, Q. Hu, X. F. Sun, T. L. Wen and Z. Y. Wen, *J. Power Sources*, 2008, **183**, 512.
- 6 M. Backhaus-Ricoult, K. Adib, T. St. Clair, B. Luerssen, L. Gregoratti and A. Barinov, *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 891.
- 7 M. Nagata, Y. Itoh and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 1994, **67**, 215.
- 8 J. Rutmann and I. Riess, *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 108.
- 9 L. Casalis, W. Jark, M. Kiskinova, D. Lonza, P. Melpignano, D. Morris, R. Rosei, A. Savoï, A. Abramic, V. Fava, P. Furlan, R. Pugliese, D. Vivoda, G. Sandrin, F. Q. Wei, S. Contarini, L. DeAngelis, G. Gariazzo, P. Nataletti and G. R. Morrison, *Rev. Sci. Instrum.*, 1995, **66**(10), 4870.
- 10 M. Marsi, L. Casalis, L. Gregoratti, S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac, D. Lonza and M. Kiskinova, *J. Electrochem. Spectrosc. Relat. Phenomena*, 1997, **84**, 73.
- 11 W. Wang and S. P. Jiang, *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 1361.
- 12 Y. Jiang, S. Wang, Y. Zhang, J. Yan and W. Li, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**(2), 373.
- 13 S. P. Jiang, J. P. Zhang and X. G. Zheng, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**, 361.
- 14 S. P. Jiang and J. G. Love, *Solid State Ionics*, 2003, **158**, 45.
- 15 J.-D. Kim, G.-D. Kim, J.-W. Moon, Y.-I. Park, W.-H. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai and C.-E. Kim, *Solid State Ionics*, 2001, **143**, 379.

-
- 16 G. J. la O', R. F. Savinell and Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(6), 1.
 - 17 N. Calliol, M. Pijolat and E. Siebert, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **263**, 4641.
 - 18 J. D. Baniecki, M. Ishii, T. Shioga, K. Kurihara and S. Miyahara, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 162908.
 - 19 M. Piacentini, F. S. Khumalo, C. G. Olson, J. W. Anderegge and D. W. Lynch, *Chem. Phys.*, 1982, **65**, 289.
 - 20 H. Y. Lee, W. S. Cho, S. M. Oh, H.-D. Wiemhöfer and W. Göpel, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 2659.
 - 21 M. Kuznecov, P. Otschik, P. Obenaus, K. Eichler and W. Schaffrath, *Solid State Ionics*, 2003, **157**, 371.
 - 22 M. J. Jorgensen, P. Holtappels and C. C. Appels, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, **30**, 411.
 - 23 S. P. Jiang, *J. Solid State Electrochem.*, 2007, **11**, 93.
 - 24 E. S. Raj, J. A. Kilner and J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 1747.
 - 25 F. S. Baumann, J. Fleig, M. Konuma, U. Starke, H.-U. Habermeier and J. Maler, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**(10), A2074.
 - 26 P. Decorse, G. Caboche and L.-C. Dufour, *Solid State Ionics*, 1999, **177**, 161.
 - 27 Q.-H. Wu, M. Liu and W. Jaegermann, *Mater. Lett.*, 2005, **59**, 1480.
 - 28 J. Nowotny and M. Rekas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**, 67.
 - 29 F. W. Poulsen, *Solid State Ionics*, 2000, **129**, 145.
 - 30 J. Janek, B. Luerssen and E. Mutoro, *Top. Catal.*, 2007, **44**(3), 399.
 - 31 E. Mutoro, C. Hellwig, B. Luerssen, S. Guenther, W. G. Bessler and J. Janek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 12798.

Danksagung

Prof. Dr. Jürgen Janek möchte ich für die Betreuung dieser Arbeit, die hilfreichen Diskussionen und die immer neuen Anregungen danken.

Prof. Dr. Michael Gottfried danke ich für die Übernahme des Korreferats und dafür, dass ich in seiner Arbeitsgruppe der Universität Erlangen-Nürnberg die HP-XPS-Messungen durchführen konnte (besonderer Dank gilt hierbei seinem Mitarbeiter Dr. Karifala Dumbuya).

Prof. Dr. Dietrich Hesse und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die Anfertigung und die Hilfe bei der Auswertung der TEM-Ergebnisse.

Dr. Bjoern Luerssen danke ich für die Betreuung meiner Arbeit und die Hilfe während und nach der Messzeit am Synchrotron in Trieste.

Dem SIMS-Team M.Sc. Mareike Falk und Dr. Marcus Rohnke danke ich für die Unterstützung bei den SIMS-Messungen.

Allen Mitarbeitern des PCI danke ich für die vielen schönen beruflichen aber auch privaten Momente.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, 2012

.....

(Anne-Katrin Huber)