



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Spannungs- und Partialdruckabhängigkeit des Polarisationswiderstands von LaMnO_3 -Elektroden auf Festelektrolyten

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Dipl. Ing.

unter der Leitung von

Univ.-Prof. Dipl.-Phys. Dr. Jürgen Fleig
Projektass. Dipl.-Ing. Tobias M. Huber

am Institut für chemische Technologien und Analytik
Bereich Elektrochemie

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Physik

von

Andreas Welzl
Matrikelnr. 0528007
Oberhoferstrasse 7A/2/10
A-2130 Mistelbach

Niederösterreich, im Juni 2014

Abstract

Die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) birgt in einer Zeit des erhöhten Strombedarfs und der Reduktion von Treibhausgasen (green technology) neue vielseitige Einsatzmöglichkeiten. Die Markteinführung wird aber durch den Bedarf weiterer Effizienz- und Stabilisierungsoptimierung verzögert. Bei der Vielzahl an elektrochemisch und materialwissenschaftlich relevanten Prozessen war es bisher nicht möglich, alle ausreichend zu untersuchen und sie auch zu optimieren. Aus diesem Grund ist die Untersuchung der Reaktionskinetik an Elektroden seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung. Ein häufig untersuchtes und verwendetes Kathodenmaterial ist $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (LSM), an welchem die Sauerstoffreduktion abläuft, die in dieser Arbeit genauer untersucht wird. LSM wurde mittels „pulsed laser deposition“ (PLD) auf Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 abgeschieden, um durch anschließende Photolithografie Mikroelektroden mit einem Durchmesser von $200\ \mu\text{m}$ zu erzeugen. Die dabei eingebrachte Strontiumdotierung trägt dazu bei, die Konzentration der Defekte zu erhöhen, wodurch insbesondere die Elektronenleitung, aber auch der Transport von Sauerstoff durch das Material verbessert wird. Die Elektroden wurden mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) in einem Partialdruckbereich von 10^{-3} bis 10^{-5} bar O_2 , sowie mit anodischer und kathodischer Bias-Spannung untersucht, um mögliche Auswirkungen dieser Parameter auf die stattfindenden elektrochemischen Prozesse aufzudecken. Eine Analyse der Impedanzspektren erfolgte, soweit möglich, mit dem Jamnik-Maier Schaltbild für gemischtleitende Materialien. Im Rahmen der Datenauswertung kam hierbei ein selbst erstelltes Programm zur Anwendung. Anhand der extrahierten Daten konnte der ionische Diffusionskoeffizient (D^q) und der Oberflächenaustauschkoeffizient (k^q) für verschiedene Partialdrücke und Biasspannungen, er-

mittelt werden. Zusätzlich wurde der Einfluss des Gegenelektrodenmaterials (Platin oder LSF), auf die Impedanzmessungen bei tiefen Partialdrücken, untersucht.

In times of increased energy consumption and global warming, the development of novel approaches for green energy, is getting more and more important. One promising candidate is the solid oxide fuel cell (SOFC). SOFCs, especially used in the combination with heat exchange devices, are able to achieve high efficiency values and may thus reduce production of green house gases. Nevertheless, there are still some important issues in the area of efficiency and stabilization. Until now, the high number of different electrochemical reactions and materials science related processes are making the investigation and optimization of fuel cells very difficult. One of the most common materials, used for SOFCs, is $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (LSM), which enables the oxygen reduction reaction (ORR). It will be further investigated in this work. The LSM was deposited by pulsed laser deposition (PLD) on Y_2O_3 stabilized ZrO_2 . Photolithography and subsequent ion beam etching are used to prepare the microelectrodes. Through the introduction of strontium the defect concentration changes, leading to an improved ionic and electronic conductivity. For a better understanding of the reaction kinetics in LSM, electrochemical impedance measurements (EIS) on microelectrodes were performed under different oxygen partial pressure and varying bias voltage. By applying a DC-bias to LSM electrodes, their oxygen chemical potential changes and thus surface kinetics, as well as bulk transport kinetics, can be modified. Especially the bulk path was investigated in detail, using the equivalent circuit developed by Jamnik and Maier, to get a better understanding of the ongoing reaction processes within the material. A user defined fit function, based on the equivalent circuit, allows to extract the necessary data to calculate the ion diffusion coefficient (D^g) and the surface exchange coefficient (k^g). In addition to these measurements, the influence of the counter electrode (Platin or LSF) on the EIS measurements at low partial pressure was investigated.

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	i
2	Einleitung	1
3	Theorie	6
3.1	Perowskit	6
3.2	Kröger-Vink-Notation	7
3.3	Defekte	8
3.4	Brennstoffzelle	10
3.5	Reaktionspfade	12
3.5.1	Dreiphasengrenze	12
3.5.2	Volumenpfad	12
3.6	Arrhenius Plot	12
3.7	Strom - Spannung	14
3.8	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	16
3.8.1	Ersatzschaltbilder	17
4	Experimentelles	19
4.1	Laserdeposition	19
4.2	Elektrodenherstellung durch Photolithografie	20
4.3	Mikro-Makro Messstand	21
4.4	Fits in Z-View	22
4.5	Messserien	23

4.6	Impedanzmessung	24
4.7	Herstellung symmetrischer Proben	24
5	Resultate und Diskussion	25
5.1	Impedanzmessung	25
5.1.1	Variation von Temperatur und Partialdruck	25
5.1.2	Variation von anodischem/kathodischem Bias und Partialdruck	28
5.1.3	Auswertung	39
5.2	Jamnik Fits	41
5.2.1	Schaltbild	41
5.2.2	Fehler	49
5.2.3	Vergleich Jamnik-Baumann	51
5.3	Oberflächenaustausch- & Diffusionskoeffizient	53
5.4	Einflüsse der Gegenelektrode	60
5.5	Messungen bei 10^{-4} bar	68
6	Zusammenfassung	70
7	Anhang	72
7.1	Das 1x1 der Elektrochemie	72
7.1.1	Widerstände	72
7.1.2	Kapazitäten	73
8	Nachwort	75

Einleitung

Die Entwicklung von Technologien, die es den Menschen erlaubte Strom nutzbar zu machen, erreichte im 19. Jahrhundert einen Meilenstein mit der „Voltaschen Säule“. Entwickelt von Alessandro Volta 1800, gilt sie als Vorläufer heutiger Batterien, mit der die spontane Umwandlung von chemischer in elektrische Energie gelang. Damit eröffneten sich neue technologische Felder wie z.B. die Galvanik und die Telegrafie. Die Galvanotechnik dient der Oberflächenoptimierung von Objekten durch die elektrochemische Abscheidung von Metallen auf dem gewünschten Gegenstand. Die Telegrafie erlaubte die Übertragung einzelner Zeichen, womit Nachrichten schnell über große Entfernungen transportiert werden konnten. Die erste länger andauernde Stromerzeugung erfolgte also mit Hilfe elektrochemischer Vorgänge, wodurch es erstmals möglich war, die Elektrizität anhand einer konstanten Stromquelle genauer zu erforschen. 1832 wurde der erste Wechselstromgenerator gebaut.

Die Vielzahl an Anwendungen und Möglichkeiten elektrischen Stroms, weckte den Hunger nach mehr elektrischer Energie und machte den Bau von Kraftwerken sinnvoll und notwendig. Heute wird die überwiegende Menge Strom mit Hilfe kalorischer Kraftwerke erzeugt, in denen Verbrennung und Umwandlung mittels mechanischer Bauteile erfolgt. Für mobile Anwendungen hingegen ist diese Form der Stromerzeugung unzulänglich, weshalb hier neben Verbrennungsmotoren verstärkt auf Brennstoffzellen oder Batterien gesetzt wird. Die Brennstoffzelle hat den Vorteil, dass sie zur Gänze auf bewegliche mechanische Bauteile verzichtet. Sie erzeugt keinen Lärm und bei Betrieb mit Wasserstoff wird als Abgas Wasser abgegeben, es entstehen dann keine Treibhausgase. Im Gegensatz zur Batterie kann sie kontinuierlich betrieben werden. Diese Vorteile sprechen dafür, dass diese Technologie Potential hat. Um eine bessere Vorstellung zu

bekommen, wird zunächst der theoretische Wirkungsgrad einer herkömmlichen Wärmekraftmaschine mit dem der Brennstoffzelle verglichen. Wärmekraftmaschinen generieren Wärme durch Verbrennung natürlicher Rohstoffe, wie Kohle oder Holz, die anschließend mit Hilfe mechanischer Bauteile in kinetische Energie und dann in elektrische Energie umgewandelt wird. Der theoretische Wirkungsgrad dieser kalorischen Kraftwerke, das Verhältnis aus zugeführter und umgewandelter Energie, wird mit dem Carnot-Prozess

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}} \quad (2.1)$$

beschrieben (Gl. 2.1). Je höher die Verbrennungstemperatur T_{max} und je kleiner die Auslass-temperatur T_{min} , desto effizienter ist die Umwandlung in elektrische Energie. Aktuell liegen die realen Wirkungsgrade dieser Kraftwerke bei ca. 30 - 40 %, erst die Möglichkeit die Restwärme auszukoppeln und zur Beheizung von Haushalten zu verwenden, machte Werte bis zu 80 % erreichbar. Arbeitstemperaturen moderner Turbinen liegen bei ca. 1600 °C, wobei hier die Temperaturbeständigkeiten der verwendeten Materialien limitierend sind. Im Gegensatz zu kalorischen Kraftwerken, in denen möglichst hohe Arbeitstemperaturen angestrebt werden, ist es bei Brennstoffzellen möglich, sie sowohl im niedrigen als auch im hohen Temperaturbereich zu betreiben (ausgehend von der Knallgasreaktion).

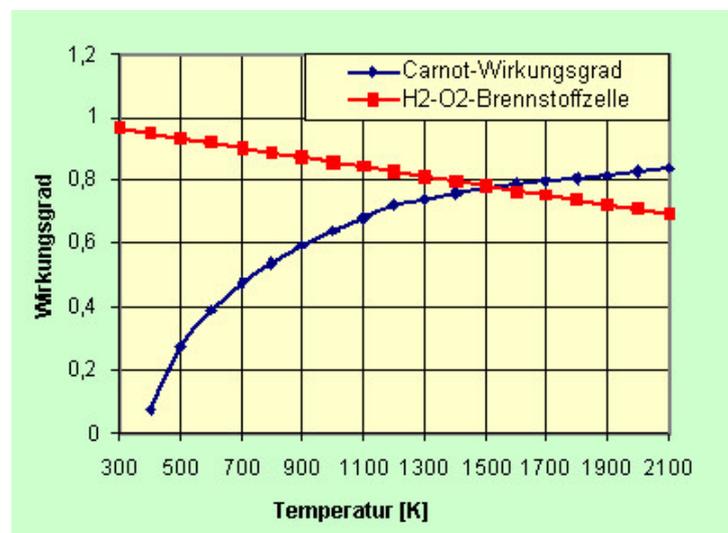


Abbildung 2.1: Die Grafik vergleicht die beiden Wirkungsgrade des Carnot-Prozesses und der Knallgasreaktion der Brennstoffzelle. Der Carnot-Prozess wird, im Gegensatz zur Brennstoffzelle, mit steigender Temperatur besser^[1].

Tabelle 2.1: Verschiedene Arten von Brennstoffzellen mit den Betriebstemperaturen und Wirkungsgraden. Die Wirkungsgrade sind ohne Wärmekopplung angegeben^[2].

Brennstoffzellentyp		Temperatur [°]	Wirkungsgrad [%]
Polymerelektrolytbrennstoffzelle	(PEMFC)	60 - 80°	40 - 50
Alkalische Brennstoffzelle	(AFC)	60 - 80°	50 - 55
Direktmethanol Brennstoffzelle	(DMFC)	60 - 100°	20 - 30
Schmelzkarbonat Brennstoffzelle	(MCFC)	650°	50 - 60
Festoxid Brennstoffzelle	(SOFC)	600 - 1000°	50 - 60

Der thermodynamische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle ist definiert als

$$\eta_{BSZ} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3)$$

ΔH bezeichnet die Enthalpieänderung und ΔG die Änderung der freien Reaktionsenthalpie, jener Anteil der direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Die freie Reaktionsenthalpie ist abhängig von der Gesamtenthalpieänderung der Reaktion, der Temperatur T und der Entropieänderung ΔS (Gl. 2.3). Bei $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ sind ΔS und ΔH negativ, dadurch sinkt der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle mit steigender Temperatur wie in Abb. 2.1 zu sehen. Bei Betrieb mit Methan ist der Brennstoffzellenwirkungsgrad jedoch nahezu temperaturunabhängig. Der hohe Wirkungsgrad über einen großen Leistungs- und Temperaturbereich macht sie ideal für dynamische Lasten, im Gegensatz zu Turbinen die bei stationären Anwendungen und Bereichen hoher Leistung ihre Vorteile ausspielen können. Brennstoffzellentypen, siehe Tab. 2.1, arbeiten bei unterschiedlichen Temperaturen. Festoxid Brennstoffzelle (SOFC) werden bei 600 - 1000 °C betrieben. Dabei werden mit Methan Wirkungsgrade von bis zu ca. 60 % erreicht werden.

Festoxidbrennstoffzellen bestehen aus drei Schlüsselkomponenten: Anode, Kathode und Elektrolyt. Die Aufgabe der Kathode ist es, Sauerstoff zu reduzieren und ihn dann zum Elektrolyten weiterzutransportieren. Dabei kommt es zu vielen physikalisch, chemisch bzw. elektrochemisch getriebenen Prozessen. Diese besitzen alle nicht zu vernachlässigende Widerstände, welche in Summe zu einem Spannungsabfall (Überspannung) an der Kathode führen^[3-14,14-22].

Daher ist die „oxygen reduction reaction“ (ORR) ein wichtiges Thema aktueller Forschungsanstrengungen. In den letzten Jahren wurden mögliche Orte der ORR analysiert: Der Dreiphasenpfad über die Grenzfläche zwischen Elektrode, Elektrolyt und Gas und der Volumenpfad (Bulkpfad). Grundsätzlich sind bei Oxidelektroden immer beide aktiv, jedoch stark abhängig

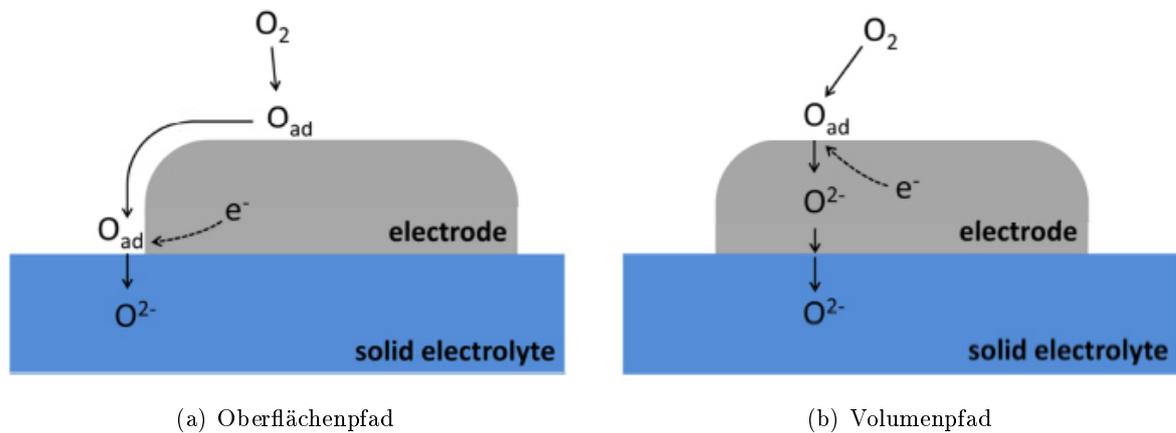


Abbildung 2.2: Skizziert die beiden Reaktionspfade über die a) Dreiphasengrenze und den b) Volumenpfad^[23].

von Material, Temperatur, Partialdruck und angelegter DC-Spannung (Bias). Im Dreiphasenpfad diffundiert der Sauerstoff an der Oberfläche in Richtung des Elektrolyten (siehe Abb. 2.2 a). Im Volumenpfad wird der an der Oberfläche adsorbierte Sauerstoff reduziert und diffundiert dann durch das Volumen der Elektrode (siehe Abb. 2.2 b). Beide Reaktionspfade werden im Kapitel 3.5 näher erläutert. Der Begriff des Reaktionspfads ist eine Art Sammelbegriff für eine Vielzahl einzelner Schritte der ORR. Dieses Schritt für Schritt Prinzip ist vergleichbar mit einer Fließbandfertigung. Werden die einzelnen Teilprozesse gleich schnell umgesetzt, kommt es zu keinen Verzögerungen. Gibt es jedoch einen Prozess der länger dauert als die anderen, kommt es unweigerlich zu einem Stau, der Auswirkungen auf das gesamte System hat. Der langsamste Schritt wird daher auch als der ratenbestimmende Schritt bezeichnet. Herauszufinden, welcher Prozess in der Elektrode gerade ratenbestimmend ist, gestaltet sich oft als schwierig.

Erste Forschungen zu diesem Thema bedienten sich der in Brennstoffzellen typischen porösen Elektroden. Die Untersuchungen dieser Elektroden zielten darauf ab, ein besseres Verständnis für die Abläufe der elektrochemischen Prozesse zu erlangen^[24,25]. Der Vorteil von porösen Elektroden ist, dass sie leicht herzustellen sind und eine gute elektrochemische „Leitfähigkeit“ besitzen. Der Nachteil ist allerdings, dass bei der Herstellung keine definierten Strukturen möglich sind. Mit Einführung der Pulsed Laser Deposition, die in Kapitel 4.1 näher erklärt wird, begann sich der Fokus der mechanistischen Studien auf Dünnschichtelektroden zu verlagern. Der große Vorteil von diesem Herstellungsverfahren ist, dass eine fix definierte Zusammensetzung mit einer bestimmten Dicke reproduzierbar hergestellt werden kann. Mikrostrukturierte Elektroden, bieten den Vorteil von reproduzierbaren definierten Strukturen, die geometrieabhängige

Untersuchungen ermöglichen^[26-28]. Die Größenordnung dieser Elektroden liegt typischerweise im Mikrometerbereich und die Dicke im Nanometerbereich.

Diese Arbeit fokussiert sich auf geometrieabhängige Untersuchungen von Strontium-dotierten Lanthan-Manganat Dünnschichtelektroden und der Aufklärung des Sauerstofftransports^[18,19]. Welcher Reaktionspfad dominierend ist, hängt von äußeren Faktoren wie der Temperatur, einer äußeren DC-Spannung (Bias) oder der Änderung des Sauerstoffangebots (Partialdruck) ab. Diese Einflussfaktoren verändern die Sauerstoffleerstellenkonzentration im Gitter, die maßgeblich an der Diffusion des Sauerstoffs beteiligt ist.

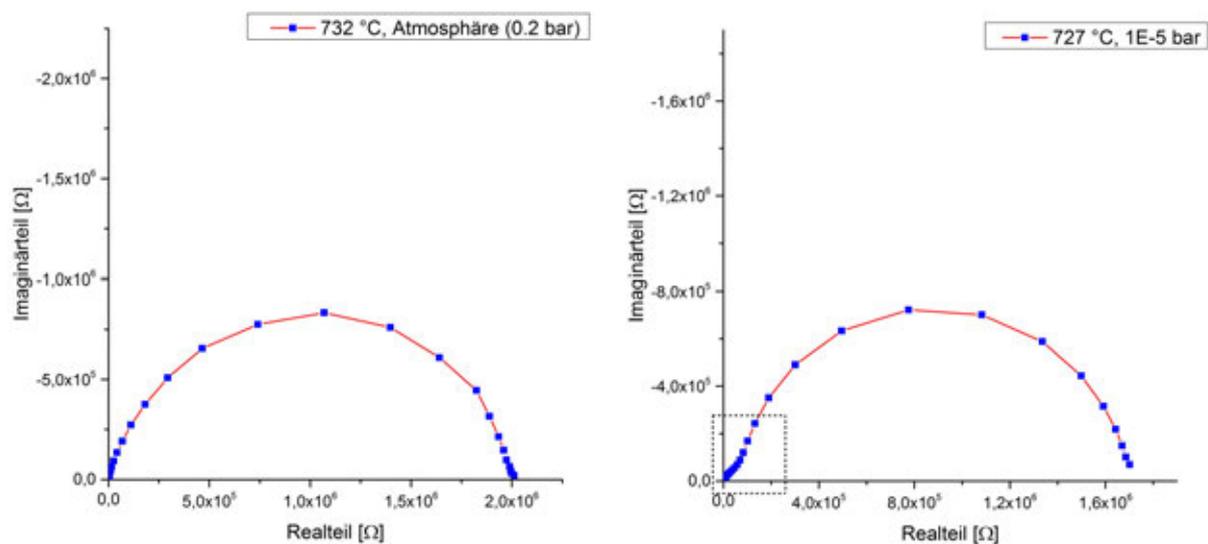


Abbildung 2.3: Impedanzspektrum auf einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode im Nyquist-Plot für 0,2 bar O_2 (links) und 10^{-5} bar O_2 (rechts).

Das Mittel der Wahl, um Transport und Einbau unter verschiedenen Bedingungen zu analysieren, ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS - näheres in Kapitel 3.8). Abb. 2.3 a) zeigt ein Spektrum unter atmosphärischen Bedingungen. Dieser Halbkreis wird überwiegend durch den Transport der Sauerstoffionen verursacht, der in LSM hier also der ratenbestimmende Schritt ist. Abb. 2.3 b) zeigt das Impedanzspektrum bei einem Partialdruck von 10^{-5} bar O_2 . In diesem ist zu sehen, dass im vorderen Teil des Spektrums ein weiterer Halbkreis auftaucht. Erste Untersuchungen, welchem Prozess dieser Halbkreis zugeordnet werden kann, ergaben, dass es sich dabei um den Transportprozess handelt^[29,30]. Um ein besseres Verständnis zu erlangen, wie die elektrochemischen Prozesse Transport und Einbau funktionieren, werden Temperaturen, Partialdrücke und Bias variiert und analysiert.

Theorie

3.1 Perowskit

Strontium- dotiertes Lanthan-Manganat ($(\text{La,Sr})\text{MnO}_3 = \text{LSM}$) gehört zur Klasse der Mischleiter (Mixed Ionic Electronic Conductor - MIEC), die sowohl ionisch als auch elektronisch leitend sind.

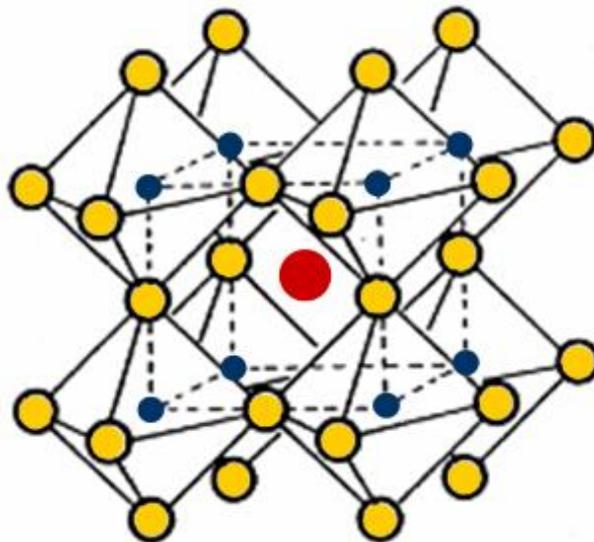


Abbildung 3.1: Der allgemeine Aufbau eines Perowskits in dem rot der Platz des Lanthans, blau Mangan und gelb die Sauerstoffplätze sind.

LSM bildet eine kubische Perowskit - Struktur wie in Abb. 3.1 zu sehen. Die allgemeine Zusammensetzung ist ABX_3 , in der die A - Plätze von Lanthan, die B - Plätze von Mangan und X von Sauerstoffionen besetzt werden. Das Dotierion Strontium setzt sich dabei nur auf die Plätze

des Lanthans. Ionische Festkörper sind in der Regel nicht ideal und besitzen intrinsische Defekte, wie z.B. Leerstellen oder Zwischengitteratome. Diese Defekte ermöglichen den Ein- und Ausbau von Sauerstoff und die Diffusion durch den Perowskit. Neben intrinsischen Defekten, die in jedem realen Gitter vorkommen, gibt es auch extrinsische Defekte. Dabei wird die Defektkonzentration durch den Einbau von Fremdatomen unter anderem zur Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit gezielt verändert. Abhängig von der Wirkung wird zwischen Akzeptordotierung, die Löcher hervorrufen, und Donatordotierung die Elektronen erzeugt, unterschieden. Im Fall von LSM handelt es sich um eine Akzeptordotierung von Strontiumionen ($r = 1,44 \text{ \AA}$), die aufgrund der ähnlichen Ionenradien den Gitterplatz der Lanthanionen ($r = 1,32 \text{ \AA}$)^[31] einnehmen. Sauerstoff hat, abgesehen von ein paar Ausnahmen, die Oxidationsstufe -2 (Anion), bei 3 O^{2-} -Ionen müssen Lanthan und Mangan (Kation) 6 positive Ladungen zur Verfügung stellen. Lanthan kann nur den Oxidationswert +3 annehmen, daher muss Mangan den gleichen Wert annehmen, um Ladungsneutralität zu erreichen. Strontium besitzt einen Oxidationswert von +2, ersetzt es ein Lanthanion fehlt eine positive Ladung zur Erreichung der Ladungsneutralität. Diese kann durch eine halbe Sauerstoff-Leerstelle kompensiert werden. Die Dotierung von Lanthanmanganat mit Strontium führt dazu, dass sich die Ionenleitung verbessert, wobei jedoch die Dotierung großteils zur Entstehung von Elektronenlöchern und damit zu einer guten Elektronenleitung führt.

3.2 Kröger-Vink-Notation

Zur Beschreibung der Defekte in Festkörpern wird die Kröger-Vink-Notation^{[32][33]} verwendet. Sie besteht aus drei Teilen. Der Hauptbuchstabe beschreibt die Spezies, bei der es sich um ein Atom bzw. Ion (Si, Ni,...) oder um eine Leerstelle (V) handelt. Tiefgestellt wird die eingenommene Gitterposition beschrieben, bei der es sich um einen Zwischengitterplatz (i) oder einen regulären Gitterplatz handeln kann, wie beispielsweise wenn ein Strontium-Ion einen Lanthanplatz einnimmt. Das hochgestellte Zeichen beschreibt die elektrische Ladung relativ zur Ladung die normalerweise dort herrschen würde. Ein Beispiel: La_{Sr}^{\bullet} , Lanthan sitzt auf einem Strontiumplatz (in $SrTiO_3$) und hat mehr positive Ladungen als Strontium, es entsteht eine relative positive Ladung (\bullet). Für negative Ladungen wird das Zeichen ($'$) verwendet.

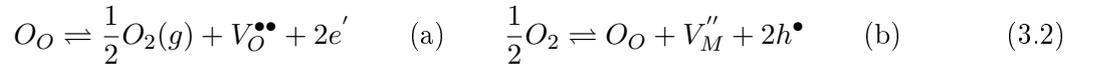
Kröger-Vink Notation	Teilchen
$V_O^{\bullet\bullet}$	2fach positiv geladene Sauerstoffleerstellen
$V_M^{\prime\prime}$	2fach negativ geladene Metalleerstellen
e'	Elektron
h^\bullet	Loch

3.3 Defekte

Wird die Wechselwirkung mit der umgebenden Gasatmosphäre berücksichtigt, kommt es, neben den bisher erwähnten Defekten, zu weiteren Abweichungen der Stöchiometrie durch den Ein- und Ausbau von Sauerstoff. Das Brouwer-Diagramm zeigt, wie Defektkonzentrationen in Abhängigkeit des Partialdrucks variieren. Vereinfachte Annahmen, wie z.B. dass die relevanten ionischen Defekte Leerstellen im Kationen- und Anionengitter sind, schränken die Anzahl der Defekte auf 4 Typen ein (Tab. 3.2). Die Auswirkungen des Partialdrucks können mit einer vereinfachten Formel des chemischen Potentials beschrieben werden (Gl. 3.1). Eine Partialdruckänderung führt zur Änderung des chemischen Potentials, womit im Material eine Triebkraft herrscht, sich den neuen Bedingungen anzupassen und einen energetisch günstigeren Zustand einzunehmen.

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln(p_i) \quad (3.1)$$

Abnehmender Partialdruck führt zur Reduktion (Gl. 3.2 a), zunehmender Partialdruck zur Oxidation (Gl. 3.2 b). Wie in Gl. 3.3 b) beschrieben, führt durch das Massenwirkungsgesetz ein hoher Partialdruck vermehrt zur Bildung von Löchern und Metalleerstellen, wo hingegen die Zahl der Sauerstoffleerstellen und Elektronen mit abnehmendem Partialdruck steigt (Gl. 3.3 a).



$$[e'] = K_r^{\frac{1}{2}} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]^{-\frac{1}{2}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (a) \quad [h^\bullet] = K_O^{\frac{1}{2}} \cdot [V_M^{\prime\prime}]^{-\frac{1}{2}} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (b) \quad (3.3)$$

Mit Hilfe der Bedingung für Elektroneutralität ($[e'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$) wird für die Konzentration der Leerstellen ein Anstieg von $-\frac{1}{6}$ berechnet, das bedeutet je niedriger der Partialdruck desto höher wird die Anzahl an Sauerstoffatomen im Material (Gl. 3.4).

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4} \cdot K\right)^{\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (3.4)$$

In Abb. 3.2 a) ist der Konzentrationsverlauf der vier besprochenen Defekte, für variierende Drücke, aufgetragen. Nicht näher erläutert werden die Vorgänge bei hohen Partialdrücken, weil sie für die durchgeführten Untersuchungen keine Rolle spielen. Der Vollständigkeit halber sind sie aber im Brouwer-Diagramm eingezeichnet.

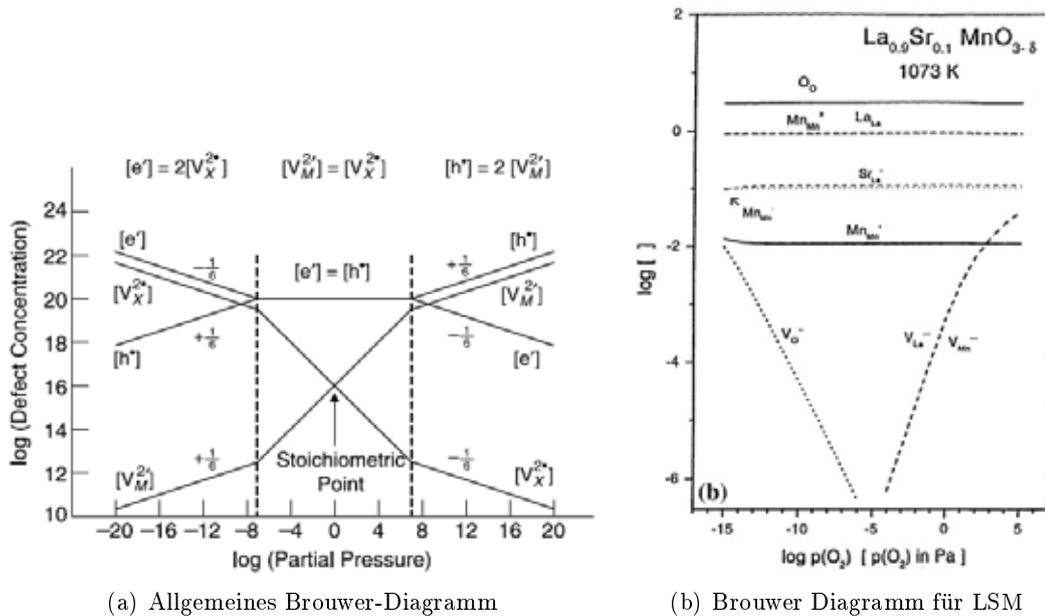


Abbildung 3.2: In Abb. a) wird die allgemeine Abhängigkeit der Konzentration von Defekten in M_X vom äußeren Partialdruck dargestellt. Sie gibt Aufschluss darüber, welcher Ladungsträger wie stark an der Leitfähigkeit beteiligt ist^[34]. Abhängig von der Defektchemie, kann das Brouwer-Diagramm für diverse Materialien sehr unterschiedlich ausfallen, als Beispiel ist in Abb. b) das Diagramm für LSM zu sehen^[35].

Der Einbau von Sauerstoffatomen hängt nicht nur von der umgebenden Gasatmosphäre ab, sondern auch von anderen Einflussfaktoren wie Temperatur, Struktur, Einbauwiderstand, uvm. Der Oberflächenaustauschkoeffizient beschreibt die Anzahl an Sauerstoffatomen, die an einem bestimmten Ort pro Zeit ein- und ausgebaut werden (Gl. 3.5).

$$k^q = \frac{k_B \cdot T}{4 \cdot e^2 \cdot R_S \cdot c_O} \quad (3.5)$$

Er hängt ab von der Temperatur T , der Boltzmannkonstante k_B , der Elementarladung e , dem flächenspezifischen Einbauwiderstand R_S und der Gitterkonzentration von Sauerstoffplätzen c_O . Einbauwiderstand ist jener Widerstand, den der Sauerstoff von der Adsorption bis zum Einbau

in das Gitter überwindet. Nach erfolgreichem Einbau kommt es im Gitter zum Ladungstransport durch Diffusion. Dabei gibt der Diffusionskoeffizient an, wie viele Teilchen an einer bestimmten Fläche pro Zeit hindurch diffundieren (Gl. 3.6).

$$D^q = \frac{\sigma \cdot k_B \cdot T}{4 \cdot e^2 \cdot c_O} \quad (3.6)$$

Genau wie der Austauschkoeffizient ist auch der Diffusionsprozess temperaturabhängig. Zusätzlich hängt er von der ionischen Leitfähigkeit (σ) ab. Das Verhältnis von Diffusionskoeffizient und Einbaukoeffizient ergibt die kritische Länge $L_c = \frac{D^q}{k_q}$. Dies ist jene Distanz, bei der Einbauwiderstand und Transportwiderstand gleich sind.

Für LSM können beide Koeffizienten, bis auf einen Korrelationsfaktor, mittels SIMS (Secondary ion mass spectrometry) bestimmt werden. Bei dieser Untersuchung wird statt normalem O-16 Sauerstoff, das Isotop O-18 eingebaut. Abhängig von der Tiefe und der Zeit in der das Isotop diffundiert ist, können der Einbau- und der Diffusionskoeffizient ermittelt werden.

3.4 Brennstoffzelle

Zur Umwandlung von chemischer in elektrischer Energie wird ein externer Brennstoff, in diesem Fall Wasserstoff, zugeführt der an der Anode adsorbiert und oxidiert (Gl. 3.7), wobei sich Wasser und Elektronen bilden.



Die Elektronen werden zu einem Verbraucher geleitet, der gerade Strom benötigt, und anschließend zurück zur Kathode. An der Kathode kommt es, durch Zugabe von Luft, zur Reduktion der Sauerstoffatome (Gl. 3.8). Diese fließen durch den Elektrolyten wieder zur Anode und schließen so den Stromkreis.



Die drei wesentlichen Komponenten einer SOFC sind damit die Anode, der Elektrolyt und die Kathode. Die Anode muss ein guter Elektronenleiter und zumindest ein moderater Ionenleiter

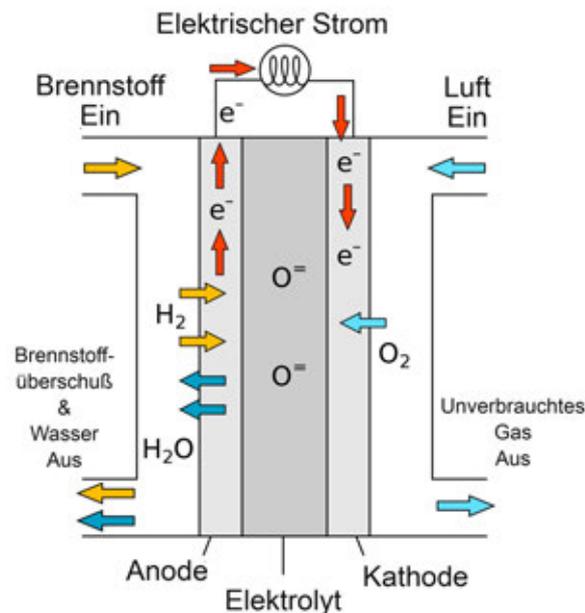


Abbildung 3.3: Die Skizze einer Brennstoffzelle. Beide Elektroden müssen sowohl Elektronen als auch Ionen leiten. Der Elektrolyt hingegen darf nur ionisch leitend sein, wäre er auch elektronisch leitend, käme es zu einem Kurzschluss der den Wirkungsgrad senkt^[36].

sein, häufig wird hierfür ein Gemisch aus Nickel und Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) verwendet. Der Elektrolyt besteht aus einer dichten Keramik die eine hohe Ionenleitung aufweist und möglichst geringe Elektronenleitung. Hierfür bevorzugtes Material ist YSZ. Die Kathode muss die gleichen Eigenschaften wie die Anode haben, mit dem Unterschied das sie auch Sauerstoffatome möglichst leicht reduzieren können muss.

Bestimmte Typen von Brennstoffzellen sind in der Lage reversibel betrieben zu werden. Beim umgekehrten Vorgang, genannt Elektrolyse, wird das Wasser in seine elementaren Bauteile Sauerstoff und Wasserstoff gespalten. Das Problem ist, dass dieser Vorgang erhebliche Anforderungen an die verwendeten, auf SOFC-Betrieb optimierte, Materialien stellt, weshalb es momentan kaum Verwendung findet. Würde man mit LSM - Elektroden Elektrolyse betreiben, wären die Elektroden relativ bald stark degradiert. Aus diesem Grund werden Brennstoffzellen nicht als Energiespeicher sondern als Energiewandler bezeichnet. Zahlreiche Forschungen konzentrieren sich aktuell auf eine Verbesserung des Kathodenmaterials (im SOFC-Betrieb), weil es dort zum größten Spannungsabfall kommt. Der Unterschied zwischen Batterie und Brennstoffzelle ist, dass bei der Brennstoffzelle kontinuierlich Reduktionsmittel (H_2) und Oxidationsmittel (O_2) von außen zugeführt werden. Die Batterie hingegen hat ihre Brennstoffe eingebaut und sobald diese aufgebraucht sind, ist die Batterie „leer“.

3.5 Reaktionspfade

Im Fall einer Kathode ist es das Ziel, Sauerstoffatome zu reduzieren und sie in den Elektrolyten einzubauen^[6,8,11,37,38]. Wann und wo genau der Elektronentransfer stattfindet ist materialabhängig und bisher nicht völlig geklärt. Dem Sauerstoffion stehen zwei Pfade zur Verfügung.

3.5.1 Dreiphasengrenze

Bei niedrigen Temperaturen, zwischen 600 und 700°C, dominiert bei LSM-Dünnschichtelektroden der Einbau über die Dreiphasengrenze (3PB) (Abb. 3.4 a)^[9,15]. Damit ist jene Grenze gemeint, an der die Elektrode, der Elektrolyt und die Gasatmosphäre zusammentreffen. Der adsorbierte Sauerstoff diffundiert an der Elektrodenoberfläche zur Dreiphasengrenze, wo es zum Einbau in YSZ kommt. Eine Möglichkeit herauszufinden ob die Dreiphasengrenze der aktive Reaktionspfad ist, besteht darin zu überprüfen, ob der Polarisationswiderstand proportional zur Länge der Dreiphasengrenze ist.

3.5.2 Volumenpfad

Für höhere Temperaturen ($T > 700^\circ\text{C}$) wird in LSM Dünnschichtelektroden der Volumenpfad aktiv. Der adsorbierte Sauerstoff nimmt die Elektronen auf und wird in das Elektrodenvolumen eingebaut, wo er durch das Gitter zur Zweiphasengrenze in den Elektrolyten diffundiert (Abb. 3.4 b).

Unabhängig davon welchen Pfad die Ionen bevorzugen, wird der Andere dadurch nicht geschlossen. Es tragen weiterhin beide zum Strom bei, allerdings ist jeweils einer von beiden der Dominiierende.

3.6 Arrhenius Plot

Eine weitere Möglichkeit herauszufinden, welcher Pfad gerade den Großteil zur Ionenleitung beisteuert, ist die Aktivierungsenergie, denn die Energien für Oberflächen- und Bulkprozesse sind unterschiedlich hoch. Im Arrhenius Plot wird der logarithmierte inverse Widerstand

$$\ln(1/R) = \ln\left(\frac{1}{R_0}\right) - \frac{E_a}{k_B \cdot T} \quad (3.9)$$

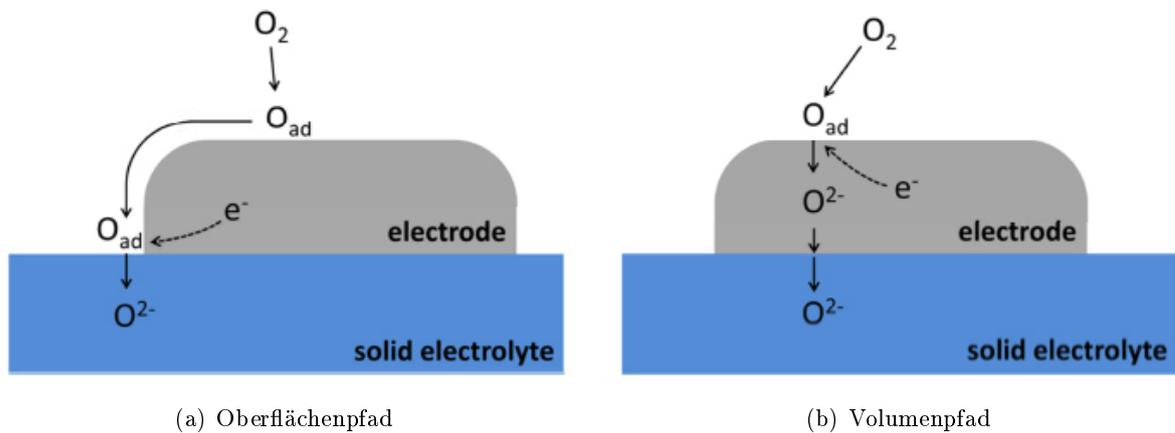


Abbildung 3.4: Die Skizze zeigt die beiden Reaktionspfade mit denen das Ion in den Elektrolyten eingebaut werden kann. a) Beim Oberflächenpfad ist nur die Oberfläche und die 3PB aktiv. In b) ist der Volumenpfad aktiv, in dem das Ion an der Oberfläche reduziert wird und dann durch das Volumen zum Elektrolyten diffundiert^[23].

auf der Y-Achse und die inverse Temperatur ($\frac{1}{T}$) auf der X-Achse aufgetragen. Aus dem Anstieg der Ausgleichsgeraden kann die Aktivierungsenergie berechnet werden. Der Wert selbst gibt aber noch keine eindeutige Information darüber, welcher Pfad gerade aktiv ist. Dies kann nur mit weiteren Experimenten ermittelt werden. Genauere Anhaltspunkte liefern besonders Messungen, die mit unterschiedlichen Geometrien (Durchmesser, Dicke, Form) durchgeführt werden. Führt die Normierung der Messdaten auf die Fläche oder die Dreiphasenlänge der Elektrode dazu, dass die berechneten Werte übereinander liegen, kann bestimmt werden, welcher Reaktionspfad aktiv ist, wie in Abb. 3.5 gezeigt.

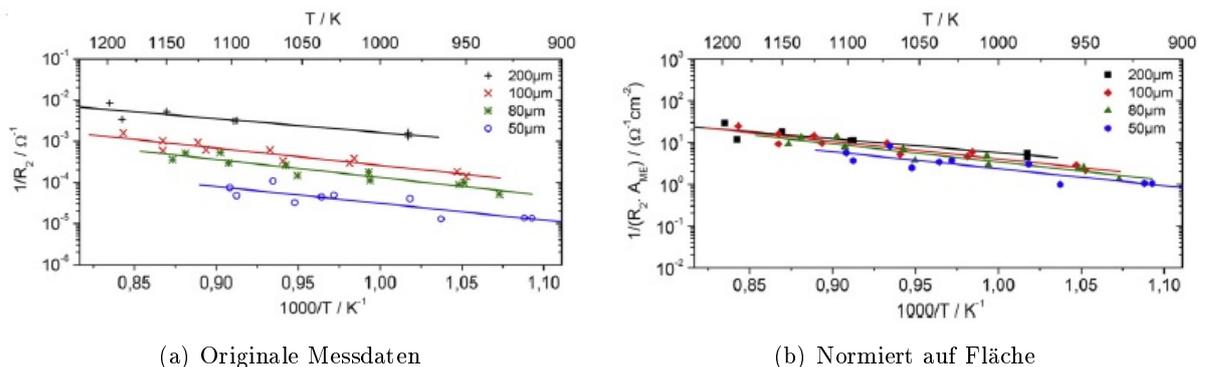


Abbildung 3.5: Bild a) zeigt einen nicht normierten Arrhenius Plot für Platin-Elektroden, in dem die Leitwerte für unterschiedliche Elektrodengeometrien aufgetragen sind. Nach Normierung der Messdaten auf die Fläche der Elektrode, fallen die Punkte übereinander. Das bedeutet, dass die Reaktion über den Volumenpfad den dominierenden Anteil der Leitfähigkeit liefert^[39].

3.7 Strom - Spannung

Die Erstellung einer Strom-Spannungskennlinie, welche unter anderem beschreibt in welchem Bereich ohmsches Verhalten herrscht, erfolgt indem abhängig von der angelegten Spannung, der erzeugte Strom gemessen wird. Als Beispiel dient die Diodenkennlinie. In Durchlassrichtung führt eine kleine Spannungsänderung zu einem großen Stromfluss, im Gegensatz dazu führt eine Spannungsänderung im Sperrbereich zu einer kleinen Stromflussänderung (Abb. 3.6). Bei ohmschem Verhalten ist eine Gerade zu sehen, bei der Spannungsänderungen eine proportionale Stromänderung auslösen. Die Strom-Überspannungs-Beziehung einer Elektrode kann teilweise

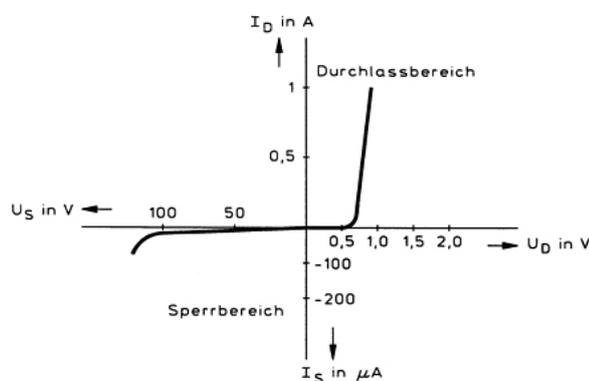


Abbildung 3.6: Strom-Spannungskennlinie einer Diode, unterteilt in Durchlassrichtung für kathodischen Bias und Sperrichtung bei anodischem Bias.^[40]

mit Hilfe der Butler-Volmer Gleichung beschrieben werden. Dabei berechnet sich die Stromdichte

$$j = zej_0 \left(e^{\frac{ze\alpha\eta}{k_b T}} - e^{-\frac{ze(1-\alpha)\eta}{k_b T}} \right) \quad (3.10)$$

aus der Austauschstromdichte j_0 , der Temperatur T , der Ladungszahl z , dem Symmetriefaktor α und der Überspannung η .

Unter „Messen mit Bias“ wird in der Elektrochemie das Anlegen einer äußeren Spannung verstanden. DC Strom-Spannungsmessungen sind also Messungen unter Bias. Grundsätzlich wird zwischen kathodischem und anodischem Bias unterschieden. Bei kathodischem Bias wird die Elektrode negativ und bei anodischem positiv polarisiert. Bei gemischtleitenden Kathoden führt das Anlegen einer Spannung zu einer Änderung der Leerstellenkonzentration. Kathodische Spannung zieht die Ionen aus der Elektrode in den Elektrolyten, wodurch die Leerstellenkonzentration zunimmt und sich ein stationärer Zustand bezüglich Ein- und Ausbau an der Oberfläche einstellt^[19].

Mit anodischem Bias werden die Sauerstoffionen aus dem Elektrolyten in die gemischtleitende Elektrode gezogen und rekombinieren dort mit den Leerstellen. Dadurch kommt die Ionenleitung im Bulkpfad quasi zum Erliegen und der dominierende Reaktionspfad verläuft oft über die Dreiphasengrenze. Die Polung durch den Bias bewirkt also ähnlich wie der Partialdruck eine Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration.

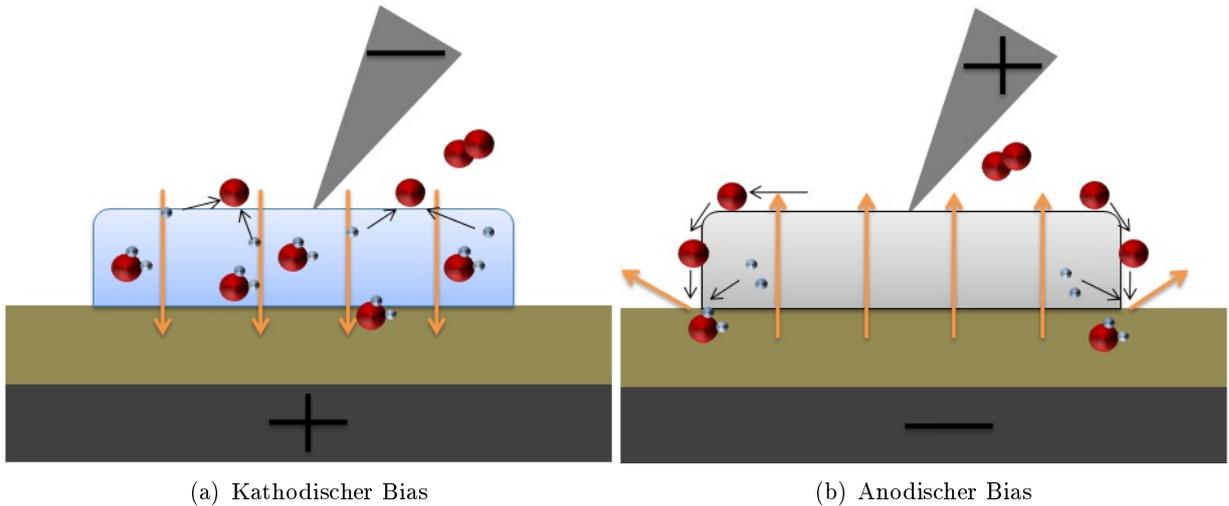


Abbildung 3.7: a) Bei kathodischem Bias werden die Ionen aus der Elektrode „gepumpt“, was den Bulkpfad zum dominierenden Reaktionspfad macht, da der Transport der Ionen beschleunigt wird. b) Der anodische Bias sperrt den Volumenpfad, indem die Ionen aus dem Elektrolyten in die Elektrode gezogen werden und dort mit den Leerstellen rekombinieren. Der Einbau des Sauerstoffs erfolgt über den Dreiphasenpfad.

Diese Auswirkungen auf die Defektchemie der Elektrode kann im Falle einer ratenbestimmenden Einbaureaktion auch mit der Nernst-Gleichung (Gl. 3.11)

$$\eta = \frac{k_B \cdot T}{4 \cdot e} \ln\left(\frac{P_{O_2}^{out}}{P_{O_2}^{in}}\right) \quad (3.11)$$

beschrieben werden. $P_{O_2}^{out}$ und $P_{O_2}^{in}$ sind die Sauerstoffpartialdrücke außerhalb bzw. innerhalb der Elektrode. Für die spätere Verwendung wird die Nernst-Gleichung auf

$$P_{O_2}^{in} = P_{O_2}^{out} \cdot \frac{1}{e^{\frac{4 \cdot e \cdot \eta}{k_B \cdot T}}} \quad (3.12)$$

umgeformt, um berechnen zu können, wie hoch die Änderungen der Leerstellenkonzentration in der Elektrode ist, abhängig vom Bias.

3.8 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine Untersuchungsmethode, die es erlaubt, die an der Elektrode ablaufenden Beiträge der chemischen Prozesse in resistive, kapazitive und induktive Beiträge zu unterteilen^[41]. Induktivitäten spielen für LSM keine Rolle, aus diesem Grund werden sie hier auch nicht näher erläutert. Resistive Beiträge Z_R kommen z.B. von der Bewegung der Ionen entlang der Oberfläche, oder von der Diffusion durch das Volumen. Kapazitive Beiträge Z_C stammen beispielsweise von der chemischen Kapazität oder entstehen durch die Ausbildung einer Doppelschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt (Gl. 3.13).

$$a) Z_R = R \quad b) Z_C = \frac{1}{i2\pi fC} = \frac{1}{i\omega C} \quad c) Z_{RC} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (3.13)$$

Gemessen wird die Impedanz mit einer Novocontrol Alpha A High Performance Frequency Analyser. Die angelegte Spannungsamplitude ist mit einer Höhe von 14 mV gewählt worden, um sicherzugehen das nur in einem linearen Bereich gemessen wird. Zur Visualisierung der Messdaten wird der Nyquist Plot und der Bode Plot verwendet (Abb. 3.8). Beim Nyquist Plot werden auf der X-Achse der Realteil und auf der Y-Achse der Imaginärteil der Impedanz aufgetragen. Im Bode Plot wird der Phasenwinkel bzw. der Betrag der Impedanz über die Frequenz aufgetragen.

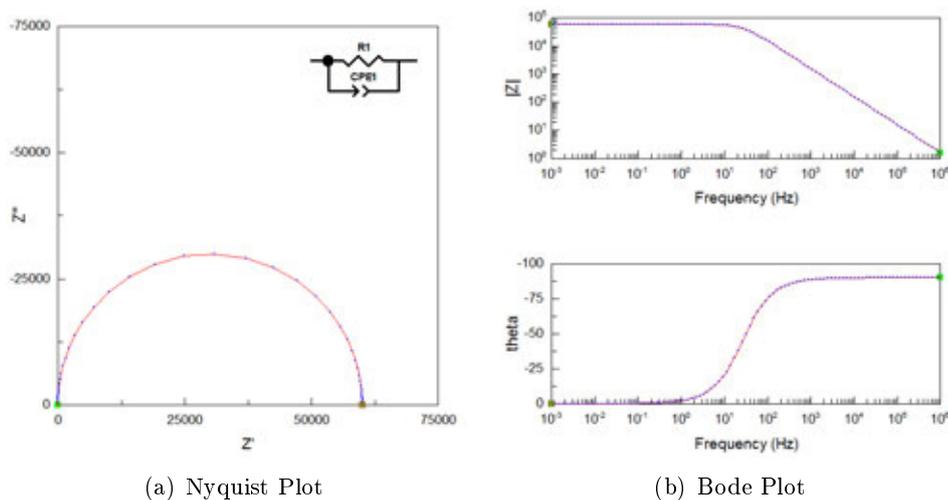


Abbildung 3.8: Ein im Programm ZView simuliertes ideales RC-Glied wird in Grafik a) im Nyquist Plot und b) im Bode Plot ausgegeben. Im Nyquist Plot ist auf der X-Achse der Realteil der Impedanz und auf der Y-Achse der Imaginärteil aufgetragen. Im Bode Plot wird einerseits der Phasenwinkel, Verhältnis von Imaginärteil zu Realteil, und der Betrag der Impedanz Z über der Frequenz aufgetragen.

Ideale Kapazitäten treten in realen Anwendungen selten auf, weswegen Constant Phase Elements (CPE) verwendet werden (Gl. 3.14). Das n repräsentiert die Nichtidealität der Kapazität, für n gleich eins handelt es sich wieder um einen idealen Kondensator.

$$Z_Q = \frac{1}{(i\omega)^n Q} \quad (3.14)$$

Um die späteren Fits besser interpretieren und vergleichen zu können ist es hilfreich, die CPEs in ideale Kapazitäten umzurechnen (Gl. 3.15).

$$C = (R^{1-n} Q)^{\frac{1}{n}} \quad (3.15)$$

3.8.1 Ersatzschaltbilder

Nur die Aufnahme von Impedanzspektren liefert noch keinerlei Informationen über die tatsächlichen elektrochemischen Vorgänge in der Elektrode. Erst die Anwendung von Ersatzschaltbildern ermöglicht die Interpretation der Messdaten. Unter einem Ersatzschaltbild wird eine unterschiedliche Verkettung von Bauelementen verstanden, die meistens aus Widerständen (R) und Kapazitäten (C) besteht. Das am häufigsten verwendete Element ist ein RC-Glied, bei welchem parallel Strom über den kapazitiven und resistiven Pfad fließt (Gl. 3.13 c). Zur Beschreibung elektrochemischer Vorgänge bedarf es meist nicht nur eines RC-Glieds, sondern einer komplizierteren Verschachtelung von Widerständen und Kapazitäten. Häufig wird mit der Erstellung der Schaltbilder in so fern intuitiv umgegangen, als dass eine großteils perfekte Übereinstimmung des Fits mit den experimentellen Daten als Bestätigung des Schaltbilds gesehen wird. So entsteht durch Verwenden zu vieler Bauteile eine Überparametrisierung, wodurch beinahe jeder Fit beliebig genau angepasst werden kann. Allerdings erlauben sie keine Interpretationen bezüglich der ablaufenden Kinetik.

Für Mischleiter auf einem Elektrolyten haben Jamnik und Maier ein Schaltbild entworfen, das die Wechselwirkungen an der Oberfläche (Surface), dem Volumen (Bulk) und dem Interface (Übergang Elektrode-Elektrolyt) beschreiben (Abb. 3.9 a)^[42,43]. Allgemein unterteilt sich das Schaltbild in einen elektronischen und einen ionischen Ladungsträgerpfad die über chemische Kapazitäten (C_{chem}) miteinander verbunden sind. Im ionischen Pfad können die Reaktionen an der Oberfläche beschrieben werden, wie z.B. Oberflächendiffusion, Adsorption und Desorption. Nach Einbau des Sauerstoffions beginnt der Transportprozess durch die Elektrode in Richtung des Elektrolyten, welcher mittels der Übertragungskette (transmission line) dargestellt wird.

Diese Kette besteht aus einer Vielzahl differentieller RC-Glieder mit gleichbleibender Impedanz, die den Transportwiderstand und die chemische Kapazität im Material wiedergeben. Der letzte Schritt ist der Ausbau des Ions in den Elektrolyten, im Schaltbild als Interface beschrieben. Dieses Schaltbild ist sehr kompliziert und analytisch nicht lösbar, jedoch vielseitig anwendbar.

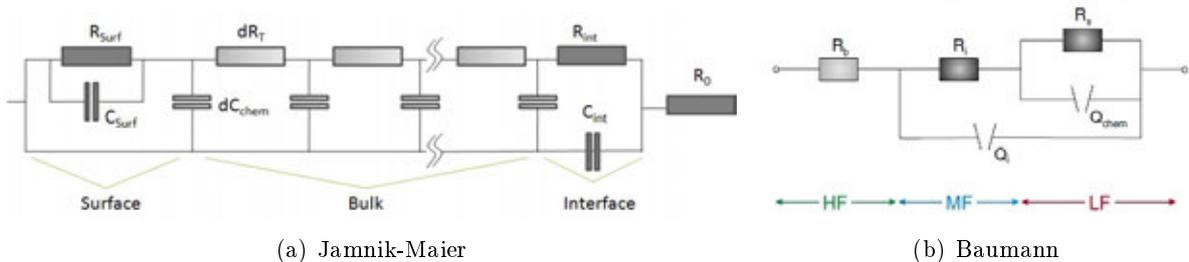


Abbildung 3.9: a) Das Jammik-Maier Schaltbild für MIEC, bestehend aus einem RC-Glied für Oberflächenreaktionen, der Übertragungskette und dem Interface. b) Das vereinfachte „Baumann“-Schaltbild ohne Übertragungskette.

Bevor die ersten Daten mit diesem allgemeinen Schaltbild gefittet werden konnten, musste im Rahmen dieser Arbeit zuerst eine eigene Fit-Routine erzeugt werden. Z-View, welches in der Arbeitsgruppe als Fit-Programm verwendet wird, ist nicht in der Lage dieses Schaltbild zu simulieren. Unabhängig von der Implementierung des vollen Ersatzschaltbildes, führen ein paar vereinfachende Annahmen zu einem simpleren Schaltbild mit dem schließlich auch in Z-View gearbeitet werden kann (Abb. 3.9 b).

- hohe ionische Leitfähigkeit
- im Volumen herrscht Ladungsneutralität
- ideale Kapazitäten werden durch Constant Phase Elements (Q_i, Q_{chem}) ersetzt
- zusätzlicher Widerstand für den Elektrolyten (R_b)

Daraus ergibt sich ein vereinfachtes und analytisch lösbares Schaltbild wie in Abb. 3.9 b) gezeigt^[26]. Dieses Schaltbild wurde ursprünglich von Baumann zur Beschreibung der Prozesse in Strontium-dotierten LaCoO_3 -Elektroden verwendet, in denen der Transport durch den Bulk vernachlässigt werden kann weil der limitierende Faktor der Einbau an der Oberfläche ist. In LSM ist der Transport zumindest teilweise ratenbestimmend, ein Einfluss des Interfaces wird in den Spektren nicht beobachtet. Aus diesem Grund wird der Widerstand R_i vernachlässigt, der Transportwiderstand R_T muss aber berücksichtigt werden.

Experimentelles

4.1 Laserdeposition

Die Laserdeposition, im englischen Pulsed Laser Deposition (PLD), ist ein Verfahren zur Abscheidung von Schichten durch Laserablation. In Abb. 4.1 ist der schematische Aufbau einer PLD skizziert. Die Laserdisposition wird in einer Vakuumkammer durchgeführt. Dabei wird mit einem Laser auf das abzuscheidende Material, auch Target genannt, geschossen. Damit der Laser nicht immer nur am selben Punkt Material aus dem Target schießt, wird das Target immer um ein kleines Stück weiter gedreht. Der Beschuss des Lasers führt dazu, dass das Targetmaterial verdampft und es zur Entstehung einer Plasmafackel kommt. Unterhalb des Targets befindet sich das Substrat. Damit ist jenes Material gemeint, auf dem das abgeschiedene Material aufgetragen werden soll. Der Abstand zwischen Target und Substrat ist so gewählt, dass die Plasmafackel kurz vor dem Substrat endet. Dort kommt es zur Kondensation des abgeschiedenen Materials, welches sich dann am Substrat ablagert und dort beginnt Cluster zu bilden. Eine Beheizung des Substrats ermöglicht eine Umverteilung des Materials durch Diffusion und begünstigt damit die Entstehung kristalliner Strukturen. Die Möglichkeit, stöchiometrische Zusammensetzungen exakt auf ein Substrat zu übertragen und zwar Schicht für Schicht, macht die PLD zu einer geeigneten Methode für die Herstellung von Dünnschichtelektroden. Die Proben für die später verwendeten Messungen wurden mit Hilfe einer PLD erstellt. Dabei wurde $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$ auf einem $10 \times 10 \times 0.5$ mm großem, einseitig poliertem 9.5% Yttrium-dotierten Zirkoniumoxid (YSZ) abgeschieden. Mit einem KrF - Laser (248 nm) wurde 10 Minuten lang, bei einem Kammerdruck von $4,5 \times 10^{-2}$ mbar, mit einer Pulsrate von 10 Hz abgeschieden, wodurch eine 200 nm

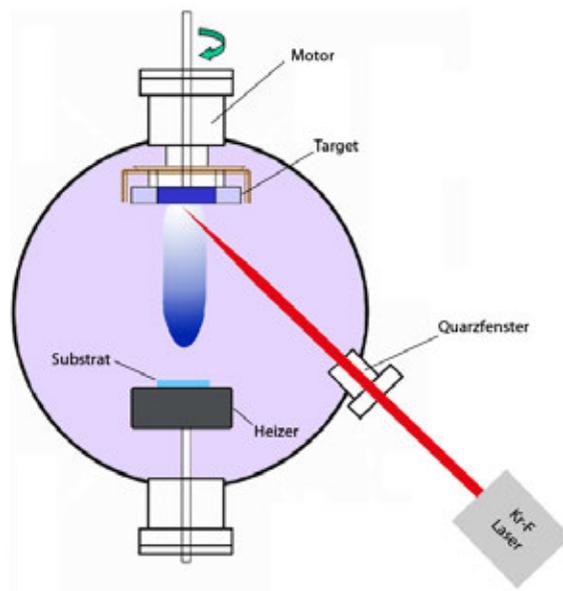


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der PLD

dicke LSM-Schicht erzeugt wurde^[18,19]. Das Substrat wurde auf 700°C geheizt, die Temperatur wurde mit einem Pyrometer ermittelt. Der Abstand zwischen Target und Substrat betrug 5,9 cm.

4.2 Elektrodenherstellung durch Photolithografie

Die Herstellung von Mikroelektroden erfolgt in einem Reinraum mittels Photolithografie. Mit einem Spincoater wird der Photolack gleichmässig auf der Probe verteilt, die dann zum Trocknen des Lacks 3 Minuten lang bei 100°C beheizt wird. Anschließend wird eine Maske, die jene Bereiche abdeckt die später wegätzt werden sollen, aufgelegt. Die Probe wird 40 Sekunden lang unter einer UV-Lampe bestrahlt, wodurch der Photolack ausgehärtet wird. Anschließend kommt die Probe ca. 90 Sekunden in eine Entwicklerlösung, um den nicht belichteten Photolack abzulösen. Ein Bad in Salzsäure ätzt die nicht mit gehärtetem Photolack bedeckten LSM-Schichten weg. Dabei wird die Probe so lange in Salzsäure geschwenkt, bis der YSZ Kristall zu sehen ist. Mit Aceton und Ethanol wird der restliche Lack entfernt und die Probe gesäubert. Als letzten Schritt wird auf die Unterseite eine poröse Platin oder LSF (Lanthan-Strontium-Ferrit) Schicht als Gegenelektrode aufgepinselt. Das endgültige Ergebnis wird unter dem Mikroskop betrachtet, um Fehler, die mit bloßem Auge nicht sichtbar sind, wie eventuell Schmutz oder durchgeätzte Elektroden, zu erkennen (Abb. 4.2). Zur besseren Handhabung wird die Probe in mehrere Stücke

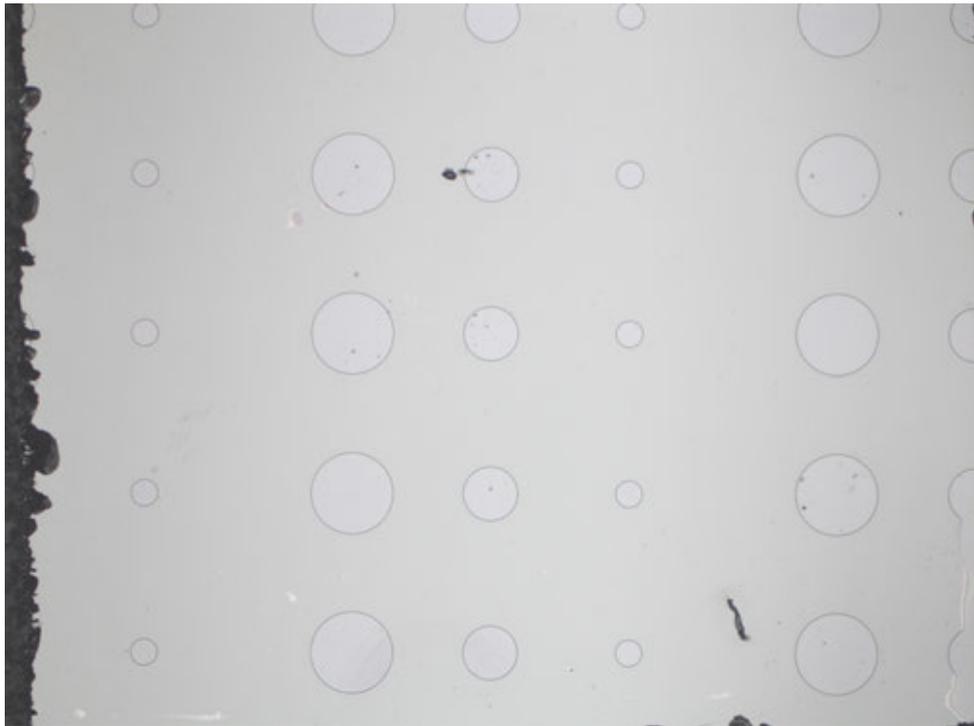
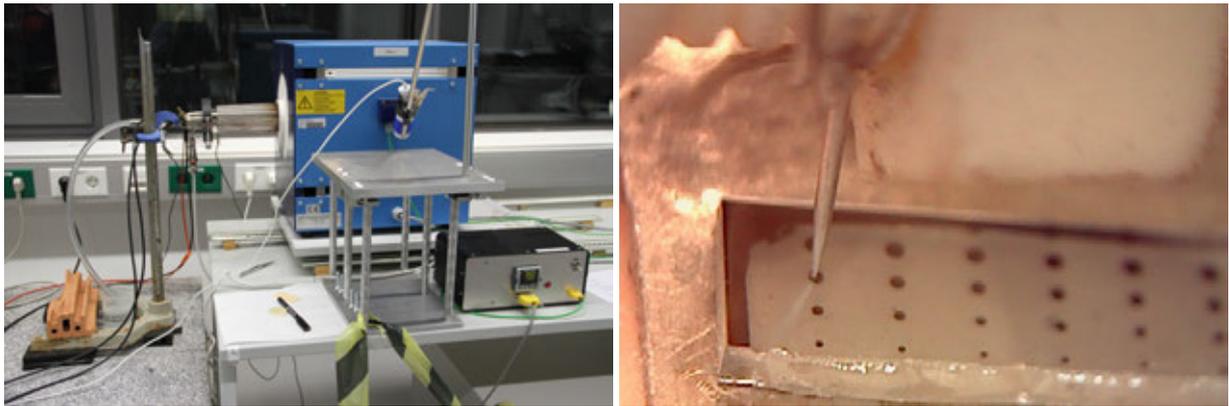


Abbildung 4.2: Ein Ausschnitt der hergestellten Proben, aufgenommen unter dem Mikroskop. Es handelt sich hier um Kreiselektroden von 300, 200 und 100 μm Durchmesser. Die Elektroden weisen keine Löcher oder anderweitige Zerstörungen auf. Bei den schwarzen Strichen im Bild handelt es sich um Schmutz, der aber mit Ethanol abgewaschen werden kann. Der schwarze Bereich an den Rändern zeigt die Sollbruchstellen, die mit einem Diamantschneider vorgeritzt wurden.

gebrochen. Der Grund weswegen kreisförmige Mikroelektroden erstellt wurden liegt daran, dass der Volumspfad für die Messungen jener Pfad ist, der untersucht und durch äußere Parameter beeinflusst werden. Hätte die Mikroelektrode eine Geometrie die eine sehr große Dreiphasengrenze bildet, würde eine Veränderung im Bulkpfad möglicherweise keine signifikanten Auswirkungen im Impedanzspektrum zeigen.

4.3 Mikro-Makro Messstand

Der Mikro-Makro Messstand wurde entwickelt von T. Huber, um den Temperaturgradienten, der sich bildet wenn die Probe einseitig beheizt wird und zu einer Thermospannung führt die die Messungen beeinflussen, zu minimieren^[44]. Eine symmetrische Beheizung verhindert die Entstehung eines Temperaturgradienten an der Probe. Die Untersuchung von Kathodenmaterial der Festoxidbrennstoffzellen erfordert Temperaturen von bis zu 1000 °C. Als Materialien die diesen Temperaturen einerseits stand halten können und elektrisch nicht leitfähig sind, kommen Ke-



(a) Foto Messstand

(b) Nadelkontaktierung

Abbildung 4.3: a) Gesamter Messaufbau mit Quarzschwert, Ofen und dazugehörigem Temperaturregler ohne Impedanzmessgerät. b) Vergrößerter Ausschnitt der die Nadelkontaktierung auf Mikroelektroden zeigt.

ramiken und Quarze in Frage. Bei diesen hohen Temperaturen gibt es also kaum mehr eine Auswahl bezüglich der Materialien die für den Bau der Messhalterung geeignet sind. Verwendet werden speziell gefertigte Aluminiumoxidteile (Frialit Degussit), die eine Schmelztemperatur von 1950°C besitzen und elektrisch nicht leitfähig sind. Ein Quarzglas, das die Probenhaltevorrichtung umhüllt, erlaubt es, Untersuchungen bei unterschiedlichen Partialdrücken und Gasgemischen durchzuführen. Zusätzlich wurde eine Lambdasonde (Setnag, France) eingebaut, mit der der Sauerstoff-Partialdruck gemessen wird. Temperatur und Partialdruck werden mit einem Keithley 2700 ausgelesen. Kontaktiert werden die Mikroelektroden mit einer Platin-Iridium Nadel, dessen Spitze chemisch geätzt wird. Zum Platzieren der Nadel auf der Elektrode wird ein Mikromanipulator verwendet, mit dem die Nadelhalterung verschoben werden kann (siehe Abb. 4.3). Ob die Probe kontaktiert ist, kann mit freiem Auge nicht erkannt werden, aus diesem Grund muss eine Kamera mit Zoomfunktion verwendet werden. Ab einer Probengröße von $100\ \mu\text{m}$ wird das Kontaktieren der Elektroden problematisch.

4.4 Fits in Z-View

Für die Fits der Messdaten wird unter anderem das in Z-View erstellte Schaltbild, siehe Abb. 4.4 a), verwendet. Z-View erlaubt die individuelle Erstellung von Schaltbildern. Widerstände und Kapazitäten werden in den folgenden Kapiteln mit R3, C3, ... beschrieben, bis geklärt ist, welche Bedeutung für sie zutreffend sind. Zur besseren Übersicht wird in der weiteren Arbeit das von

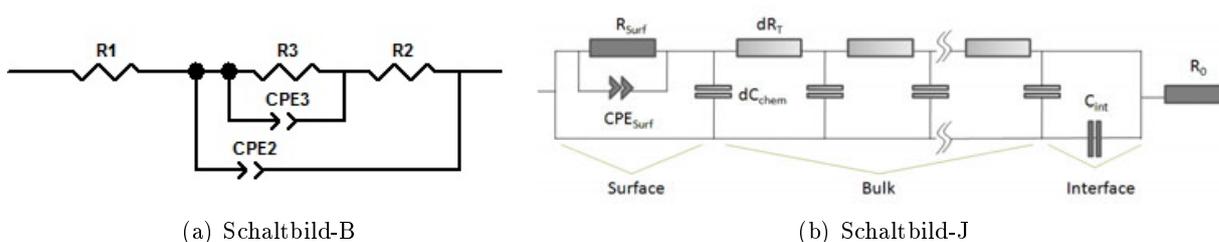


Abbildung 4.4: a) Das Baumann äquivalente Schaltbild in Z-View realisiert und b) das Schaltbild-J.

Baumann verwendete Schaltbild nur noch mit „Schaltbild-B“ und das von Jamnik nur noch mit „Schaltbild-J“ bezeichnet.

4.5 Messserien

In Tabelle 4.1 sind die Parameter der jeweiligen Messreihen (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Bias, Elektrodengröße) für die im folgenden Kapitel 5 (Resultate und Diskussion) gezeigten Messungen aufgelistet. Für den Sauerstoffpartialdruck wird jeweils nur die Größenordnung des gemessenen Partialdrucks angegeben. Der Sauerstoffpartialdruck wird während der Impedanzmessung, regelmäßig mit einer Lambda-Sonde, mitprotokolliert. Die gemittelten Werte werden in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 4.1: Die Parameter (Temperatur, Bias, Partialdruck) der Messreihen aufgelistet. Grün hinterlegt sind jene Parameter, die bei einer Messreihe konstant gehalten worden sind.

	∅-Elektrode [μm]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Partialdruck O_2 [bar]	Bias [mV]
Messreihe 1	300	559 - 750	$1,00 \times 10^{-4} \rightarrow 5,01 \times 10^{-4}$ $1,00 \times 10^{-3} \rightarrow 1,62 \times 10^{-3}$ $1,00 \times 10^{-2} \rightarrow 7,50 \times 10^{-3}$	0
Messreihe 2	300	635	$1,00 \times 10^{-5} \rightarrow 1,45 \times 10^{-5}$	0 bis 300
Messreihe 3	200	724	$1,00 \times 10^{-5} \rightarrow 3,98 \times 10^{-5}$ $1,00 \times 10^{-4} \rightarrow 9,65 \times 10^{-5}$ $1,00 \times 10^{-3} \rightarrow 7,40 \times 10^{-3}$	-300 bis 300
Messreihe 4	200	769	$1,00 \times 10^{-5} \rightarrow 3,98 \times 10^{-5}$ $1,00 \times 10^{-4} \rightarrow 9,65 \times 10^{-5}$ $1,00 \times 10^{-3} \rightarrow 7,40 \times 10^{-3}$	-300 bis 300

4.6 Impedanzmessung

Pro eingestelltem Partialdruck und Temperatur werden fünf verschiedene Impedanzspektren aufgenommen. Die Spannungsamplitude beträgt 14 mV. Der gewünschte Partialdruck wird mittels konstantem Gasdurchfluss eingestellt. Die Gase sind eine Mischung aus Spezialgas (1 % O_2) und Stickstoff. Der Partialdruck in der Kammer wird mit Hilfe einer Lambdasonde ermittelt, siehe oben. Die Impedanzmessungen wurden erst gestartet, nachdem sich Partialdruck und Temperatur stabilisiert haben.

4.7 Herstellung symmetrischer Proben

Ein $5 \times 5 \times 0,5$ mm³ großer doppelseitig polierter YSZ Einkristall wurde wahlweise beidseitig mit Platin oder mit einer LSF-Platin Schicht bepinselt um die bei Mikroelektrodenmessungen verwendete Gegenelektroden näher zu untersuchen. Bei der Verwendung von Platin wurde die Probe 2 Stunden lang bei 900°C gesintert. Die Herstellung der LSF-Platin Probe musste auf zwei Schritte aufgeteilt werden. Zuerst wurde eine LSF-Schicht aufgetragen die dann, wie bei Platin 2 Stunden lang bei 900°C gesintert wurde. Erst danach wurde auf das LSF eine Platin-Schicht aufgetragen und erneut gesintert. Die Impedanzspektren wurden bei 726°C und einem Partialdruck von 10^{-5} bar für anodischen als auch kathodischen Bias gemessen.

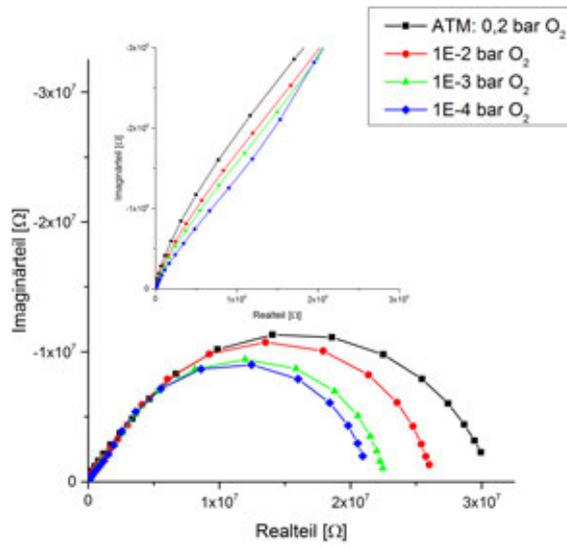
Resultate und Diskussion

5.1 Impedanzmessung

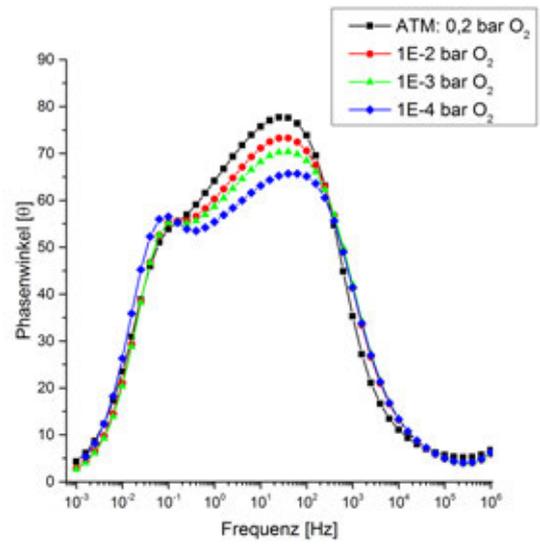
5.1.1 Variation von Temperatur und Partialdruck

Die Impedanzspektren verhalten sich abhängig vom Partialdruck und der Temperatur unterschiedlich, wobei sie grob in zwei Kategorien zusammengefasst werden können. In der ersten Kategorie wird die Impedanz durch das Senken des Partialdrucks auf 10^{-4} bar O_2 kleiner (Abb. 5.1). In der zweiten Kategorie nimmt die Impedanz für den tiefsten Partialdruck (10^{-4} bar O_2) höhere Werte an als unter Atmosphäre (ATM - 0,2 bar O_2) (Abb. 5.2). Repräsentativ werden Impedanzspektren für jeweils eine Beispieltemperatur aus den beiden genannten Kategorien präsentiert. Weshalb sich die Spektren bei diesen beiden Temperaturen unterschiedlich verhalten, liegt möglicherweise daran über welchem Reaktionspfad der Großteil des Sauerstofftransports erfolgt. Bei 559°C wird über den Dreiphasenpfad eingebaut und bei 655°C verlagert sich der Transport auf den Volumenpfad. Eine Gemeinsamkeit der Impedanzspektren ist, dass bei einem Partialdruck von 10^{-4} bar O_2 , unabhängig von der Temperatur, ein zweiter überlappender Halbkreis im Hoch- bis Mittelfrequenzbereich (siehe vergrößerter Ausschnitt von Abb. 5.1 & 5.2) erscheint. Bei jedem Parameterset (Temperatur, Partialdruck, Bias) wurden drei Impedanzspektren aufgenommen.

Die Impedanzspektren wurden mit dem Schaltbild-B gefittet. Die daraus erhaltenen Widerstände R_3 und R_2 sind in Abb. 5.3 für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit des Partialdrucks aufgetragen. Der Widerstand R_3 in Abb. 5.3 a) zeigt nur eine geringe Partialdruckabhängigkeit und wird erst beim tiefsten Partialdruck (10^{-4} bar O_2) größer. Der Widerstand R_2 (Abb. 5.3)

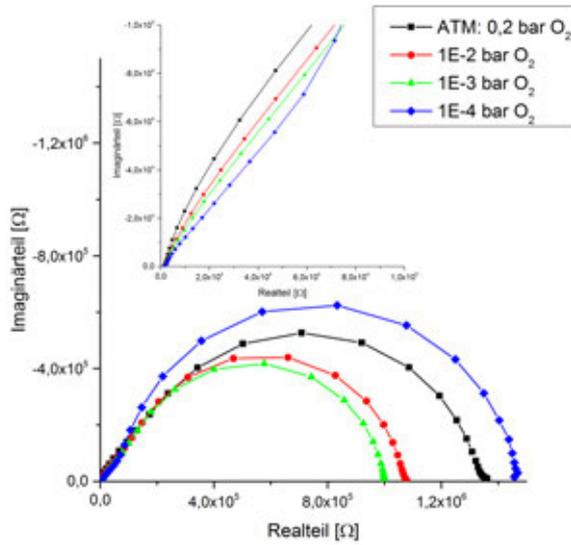


(a) Nyquist Plot

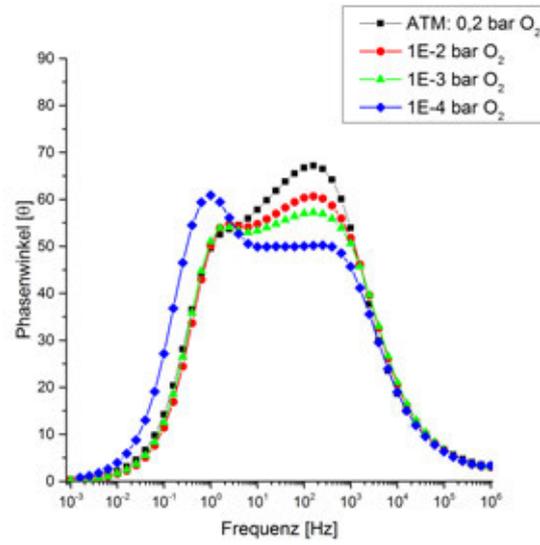


(b) Bode Plot

Abbildung 5.1: Die Impedanzspektren einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 559°C für verschiedene Partialdrücke.



(a) Nyquist Plot



(b) Bode Plot

Abbildung 5.2: Die Impedanzspektren einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 655°C für verschiedene Partialdrücke.

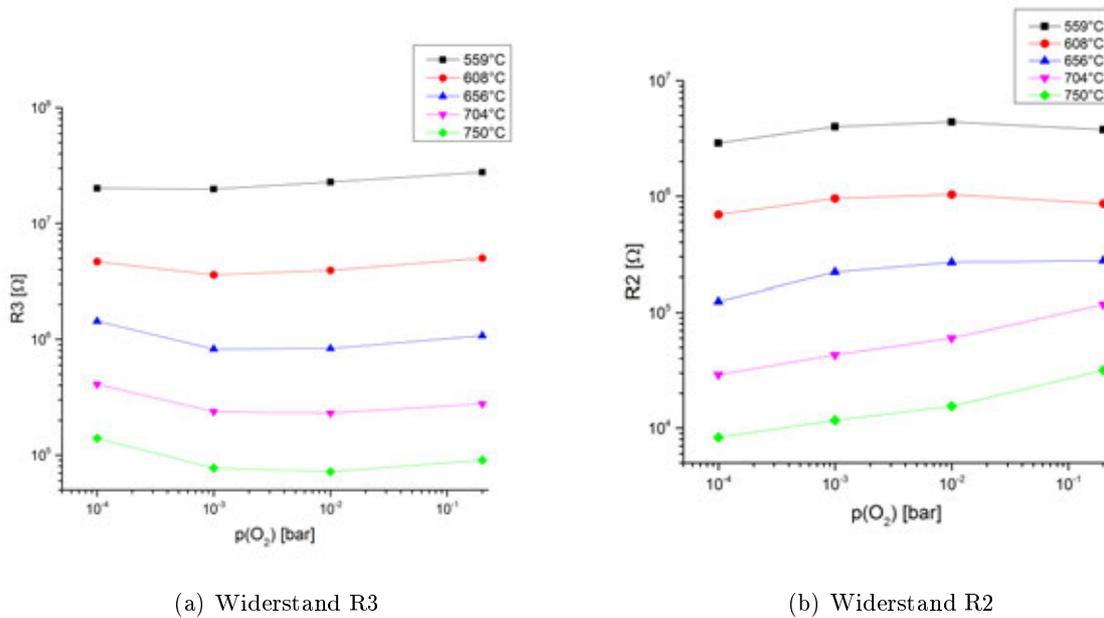


Abbildung 5.3: Die gefitteten Widerstandswerte R3 und R2 einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode für verschiedene Temperaturen.

ist für alle gemessenen Temperaturen und Partialdrücke eine Größenordnung kleiner als der Widerstand R3. Bei Temperaturen zwischen 559 und 608°C bleibt R2 relativ konstant, trotz der Änderungen am Partialdruck. Ab 656°C ist zu beobachten, dass der Widerstand kleiner wird, wenn der Partialdruck um eine Größenordnung gesenkt wird. Für die tieferen Temperaturen (559 u. 608°C) ist voraussichtlich der Dreiphasenpfad der aktive Reaktionspfad. Wie sich Änderung am Partialdruck auf den Einbau und den Transport auswirken, ist nur mit Hilfe dieser Widerstandswerte nicht erklärbar. Für höhere Temperaturen (ab 656°C) wird der Bulk-Pfad zunehmend aktiv. Aufgrund der Messungen in reduzierter Atmosphäre, könnte der Widerstand R3 den Einbauprozess an der Oberfläche repräsentieren. Passend zu dieser Annahme wäre, dass der Widerstand bei 10^{-4} bar O₂ höher wird als bei den übrigen Partialdrücken. Der zweite wichtige Prozess in LSM-Elektroden ist der Transport. Somit wäre der Widerstand R2 der Sauerstofftransport durch den Bulk, der besser wird wenn der Partialdruck gesenkt wird, siehe Abb. 5.3 b). Ausgehend von diesen Vermutungen wird der Großteil der folgenden Impedanzmessungen bei 724 und 769°C durchgeführt, um herauszufinden wie der Bulk-Pfad auf die Variation von Partialdruck und Bias reagiert.

Eine Aussage über die Kapazitäten zu treffen, ist nur in bestimmten Fällen möglich. Deshalb wird hier einmal beispielhaft der Verlauf der Kapazitäten gezeigt und später nur mehr einzeln

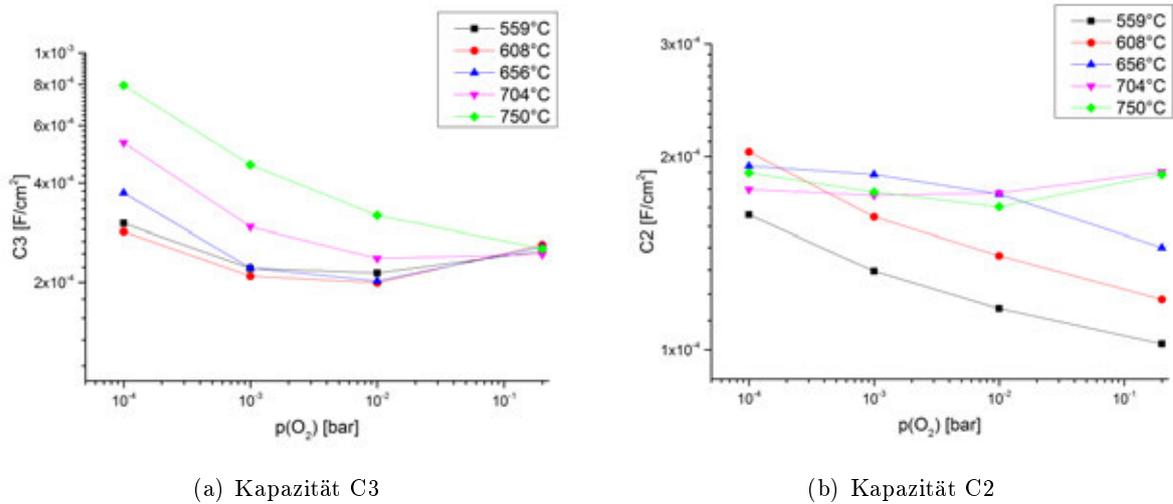
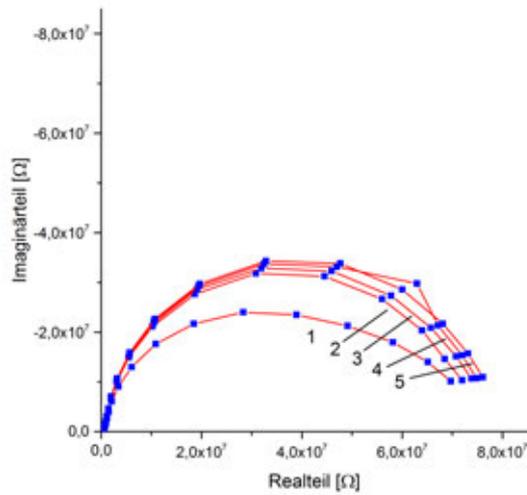


Abbildung 5.4: Die gefitteten Werte für die Kapazitäten C3 und C2 einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode für verschiedene Temperaturen.

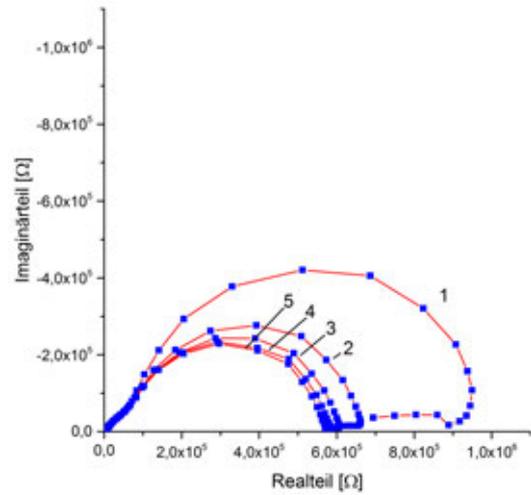
darauf eingegangen. In Abb. 5.4 sind die Kapazitäten C3 und C2 aufgetragen. Gefittet wurden die Impedanzspektren mit CPE-Elementen, deren wahre Kapazitäten mit Hilfe von Formel 3.15 berechnet wurden. Im Temperaturbereich von 559 bis 608°C sind die Änderungen von C3 durch die Senkung des Partialdrucks eher klein, im Bereich von $2 - 5 \times 10^{-5} \frac{\text{F}}{\text{cm}^2}$. Bei höheren Temperaturen nimmt die Größe der Kapazität mit sinkendem Partialdruck stetig zu. Der höchste Wert wird bei 750°C, 10^{-4} bar O₂ erreicht mit ca. $8 \times 10^{-4} \frac{\text{F}}{\text{cm}^2}$. In Abb. 5.4 b) ist das Verhalten der Kapazität C2 zu sehen. Die Änderungen, hervorgerufen durch verschiedene Temperaturen und Partialdrücke, sind ebenfalls eher gering und liegen zwischen $4 - 8 \times 10^{-5} \frac{\text{F}}{\text{cm}^2}$.

5.1.2 Variation von anodischem/kathodischem Bias und Partialdruck

Die Impedanzspektren in Abb. 5.5 sind bei einem Parameterset (635°C, 10^{-5} bar O₂, a) 0 mV, b) 300 mV) fünfmal in Folge gemessen worden. Die Impedanzen der ersten Messungen ändern sich mit der Zeit noch stark, nähern sich aber mit zunehmender Messzyklenzahl einem konstanten Wert an, siehe Abb. 5.5 a,b). Folglich wird für die weitere Auswertung jeweils das letzte Impedanzspektrum herangezogen. Zusätzlich werden in den Auswertungen zwei Messpunkte bei 0 mV Bias zu sehen sein. Der erste Messwert, zumeist der hochohmigere der Beiden, stammt aus den ersten aufgenommenen Impedanzspektren und der zweite Messwert wurde nach der anodischen Messreihe ermittelt. Dieses Phänomen ist in Abb. 5.7 a) zunächst anhand von Impedanzmessungen gezeigt. Die Impedanzspektren (blau-rot) sind die Impedanzmessungen aufgenommen vor

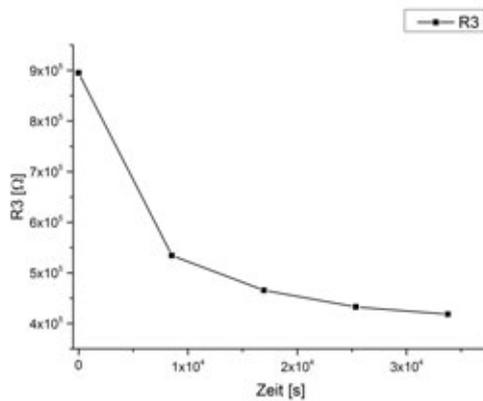


(a) 635°C

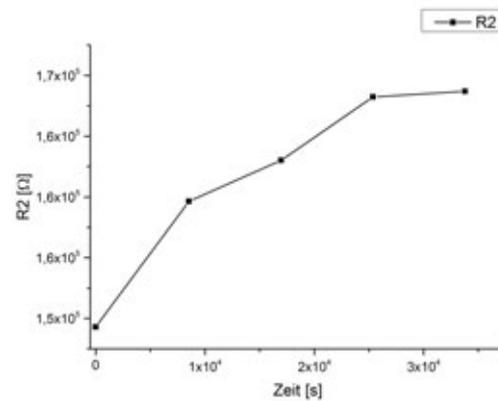


(b) 635°C und 300 mV

Abbildung 5.5: Impedanzmessungen einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode Partialdruck von 10^{-5} bar O_2 bei 635°C für a) 0 mV und b) 300 mV anodischen Bias.



(a) R3



(b) R2

Abbildung 5.6: Die gefitteten Werte für die Widerstände a) R3 und b) R2 einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode bei einer Temperatur von 635°C, 10^{-5} bar O_2 und 300 mV Bias.

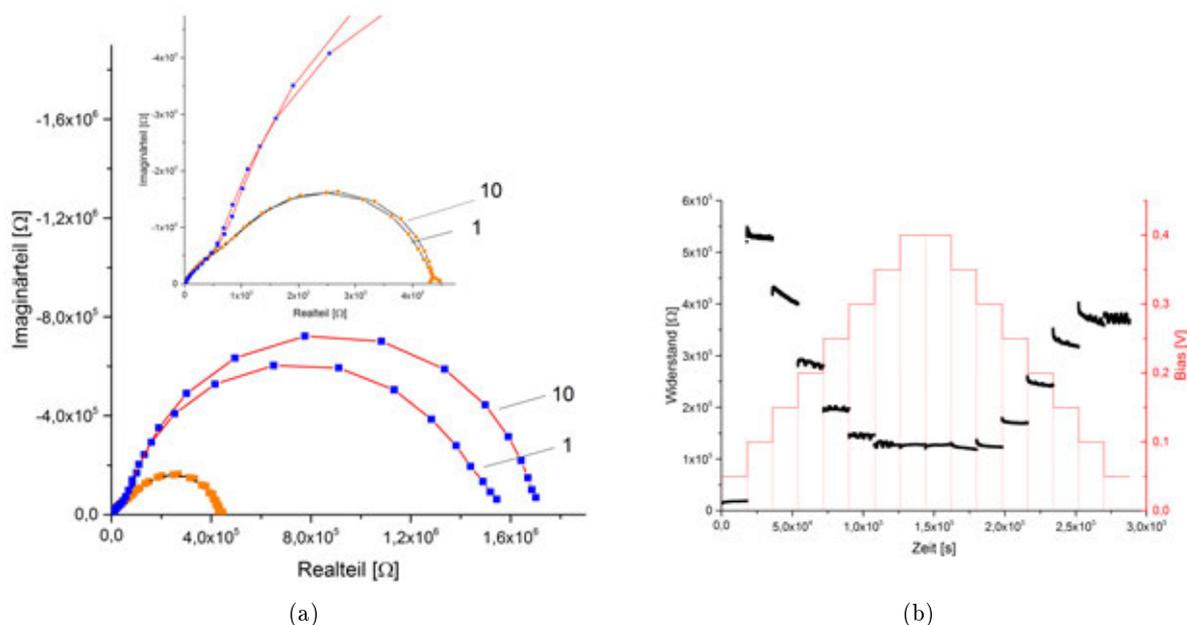


Abbildung 5.7: a) Impedanzspektrum bei 10^{-5} bar O_2 , 724°C auf einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode vor und nach Messungen mit anodischem Bias. b) Widerstand über die Zeit, aufgenommen bei Strom-Spannungsmessungen.

den anodischen Messungen. Die Messung wurde 10 mal wiederholt um sicherzugehen das ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Die Zahlen 1 und 10 beschreiben die erste und die letzte Impedanzmessung, mit der jeweiligen Einstellung. Die Impedanzspektren (schwarz-orange), im vergrößerten Ausschnitt, wurden nach den anodischen Messungen aufgenommen. Es scheint als ob sich bei beiden Impedanzspektren ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte, ein direkter Vergleich zeigt aber, dass der Widerstand um einen Faktor vier kleiner geworden ist. Dies deutet auf Hystereseigenschaften des Materials hin, denn es ist der Probe nicht möglich, in ihren Ausgangszustand zurückzukehren. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Zeitdauer der Impedanzmessungen nicht ausreichend war, um eine Rückkehr zu ermöglichen. Zur Überprüfung wurden zusätzlich Strom-Spannungsmessungen unter den selben Bedingungen durchgeführt, bei denen jede Bias-Einstellung fünf Stunden lang gemessen wurde. In Abb. 5.7 b) ist zu sehen, dass trotz der schrittweisen Umschaltung des Bias und der langen Messdauer, der Anfangszustand nicht erreicht wird.

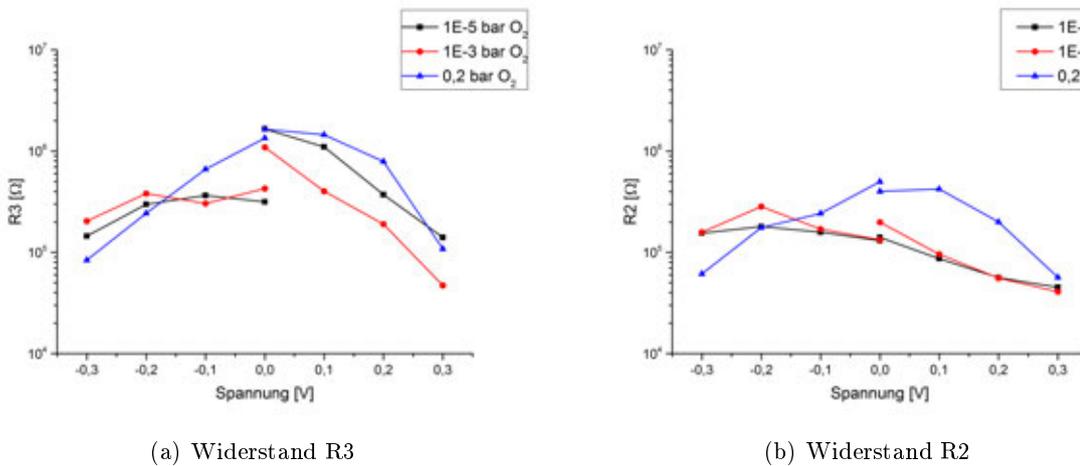
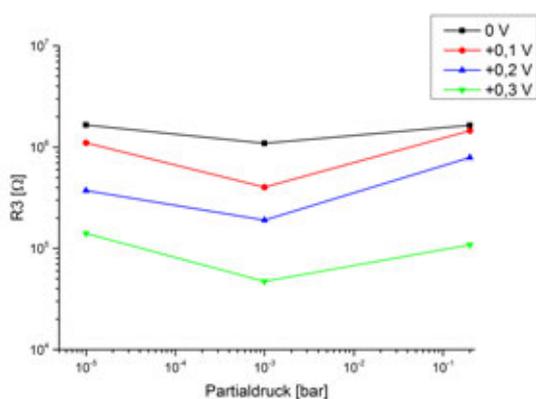


Abbildung 5.8: Die gefitteten Widerstandswerte a) R3 und b) R2 einer $\varnothing = 200 \mu m$ -Elektrode bei $724^\circ C$ und unter den Partialdrücken von 10^{-5} , 10^{-3} und $0,2$ bar O_2 . Aufgetragen sind die Widerstände in Abhängigkeit des anodischen oder kathodischen Bias.

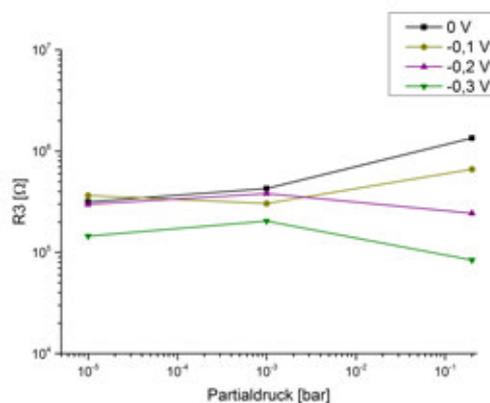
$724^\circ C$, $\varnothing = 200 \mu m$

Die Impedanzmessungen wurden bei einer konkreten Temperatur ($724^\circ C$), für verschiedene Partialdrücke (10^{-5} , 10^{-3} und $0,2$ bar O_2) durchgeführt. Gestartet wurden die Messungen ohne Bias, der dann in 100 mV Schritten auf 300 mV erhöht wurde. Gefittet wurden die gemessenen Impedanzspektren mit dem Schaltbild-B, die daraus erhaltenen Werte für den Widerstand R3 und R2 sind in Abb. 5.8 gezeigt. Der a) Widerstand R3 wird bei jedem Partialdruck, durch kathodische und anodische Polarisation kleiner. Ein Maximum für die unpolarisierten Elektroden wurde bei allen Partialdruckmessungen erreicht. Der b) Widerstand R2, ist für 0 mV Bias um eine Größenordnung kleiner als der Widerstand R3. Mit Bias relativiert sich dieser Unterschied, denn dann liegen die Widerstandswerte von R2 im selben Größenbereich wie für R3. R2 ist nur bedingt abhängig von Bias und Partialdruck. Mit anodischem Bias nimmt der Widerstand ab. Mit kathodischem Bias kommt es kaum zu Widerstandsänderungen bei den tieferen Partialdrücken. Bei 10^{-5} bar O_2 ist der Widerstand R2 praktisch unabhängig vom kathodischen Bias.

Die eben in Abb. 5.8 gezeigten Widerstände R3 und R2 sind in Abb. 5.9 in Abhängigkeit des Partialdrucks gezeigt. In Abb. 5.9 a) ist zu sehen, dass der Widerstand R3 bei jedem Partialdruck von der Höhe des anodischen Bias abhängt. Die Änderungen, die aufgrund des Partialdrucks hervorgerufen werden sind im Vergleich zu den Änderungen durch Bias klein. Das Absenken des Partialdrucks auf 10^{-3} bar O_2 führt für beliebigen anodischen Bias zu einer Abnahme des Widerstands. Eine weitere Senkung des Partialdrucks auf 10^{-5} bar O_2 lässt den Widerstand R3

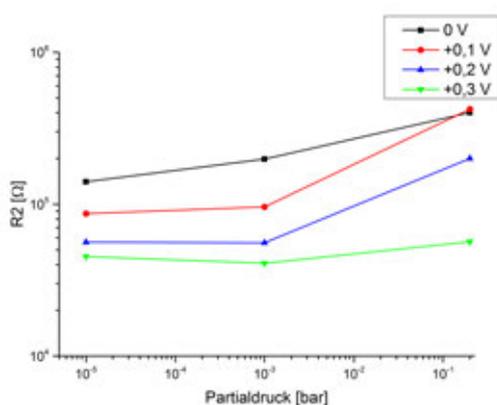


(a) R3 - pos. Bias

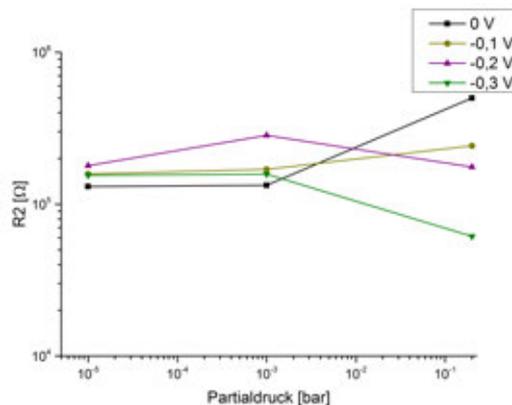


(b) R3 - neg. Bias

Abbildung 5.9: Gefitteter Widerstand R3, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 724°C, in Abhängigkeit des Partialdrucks für a) anodischen Bias und b) kathodischen Bias.



(a) R2 - pos. Bias



(b) R2 - neg. Bias

Abbildung 5.10: Gefitteter Widerstand R2, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 724°C, in Abhängigkeit des Partialdrucks für a) anodischen Bias und b) kathodischen Bias.

wieder größer werden. Diese Änderungen halten sich aber die Waage, sodass die Widerstandswerte bei 10⁻⁵ bar O₂ ähnlich denen sind bei 0,2 bar O₂. Mit kathodischem Bias (Abb. 5.9 b) ist zu sehen, dass der Widerstand bei 0,2 bar abhängig von der Höhe des kathodischen Bias ist. Der Widerstand wird mit sinkendem Partialdruck unabhängig vom Bias. Durch die Senkung des Partialdrucks auf 10⁻³ bar O₂ wird der Widerstandswert R3, trotz unterschiedlichem Bias, sehr ähnlich und auch eine Partialdrucksenkung auf 10⁻⁵ bar O₂ führt kaum mehr zu Widerstandsänderungen.

Der Widerstand R2 ist bei jedem Partialdruck abhängig von der Höhe des anodischen Bias (Abb. 5.10 a). Eine Abhängigkeit des Partialdrucks ist nur bei 0,2 und 10⁻³ bar O₂ zu sehen, denn von

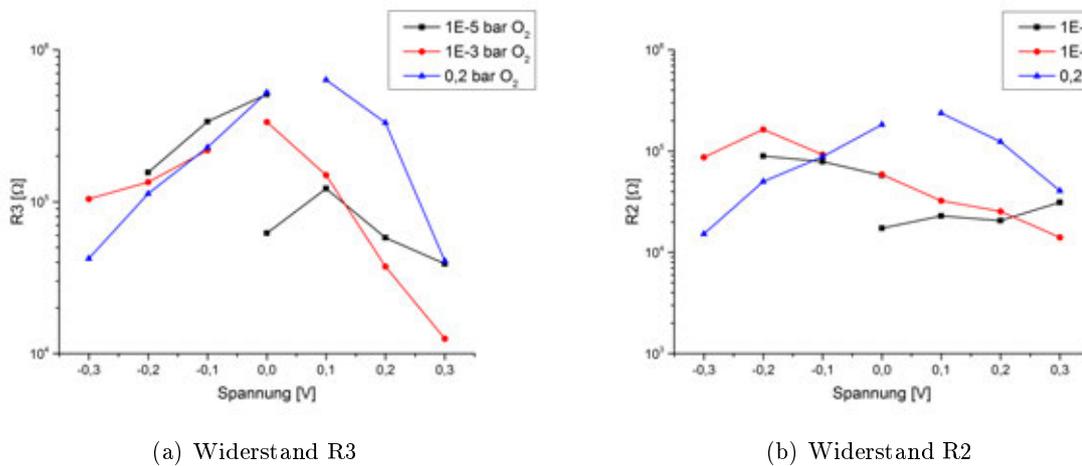


Abbildung 5.11: Die gefitteten Widerstandswerte a) R3 und b) R2 einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 769°C und unter den Partialdrücken von 10^{-5} , 10^{-3} und $0,2 \text{ bar O}_2$. Aufgetragen sind die Widerstände in Abhängigkeit des anodischen oder kathodischen Bias.

10^{-3} auf 10^{-5} bar O_2 kommt es nur noch zu geringen Widerstandsänderungen im Bereich von 10^3 bis $10^4 \Omega$. R2 mit kathodischem Bias (Abb. 5.10 b) verhält sich wie im anodischen Fall bei $0,2 \text{ bar O}_2$. Je höher der kathodische Bias ($-100, -200, -300 \text{ mV}$), desto kleiner wird der Widerstand. Ab einem Partialdruck von 10^{-3} bar O_2 ist der Widerstand R2 nur noch in geringem Maße abhängig vom Bias und unabhängig vom Partialdruck.

769°C , $\varnothing = 200 \mu\text{m}$

Der a) Widerstand R3 ist für die unterschiedlichen Partialdrücke im unpolarisierten Zustand am höchsten. Mit Bias, sei es anodischer oder kathodischer Bias, wird der Widerstand mit zunehmender Höhe des Bias kleiner. Im Fall von anodischer Polarisation ist es schwierig eine klare Aussage darüber zu treffen, ob der Widerstand R3 vom Partialdruck abhängig ist oder nicht. Einerseits fallen die Widerstandswerte bei den Partialdrücken 10^{-5} und $0,2 \text{ bar O}_2$ zusammen, andererseits ist der Widerstand bei 10^{-3} bar O_2 um den Faktor drei kleiner. Die Widerstandswerte, für kathodischem Bias, sind abhängig vom Partialdruck und liegen ungefähr um den Faktor 1,5 auseinander. Der b) Widerstand R2 verhält sich für anodischen und kathodischen Bias unterschiedlich. Mit anodischem Bias nimmt der Widerstand R2 ab und ist relativ unbeeindruckt davon, ob der Partialdruck 10^{-3} oder 10^{-5} bar O_2 beträgt. Abweichend von diesem Trend sind die Werte die bei $0,2 \text{ bar O}_2$ ermittelt wurden. Mit kathodischem Bias wird der Widerstand R2 bis -200 mV größer und für -300 mV kleiner. Ob der Widerstand R2 abhängig vom Partialdruck ist, ist in diesem Fall schwer zu sehen. In Abb. 5.13 wird noch einmal genauer darauf eingegangen.

Tabelle 5.1: Mit dem Schaltbild-B gefittete Parameter (R3, R2, C3, C2) für anodischen und kathodischen Bias bei verschiedenen Partialdrücken (10^{-5} , 10^{-3} , 0,2 bar O_2). Die Werte stammen aus den Impedanzmessungen bei 724°C.

Widerstand R3 [Ω]			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	$1,65 \times 10^6$	$1,09 \times 10^6$	$1,64 \times 10^6$
100	$1,10 \times 10^6$	$4,02 \times 10^5$	$1,45 \times 10^6$
200	$3,73 \times 10^5$	$1,90 \times 10^5$	$7,89 \times 10^5$
300	$1,40 \times 10^5$	$4,71 \times 10^4$	$1,08 \times 10^5$
0	$3,15 \times 10^5$	$4,26 \times 10^5$	$1,35 \times 10^6$
-100	$3,65 \times 10^5$	$3,04 \times 10^5$	$6,62 \times 10^5$
-200	$2,98 \times 10^5$	$3,81 \times 10^5$	$2,43 \times 10^5$
-300	$1,45 \times 10^5$	$2,04 \times 10^5$	$8,40 \times 10^4$

Widerstand R2 [Ω]			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	$1,40 \times 10^5$	$1,98 \times 10^5$	$4,01 \times 10^5$
100	$8,66 \times 10^4$	$9,59 \times 10^4$	$4,22 \times 10^5$
200	$5,62 \times 10^4$	$5,57 \times 10^4$	$2,00 \times 10^5$
300	$4,51 \times 10^4$	$4,08 \times 10^4$	$5,66 \times 10^4$
0	$1,30 \times 10^5$	$1,33 \times 10^5$	$4,99 \times 10^5$
-100	$1,58 \times 10^5$	$1,70 \times 10^5$	$2,42 \times 10^5$
-200	$1,79 \times 10^5$	$2,84 \times 10^5$	$1,76 \times 10^5$
-300	$1,55 \times 10^5$	$1,58 \times 10^5$	$6,13 \times 10^4$

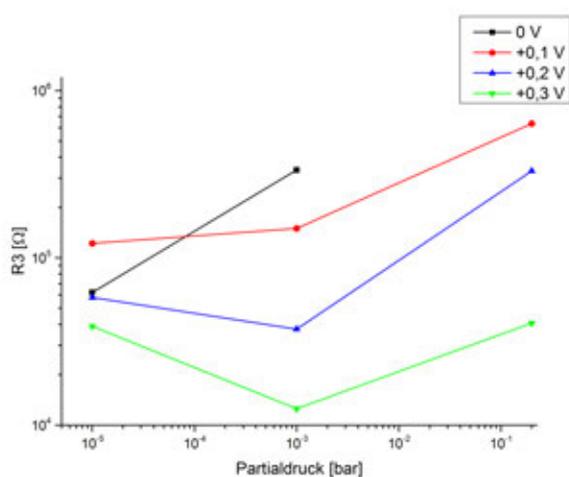
Kapazität C2 [F]			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	$6,07 \times 10^{-8}$	$4,38 \times 10^{-8}$	$2,62 \times 10^{-8}$
100	$7,62 \times 10^{-8}$	$5,04 \times 10^{-8}$	$2,54 \times 10^{-8}$
200	$8,97 \times 10^{-8}$	$5,78 \times 10^{-8}$	$2,62 \times 10^{-8}$
300	$1,08 \times 10^{-7}$	$6,15 \times 10^{-8}$	$4,19 \times 10^{-7}$
0	$4,71 \times 10^{-8}$	$3,46 \times 10^{-8}$	$3,16 \times 10^{-8}$
-100	$3,43 \times 10^{-8}$	$3,03 \times 10^{-8}$	$3,31 \times 10^{-8}$
-200	$2,73 \times 10^{-8}$	$3,10 \times 10^{-8}$	$4,52 \times 10^{-8}$
-300	$2,46 \times 10^{-8}$	$2,98 \times 10^{-8}$	$5,03 \times 10^{-8}$

Kapazität C3 [F]			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	$1,46 \times 10^{-7}$	$7,76 \times 10^{-8}$	$2,09 \times 10^{-8}$
100	$1,38 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-7}$	$3,14 \times 10^{-8}$
200	$1,49 \times 10^{-7}$	$1,35 \times 10^{-7}$	$5,21 \times 10^{-8}$
300	$1,69 \times 10^{-7}$	$1,87 \times 10^{-7}$	$1,42 \times 10^{-7}$
0	$1,70 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-7}$	$3,00 \times 10^{-8}$
-100	$1,37 \times 10^{-7}$	$9,47 \times 10^{-8}$	$3,02 \times 10^{-8}$
-200	$1,02 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^{-7}$	$3,33 \times 10^{-8}$
-300	$1,93 \times 10^{-7}$	$6,87 \times 10^{-8}$	$3,42 \times 10^{-8}$

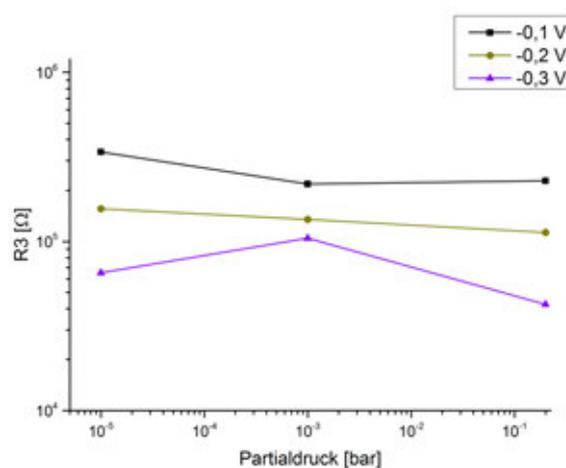
Tabelle 5.2: Mit dem Schaltbild-B gefitteten Idealitätsfaktoren N3 und N2 für anodischen und kathodischen Bias bei verschiedenen Partialdrücken (10^{-5} , 10^{-3} , 0,2 bar O_2). Die Werte stammen aus den Impedanzmessungen bei 724°C.

Idealitätsfaktor N3			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	0,97	0,93	0,78
100	1,03	0,97	0,68
200	1,05	1,00	0,57
300	1,07	1,00	0,59
0	0,90	0,81	0,80
-100	0,79	0,71	0,85
-200	0,68	0,61	1,01
-300	0,51	0,48	1,00

Idealitätsfaktor N2			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	0,77	0,80	0,93
100	0,75	0,76	0,94
200	0,75	0,73	0,93
300	0,74	0,70	0,86
0	0,79	0,81	0,93
-100	0,84	0,84	0,91
-200	0,88	0,85	0,87
-300	0,90	0,85	0,85



(a) R3 pos. Bias



(b) R3 neg. Bias

Abbildung 5.12: Der Widerstand R3 in Abhängigkeit des Partialdrucks für a) anodischen und b) kathodischen Bias. Gemessen auf einer $\varnothing = 200 \mu m$ -Elektrode bei 769°C.

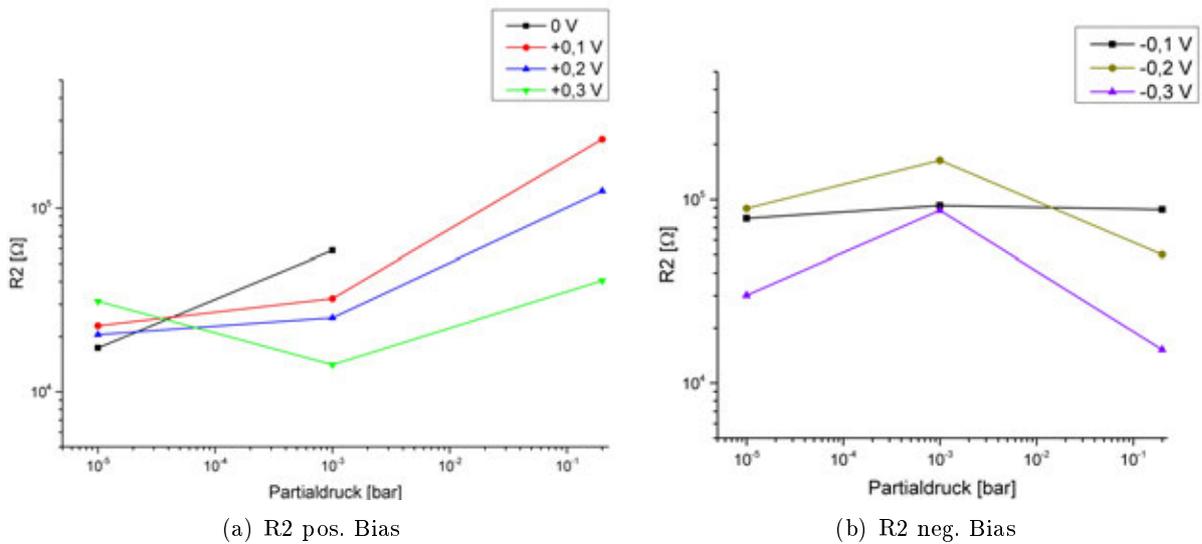


Abbildung 5.13: Der Widerstand R2 in Abhängigkeit des Partialdrucks für a) anodischen und b) kathodischen Bias. Gemessen auf einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 769°C .

Zum Vergleich mit Abb. 5.11 a) ist der Widerstand R3 in Abb. 5.12 in Abhängigkeit des Partialdrucks gezeigt. Ob mit anodischem oder kathodischem Bias, der Widerstand ist bei jedem Partialdruck abhängig vom Bias. Je höher der a) anodische Bias (100, 200, 300 mV) desto niedriger ist der Widerstand R3. Zusätzlich reagiert der Widerstand R3 auf Partialdruckwechsel. Mit b) kathodischem Bias verhält sich der Widerstand R3, im Vergleich zu den Messungen mit anodischem Bias, relativ linear. Der Widerstand R3 ist abhängig vom Bias und vom Partialdruck. Tendenziell wird R3 mit sinkendem Partialdruck größer, einzige Ausnahme ist bei -300 mV und 10^{-5} bar O_2 zu sehen, wo der Widerstand abnimmt.

Der Widerstand R2 (Abb. 5.13) mit a) anodischem Bias ist bei $0,2 \text{ bar O}_2$ abhängig von der Höhe des Bias. Durch das Senken des Partialdrucks auf 10^{-3} bar ist zu beobachten, dass der Widerstand abnimmt, und die Höhe des anodischen Bias an Bedeutung verliert. Eine weitere Reduktion des Partialdrucks auf 10^{-5} bar O_2 führt zu keinen großen Änderungen der Widerstandswerte und der Widerstand wird unabhängig vom Bias. Mit b) kathodischem Bias ist dieses Verhalten nicht zu beobachten. Bei -100 mV Bias bleibt der Widerstand trotz Partialdruckänderungen relativ konstant. Der Bias bei -200 und -300 mV sind die Werte hingegen partialdruckabhängig. Der Widerstand R2 nimmt von $0,2$ auf 10^{-3} bar O_2 zu und von 10^{-3} auf 10^{-5} bar O_2 wieder ab.

Tabelle 5.3: Mit dem Schaltbild-B gefittete Parameter (R3, R2, C3, C2) für anodischen und kathodischen Bias bei verschiedenen Partialdrücken (10^{-5} , 10^{-3} , 0,2 bar O_2). Die Werte stammen aus den Impedanzmessungen bei 769°C.

Widerstand R3 [Ω]			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	$6,20 \times 10^4$	$3,35 \times 10^5$	$6,35 \times 10^5$
100	$1,22 \times 10^5$	$1,50 \times 10^5$	$6,35 \times 10^5$
200	$5,80 \times 10^4$	$3,75 \times 10^4$	$3,31 \times 10^5$
300	$3,90 \times 10^4$	$1,25 \times 10^4$	$4,07 \times 10^4$
-100	$3,37 \times 10^5$	$2,18 \times 10^5$	$2,28 \times 10^5$
-200	$1,56 \times 10^5$	$1,35 \times 10^5$	$1,13 \times 10^5$
-300	$6,51 \times 10^4$	$1,04 \times 10^5$	$4,23 \times 10^4$

Widerstand R2 [Ω]			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	$1,73 \times 10^4$	$5,88 \times 10^4$	$6,40 \times 10^2$
100	$2,29 \times 10^4$	$3,23 \times 10^4$	$2,38 \times 10^5$
200	$2,06 \times 10^4$	$2,54 \times 10^4$	$1,24 \times 10^5$
300	$3,12 \times 10^4$	$1,41 \times 10^4$	$4,05 \times 10^4$
-100	$7,87 \times 10^4$	$9,25 \times 10^4$	$8,81 \times 10^4$
-200	$8,92 \times 10^4$	$1,64 \times 10^5$	$5,00 \times 10^4$
-300	$3,02 \times 10^4$	$8,71 \times 10^4$	$1,52 \times 10^4$

Kapazität C2 [F]			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	$4,60 \times 10^{-8}$	$4,95 \times 10^{-8}$	$5,42 \times 10^{-9}$
100	$4,94 \times 10^{-8}$	$5,78 \times 10^{-8}$	$2,66 \times 10^{-8}$
200	$4,66 \times 10^{-8}$	$8,79 \times 10^{-8}$	$3,00 \times 10^{-8}$
300	$1,33 \times 10^{-7}$	$6,55 \times 10^{-8}$	$6,46 \times 10^{-8}$
0	$6,92 \times 10^{-8}$	-	$3,10 \times 10^{-8}$
-100	$5,07 \times 10^{-8}$	$3,68 \times 10^{-8}$	$3,52 \times 10^{-8}$
-200	$3,23 \times 10^{-8}$	$3,80 \times 10^{-8}$	$4,59 \times 10^{-8}$
-300	$2,15 \times 10^{-7}$	$3,57 \times 10^{-8}$	$4,65 \times 10^{-8}$

Kapazität C3 [F]			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	$3,03 \times 10^{-7}$	$9,80 \times 10^{-8}$	$8,05 \times 10^{-9}$
100	$1,92 \times 10^{-7}$	$1,36 \times 10^{-7}$	$3,61 \times 10^{-8}$
200	$2,38 \times 10^{-7}$	$1,83 \times 10^{-7}$	$7,74 \times 10^{-8}$
300	$2,09 \times 10^{-7}$	$2,81 \times 10^{-7}$	$2,35 \times 10^{-7}$
0	$1,56 \times 10^{-7}$	-	$3,61 \times 10^{-8}$
-100	$1,30 \times 10^{-7}$	$9,19 \times 10^{-8}$	$3,71 \times 10^{-8}$
-200	$1,11 \times 10^{-7}$	$1,10 \times 10^{-7}$	$3,15 \times 10^{-8}$
-300	$2,76 \times 10^{-8}$	$5,13 \times 10^{-8}$	$3,53 \times 10^{-8}$

Tabelle 5.4: Mit dem Schaltbild-B gefitteten Idealitätsfaktoren N3 und N2 für anodischen und kathodischen Bias bei verschiedenen Partialdrücken (10^{-5} , 10^{-3} , 0,2 bar O_2). Die Werte stammen aus den Impedanzmessungen bei 769°C.

Idealitätsfaktor N3			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	0,96	0,94	1,05
100	1,01	0,98	0,68
200	0,97	1,10	0,56
300	1,06	1,08	0,61
0	0,99	-	0,81
-100	0,91	0,80	0,88
-200	0,78	0,80	0,99
-300	0,89	0,60	0,99

Idealitätsfaktor N2			
Bias [mV]	1×10^{-5} bar O_2	1×10^{-3} bar O_2	0,2 bar O_2
0	0,69	0,77	0,77
100	0,70	0,73	0,94
200	0,69	0,66	0,92
300	0,71	0,68	0,80
0	0,76	-	0,93
-100	0,79	0,82	0,89
-200	0,86	0,84	0,85
-300	0,67	0,85	0,84

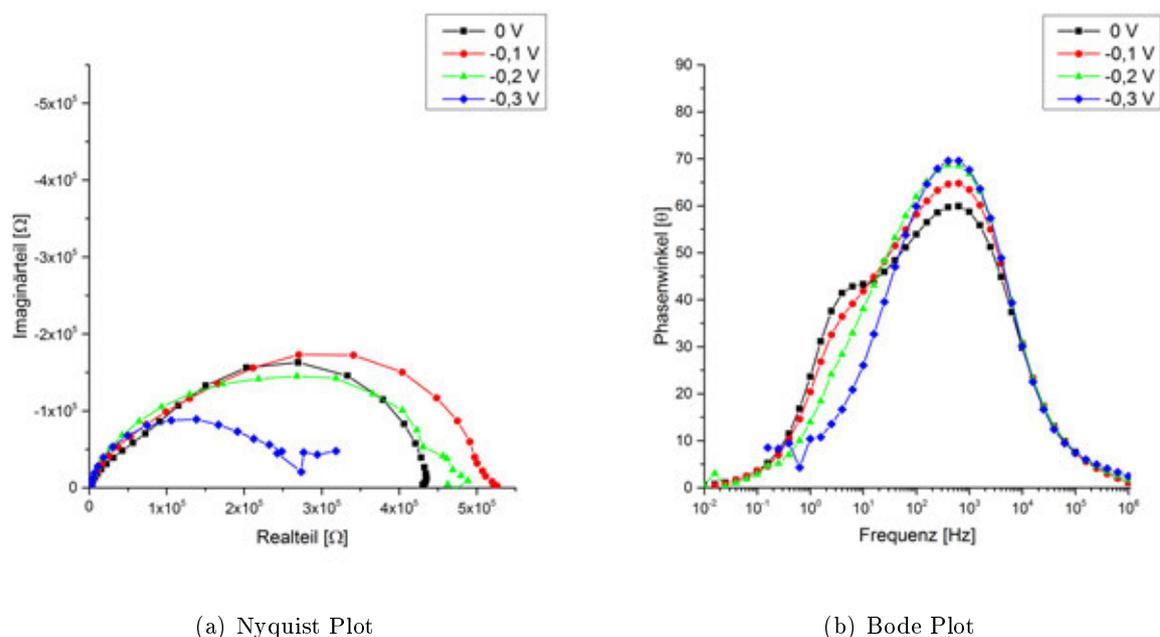
5.1.3 Auswertung

In Tabelle 5.1 und 5.3 sind die Parameter R und C für jene Spektren, die mit dem Schaltbild-B gefittet wurden, eingetragen. Von besonderem Interesse ist auch die Entwicklung des Parameters CPE-3 bei 724°C, für die Partialdrücke von 10^{-5} und 10^{-3} bar O_2 mit kathodischem Bias. Von besonderem Interesse ist der Idealitätsfaktor N3, der für einen Partialdruck von 10^{-5} bar O_2 , abhängig vom kathodischen Bias, folgende Werte annimmt:

Bias	N3
0 mV	0,90
-100 mV	0,79
-200 mV	0,68
-300 mV	0,51

Die Veränderung des Werts für N3 mit zunehmender Höhe des kathodischen Bias hin zu einem Wert von 0,51 deutet auf eine mögliche Diffusionslimitierung hin. Ausgehend von der Theorie, dass durch kathodischen Bias der überwiegende Teil des Sauerstofftransports im Volumenpfad verläuft und der Bias den Transport zusätzlich noch beschleunigt, müsste bei tiefen Partialdrücken nur noch die Oberfläche einen signifikanten Beitrag im Impedanzspektrum liefern. In Abb. 5.14 sind die Impedanzmessungen auf einer $\varnothing = 200 \mu m$ -Elektrode, mit kathodischem Bias und einem Partialdruck von 10^{-5} bar dargestellt. In den Impedanzspektren ist zu sehen, dass durch den kathodischen Bias nicht zwei Halbkreise sichtbar sind, sondern nur noch ein Halbkreis. Die Gesamtimpedanz nimmt mit zunehmender Höhe des kathodischen Bias ab, und im Bode-Plot ist zu beobachten, dass sich der Phasenwinkel mit dem kathodischen Bias im Bereich von $10^4 - 10^{-1}$ Hz verändert.

Im Schaltbild-B (Baumann Interpretation für Mischleiterelektroden) repräsentiert das Element CPE-3 die chemische Kapazität. Die Beeinflussung des Idealitätsfaktors N3 durch den kathodischen Bias ist ein Hinweis darauf, dass diese Interpretation nicht mehr sinnvoll ist, sondern dass eine Transportlimitierung im Bulk eine Rolle spielt. Aufbauend auf diesen Überlegungen müsste mit anodischem Bias der Großteil der Ionenleitung vom Volumenpfad auf den Dreiphasenpfad verlagert werden. Dadurch dürfte die chemische Kapazität weniger vom Bias beeinflusst werden als mit kathodischem Bias. Wie in Tabelle 5.4 zu sehen, ändert sich der Idealitätsfaktor mit anodischem Bias in sehr geringem Ausmaß und bleibt zirka bei eins. Die eben beschriebenen Effekte von anodischem und kathodischem Bias auf CPE-3 und den Idealitätsfaktor N3 sind auch bei einem Partialdruck von 10^{-3} bar zu sehen, jedoch ist dieses Verhalten bei Messungen mit 769°C



(a) Nyquist Plot

(b) Bode Plot

Abbildung 5.14: Impedanzspektren bei 724°C, 10⁻⁵ bar mit kathodischem Bias, gemessen auf einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode.

nicht zu beobachten. Ein genauerer Blick auf die Tabelle 5.4 zeigt, dass N3 mit kathodischem Bias Werte zwischen 0,78 und 0,91 annimmt. Ein klarer Abwärtstrend, wie es für N3 bei 724°C beobachtet werden kann, liegt nicht vor. Mit anodischem Bias ist das Verhalten wiederum gleich, denn auch bei 769°C liegt der Wert von N3 bei zirka eins.

Eine Interpretation von CPE-2 ist schwierig, denn der dazugehörige Idealitätswert N2 liegt für unterschiedliche Partialdrücke (10⁻³ und 10⁻⁵ bar O₂), als auch für anodisch oder kathodischen Bias, immer zwischen 0,7 und 0,85. Diese Werte deuten auf eine Nichtidealität hin, mehr kann daraus nicht interpretiert werden. Zusammengefasst ist das Verhalten von N3 bei 724°C, sowohl für 10⁻³ als auch für 10⁻⁵ bar O₂ ein Hinweis darauf, dass es sich bei dem Element CPE-3 zwar tendenziell um die chemische Kapazität handelt, die Elektrode für tiefe Partialdrücke mit kathodischem Bias aber in eine mögliche Bulk-Diffusionslimitierung des Sauerstoffs läuft. Handelt es sich mit kathodischem Bias tatsächlich um eine Diffusionslimitierung im Bulk müsste dies mit dem Schaltbild-J überprüfbar sein, weil es genau diesen Fall des Sauerstofftransports durch den Bulk beschreibt.

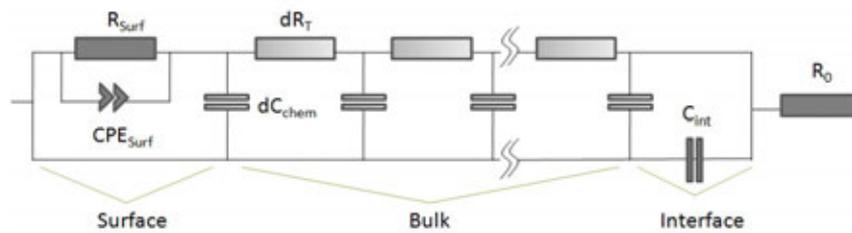


Abbildung 5.15: Skizziertes Schaltbild für die in Origin durchgeführten Fits.

5.2 Jamnik Fits

5.2.1 Schaltbild

Das Schaltbild von Jamnik und Maier beschreibt die elektrochemischen Prozesse eines Gemischtleiters, d.h. eines mixed ionic electronic conductors (Abb. 5.15). Ein erfolgreicher Fit mit diesem Schaltbild erlaubt die Identifizierung der Prozesse (Transport, Einbau) im Impedanzspektrum. Eine Lösung dieses Schaltbilds ist analytisch nicht möglich, nur mit Hilfe numerischer Methoden können die einzelnen Parameter wie Widerstände und Kapazitäten bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde im Programm Origin (OriginLab) eine Fit-Routine erstellt, die anhand der gemessenen Impedanzspektren die einzelnen Parameter des Jamnik-Maier Schaltbilds bestimmen kann. In weiterer Folge wird dieser Vorgang als „fit“ oder „fitten“ bezeichnet. Die Fit-Routine enthält zu Beginn nur die wesentlichen Komponenten des Jamnik-Maier Schaltbilds, jene für Oberfläche (Surface) und Bulk. Der Interfacewiderstand kann vernachlässigt werden, weil in bisherigen Untersuchungen an LSM Dünnschichtelektroden kein Einfluss vom Interface in den Impedanzspektren zu sehen war. Eine weitere Adaption des Schaltbilds, erfolgt mit der Ersetzung der idealen Kapazitäten durch Constant Phase Elements. Zwar werden im Jamnik-Schaltbild nur ideale Kapazitäten verwendet, jedoch handelt es sich trotz Dünnschicht-Mikroelektroden immer noch nicht um ein ideales System, sodass Abweichungen von diesem Verhalten zu erwarten sind. Falls auch die Interfacekapazität C_{int} vernachlässigt wird stehen der Fit-Routine 7 Parameter zur Verfügung:

R_0	Elektrolytwiderstand
R_S	Oberflächenwiderstand
dR_T	differentieller Transportwiderstand
Q_S	Oberflächenkapazität (nicht ideal)
dQ_{chem}	differentielle chemische Kapazität (nicht ideal)
N_S	Idealitätsfaktor Oberflächenkapazität
N_{chem}	Idealitätsfaktor chemische Kapazität

```

1 void _nlsfwasgeht_n_interface(
2 // Fit Parameter(s):
3 double R0, double R1, double C1, double R2, double C2, double N1, double N2, double C3, double N3,
4 // Independent Variable(s):
5 double freq,
6 // Dependent Variable(s):
7 double& real, double& imag)
8 {
9 // Beginning of editable part
10 int j = 70; //Anzahl der RC Glieder
11
12 int i = 1;
13 vector<complex> Zi(j);
14 Zi[0] = 1/(1/R1 + (1i*2*Pi*freq)^(N1)*C1);
15
16 while(i < j)
17 {
18     Zi[i] = 1/(1/(Zi[i-1]+R2) + (1i*2*Pi*freq)^(N2)*C2);
19     i++;
20 }
21
22 Zi[j-1] = 1/(1/Zi[j-1] + (1i*2*Pi*freq)^(N3)*C3);
23 Zi[j-1] = Zi[j-1]+R0;
24 complex Z= Zi[j-1];
25
26 real = Z.m_re;
27 imag = Z.m_im;
28 // End of editable part
29 }

```

Abbildung 5.16: Source-Code der User Defined Fitting-Routine in Origin.

Die Übertragungskette besteht aus einer Vielzahl infinitesimal kleiner Widerstände die den Ionen-transport durch die Elektrode (dR) und den einhergehenden stöchiometrischen Veränderungen (dC) beschreiben. Die infinitesimalen Widerstände sowie die Kapazitäten haben dabei immer den gleichen Wert. In einer Näherung wurde nun die unendliche Zahl von infinitesimalen Elementen dR und dC durch eine endliche Zahl von Elementen ersetzt. In der Folge wird der einzelne Wert eines Widerstands oder einer Kapazität, welcher Bestandteil der Übertragungskette ist, mit dR und dC bezeichnet. Werden die einzelnen Elemente aufsummiert wird der daraus folgende Widerstand bzw. die Kapazität mit R und C (oder Q) bezeichnet. Mit wie vielen Elementen die Übertragungskette gefittet werden muss, um einen korrekten Fit zu erhalten, wird im folgenden anhand der Impedanzmessungen bei 724°C , 10^{-5} bar O_2 und 0 mV Bias untersucht. Für Impedanzmessungen unter diesen Bedingungen dürfte der Bulk-Pfad der dominierende Reaktionspfad sein, was auch mit kathodischem Bias gelten müsste. Dieser Fall wird jedoch erst später mit dem Fit überprüft wird.

Der Fit selbst verwendet die Minimierung der Fehlerquadrate um die Anpassung so korrekt wie möglich auszuführen. Dabei kann ausgewählt werden, die anzupassenden Werte relativ zu gewichten, sodass nicht die Werte mit der höchsten Impedanz am wichtigsten sind, sondern das alle Messwerte gleich behandelt werden. Die Auswahl der richtigen Startwerte sind für das

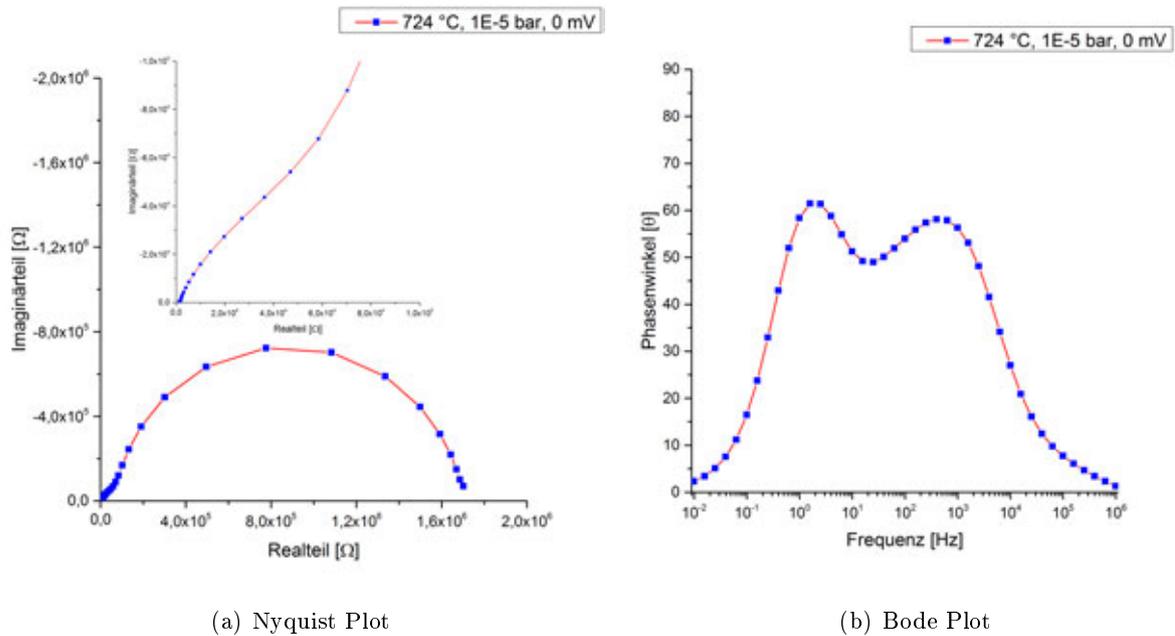


Abbildung 5.17: Impedanzspektrum einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode, bei 724°C , 10^{-5} bar O_2 und 0 mV Bias.

Fit-Programm essentiell. Einerseits legen sie fest, welcher Teil des Spektrums mit welchen RC-Gliedern gefittet werden soll und andererseits um sicherzugehen, dass der Fit physikalisch sinnvolle Werte ergibt. Mathematisch gesehen existieren verschiedene Lösungen wie das Spektrum gefittet werden kann, diese Lösungen müssen aber physikalisch nicht sinnvoll sein. Häufig wird der Einbauwiderstand korrekt berechnet, jedoch setzt der Fit die Idealität der Oberflächenkapazität auf einen kleinen Wert nahe null. Ausgehend von der Annahme, dass der Transport im hochfrequenten und der Einbau im mittel- bis tieffrequenten Teil des Spektrums liegt, werden die Startwerte der RC-Glieder, für Bulk und Surface, entsprechend gewählt. In Abb. 5.17 ist das Impedanzspektrum, welches gefittet werden soll, zu sehen.

Die Verwendung von Constant Phase Elements birgt auch ein gewisses Risiko, denn aufgrund der zusätzlichen Parameter kommt es leichter zur Überparametrisierung des Fits. Sollte dieser Fall eintreten, kann dies anhand der berechneten Parameter erkannt werden. Hat die Fit-Routine beispielsweise keine Verwendung für eine Kapazität, wird der Wert der Kapazität auf einen unsinnig kleinen oder großen Wert gesetzt. Eine Maßnahme zur Vermeidung physikalisch sinnloser Werte ist die Einschränkung der Parameter. So darf beispielsweise der Wert einer Kapazität oder eines Widerstands nicht negativ oder Null sein. Ebenso kann die Erstellung von Schranken zu einer Überparametrisierung führen, weshalb sie im Programm so allgemein wie möglich gehalten

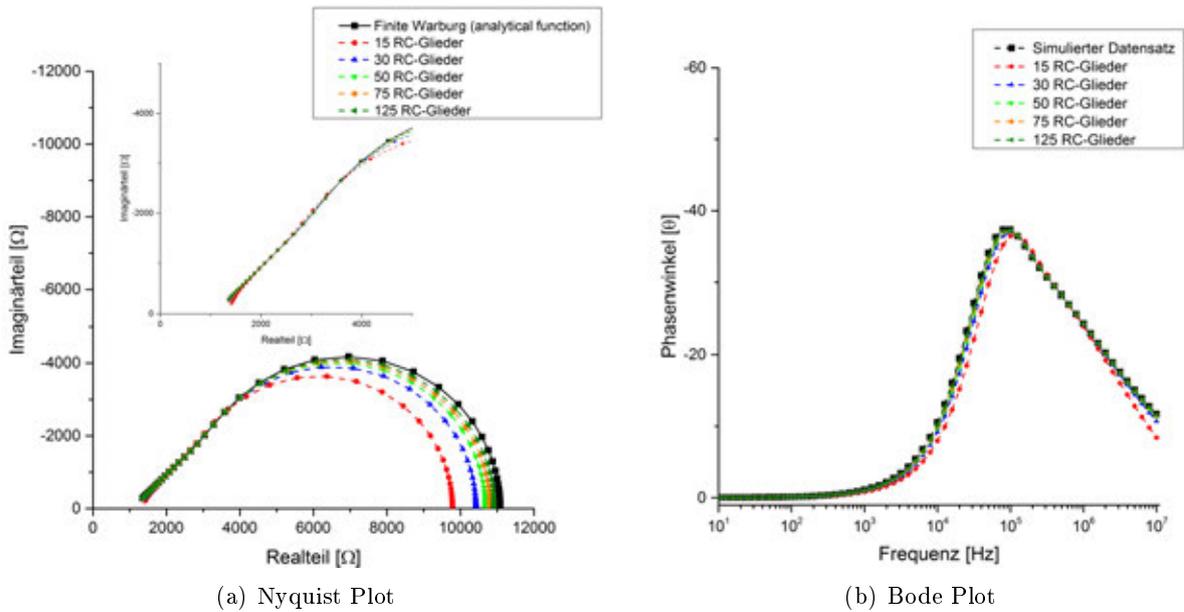


Abbildung 5.18: Ein Impedanzspektrum, bestehend aus einem Widerstand seriell zu einem Finite Length Warburg - Short Circuit Element, wurde in Z-View berechnet, und mit einer unterschiedlichen Anzahl von RC-Elementen in der Übertragungskette gefittet.

Tabelle 5.5: Parameterwerte aus den Fits mit unterschiedlich hoher Anzahl an RC-Gliedern in der Übertragungskette.

RC-Glieder		30	50	75	125	Soll-Werte
R_1	$[\Omega]$	1232,66	1175,54	1145,22	1120,11	1100
$R_{Warburg}$	$[\Omega]$	9848,29	9905,46	9935,80	9960,92	10000
$C_{Warburg}$	$[F]$	$9,81 \times 10^{-10}$	$9,89 \times 10^{-10}$	$9,93 \times 10^{-10}$	$9,96 \times 10^{-10}$	$1,00 \times 10^{-9}$

ten wurden. Das Fit-Programm bietet auch die Möglichkeit Parameter zu fixieren, sodass der Idealitätsfaktor immer noch auf eins gesetzt werden kann und der Fit mit idealen Kapazitäten berechnet wird.

Zum Testen ob die Fit-Routine korrekt arbeitet, wurde in Z-View ein Datenfile mit einem Widerstand R_1 seriell zu einem Finite Length Warburg - Short Circuit Element simuliert und testweise versucht zu fitten. Das Warburg-Element wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$Z = R_{warburg} \cdot \frac{\tanh([I \cdot T \cdot w]^P)}{(I \cdot T \cdot w)^P} \quad (5.1)$$

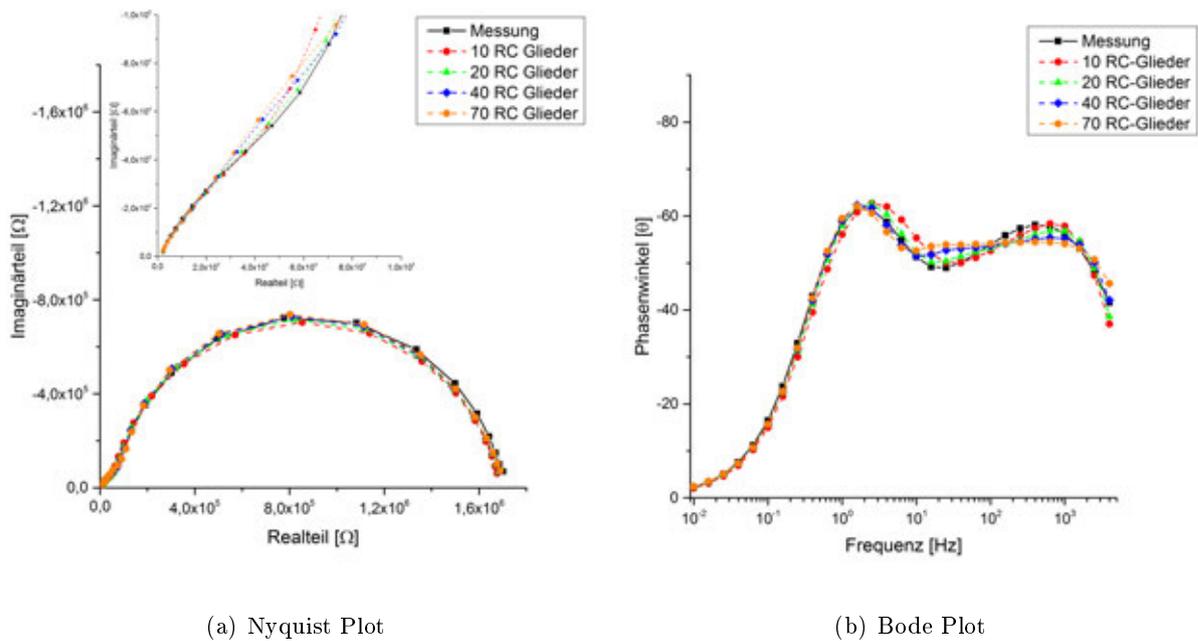


Abbildung 5.19: Das Impedanzspektrum einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei, 10^{-5} bar O_2 , 724°C , 0 mV Bias wird zum Test des Schaltbild-J als Beispiel verwendet.

P wurde auf 0,5 gesetzt, T ist die Relaxationszeit gegeben durch

$$T = R_{warburg} \cdot C_{warburg} \quad (5.2)$$

Wie in Abb. 5.18 zu sehen, wird durch das Hinzufügen weiterer RC-Elemente in der Übertragungskette, die Anpassung an das Impedanzspektrum verbessert. Mit 75 Gliedern wird eine sehr gute Annäherung an die Soll-Werte erreicht.

Der Versuch, den Fit mit idealen Kapazitäten durchzuführen, war nicht möglich, weshalb auch die Idealitätsfaktoren (N_S , N_{chem}) zur Anpassung freigegeben wurden. Auf Schranken für die Idealitätsfaktoren ($N_S \leq 1$, $N_{chem} \leq 1$) wurde verzichtet. Die Fits wurden mit einer variierenden Anzahl von RC-Gliedern in der Übertragungskette durchgeführt. Ein manuell erstelltes Skript in Origin liest die Fit-Parameter aus und berechnet die Impedanzen zu den Frequenzen. Der Nyquist-Plot in Abb. 5.19 a) zeigt, dass der Fit mit zunehmender Anzahl der RC-Glieder näher an den gemessenen Impedanzwerten liegt. Andererseits ist im vergrößerten Ausschnitt von Abb. 5.19 a) zu sehen, dass der Fit mit 10 RC-Gliedern (rot) den hoch- bis mittelfrequenten Teil des Impedanzspektrums am besten anpasst. Ein Blick auf den Bode Plot in Abb. 5.19 b) zeigt, warum der Fit mit 70 RC-Elementen (orange) den tieffrequenten und der Fit mit 10 RC-Elementen den hoch- bis mittelfrequenten Teil des Impedanzspektrums so gut beschreibt. Je mehr RC-Glieder

Tabelle 5.6: Parameterwerte aus den Fits mit unterschiedlich hoher Anzahl an RC-Gliedern in der Übertragungskette.

		10 RC-Glieder	20 RC-Glieder	40 RC-Glieder	70 RC-Glieder
R ₀	[Ω]	2242,38	2265,15	2137,01	1888,18
R _S	[Ω]	$1,53 \times 10^6$	$1,49 \times 10^6$	$1,43 \times 10^6$	$1,38 \times 10^6$
Q _S	[F]	$1,67 \times 10^{-7}$	$1,97 \times 10^{-7}$	$2,27 \times 10^{-7}$	$2,51 \times 10^{-7}$
dR _T	[Ω]	19554,70	11882,25	7421,68	4915,54
dQ _{chem}	[F]	$1,91 \times 10^{-8}$	$8,62 \times 10^{-9}$	$4,22 \times 10^{-9}$	$2,42 \times 10^{-9}$
N _S		0,80	0,75	0,72	0,71
N _{chem}		1,01	1,09	1,15	1,19

in der Übertragungskette verwendet werden, desto ungenauer wird der hoch- bis mittelfrequente Teil des Impedanzspektrums angepasst. Mit 70 RC-Elementen kann der Bode-Plot im Frequenzbereich von $10^4 - 10^1$ Hz nicht mehr korrekt gefittet werden, stattdessen konzentriert sich der Fit darauf den Bereich von $10^1 - 10^{-2}$ Hz so genau wie möglich anzupassen.

Die von dem Fit errechneten Parameter, abhängig von der Anzahl der RC-Glieder in der Übertragungskette, sind in Tabelle 5.6 aufgelistet. Die Größenordnung der einzelnen Parameter ist vergleichbar mit den Ergebnissen aus dem Schaltbild-B, bei Untersuchung des gleichen Impedanzspektrums. Eine Möglichkeit die nicht ausgeschlossen werden kann ist, dass das Impedanzspektrum in Abb. 5.19 mit diesem Schaltbild nicht gefittet werden kann. Aus diesem Grund wurde der Fit erneut in Origin bei den selben Bedingungen, unter Verwendung von Impedanzspektren mit kathodischem Bias, durchgeführt. Wie in Kapitel 5.1.3 näher erläutert, müsste bei diesen Bedingungen der Volumenpfad als Hauptpfad für die Sauerstoffionenleitung verwendet werden.

Bias [mV]	R ₀ [Ω]	R _S [Ω]	Q _S [F]	dR _T [Ω]	dQ _{chem} [F]	N _S	N _{chem}
-100	2483,07	$5,99 \times 10^{19}$	$3,96 \times 10^{-6}$	539,96	$8,74 \times 10^{-19}$	0,19	4,60
-200	1686,57	$4,51 \times 10^5$	$1,63 \times 10^{-7}$	294,31	$2,43 \times 10^{-12}$	0,75	1,64
-300	1724,31	$2,50 \times 10^5$	$1,23 \times 10^{-7}$	267,81	$1,73 \times 10^{-12}$	0,78	1,66

Bei einem Bias von -100 mV ist in der Tabelle zu sehen, dass der Widerstand R_S mit einem Widerstand von $5,99 \times 10^{19}$ Ω viel zu groß ist. Weiters ist der Idealitätsfaktor N_{chem} mit einem Wert von 4,6 zu hoch. Für den Bias von -200 und -300 mV haben die Widerstände und Kapazitäten sinnvolle Größen, jedoch ist erneut der Idealitätsfaktor N_{chem} zu hoch. Wird dieser Wert auf eins fixiert ergibt der Fit für den Widerstand R_S Werte in der Größenordnung von 10^{30} Ω, was

eindeutig als nicht gültig eingestuft werden kann. Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass das verwendete Schaltbild ungenügend ist und nicht alle in der Elektrode ablaufenden Vorgänge beschreibt.

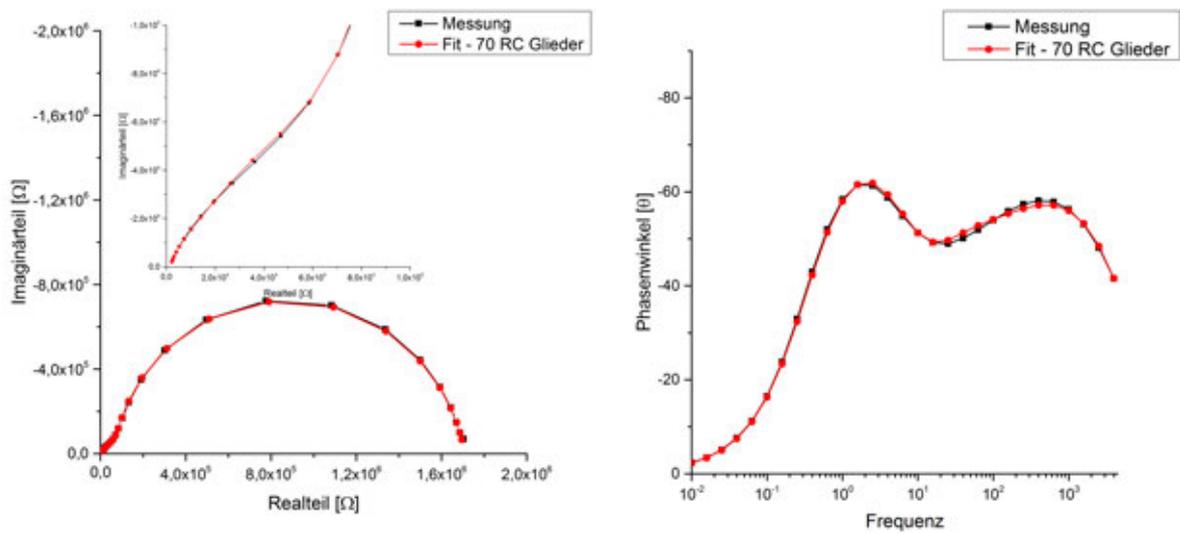
Verglichen mit dem in Abb. 3.9 a) gezeigten Schaltbild von Jamnik und Maier fehlten in den bisherigen Fits noch zwei Elemente: Der Widerstand zwischen Elektrode und Elektrolyt (Grenzflächenwiderstand), sowie die dazugehörige Kapazität. Ein Grenzflächenwiderstand wurde in 180-Messungen noch nicht beobachtet^[44]. Aus diesem Grund wird, wie im Schaltbild von Abb. 5.15, zwar kein R_{int} jedoch ein weiteres CPE-Element für die Interfacekapazität (C_I , N_I) berücksichtigt. N_I wird zur Anpassung freigegeben. Mit diesem Schaltbild wird das Impedanzspektrum aus Abb. 5.17 erneut gefittet, jedoch lieferte der Fit kein sinnvolles Ergebnis, denn das Fit-Programm lässt die Idealität der Grenzflächenkapazität (N_S) gegen null laufen. Das der Fit den Parameter N_S gegen null laufen lässt bedeutet, dass er diesen Parameter nicht verwendet. Der Fit ist damit überparametrisiert. Durch das Fixieren von einer oder zwei der drei Nichtidealitätsfaktoren (N_S , N_{chem} , N_I) beim Fit, konnten jedoch passende Parameterwerte ermittelt werden. In der folgenden Tabelle sind die Standardfehler (angegeben in Prozent) für Fits aufgelistet, bei denen mindestens eine Nichtidealität fixiert wird.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Fits mit Standardfehler (jeweils in der folgenden Zeile darunter), angegeben in Prozent, die mit unterschiedlichen Kapazitäten und Constant Phase Elements durchgeführt wurden.

R0	R_S	dR_T	Q_S	dQ_{chem}	Q_I	N_S	N_{chem}	N_I
1781,8	$1,49 \times 10^6$	3176,64	$2,13 \times 10^{-8}$	$4,04 \times 10^{-9}$	$2,67 \times 10^{-8}$	1	0,9	0,94
2,09	1,17	7,77	75,04	7,11	9,98	-	0,71	1,05
1833,68	$1,56 \times 10^6$	2119,71	$1,81 \times 10^{-7}$	$1,97 \times 10^{-9}$	$1,35 \times 10^{-8}$	0,84	1	1
2,36	0,53	4,77	3,53	6,4	10,79	0,85	-	1,18
1852,39	$1,47 \times 10^6$	3477,7	$1,10 \times 10^{-7}$	$3,28 \times 10^{-9}$	$1,27 \times 10^{-8}$	0,7	1	1
32,13	1,01	6,33	29,43	12,61	19,63	6,9	2,29	-
1895,56	$5,41 \times 10^5$	14956,5	$1,73 \times 10^{-32}$	$9,96 \times 10^{-9}$	$3,46 \times 10^{-8}$	1	1	0,87
15,31	/	3,86	/	12,08	68,74	-	-	8,57
1994,29	$1,48 \times 10^6$	3271,75	$1,00 \times 10^{-31}$	$4,49 \times 10^{-9}$	$1,60 \times 10^{-8}$	1	0,91	1
1,6	0	1,58	/	0,6	1,28	-	0,31	-
1829,12	$1,49 \times 10^6$	3291,52	$1,19 \times 10^{-7}$	$3,11 \times 10^{-9}$	$1,28 \times 10^{-8}$	0,72	1	1
1,32	0,67	4,11	5,79	3,89	1,11	3,25	-	-

Das Ziel war es herauszufinden, mit welchen Einstellungen der Fehler minimal wird. Das Zeichen „/“ in Tab. 5.7 bedeutet, dass für diesen Parameter kein Wert gefunden wurde und „-“ wenn der Parameter auf eins fixiert wurde. Fits bei denen kein Parameter gefunden werden konnte, kamen nicht in Frage. Die niedrigsten Fehlerwerte wurden mit der Fixierung von N_{chem} und N_I erreicht (blau markierte Zeile).

Ausgehend von den Einstellungen, dass N_{chem} und N_I fixiert sind, wird das Impedanzspektrum bei 10^{-5} bar O_2 gefittet. Das Ergebnis, zu sehen in Abb. 5.20 zeigt, dass der Fit das Impedanz-



(a) Nyquist Plot

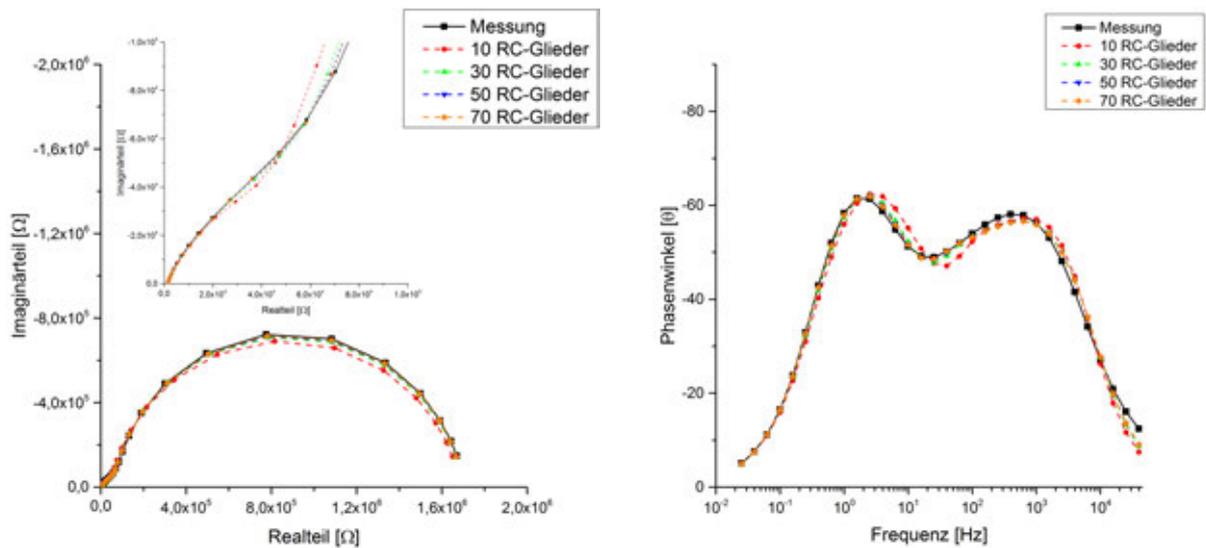
(b) Bode Plot

Abbildung 5.20: Fit eines Impedanzspektrums ($\varnothing = 200 \mu\text{m}$, 724°C , 10^{-5} bar O_2 , 0 mV Bias) mit dem Schaltbild-J. Die Übertragungskette besteht aus 70 RC-Gliedern.

spektrum sehr gut annähert. Diesmal ist auch im Bode-Plot zu sehen, dass die Anpassung in allen Frequenzbereichen gut funktioniert.

Der Fit wird erneut am selben Impedanzspektrum durchgeführt, jedoch wird dieses Mal die Anzahl der RC-Elemente in der Übertragungskette variiert, um aufzeigen zu können, dass die Anzahl der RC-Elemente in der Übertragungskette bestimmend ist für die Qualität des Fits. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.21 gezeigt. Der Fit mit 10 RC-Gliedern (rot) hat den größten Abstand zu den gemessenen Impedanzwerten (schwarz), sowohl im a) Nyquist als auch im b) Bode-Plot. Eine Erhöhung auf 30 RC-Elementen in der Übertragungskette zeigt, im Vergleich zu 10 RC-Elementen, eine deutliche Annäherung an die Messwerte. Ab 50 RC-Elementen in der Übertragungskette sind die erreichten Verbesserungen kaum noch sichtbar. Damit ist gezeigt worden, dass die Anzahl der RC-Elemente in der Übertragungskette die Qualität des Fits bestimmt.

Theoretisch kann der Fit auch mit 200 oder 300 RC-Elementen durchgeführt werden, jedoch ist der Mehraufwand an Rechenzeit im Verhältnis zu genaueren Ergebnissen nicht vertretbar, weshalb das hier gezeigte Maximum bei 70 RC-Gliedern liegt.



(a) Nyquist Plot

(b) Bode Plot

Abbildung 5.21: Impedanzspektrum bei 10^{-5} bar O_2 , $\varnothing = 200 \mu m$, $724^\circ C$ und 0 mV Bias gefittet mit dem Schaltbild-J unter Variation der Anzahl der Elemente in der Übertragungskette.

5.2.2 Fehler

Nach Durchführung eines erfolgreichen Fits wird von Origin ein Abschlussbericht erstellt in dem der Standardfehler der berechneten Parameter angegeben wird. Der Standardfehler (SE) ist ein Parameter für die Güte des Fits. Ergibt sich aus dem Fit ein Standardfehler für einen Parameter der einen höheren Wert hat als der Parameter selbst, ist beim Fit etwas schief gelaufen. Sei es aufgrund einer Überparametrisierung oder aufgrund falscher Startwerte. Die genaue Berechnung des Standardfehlers in bei nichtlinearen Fits in Origin kann online nachgeschlagen werden^[45]. Der Standardfehler wird, mit zunehmender Anzahl an RC-Elementen in der Übertragungskette, größer. In der Tabelle 5.8 sind die Werte der Fit-Parameter und der dazugehörige Standardfehler (SE) für drei Fits mit variierender Anzahl der RC-Elemente angegeben. Die Parameter N_{chem} und N_I werden in der Tabelle nicht angegeben, weil sie im Fit auf eins fixiert wurden und deshalb keinen Standardfehler haben.

Der einzige Parameter dessen Standardfehler abnimmt, wenn die Anzahl der RC-Elemente in der Übertragungskette erhöht wird, ist die Kapazität C_I . Der Standardfehler des Parameters R_S beispielsweise beträgt für 30 RC-Glieder $\approx 2,7 \times 10^4 \Omega$, für 50 RC-Glieder $\approx 3,1 \times 10^4 \Omega$ und für 70 RC-Glieder $\approx 4,0 \times 10^4 \Omega$. Dies gilt nicht nur für das angegebene Beispiel des Parameters R_S ,

Tabelle 5.8: Parameter mit Standardfehler (SE) für Fits mit variierender Anzahl an RC-Gliedern in der Übertragungskette.

		30 RC-Glieder		50 RC-Glieder		70 RC-Glieder	
			SE [%]		SE [%]		SE [%]
R_0	$[\Omega]$	1720,92	2,48	1707,88	2,32	1702,71	2,27
R_S	$[\Omega]$	$1,57 \times 10^6$	1,71	$1,56 \times 10^6$	2,02	$1,55 \times 10^6$	2,57
dR_T	$[\Omega]$	4426,31	13,75	2968,06	18,05	2272,10	23,72
Q_S	$[F]$	$1,90 \times 10^{-7}$	9,47	$1,75 \times 10^{-7}$	13,66	$1,65 \times 10^{-7}$	19,33
N_S		0,85	2,35	0,84	3,57	0,83	4,82
dC_{chem}	$[F]$	$4,31 \times 10^{-9}$	15,94	$2,91 \times 10^{-9}$	19,90	$2,24 \times 10^{-9}$	25,36
C_I	$[F]$	$1,06 \times 10^{-8}$	5,90	$1,13 \times 10^{-8}$	4,57	$1,17 \times 10^{-8}$	4,19

sondern auch für die kapazitiven Elemente Q_S und dC_{chem} . Eine Ausnahme ist beim Parameter dR_T zu finden. Der Standardfehler wird zunächst für 50 RC-Glieder kleiner als für 30 RC-Glieder, nimmt aber wieder leicht zu, wenn die Anzahl der Elemente in der Übertragungskette auf 70 erhöht wird:

- 30 RC-Glieder $\rightarrow 608,75 \Omega$
- 50 RC-Glieder $\rightarrow 535,86 \Omega$
- 70 RC-Glieder $\rightarrow 538,97 \Omega$

Der Anstieg des Standardfehlers mit 70 RC-Gliedern ist nicht damit gleichzusetzen, dass die Fit-Qualität abgenommen hat. In Origin minimiert der Fit die Summe der quadratischen Abweichungen der Messwerte und der Fit-Werte. Eingesetzt in

$$\frac{1}{y^2} \cdot \sum (y_i - f(x_i))^2 \quad (5.3)$$

wird die Summe der quadratischen Abweichungen in der folgenden Tabelle angegeben.

	$\Sigma_{Realteil}$	$\Sigma_{Imaginärteil}$
30 RC-Glieder	$1,05 \times 10^9$	$9,41 \times 10^8$
50 RC-Glieder	$3,75 \times 10^8$	$3,67 \times 10^8$
70 RC-Glieder	$2,00 \times 10^8$	$2,09 \times 10^8$

Die Summe der Fehlerquadrate, sowohl vom Realteil als auch vom Imaginärteil, nimmt mit zunehmender Anzahl der RC-Glieder in der Übertragungskette ab. Das bedeutet, dass die Differenz der gefitteten Werte zu den Messwerten kleiner wird und sich die Fit-Kurve damit immer besser an das gemessene Impedanzspektrum anpasst.

5.2.3 Vergleich Jamnik-Baumann

Im folgenden werden die Ergebnisse verglichen, die aus Kapitel 5.1.2 mit dem Schaltbild-B bzw. Schaltbild-J ermittelt wurden. Beide Schaltbilder liefern gute Kurvenanpassung. Während das Schaltbild-J nur in bestimmten Bereichen von Bias und Temperatur eingesetzt werden kann, ist das Schaltbild-B wesentlich flexibler. Jedoch ist die Interpretation der Impedanzspektren mit Schaltbild-B schwieriger und die erreichbare Genauigkeit ist niedriger als mit dem Schaltbild-J. Verglichen werden können nur die Impedanzmessungen bei 0 mV und mit kathodischem Bias, weil das Schaltbild-J die Impedanzmessungen mit anodischem Bias nicht fitten kann. In Abb. 5.22 sind die gefitteten Widerstandswerte für verschiedene Partialdrücke bei 724°C gezeigt. Es wurden jeweils die zueinander äquivalenten Widerstände des Schaltbild-B und -J aufgetragen. Der Widerstand dR_T aus dem Jamnik-Fit wurde mit der Anzahl der RC-Glieder aus der Übertragungskette multipliziert. Tendenziell ist das Verhalten bei Bias und Partialdruck das Gleiche. Damit ist beispielsweise gemeint, dass der Widerstand R_2 und R_T bei 10^{-5} bar O_2 sowohl im Schaltbild-B als auch im Schaltbild-J von -100 mV auf -200 mV zunimmt.

Das Schaltbild-J ist nur anwendbar, wenn der Reaktionspfad der Volumenpfad ist. Dies sollte für die gemessenen Impedanzspektren bei 724 u. 769°C, ohne Bias sowie mit kathodischem Bias, bei 10^{-3} und 10^{-5} bar O_2 , zutreffen. Für anodischen Bias verschiebt sich die Reaktion verstärkt auf die Dreiphasengrenze und wird mit zunehmender Biashöhe zum dominierenden Reaktionspfad. Für diese Fälle dürfte das Schaltbild-J nicht funktionieren, sprich der Fit dürfte entweder keine sinnvollen Werte finden oder die Suche nach einigen hundert Iterationsschritten abbrechen, weil er keine passenden Parameter findet. Die Impedanzspektren wurden daraufhin sowohl mit kathodischem als auch mit anodischem Bias gefittet. Es stellte sich heraus, dass die Impedanzspektren mit anodischem Bias in der Tat entweder nicht gefittet werden konnten, oder der Fit physikalisch

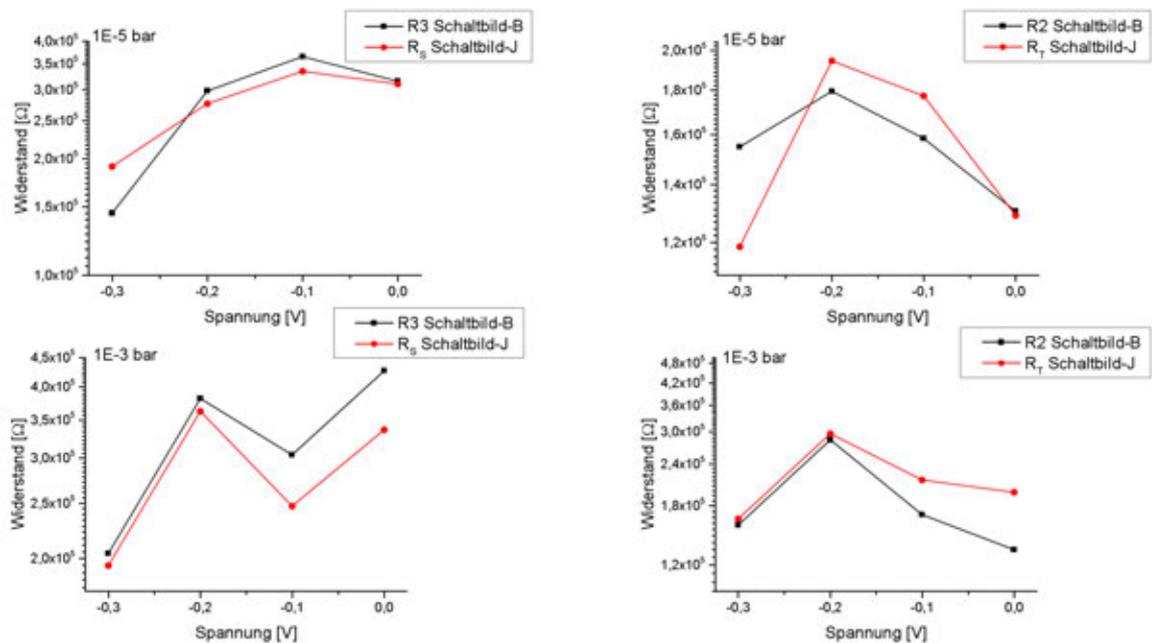


Abbildung 5.22: Die gefitteten Widerstände aus dem Schaltbild-B und Schaltbild-J bei 724°C, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode, einem kathodischen Bias von 0 bis -300 mV und einem Partialdruck von 10^{-5} und 10^{-3} bar O₂.

sinnlose Werte ergab. Impedanzspektren die mit kathodischem Bias gemessen wurden, konnten gefittet werden. Die Fits sind, für einen Partialdruck von 10^{-5} und 10^{-3} bar O₂ bei 724°C, in Abb. 5.24 u. 5.25 aufgetragen. Dies ist ein Indiz, dass die Überlegungen bezüglich des dominierenden Volumenpfads korrekt sind. Als Nächstes kann aus den Impedanzspektren der Anteil des Transports und des Sauerstoffeinbaus ermittelt werden (Tab. 5.9). Daraus folgend lässt sich der Diffusionskoeffizient und der Oberflächenaustauschkoeffizient berechnen.

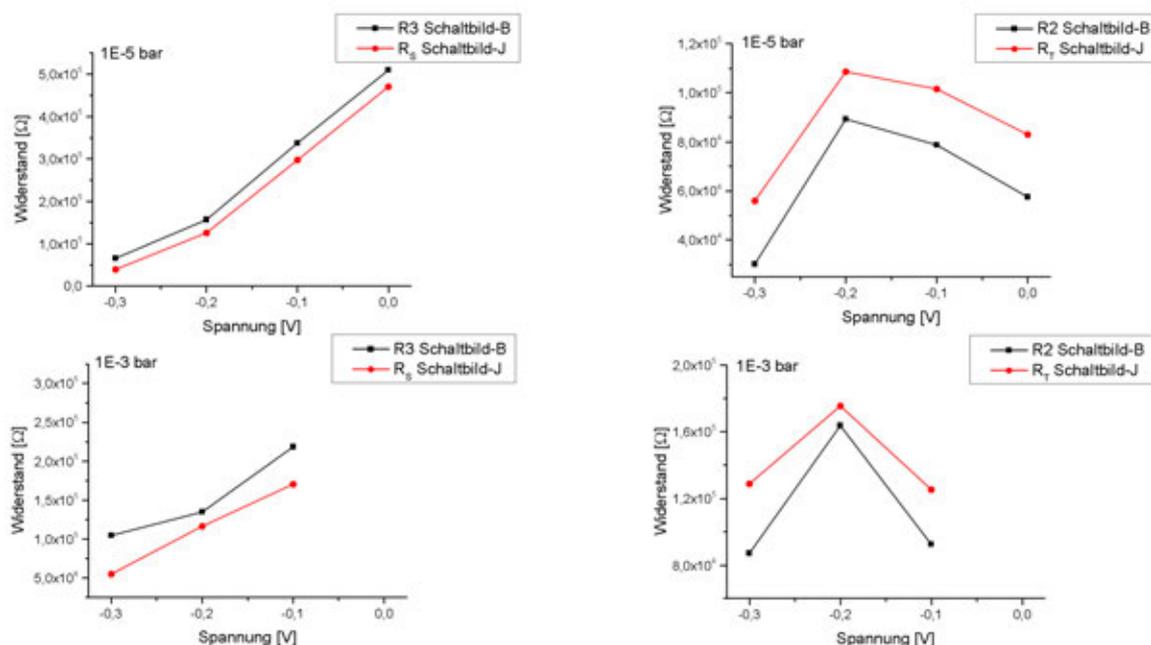
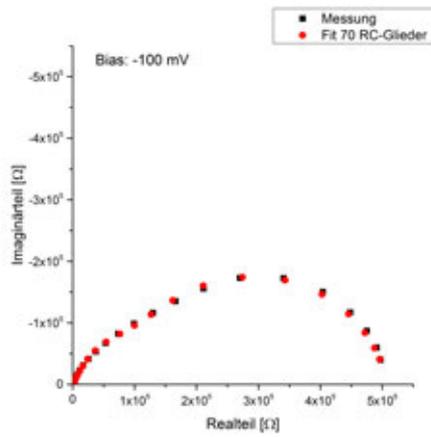


Abbildung 5.23: Die gefitteten Widerstände aus dem Schaltbild-B und Schaltbild-J bei 769°C , $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode, einem kathodischen Bias von 0 bis -300 mV und einem Partialdruck von 10^{-5} und 10^{-3} bar O_2 .

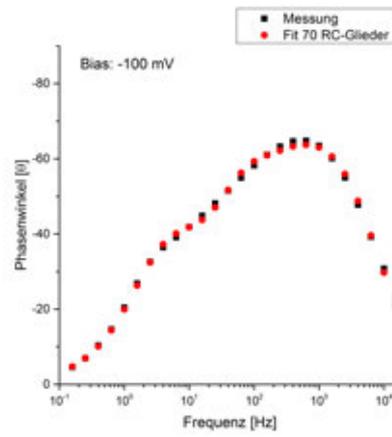
5.3 Oberflächenaustausch- & Diffusionskoeffizient

Durch die Bestimmung des Transportwiderstands und des Oberflächenwiderstands mit dem Schaltbild-J kann aus diesen Daten der Oberflächenaustausch- (k^a) bzw. der Diffusionskoeffizient (D^a) ermittelt werden. Zur Berechnung werden die in Kapitel 3.3 bereits erläuterten Formeln für den chemischen Diffusionskoeffizienten (Gl. 3.6) und den Oberflächenaustauschkoeffizienten (Gl. 3.5) verwendet. Für die Berechnung beider Koeffizienten ist es notwendig, die Gitterkonzentration des Sauerstoffs zu wissen, welche sich aus der Gitterkonstante bestimmen lässt. Der dabei errechnete Wert beträgt $5,30 \times 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3}$ [44]. Für den chemischen Diffusionskoeffizienten wurde die Leitfähigkeit $[\frac{\text{S}}{\text{cm}}]$ aus dem Transportwiderstand ermittelt. Die berechneten Werte sind in Tabelle 5.11 angeführt.

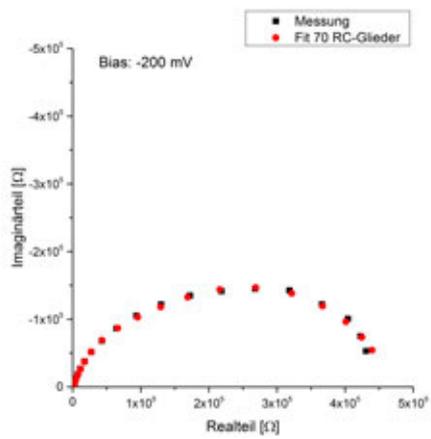
Für den Oberflächenaustauschkoeffizienten sind die ermittelten Werte in Abb. 5.26 grafisch dargestellt. Der Unterschied zwischen den beiden Temperaturen a) 724 und b) 769°C ist, dass der Koeffizient bei 769°C mit zunehmender Höhe des kathodischen Bias größer wird, während er bei 724°C kaum Änderungen zeigt. Ein Vergleich mit Literaturwerten, die nicht bei exakt den



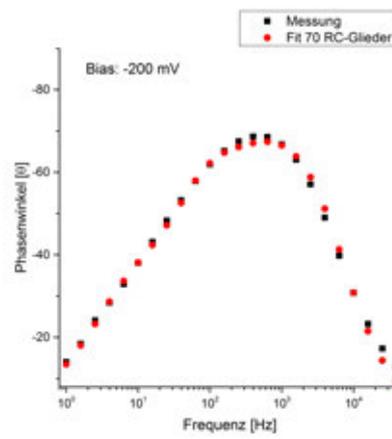
(a) Nyquist-Plot



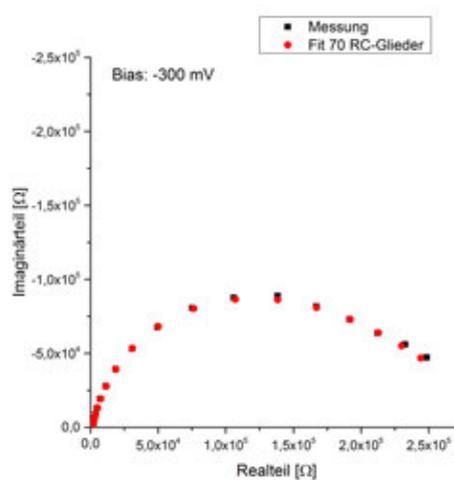
(b) Bode-Plot



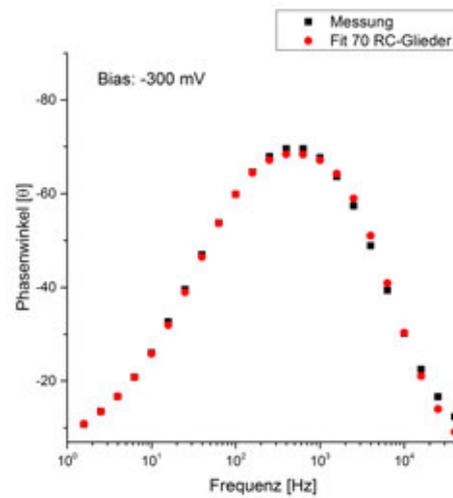
(c) Nyquist-Plot



(d) Bode-Plot



(e) Nyquist-Plot



(f) Bode-Plot

Abbildung 5.24: Mit dem Schaltbild-J gefittete Impedanzspektren für kathodischen Bias von -100 bis -300 mV bei 10^{-5} bar O_2 ($\varnothing = 200 \mu m$, $724^\circ C$).

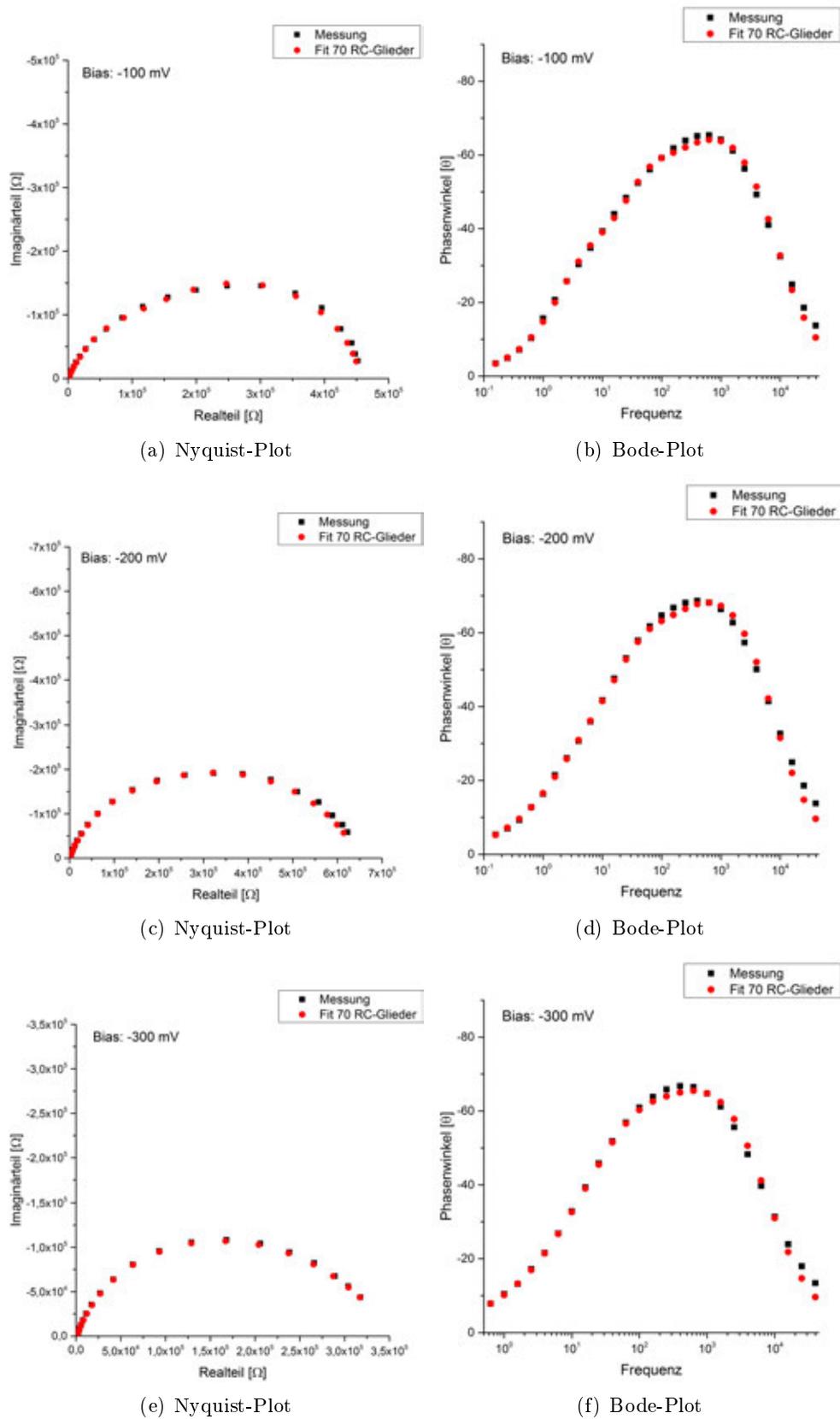


Abbildung 5.25: Mit dem Schaltbild-J gefittete Impedanzspektren für kathodischen Bias von -100 bis -300 mV bei 10^{-3} bar O_2 ($\varnothing = 200 \mu\text{m}$, 724°C).

Tabelle 5.9: Die aus den Impedanzspektren in Abb. 5.24 u. Abb. 5.25 mit dem Schaltbild-J ermittelten Parameter für Widerstände und ideale Kapazitäten. #Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit 300 mV.

R_S [Ω]	Bias [mV]	10^{-5} bar	10^{-3} bar
	0	$1,55 \times 10^6$	$9,92 \times 10^5$
	0	# $3,10 \times 10^5$	# $3,36 \times 10^5$
	-100	$3,35 \times 10^5$	$2,47 \times 10^5$
	-200	$2,77 \times 10^5$	$3,62 \times 10^5$
	-300	$1,90 \times 10^5$	$1,94 \times 10^5$

R_T [Ω]	Bias [mV]	10^{-5} bar	10^{-3} bar
	0	$1,64 \times 10^5$	$2,49 \times 10^5$
	0	# $1,29 \times 10^5$	# $1,98 \times 10^5$
	-100	$1,77 \times 10^5$	$2,15 \times 10^5$
	-200	$1,95 \times 10^5$	$2,96 \times 10^5$
	-300	$1,19 \times 10^5$	$1,64 \times 10^5$

C_S [F]	Bias [mV]	10^{-5} bar	10^{-3} bar
	0	$7,62 \times 10^{-8}$	$4,68 \times 10^{-8}$
	0	# $1,74 \times 10^{-7}$	# $1,18 \times 10^{-7}$
	-100	$1,57 \times 10^{-7}$	$1,61 \times 10^{-7}$
	-200	$1,27 \times 10^{-7}$	$1,65 \times 10^{-7}$
	-300	$1,15 \times 10^{-7}$	$1,37 \times 10^{-7}$

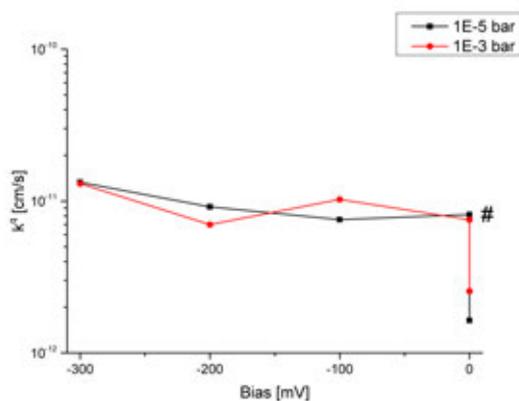
C_{chem} [F]	Bias [mV]	10^{-5} bar	10^{-3} bar
	0	$1,57 \times 10^{-7}$	$1,07 \times 10^{-7}$
	0	# $9,95 \times 10^{-8}$	# $9,83 \times 10^{-8}$
	-100	$6,44 \times 10^{-8}$	$6,34 \times 10^{-8}$
	-200	$3,93 \times 10^{-8}$	$4,98 \times 10^{-8}$
	-300	$2,09 \times 10^{-8}$	$4,24 \times 10^{-8}$

C_{int} [F]	Bias [mV]	10^{-5} bar	10^{-3} bar
	0	$1,26 \times 10^{-8}$	$1,08 \times 10^{-8}$
	0	# $1,13 \times 10^{-8}$	# $9,66 \times 10^{-9}$
	-100	$1,26 \times 10^{-8}$	$1,09 \times 10^{-8}$
	-200	$1,27 \times 10^{-8}$	$1,20 \times 10^{-8}$
	-300	$1,30 \times 10^{-8}$	$1,20 \times 10^{-8}$

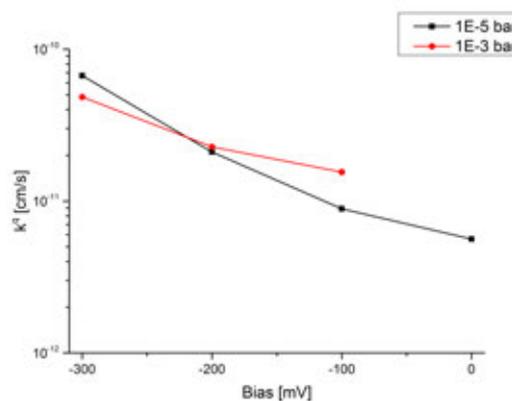
Tabelle 5.10: Oberflächenaustauschkoeffizient für verschiedene Partialdrücke bei 724 (obere Tabelle) und 769°C (untere Tabelle). #Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit 300 mV. *Literaturwerte^[46]

724°C - Oberflächenaustauschkoeffizient [$cm \cdot s^{-1}$]			
Bias	0,2 bar	10^{-5} bar O ₂	10^{-3} bar O ₂
0	* $8,15 \times 10^{-9}$ (700°C)	$1,64 \times 10^{-12}$	$2,55 \times 10^{-12}$
0	-	# $8,15 \times 10^{-12}$	# $7,54 \times 10^{-12}$
-100	-	$7,55 \times 10^{-11}$	$1,02 \times 10^{-11}$
-200	-	$9,15 \times 10^{-12}$	$6,99 \times 10^{-12}$
-300	-	$1,33 \times 10^{-11}$	$1,30 \times 10^{-11}$

769°C - Oberflächenaustauschkoeffizient [$cm \cdot s^{-1}$]			
Bias	0,2 bar	10^{-5} bar O ₂	10^{-3} bar O ₂
0	* $1,01 \times 10^{-9}$ (800°C)	$5,62 \times 10^{-12}$	-
-100	-	$8,88 \times 10^{-12}$	$1,48 \times 10^{-11}$
-200	-	$2,10 \times 10^{-11}$	$2,27 \times 10^{-11}$
-300	-	$6,69 \times 10^{-11}$	$4,84 \times 10^{-11}$



(a) 724°C

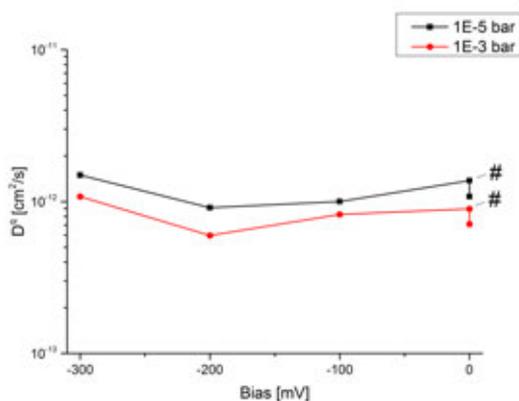


(b) 769°C

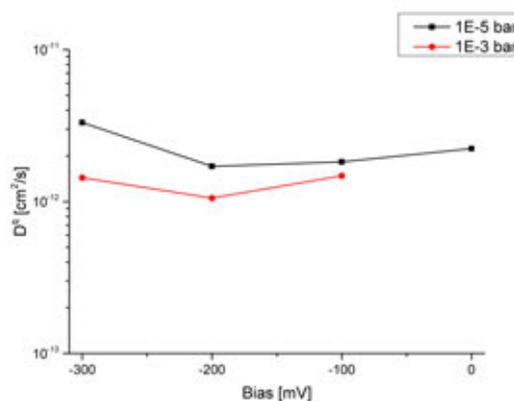
Abbildung 5.26: Oberflächenaustauschkoeffizient bei a) 724°C und b) 769°C für unterschiedliche Partialdrücke und kathodischen Bias. # Ermittelt aus dem Messwert nach anodischer Polarisation.

Tabelle 5.11: Die Leitfähigkeit σ bei einer Temperatur von 724 (linke Tabelle) und 769°C (rechte Tabelle) für verschiedene Partialdrücke. #Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit 300 mV.

724°C - Leitfähigkeit σ [$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$]			769°C - Leitfähigkeit σ [$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$]		
Bias [mV]	10^{-5} bar O ₂	10^{-3} bar O ₂	Bias [mV]	10^{-5} bar O ₂	10^{-3} bar O ₂
0	$4,26 \times 10^{-7}$	$2,81 \times 10^{-7}$	0	$8,45 \times 10^{-7}$	-
0	# $5,43 \times 10^{-7}$	# $3,54 \times 10^{-7}$	-100	$6,90 \times 10^{-7}$	$5,59 \times 10^{-7}$
-100	$3,95 \times 10^{-7}$	$3,25 \times 10^{-7}$	-200	$6,45 \times 10^{-7}$	$3,99 \times 10^{-7}$
-200	$3,60 \times 10^{-7}$	$2,36 \times 10^{-7}$	-300	$1,25 \times 10^{-6}$	$5,44 \times 10^{-7}$
-300	$5,90 \times 10^{-7}$	$4,26 \times 10^{-7}$			



(a) 724°C



(b) 769°C

Abbildung 5.27: Diffusionskoeffizient bei a) 724°C und b) 769°C für unterschiedliche Partialdrücke und kathodischen Bias. # Ermittelt aus dem Messwert nach anodischer Polarisation.

gleichen Temperaturen ermittelt wurden zeigen, dass sich der Oberflächenaustauschkoeffizient abhängig vom Partialdruck, um bis zu drei Größenordnungen, ändert. Der Oberflächenaustauschkoeffizient bei 769°C ist immer höher als der Vergleichswert bei 724°C, was zumindest auf eine thermische Abhängigkeit hinweist. Weswegen der Koeffizient nur bei 769°C mit kathodischem Bias ansteigt, ist schwierig zu deuten, denn an der Oberfläche gibt es viele äußere Parameter die den Ein- und Ausbau von Sauerstoff beeinflussen, aber schwer abzuschätzen sind (Verschmutzungen, Defekte an der Oberfläche, ...).

In Abb. 5.27 ist der Sauerstoff-Diffusionskoeffizient bei einer Temperatur von a) 724°C und b) 769°C für unterschiedlich hohen kathodischen Bias gezeigt. Trotz Variation des Partialdrucks und des kathodischen Bias ist der Diffusionskoeffizient bei beiden Temperaturen, sehr ähnlich. Der Unterschied zwischen den beiden Partialdrücken 10^{-5} und 10^{-3} bar O₂ ist marginal. Bei 0,2 bar O₂ ist der Sauerstoff-Diffusionskoeffizient, abhängig von der Temperatur, um drei bis vier

Tabelle 5.12: Diffusionskoeffizient für verschiedene Partialdrücke bei 724 (obere Tabelle) und 769°C (untere Tabelle). #Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit 300 mV. *Literaturwerte^[46]

724°C - Diffusionskoeffizient [$cm^2 \cdot s^{-1}$]			
Bias	0,2 bar O ₂ (700°C)	10 ⁻⁵ bar O ₂	10 ⁻³ bar O ₂
0	*3,1 × 10 ⁻¹⁶	1,08 × 10 ⁻¹²	7,10 × 10 ⁻¹³
0	-	#1,37 × 10 ⁻¹²	#8,95 × 10 ⁻¹³
-100	-	9,99 × 10 ⁻¹³	8,22 × 10 ⁻¹³
-200	-	9,11 × 10 ⁻¹³	5,98 × 10 ⁻¹³
-300	-	1,49 × 10 ⁻¹²	1,08 × 10 ⁻¹²

769°C - Diffusionskoeffizient [$cm^2 \cdot s^{-1}$]			
Bias	0,2 bar O ₂ (800°C)	10 ⁻⁵ bar O ₂	10 ⁻³ bar O ₂
0	*4,0 × 10 ⁻¹⁵	2,23 × 10 ⁻¹²	-
-100	-	1,82 × 10 ⁻¹²	1,48 × 10 ⁻¹²
-200	-	1,71 × 10 ⁻¹²	1,06 × 10 ⁻¹²
-300	-	3,31 × 10 ⁻¹²	1,44 × 10 ⁻¹²

Größenordnungen kleiner. Der Grund weshalb der kathodische Bias den Diffusionskoeffizienten in relativ geringem Ausmaß beeinflusst ist auf den ersten Blick unklar. Mit Hilfe der Formel 3.12 wird der Sauerstoffpartialdruck, abhängig von der Höhe des kathodischen Bias und dem äußeren Partialdruck, in der Elektrode berechnet.

Die berechneten defektchemischen Änderungen der Sauerstoffleerstellenkonzentration (Tab. 5.13), die durch den kathodischen Bias hervorgerufen werden, sind äquivalent mit einer Reduktion des äußeren Sauerstoffpartialdrucks. Ausgehend vom umgebenden Sauerstoffpartialdruck, bewirkt ein kathodischer Bias von -300 mV eine Absenkung der Sauerstoffleerstellen im LSM-Bulk, einen äquivalent zu sechs Größenordnungen niedrigeren Partialdruck. Der Unterschied des gemessenen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten zwischen 0 mV ($1,08 \times 10^{-12} cm^2 \cdot s^{-1}$) und -300 mV ($1,49 \times 10^{-12} cm^2 \cdot s^{-1}$) ist bei einer Temperatur von 724°C sehr klein. Anhand des Brouwer-Diagrams (Fig. 3.2) würde erwartet werden, dass sich der Sauerstoffdiffusionskoeffizient um mehrere Größenordnungen ändert. Ein Grund weshalb der Bias kaum Auswirkungen auf den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten zeigt, liegt an der Verteilung der Triebkraft (Bias) in der Elektrode. Effektiv beträgt der Bias nur an der Oberfläche -300 mV und fällt danach äquivalent zum Widerstand in der Elektrode ab. Wenn der Transportwiderstand signifikant zum Elektrodenwiderstand beiträgt, ist nur der untere Teil der Elektrode, gemäß Gl. 3.12, auf sehr tiefem

Tabelle 5.13: Die, verursacht durch kathodischen Bias, veränderten Partialdrücke nach Gl. 3.12 bei 724°C und 769°C und einem äußeren Partialdruck von 10^{-5} bar O_2 .

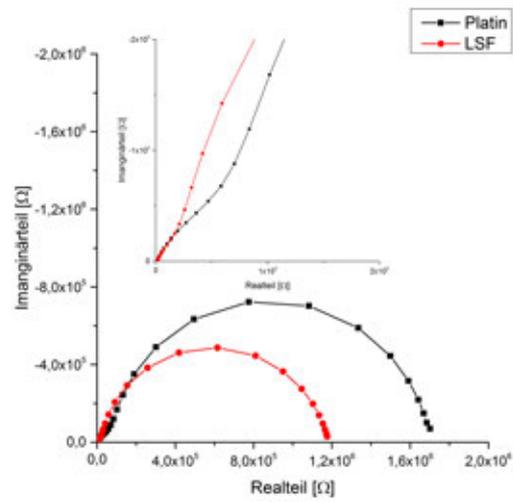
T [K]	V_{eq} [mV]	$[X]_{in}$ [bar O_2]
997,15	0	$= 1,00 \times 10^{-5}$
	-100	$= 9,50 \times 10^{-8}$
	-200	$= 9,02 \times 10^{-10}$
	-300	$= 8,57 \times 10^{-12}$
T [K]	V_{eq} [mV]	$[X]_{in}$ [bar O_2]
1042,15	0	$= 1,00 \times 10^{-5}$
	-100	$= 1,16 \times 10^{-7}$
	-200	$= 1,35 \times 10^{-9}$
	-300	$= 1,57 \times 10^{-11}$

chemischem Potential. Der obere Teil der Elektrode hat hingegen weniger Leerstellen und ist in diesem Sinne hauptsächlich für R_T verantwortlich.

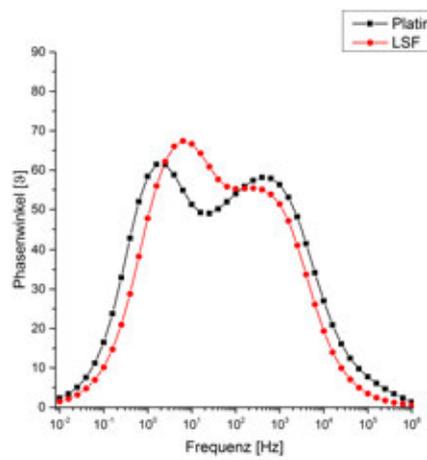
5.4 Einflüsse der Gegenelektrode

Für die Impedanzmessungen, die im Kapitel 5.1.2 und 5.1.2 untersucht wurden, ist als Material für die Gegenelektrode Platin verwendet worden. Um herauszufinden, wie groß der Einfluss der Gegenelektrode auf die Impedanzmessungen bei niedrigen Partialdrücken (10^{-5} bis 10^{-3} bar O_2) ist, wurden vergleichende Impedanzmessungen mit Lanthan-Strontium-Ferrit (LSF) als Gegenelektrode durchgeführt. Diese Impedanzmessungen wurden bei den selben Bedingungen, was Partialdruck (10^{-5} bar O_2), Bias und Temperatur betreffen, durchgeführt. Die Eigenschaften von Lanthan-Strontium-Ferrit (LSF) unterscheiden sich insofern von Platin, als dass LSF schlechter elektronisch leitend ist und weniger redox stabil.

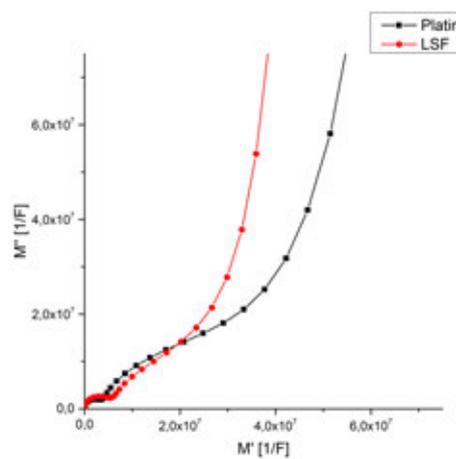
In Abb. 5.28 sind die Impedanzspektren mit Platin (schwarz) und LSF (rot) als Gegenelektrode zu sehen. Der Nyquist-Plot in Abb. 5.28 a) zeigt, dass die Impedanz mit Platin als Gegenelektrode um zirka ein Drittel höher ist als für LSF. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den hochfrequenten Bereich, in dem die beiden Impedanzspektren unterschiedliche Verläufe einschlagen. Für LSF steigt der Imaginärteil stärker an als wenn Platin als Gegenelektrode verwendet wird. Diese Veränderung ist auch im Bode-Plot in Abb. 5.28 b) zu sehen, denn ab 100 Hz steigt der Phasenwinkel für LSF während er für Platin abnimmt. Der Modulus-Plot in Abb. 5.28 c), zeigt für



(a) Nyquist-Plot



(b) Bode-Plot



(c) Modulus-Plot

Abbildung 5.28: Impedanzmessungen einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode, ohne Bias, bei 724°C und einem Partialdruck von 10^{-5} bar O_2 mit LSF (rot) und Platin (schwarz) als Gegenelektrode.

den Frequenzbereich von 10^{-2} bis 10^4 Hz, soll den unterschiedlichen Verlauf des Imaginärteils der beiden Impedanzmessungen verdeutlichen.

In Abb. 5.29 sind die Impedanzmessungen mit unterschiedlichen Gegenelektroden gezeigt, die sowohl mit (anodisch & kathodisch) als auch ohne Bias durchgeführt wurden. Um die folgenden Grafiken zu beschreiben, wird nur noch mit a) oder b) darauf referenziert. Die besprochene Abbildung bleibt dabei immer die Gleiche.

Die Impedanzmessungen mit a) Platin und c) LSF als Gegenelektrode, jeweils mit und ohne anodischen Bias, zeigen für anodischen Bias das selbe Verhalten. Der Gesamtwiderstand wird mit zunehmender Höhe des Bias kleiner und es bleiben zwei Halbkreise erkennbar. Der Unterschied zwischen den beiden Spektren liegt in der Änderung der Impedanz durch den anodischen Bias. Diese ist bei den Messungen mit LSF als Gegenelektrode immer um ein Drittel kleiner als bei den Messungen mit Platin. Werden die Impedanzspektren mit kathodischem Bias untersucht, ist das Verhalten bezüglich der Erkennbarkeit der Halbkreise gleich. Sowohl mit b) Platin als auch mit d) LSF ist nur ein Halbkreis sichtbar. Wie auch im anodischen Fall unterscheiden sich die Impedanzspektren in der Gesamtimpedanz. Während bei Platin die Gesamtimpedanz mit zunehmender Höhe des Bias kleiner abnimmt, wird mit LSF scheinbar ein Limit erreicht, das auch durch eine Erhöhung des kathodischen Bias keine signifikanten Veränderungen im Impedanzspektrum bewirkt.

Zusätzlich zu den Messungen mit LSF als Gegenelektrode wurde ein weiterer Probensatz mit einer LSF-Platin Schicht als Gegenelektrode präpariert und gemessen. Die Idee dahinter war, die schlechtere elektronische Leitfähigkeit von LSF mit einer Schicht Platin zu kompensieren. Die Impedanzspektren mit LSF-Platin als Gegenelektrode sind denen mit reinem LSF recht ähnlich. Das Verhalten der Impedanzspektren, bezüglich wie viele Halbkreise erkennbar sind, ist sowohl im e) anodischen als auch im f) kathodischen Fall ident. Unterschiede zeigen sich beispielsweise in der Größenordnung der Impedanzmessungen mit anodischem Bias. Mit LSF als Gegenelektrode nimmt der Gesamtwiderstand mit zunehmender Höhe des anodischen Bias ab. Mit LSF-Platin als Gegenelektrode ist zu sehen, dass der kleinste Gesamtwiderstand bei 0 bzw. 100 mV erreicht wird. Eine Erhöhung des Bias auf 200 und 300 mV bewirkt, dass der Widerstand zunimmt.

Anhand der Impedanzmessungen mit Mikroelektroden ist es schwer, eine wirkliche Aussage darüber zu treffen, in wie fern die Gegenelektrode die Messungen bei dem tiefen Partialdruck und mit Bias beeinflusst. Die einzige Aussage die zu diesem Zeitpunkt getroffen werden kann ist, dass

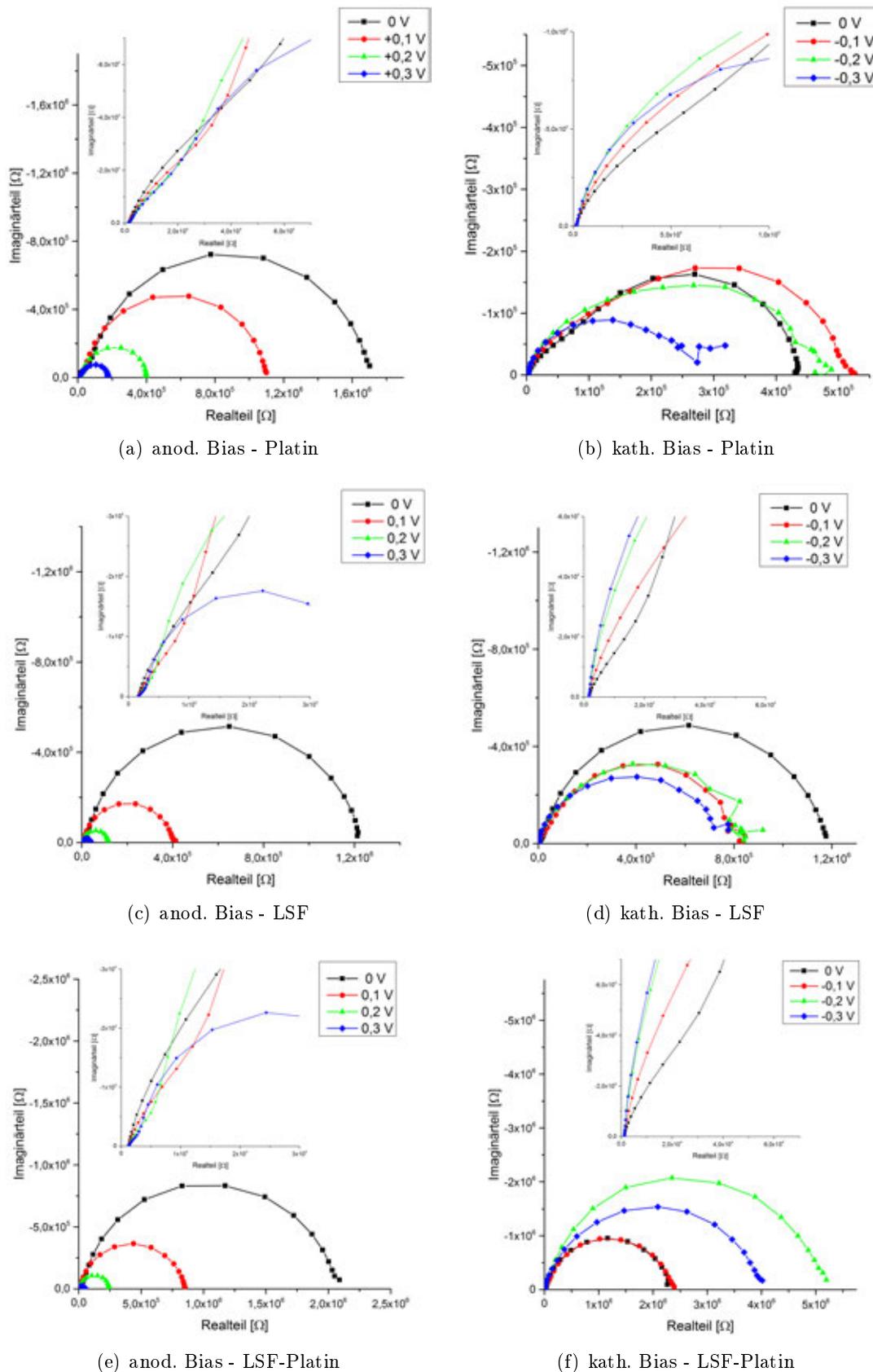


Abbildung 5.29: Impedanzspektren die mit unterschiedlichen Gegenelektroden aufgenommen wurden. a,b) Platin, c,d) LSF, e,f) LSF-Platin. Die Messungen wurden auf verschiedenen $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektroden bei 724°C und 10^{-5} bar unter anodischem und kathodischem Bias durchgeführt.

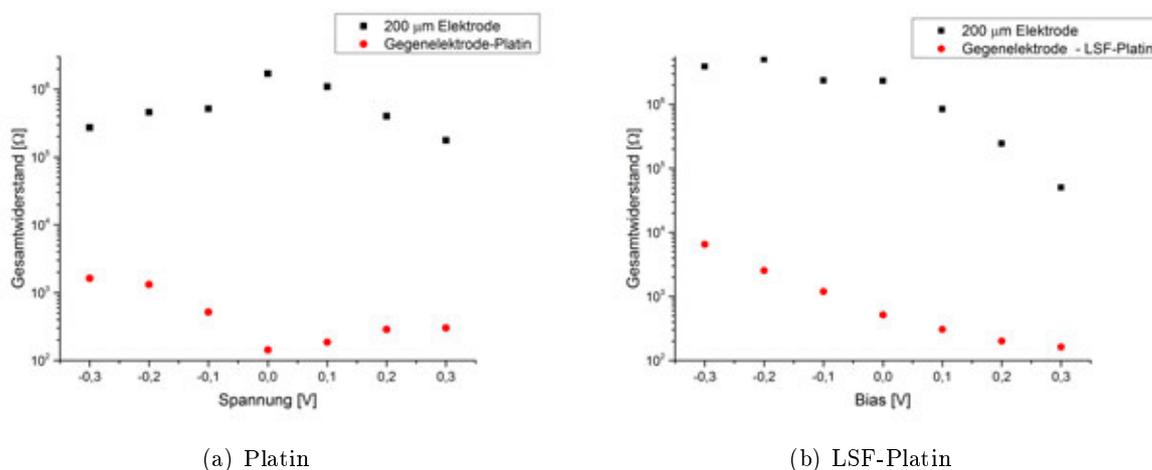


Abbildung 5.30: Gesamt- und Gegenwiderstand von $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ LSM-Elektroden im Vergleich mit beidseitig beschichtetem auf YSZ aufgetragenem a) Platin und b) LSF-Platin bei 10^{-5} bar O_2 und 724°C für anodischen und kathodischen Bias.

die Wahl des Gegenelektrodenmaterials für die gewählten äußeren Bedingungen (Partialdruck, Temperatur, Bias) eine Rolle bei der Impedanzmessung von Mikroelektroden spielt. Abhängig von der gewählten Gegenelektrode (Platin oder LSF) und dem angelegten Bias ist ein Halbkreis oder zwei Halbkreise sichtbar. Der Unterschied in der Impedanz kann daher kommen, dass für die Messungen mit LSF und LSF-Platin als Gegenelektrode neue Proben verwendet wurden, die nicht stundenlang beheizt wurden. Untersuchungen zu LSM legen nahe, dass die Korngrenzen einen wichtigen Teil zur ionischen Leitfähigkeit beitragen. Proben, die über einen längeren Zeitraum erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind, beginnen ihre Struktur zu verändern. Die hohe thermische Energie begünstigt den Umbau von vielen kleinen Körnern zu wenigen größeren Körnern. Dadurch nimmt die Korngrenzenlänge ab und damit auch der ionische Leitwert des Materials.

Um eine genauere Vorstellung davon zu bekommen in welcher Größenordnung der Widerstand der Gegenelektrode liegt wurde, auf beidseitig polierten YSZ Einkristallen an der Ober- und Unterseite, Platin bzw. LSF-Platin aufgetragen und mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Die Messbedingungen (10^{-5} bar O_2 , 724°C , anodischer und kathodischer Bias) waren die gleichen wie bei den Messungen an Mikroelektroden. Für jede konkrete Einstellung von Temperatur und Bias wurden fünf Impedanzspektren aufgenommen die mit dem Schaltbild-B gefittet wurden. Die Widerstände wurden mit dem Faktor $1/2$ multipliziert, weil in den Impedanzmessungen der Widerstand beider Platin bzw. LSF-Platin Schichten gemessen wurde.

In Abb. 5.30 ist der Gesamtwiderstand in Abhängigkeit vom Bias, für Impedanzmessungen auf Mikroelektroden ($\varnothing = 200 \mu m$) und den Gegenelektroden aus a) Platin und b) LSF-Platin, aufgetragen. Genau wie die Mikroelektroden reagiert auch die Gegenelektrode abhängig ob mit anodischem oder kathodischem Bias gemessen wird. Mit a) Platin als Gegenelektrode ist zu sehen, dass der Gesamtwiderstand mit kathodischem Bias um zirka eine Größenordnung höher ist als mit anodischem Bias. Der Unterschied zu den Mikroelektrodenmessungen liegt bei rund drei Größenordnungen. Für kathodischen Bias ist zu beobachten, dass der Gesamtwiderstand der Gegenelektrode, mit zunehmender Höhe des Bias, größer wird. Bei -300 mV beträgt die Differenz zu den Mikroelektrodenmessungen zirka zwei Größenordnungen. Abb. 5.30 b) zeigt den Fall mit LSF-Platin als Gegenelektrode. Der Gesamtwiderstand der Gegenelektrode verläuft genau wie der der Mikroelektrodenmessungen. Beginnend mit -300 mV Bias nimmt der Widerstand kontinuierlich ab. Der Unterschied zwischen Gegenelektrode und Mikroelektrode beträgt kontinuierlich zirka zwei Größenordnungen.

Ein genauer Vergleich der einzelnen Widerstände von den Impedanzmessungen der Mikroelektroden und der Gegenelektroden wäre nur möglich, wenn die Geometrie der Gegenelektrode bekannt ist. In diesem Fall ist sie es nicht, weshalb für das bessere Verständnis dieser Problematik weitere Messungen erforderlich sind.

Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizient mit LSF-Platin als Gegenelektrode

Anbei sind die Koeffizienten bezüglich Sauerstoffdiffusion und Oberflächenaustausch für Mikroelektroden, gemessen gegen LSF-Platin, angegeben. Die Koeffizienten wurden aus den Widerstandswerten berechnet, die mit dem Schaltbild-J ermittelt wurden.

Der Oberflächenaustauschkoeffizient von den Messungen mit LSF-Platin, in der unteren Tabelle, ist geringfügig abhängig vom kathodischen Bias. Ein klarer Trend, dass der Oberflächenaustauschkoeffizient durch Bias erhöht oder gesenkt wird, ist nicht erkennbar. Der Sauerstoffdiffusionskoeffizient ist abhängig von der Höhe des kathodischen Bias. Beginnend bei 0 mV mit $1,92 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ erreicht er mit -300 mV $1,84 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ein Vergleich mit den Platin-Messungen zeigt, dass das Verhalten und die Werte des Oberflächenaustauschkoeffizienten sehr ähnlich sind. Hingegen ist für den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten eine Abhängigkeit vom Bias erkennbar, die bei Platin-Messungen nicht zu beobachten ist. In wie weit die Reaktion der beiden Koeffizienten, auf den kathodischen Bias, ausschließlich auf die Wahl der Gegenelektrode

Tabelle 5.14: Mit dem Schaltbild-B gefittete Parameter (R3, R2, C3, C2) für anodischen und kathodischen Bias mit unterschiedlichen Gegenelektroden. Die Werte stammen aus Impedanzmessungen bei 724°C und einem Partialdruck von 10^{-5} bar O_2 .

Widerstand R2 [Ω]			
Bias [mV]	Platin	LSF	LSF-Platin
0	$1,65 \times 10^6$	$2,21 \times 10^4$	$3,31 \times 10^4$
100	$1,10 \times 10^6$	$8,82 \times 10^3$	$1,43 \times 10^4$
200	$3,73 \times 10^5$	$3,59 \times 10^3$	$5,40 \times 10^3$
300	$1,40 \times 10^5$	$2,02 \times 10^3$	$2,48 \times 10^3$
0	$3,15 \times 10^5$	$1,86 \times 10^4$	$3,01 \times 10^4$
-100	$3,65 \times 10^5$	$4,14 \times 10^4$	$5,30 \times 10^4$
-200	$2,98 \times 10^5$	$6,93 \times 10^4$	$7,97 \times 10^4$
-300	$1,45 \times 10^5$	$1,56 \times 10^4$	$1,96 \times 10^5$

Widerstand R3 [Ω]			
Bias [mV]	Platin	LSF	LSF-Platin
0	$1,40 \times 10^5$	$1,20 \times 10^6$	$2,03 \times 10^6$
100	$8,66 \times 10^4$	$3,91 \times 10^5$	$8,25 \times 10^5$
200	$5,62 \times 10^4$	$1,11 \times 10^5$	$2,37 \times 10^5$
300	$4,51 \times 10^4$	$3,46 \times 10^4$	$4,65 \times 10^4$
0	$1,30 \times 10^5$	$1,15 \times 10^6$	$2,29 \times 10^6$
-100	$1,58 \times 10^5$	$7,59 \times 10^5$	$2,30 \times 10^6$
-200	$1,79 \times 10^5$	$7,60 \times 10^5$	$4,96 \times 10^6$
-300	$1,55 \times 10^5$	$5,69 \times 10^5$	$3,69 \times 10^6$

Kapazität C2 [F]			
Bias [mV]	Platin	LSF	LSF-Platin
0	$6,07 \times 10^{-8}$	$2,00 \times 10^{-7}$	$1,67 \times 10^{-7}$
100	$7,62 \times 10^{-8}$	$2,13 \times 10^{-7}$	$1,89 \times 10^{-7}$
200	$8,97 \times 10^{-8}$	$2,22 \times 10^{-7}$	$2,05 \times 10^{-7}$
300	$1,08 \times 10^{-7}$	$2,67 \times 10^{-7}$	$2,41 \times 10^{-7}$
0	$4,71 \times 10^{-8}$	$2,10 \times 10^{-7}$	$1,78 \times 10^{-7}$
-100	$3,43 \times 10^{-8}$	$1,07 \times 10^{-7}$	$8,59 \times 10^{-8}$
-200	$2,73 \times 10^{-8}$	$6,50 \times 10^{-8}$	$5,67 \times 10^{-8}$
-300	$2,46 \times 10^{-8}$	$8,27 \times 10^{-8}$	$6,53 \times 10^{-8}$

Kapazität C3 [F]			
Bias [mV]	Platin	LSF	LSF-Platin
0	$1,46 \times 10^{-7}$	$7,82 \times 10^{-8}$	$6,86 \times 10^{-8}$
100	$1,38 \times 10^{-7}$	$8,26 \times 10^{-8}$	$7,11 \times 10^{-8}$
200	$1,49 \times 10^{-7}$	$8,63 \times 10^{-8}$	$7,74 \times 10^{-8}$
300	$1,69 \times 10^{-7}$	$9,78 \times 10^{-8}$	$8,45 \times 10^{-8}$
0	$1,70 \times 10^{-7}$	$8,03 \times 10^{-8}$	$6,77 \times 10^{-8}$
-100	$1,37 \times 10^{-7}$	$6,90 \times 10^{-8}$	$7,53 \times 10^{-8}$
-200	$1,02 \times 10^{-7}$	$7,11 \times 10^{-8}$	$9,97 \times 10^{-8}$
-300	$1,93 \times 10^{-7}$	$5,64 \times 10^{-8}$	$8,42 \times 10^{-8}$

Tabelle 5.15: Die aus den Impedanzspektren in Abb. 5.29 e,f) (LSF-Platin, 10^{-5} bar O_2 bei 724°C) mit dem Schaltbild-J ermittelten Parameter für Widerstände und ideale Kapazitäten. # Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit -300 mV.

Bias [mV]	R_{surf} [Ω]	R_T [Ω]	C_{surf} [F]	C_{chem} [F]	C_{int} [F]
0	$2,24 \times 10^6$	$9,22 \times 10^4$	$8,60 \times 10^{-8}$	$6,90 \times 10^{-8}$	$1,70 \times 10^{-8}$
0#	$1,96 \times 10^6$	$2,90 \times 10^5$	$3,48 \times 10^{-8}$	$7,73 \times 10^{-8}$	$1,92 \times 10^{-8}$
-100	$2,07 \times 10^6$	$5,52 \times 10^5$	$2,12 \times 10^{-8}$	$3,52 \times 10^{-8}$	$2,05 \times 10^{-8}$
-200	$4,73 \times 10^6$	$9,64 \times 10^5$	$4,50 \times 10^{-8}$	$1,57 \times 10^{-8}$	$2,17 \times 10^{-8}$
-300	$3,16 \times 10^6$	$1,19 \times 10^5$	$5,47 \times 10^{-8}$	$2,28 \times 10^{-8}$	$1,92 \times 10^{-8}$

Tabelle 5.16: Der Diffusions- und der Oberflächenaustauschkoeffizient bei 724°C und 10^{-5} bar O_2 für Impedanzmessungen mit LSF-Platin und Platin als Gegenelektrode. # Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit -300 mV.

Sauerstoffdiffusionskoeffizient [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]		
Bias	Platin	LSF-Platin
0	$1,08 \times 10^{-12}$	$1,92 \times 10^{-12}$
0#	$1,37 \times 10^{-12}$	$1,48 \times 10^{-12}$
-100	$9,99 \times 10^{-13}$	$6,11 \times 10^{-13}$
-200	$9,11 \times 10^{-13}$	$3,21 \times 10^{-13}$
-300	$1,49 \times 10^{-12}$	$1,84 \times 10^{-13}$

Oberflächenaustauschkoeffizient [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]		
Bias	Platin	LSF-Platin
0	$1,64 \times 10^{-12}$	$1,13 \times 10^{-12}$
0#	$8,15 \times 10^{-12}$	$1,29 \times 10^{-12}$
-100	$7,55 \times 10^{-12}$	$1,22 \times 10^{-12}$
-200	$9,15 \times 10^{-12}$	$5,35 \times 10^{-13}$
-300	$1,33 \times 10^{-11}$	$8,01 \times 10^{-13}$

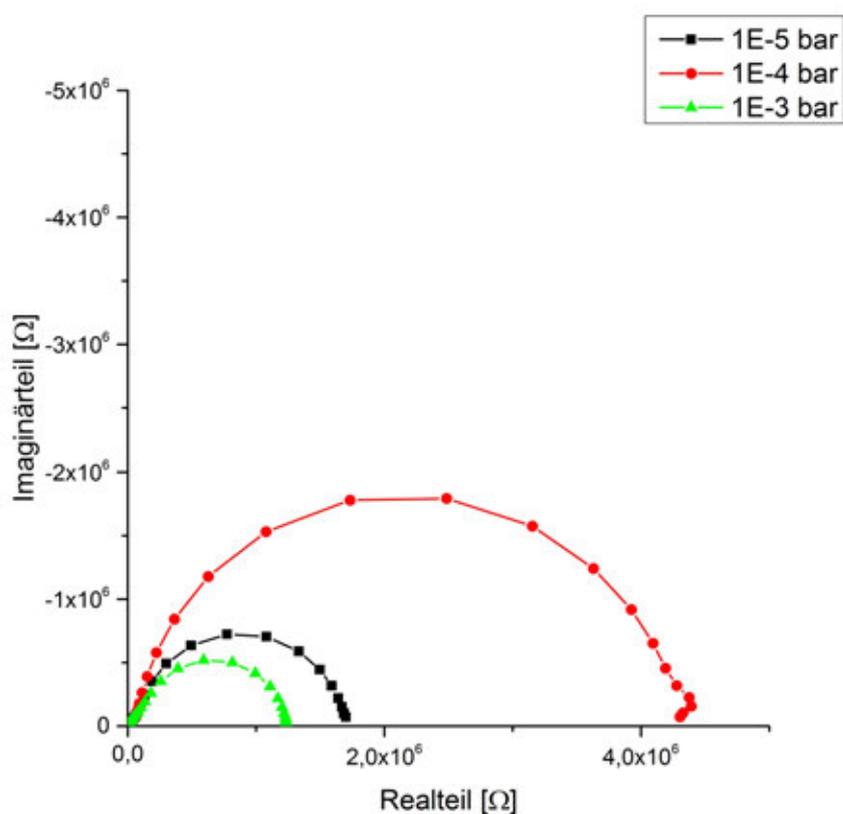


Abbildung 5.31: Impedanzspektren von 200 μm -Elektroden bei 724°C ohne Bias für verschiedene Partialdrücke.

zurückzuführen ist, bleibt unklar. Nur weiterführende Messungen können hier Erklärungen liefern. Allerdings ist eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit steigendem Bias defektchemisch erwartet, was für die höhere Zuverlässigkeit der Messungen mit LSF-Platin Gegenelektroden spricht.

5.5 Messungen bei 10^{-4} bar

Neben den gezeigten Impedanzmessungen bei 10^{-3} und 10^{-5} bar O_2 wurden ebenso Messungen mit den selben Variationen von Temperatur (724 und 769°C) und Bias bei 10^{-4} bar O_2 durchgeführt. Abbildung 5.31 zeigt die Impedanzmessungen verschiedener Partialdrücke. Etwas unerwartet ist zu sehen, dass der Gesamtwiderstand bei 10^{-4} bar O_2 um den Faktor zwei größer ist als bei 10^{-5} bar O_2 . Im folgenden werden repräsentativ nur die Messungen bei 724°C gezeigt und besprochen, weil sich das Verhalten bei 769°C nicht ändert.

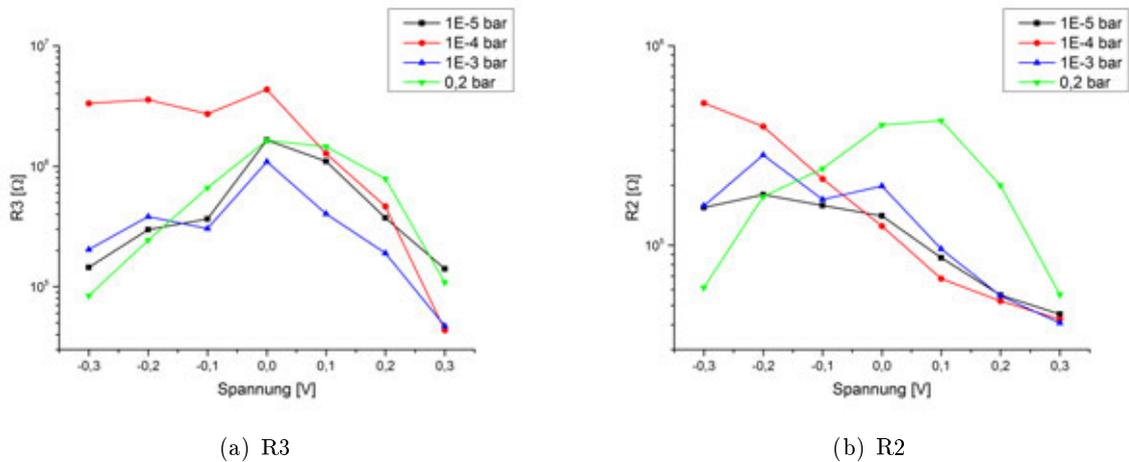


Abbildung 5.32: Die gefitteten Werte unter Verwendung des Schaltbild-B für die Widerstände a) R3 und b) R2 einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei einer Temperatur von 724°C , für verschiedene Partialdrücke mit anodischem und kathodischem Bias.

In Abb. 5.32 ist der Widerstand a) R3 und b) R2 für verschiedene Partialdrücke in Abhängigkeit vom Bias gezeigt. Der Widerstand R3 erreicht, wie auch in Abb. 5.31 erkennbar, den höchsten Widerstandswert bei 10^{-4} bar O_2 . Durch Impedanzmessungen mit anodischem Bias, erreicht R3 Werte die konform sind mit den Widerstandswerten anderer Partialdrücke. Dabei gilt, dass je höher der anodische Bias, desto kleiner wird der Widerstand. Werden die Impedanzmessungen mit kathodischem Bias durchgeführt, wird der Widerstand nicht wie erwartet, kleiner sondern bleibt relativ konstant beim Ausgangswert der Messung mit 0 mV Bias. Für den Widerstand R2 ist das selbe wie für R3 zu sehen. Mit anodischem Bias ist das Verhalten passend zu den anderen Partialdrücken, jedoch mit kathodischem Bias sind keine Übereinstimmungen mit den übrigen Impedanzmessungen zu erkennen.

Gemäß der Butler-Volmer Gleichung wäre zu erwarten, dass sich die Kinetik der Prozesse durch Bias beschleunigt, was mit anodischem Bias auch zu sehen ist. Eine mögliche Erklärung für das Widerstandsverhalten bei 10^{-4} bar O_2 ist, dass der Volumenpfad der Elektrode behindert ist, z.B. durch eine seriell liegende Schicht mit ohm'schen Widerstand. Dies würde erklären, weshalb trotz Erhöhung des kathodischen Bias, der Widerstand R3 und R2 nicht kleiner wird. Quantitativ können diese Impedanzmessungen nicht mit denen bei 10^{-3} und 10^{-5} bar O_2 verglichen werden. Die einzigen Informationen die diese Messungen liefern sind, dass mit anodischem Bias die Prozesse mehr oder weniger unabhängig vom Volumenpfad ablaufen. Sprich der Großteil des Sauerstoffs wird über die Dreiphasengrenze eingebaut.

Zusammenfassung

Es wurden detaillierte Untersuchungen an Strontium dotierten LaMnO_3 Mikroelektroden mittels Impedanzspektroskopie bei unterschiedlichen Partialdrücken mit anodischem und kathodischem Bias durchgeführt. Durch den tiefen Partialdruck (10^{-3} , 10^{-5} bar O_2) werden, abhängig vom gewählten Bias, zwei Halbkreise im Impedanzspektrum sichtbar. Zur Analyse dieser Halbkreise wurde ein modifiziertes Baumann-Schaltbild, sowie ein Jamnik-Maier Schaltbild verwendet. Für die Verwendung des nur numerisch lösbaren Jamnik-Maier Schaltbildes wurde in Origin eine Fit-Routine erstellt. Nach längeren Tests stellte sich heraus, dass sinnvolle Fits ohne Berücksichtigung einer Kapazität am Interface nicht sinnvoll möglich sind. Anhand des Jamnik-Maier Schaltbildes können in den Impedanzspektren die Anteile der Transportprozesse und der Oberflächenprozesse identifiziert werden. Die ermittelten Widerstandswerte für Transport und Oberflächeneinbau ermöglichen die Bestimmung des Sauerstoffionen-Diffusionskoeffizienten und des Oberflächenaustauschkoeffizienten. Erwartungsgemäß ist der Oberflächenaustauschkoeffizient unter reduzierter Atmosphäre niedriger als in atmosphärischen Bedingungen. Bei kathodischem Bias ändert sich wider Erwarten, der Oberflächenaustauschkoeffizient kaum. Wie der Bias Prozesse an der Oberfläche beeinflusst konnte in dieser Untersuchung noch nicht geklärt werden.

Weiters wurde aus den Messungen der Diffusionskoeffizient der Sauerstoffionen analysiert. Ausgehend von den Überlegungen, dass durch eine reduzierende Atmosphäre mehr Leerstellen im Volumen gebildet werden, sollte dieser Diffusionskoeffizient höher sein als bei atmosphärischen Bedingungen. Die Werte bei anderen Partialdrücken zeigen jedoch keine starke Veränderung des Diffusionskoeffizienten. Bias beeinflusst D^a ebenfalls nicht in großem Ausmaß.

Zusätzlich wurde ein möglicher Einfluss der Gegenelektrode (Platin) auf die Impedanzmessungen

untersucht. Aus diesem Grund wurde Platin durch Lanthan-Strontium-Ferrit ersetzt und bei den selben Bedingungen (Partialdruck und Bias) erneut gemessen. Aufgrund dieser Messungen ist es nicht auszuschließen, dass die Wahl der Gegenelektrode eine Rolle spielt, denn abhängig vom Material zeigen die Impedanzmessungen etwas unterschiedliches Verhalten.

Anhang

7.1 Das 1x1 der Elektrochemie

Aufgrund der Vielzahl an Widerständen die beim Durcharbeiten der Literatur vorkommen, habe ich mich entschieden ein kleines Lexikon anzulegen um nachfolgenden Generationen die Suche nach den jeweiligen Bedeutungen zu erleichtern und den Überblick besser bewahren zu können.

7.1.1 Widerstände

spreading resistance

Ohm'scher Widerstand im Elektrolyten unterhalb einer Mikroelektrode. Radiale Ausbreitung der Stromlinien \rightarrow große Fläche führt zu kleinem Widerstand (σ immer gleich)

interface resistance

Transferwiderstand des Sauerstoffs zwischen verschiedenen Materialien. Bsp. YSZ und Elektrode

transport resistance

Widerstand den die Ladungsträger, bei Durchlaufen des Mediums (Elektrode, Elektrolyt) spüren. Bsp. Diffusionswiderstand in Elektrode

electrode resistance

Summe aller Widerstände an der Elektrode

bulk resistance (Festkörperwiderstand)

Materialwiderstand, sei das der Elektrolyt oder die Elektrode

sheet resistance

Radialer/Lateraler Flächenwiderstand in der Elektrode

surface exchange resistance

Widerstand, den der Sauerstoff beim Einbau in ein Oxid (oder Ausbau aus dem Oxid) widerfährt. (Adsorption, Desorption, Ionisation,...)

Kontaktwiderstand

Dieser Widerstand entsteht bei der Kontaktierung von Materialien. Hier: Elektrode aus LSM und Nadel aus Platin.

7.1.2 Kapazitäten**Doppelschichtkapazität**

Bildet sich zwischen Elektrode und Elektrolyt. Vorzustellen als elektrostatische Kapazität.

Oberflächenkapazität

Kapazität parallel zum surface exchange resistance. Die mechanistische Ursache ist oft unbekannt.

Chemische Kapazität

Es handelt sich nicht um eine elektrostatische sondern um eine elektrochemische Kapazität. Bei anlegen einer Spannung, wandern die Ionen vom Elektrolyten in die Elektrode und Elektronen entgegengesetzt der Ionenbewegung. Damit kann sich die Zusammensetzung (Stöchiometrie) ändern, was eine Kapazität hervorruft.

Nachwort

Mehr als ein Jahr ist jetzt vorbei, die Diplomarbeit ist fertig geschrieben und übrig bleibt jetzt nur noch eine Danksagung zu verfassen. Interessanterweise stellt sich heraus, dass die nicht ganz so einfach zu schreiben ist wie gedacht, weil ich so vielen Leuten Danke sagen muss. Angefangen beim Jürgen, dem Meister der Defektchemie, der mir die Chance gegeben hat hier zu arbeiten und zu lernen. Tobi, mein Betreuer, dessen Gemütszustand dem eines salzburgerischen Sees gleicht und eine stoische Ruhe an den Tag legt (sofern ihm der Seitenspiegel von Autofahrern nicht zu nahe kommt). Nicht einmal als ich den Messstand zerstört habe, konnte ihm das einen Fluch entlocken. Sein Kommentar: „Passiert halt!“.

Und natürlich ist dann noch die ganze Arbeitsgruppe in der jeder ein Unikat ist. Oft kam es mir so vor als ob die Gruppe wie eine freiwillige Feuerwehr funktioniert. Sobald man irgendwie um Hilfe ruft, war immer jemand da der einen unterstützte, gleich ob es zu seiner Arbeit gehört oder nicht. Die Hilfsbereitschaft und Kollegialität war, und wird es hoffentlich auch weiterhin sein, ein Hammer. In diesem Sinne muss ich auch noch Christoph (aka „Plausch“) und Steffi (aka „Fruit Loops“) erwähnen. Beide hatten immer ein offenes Ohr für meine Problemchen. Sei es bezüglich der Interpretation meiner Messungen, Erklärungen, aufmunternde Worte wenn ich einen schlechten Tag habe und so weiter. Was ich noch nicht abschätzen kann ist, wie sich Christoph's Oden an den Stuhlgang auf meine geistige Gesundheit auswirken oder sich bereits ausgewirkt haben! Gut, ich hoffe ich habe sonst niemanden der F-Men (wir sind nicht die X-Men sondern die F-Men, zu ehren unseres Professors Fleig) vergessen. (Sekretariat und Administration gehören natürlich auch zu diesem Team!)

Wenn ich jetzt so nachdenke, wem ich jetzt noch aller danken möchte, fällt mir natürlich die

Familie ein! Die ist während dem Studium größer geworden, weil mich die Wachters und Hubers (nicht Steffis bzw. Tobias Hubers) auch in ihre Familie aufgenommen haben. Fangen wir aber einmal bei Mama, Papa und Veri an. Die darf ich nämlich schon mein Leben lang nerven, segieren, anjammern usw, trotz alledem sind sie immer für mich da. Ihr Credo war immer: „Andi solangs da an Spass macht, mach weiter!“ Und Veri, jetzt kannst du deinen Kolleginnen erzählen, das du einem Physiker gelernt hast, wie man die Masche macht. Das sorgt sicher für den ein oder anderen Lacher und bestätigt ein Physiker-Klischee, in dem wir ohne Hilfe nicht lebensfähig wären. Oma und Opa, welche die Eckpfeiler der Grum-Welzl Monarchie sind, und in ihrer Bedeutung vergleichbar mit dem englischen Königshaus sind! Ich weiß nicht wie oft ich zum Essen gekommen bin und mein Teller war immer voll (auch wenn ich schon satt war). Und in diesem Zuge möchte ich auch noch dem Rest der Familie danken. Sei es, wenn ihr mir kurz etwas über Energieübertragung erklärt habt, über Mathematik oder mir einen Kuchen gebacken habt.

Wer sich auch noch eine Erwähnung verdient hat ist mein Trainer Werner, bei dem ich gelernt habe, dass es “ich kann nicht“ nicht gibt. Auch meinen Freunde möchte ich an dieser Stelle danken, die immer wieder für willkommene Ablenkung vom Studium sorgten.

So, jetzt sind wir fast durch (glaub ich / hoffe ich). Alle die mich kennen wissen, dass ich Sport liebe. Im Basketball wird am Ende einer Saison der wertvollste Spieler (auf Englisch: most valuable player - MVP) gewählt. Ein Spieler der sowohl das Beste aus sich, als auch von seinen Teamkollegen, herausholen kann. Und in meinem Fall ist das mein Schatz, die Julia. Gleich wie schwer ich es gerade im Studium hatte, sie war immer für mich da und hat mich ermutigt nicht aufzugeben, neue Wege zu gehen und mir von keinem einreden zu lassen, dass ich etwas nicht kann. Fiel ich dann doch einmal hin, war sie sofort zur Stelle und half mir, wieder auf die Beine zu kommen. Brauchte ich mal einen festen Arschtritt, war sie auch sofort zur Stelle (glaub das macht ihr heute noch Spaß). Alleine durch ihre Art schafft sie es, dass ich mir wünsche der Beste zu werden, der ich sein kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Vergleich des Wirkungsgrades einer H_2O_2 -Brennstoffzelle mit dem Carnot'schen Wirkungsgrad, June 2014. URL <http://www.user.tu-berlin.de/h.gevrek/ordner/ilse/Brennstoffzelle/Wirkungsgrad.htm>.
- [2] S. Geltmann. *Wasserstoff und Brennstoffzellen - Die Technik von morgen*. GRIN Verlag, 2004.
- [3] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, and A. Sawata. Reaction kinetics and microstructure of the solid oxide fuel cells air electrode $La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$ YSZ. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(7):1867–1873, 1991.
- [4] J. Van Herle, A.J. McEvoy, and K.R. Thampi. A study on the $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ oxygen cathode. *Electrochimica Acta*, 41(9):1447 – 1454, 1996.
- [5] L. J. Mitterdorfer, A. Gauckler. $La_2Zr_2O_7$ formation and oxygen reduction kinetics of the $La_{0,85}Sr_{0,15}Mn_yO_3O_2(g)|YSZ$ system. *Solid State Ionics*, 111:185, 1998.
- [6] E. Siebert, A. Hammouche, and M. Kleitz. Impedance spectroscopy analysis of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -yttria-stabilized zirconia electrode kinetics. *Electrochimica Acta*, 40(11): 1741 – 1753, 1995.
- [7] M. J. Jørgensen and M. Mogensen. Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(5):A433–A442, 2001.

-
- [8] J. Mizusaki, T. Saito, and H. Tagawa. A chemical diffusion controlled electrode reaction at the compact $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ stabilized zirconia interface in oxygen atmospheres. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(10):3065–3073, 1996.
- [9] Stuart B. Adler. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chemical Reviews*, 104(10):4791–4844, 2004.
- [10] H. Kamata, A. Hosaka, J. Mizusaki, and H. Tagawa. High temperature electrocatalytic properties of the SOFC air electrode $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/YSZ$. *Solid State Ionics*, 106:237 – 245, 1998.
- [11] A. Endo, M. Ihara, H. Komiyama, and K. Yamada. Cathodic reaction mechanism for dense Sr-doped lanthanum manganite electrodes. *Solid State Ionics*, 86-88, Part 2:1191 – 1195, 1996.
- [12] M. Backhaus-Ricoult. Interface chemistry in LSM-YSZ composite SOFC cathodes. *Solid State Ionics*, 177:2195 – 2200, 2006.
- [13] K. Sasaki, J.-P. Wurth, R. Gschwend, M. Gödickemeier, and L. J. Gauckler. Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors: Cathodic polarization and ohmic resistance. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(2):530–543, 1996.
- [14] W. Wang and S. P. Jiang. A mechanistic study on the activation process of $(La, Sr)MnO_3$ electrodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 177:1361 – 1369, 2006.
- [15] F. H. van Heuveln, H. J. M. Bouwmeester, and F. P. F van Berkel. Electrode properties of sr-doped $LaMnO_3$ on yttria-stabilized zirconia: I. three-phase boundary area. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(1):126–133, 1997.
- [16] T. Horita, K. Yamaji, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, T. Kawada, and T. Kato. 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):3196–3202, 1998.
- [17] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, T. Kawada, and T. Kato. Oxygen reduction sites and diffusion paths at $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_{3-x}$ /yttria-stabilized zirconia interface for different cathodic overvoltages by secondary-ion mass spectrometry. *Solid State Ionics*, 127:55 – 65, 2000.

- [18] V. Brichzin, J. Fleig, H.-U. Habermeier, and J. Maier. Geometry dependence of cathode polarization in solid oxide fuel cells investigated by defined Sr-doped $LaMnO_3$ microelectrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(9):403–406, 2000.
- [19] V. Brichzin, J. Fleig, H.-U. Habermeier, and G. C. Brichzin. The geometry dependence of the polarization resistance of Sr-doped $LaMnO_3$ microelectrodes on yttria-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 152-153(0):499 – 507, 2002.
- [20] R. Radhakrishnan, A. V. Virkar, and S. C. Singhal. Estimation of charge-transfer resistivity of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ cathode on $Y_{0.16}Zr_{0.84}O_2$ electrolyte using patterned electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(1):A210–A218, 2005.
- [21] E. Koep, D. S. Mebane, R. Das, C. Compson, and M. Liu. Characteristic thickness for a dense $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(11):A592–A595, 2005.
- [22] G. J. la O', B. Yildiz, S. Mceuen, and Y. Shao-Horn. Probing oxygen reduction reaction kinetics of Sr-doped $LaMnO_3$ supported on Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 : EIS of dense, thin-film microelectrodes. *Journal of Electrochemical Society*, 154:4, 2007.
- [23] A. K. Opitz, M. Kubicek, S. Huber, T. M. Huber, G. Holzlechner, H. Hutter, and J. Fleig. Thin film cathodes in SOFC research: How to identify oxygen reduction pathways? *Journal of Materials Research*, 28:2085–2105, 2013.
- [24] M. Gödickemeier, K. Sasaki, L. J. Gauckler, and I. Riess. Electrochemical characteristics of cathodes in solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(5):1635–1646, 1997.
- [25] S.P. Jiang. A comparison of O_2 reduction reactions on porous $(La, Sr)MnO_3$ and $(La, Sr)(Co, Fe)O_3$ electrodes. *Solid State Ionics*, 146:1 – 22, 2002.
- [26] F. S. Baumann, J. Fleig, H.-U. Habermeier, and Joachim Maier. Impedance spectroscopic study on well-defined $(La, Sr)(Co, Fe)O_{3-\delta}$ model electrodes. *Solid State Ionics*, 177:1071 – 1081, 2006.
- [27] F. S. Baumann, J. Fleig, G. Cristiani, B. Stuhlhofer, H.-U. Habermeier, and J. Maier. Quantitative comparison of mixed conducting SOFC cathode materials by means of thin film model electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(9):B931–B941, 2007.

- [28] J. Fleig, F. S. Baumann, V. Brichzin, H.-R. Kim, J. Jamnik, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, and J. Maier. Thin film microelectrodes in SOFC electrode research. *Fuel Cells*, 6:284–292, 2006.
- [29] J. Fleig, H.-R. Kim, J. Jamnik, and J. Maier. Oxygen reduction kinetics of lanthanum manganite (LSM) model cathodes: Partial pressure dependence and rate-limiting steps. *Fuel Cells*, 8(5):330–337, 2008.
- [30] G. J. la O' and Y. Shao-Horn. Oxygen surface exchange kinetics on sr-substituted lanthanum manganite and ferrite thin-film microelectrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(7):B816–B824, 2009.
- [31] W. M. Haynes. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2012.
- [32] F.A. Kröger and H.J. Vink. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics*, 3:307 – 435, 1956.
- [33] F. A. Kröger. *The chemistry of imperfect crystals*. Amsterdam : North-Holland, 1964.
- [34] R. J. D. Tilley. *Defects in Solids*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.
- [35] J. Nowotny and M. Rekas. Defect chemistry of $(La, Sr)MnO_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(1):67–80, 1998.
- [36] Funktionale Skizze einer Brennstoffzelle betrieben mit Wasserstoff und Sauerstoff, June 2014. URL <http://brennstoffzellenfoerderung.de/festoxidbrennstoffzelle-sofc/die-festoxidbrennstoffzelle-sofc/>.
- [37] B.C.H. Steele. Survey of materials selection for ceramic fuel cells ii. cathodes and anodes. *Solid State Ionics*, 86-88, Part 2(0):1223 – 1234, 1996.
- [38] B. Gharbage, T. Pagnier, and A. Hammou. Oxygen reduction at $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ thin film yttria stabilized zirconia interface studied by impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(8):2118–2121, 1994.
- [39] A. K. Opitz and J. Fleig. Investigation of O_2 reduction on Pt/YSZ by means of thin film microelectrodes: The geometry dependence of the electrode impedance. *Solid State Ionics*, 181:684 – 693, 2010.

-
- [40] Herbert Bernstein. *Elektrotechnik/Elektronik Für Maschinenbauer: Grundlagen und Anwendungen*. Springer DE, 2012.
- [41] J. Fleig. *Electrical and Electrochemical Investigations of Inhomogeneities in Solid State Ionics*. Habilitationsschrift, Universität Ulm, 2002.
- [42] J. Jamnik and J. Maier. Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3:1668–1678, 2001.
- [43] J. Jamnik, J. Maier, and S. Pejovnik. A powerful electrical network model for the impedance of mixed conductors. *Electrochimica Acta*, 44(24):4139 – 4145, 1999.
- [44] T. M. Huber. *In preparation*. PhD thesis, TU-Wien, 2014.
- [45] Originlab - standard error for nonlinear curve fitting, June 2014. URL <http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/NLFit-Algorithm>.
- [46] S.P. Jiang. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Materials Science*, 43(21):6799–6833, 2008.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Die Grafik vergleicht die beiden Wirkungsgrade des Carnot-Prozesses und der Knallgasreaktion der Brennstoffzelle. Der Carnot-Prozess wird, im Gegensatz zur Brennstoffzelle, mit steigender Temperatur besser ^[1]	2
2.2	Skizziert die beiden Reaktionspfade über die a) Dreiphasengrenze und den b) Volumenpfad ^[23]	4
2.3	Impedanzspektrum auf einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode im Nyquist-Plot für 0,2 bar O_2 (links) und 10^{-5} bar O_2 (rechts).	5
3.1	Der allgemeine Aufbau eines Perowskits in dem rot der Platz des Lanthans, blau Mangan und gelb die Sauerstoffplätze sind.	6
3.2	In Abb. a) wird die allgemeine Abhängigkeit der Konzentration von Defekten in M_X vom äußeren Partialdruck dargestellt. Sie gibt Aufschluss darüber, welcher Ladungsträger wie stark an der Leitfähigkeit beteiligt ist ^[34] . Abhängig von der Defektchemie, kann das Brouwer-Diagramm für diverse Materialien sehr unterschiedlich ausfallen, als Beispiel ist in Abb. b) das Diagramm für LSM zu sehen ^[35]	9
3.3	Die Skizze einer Brennstoffzelle. Beide Elektroden müssen sowohl Elektronen als auch Ionen leiten. Der Elektrolyt hingegen darf nur ionisch leitend sein, wäre er auch elektronisch leitend, käme es zu einem Kurzschluss der den Wirkungsgrad senkt ^[36]	11
3.4	Die Skizze zeigt die beiden Reaktionspfade mit denen das Ion in den Elektrolyten eingebaut werden kann. a) Beim Oberflächenpfad ist nur die Oberfläche und die 3PB aktiv. In b) ist der Volumenpfad aktiv, in dem das Ion an der Oberfläche reduziert wird und dann durch das Volumen zum Elektrolyten diffundiert ^[23]	13

3.5	Bild a) zeigt einen nicht normierten Arrhenius Plot für Platin-Elektroden, in dem die Leitwerte für unterschiedliche Elektrodengeometrien aufgetragen sind. Nach Normierung der Messdaten auf die Fläche der Elektrode, fallen die Punkte übereinander. Das bedeutet, dass die Reaktion über den Volumenpfad den dominierenden Anteil der Leitfähigkeit liefert ^[39]	13
3.6	Strom-Spannungskennlinie einer Diode, unterteilt in Durchlassrichtung für kathodischen Bias und Sperrrichtung bei anodischem Bias. ^[40]	14
3.7	a) Bei kathodischem Bias werden die Ionen aus der Elektrode „gepumpt“, was den Bulkpfad zum dominierenden Reaktionspfad macht, da der Transport der Ionen beschleunigt wird. b) Der anodische Bias sperrt den Volumenpfad, indem die Ionen aus dem Elektrolyten in die Elektrode gezogen werden und dort mit den Leerstellen rekombinieren. Der Einbau des Sauerstoffs erfolgt über den Dreiphasenpfad.	15
3.8	Ein im Programm ZView simuliertes ideales RC-Glied wird in Grafik a) im Nyquist Plot und b) im Bode Plot ausgegeben. Im Nyquist Plot ist auf der X-Achse der Realteil der Impedanz und auf der Y-Achse der Imaginärteil aufgetragen. Im Bode Plot wird einerseits der Phasenwinkel, Verhältnis von Imaginärteil zu Realteil, und der Betrag der Impedanz Z über der Frequenz aufgetragen.	16
3.9	a) Das Jamnik-Maier Schaltbild für MIEC, bestehend aus einem RC-Glied für Oberflächenreaktionen, der Übertragungskette und dem Interface. b) Das vereinfachte „Baumann“-Schaltbild ohne Übertragungskette.	18
4.1	Schematische Darstellung der PLD	20
4.2	Ein Ausschnitt der hergestellten Proben, aufgenommen unter dem Mikroskop. Es handelt sich hier um Kreiselektroden von 300, 200 und 100 μm Durchmesser. Die Elektroden weisen keine Löcher oder anderweitige Zerstörungen auf. Bei den schwarzen Strichen im Bild handelt es sich um Schmutz, der aber mit Ethanol abgewaschen werden kann. Der schwarze Bereich an den Rändern zeigt die Sollbruchstellen, die mit einem Diamantschneider vorgeritzt wurden.	21
4.3	a) Gesamter Messaufbau mit Quarzschwert, Ofen und dazugehörigem Temperaturregler ohne Impedanzmessgerät. b) Vergrößerter Ausschnitt der die Nadelkontaktierung auf Mikroelektroden zeigt.	22
4.4	a) Das Baumann äquivalente Schaltbild in Z-View realisiert und b) das Schaltbild-J.	23

5.1	Die Impedanzspektren einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 559°C für verschiedene Partialdrücke.	26
5.2	Die Impedanzspektren einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 655°C für verschiedene Partialdrücke.	26
5.3	Die gefitteten Widerstandswerte R3 und R2 einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode für verschiedene Temperaturen.	27
5.4	Die gefitteten Werte für die Kapazitäten C3 und C2 einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode für verschiedene Temperaturen.	28
5.5	Impedanzmessungen einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode Partialdruck von 10^{-5} bar O_2 bei 635°C für a) 0 mV und b) 300 mV anodischen Bias.	29
5.6	Die gefitteten Werte für die Widerstände a) R3 und b) R2 einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode bei einer Temperatur von 635°C , 10^{-5} bar O_2 und 300 mV Bias.	29
5.7	a) Impedanzspektrum bei 10^{-5} bar O_2 , 724°C auf einer $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ -Elektrode vor und nach Messungen mit anodischem Bias. b) Widerstand über die Zeit, aufgenommen bei Strom-Spannungsmessungen.	30
5.8	Die gefitteten Widerstandswerte a) R3 und b) R2 einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 724°C und unter den Partialdrücken von 10^{-5} , 10^{-3} und 0,2 bar O_2 . Aufgetragen sind die Widerstände in Abhängigkeit des anodischen oder kathodischen Bias.	31
5.9	Gefitteter Widerstand R3, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 724°C , in Abhängigkeit des Partialdrucks für a) anodischen Bias und b) kathodischen Bias.	32
5.10	Gefitteter Widerstand R2, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 724°C , in Abhängigkeit des Partialdrucks für a) anodischen Bias und b) kathodischen Bias.	32
5.11	Die gefitteten Widerstandswerte a) R3 und b) R2 einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 769°C und unter den Partialdrücken von 10^{-5} , 10^{-3} und 0,2 bar O_2 . Aufgetragen sind die Widerstände in Abhängigkeit des anodischen oder kathodischen Bias.	33
5.12	Der Widerstand R3 in Abhängigkeit des Partialdrucks für a) anodischen und b) kathodischen Bias. Gemessen auf einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 769°C	35
5.13	Der Widerstand R2 in Abhängigkeit des Partialdrucks für a) anodischen und b) kathodischen Bias. Gemessen auf einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei 769°C	36
5.14	Impedanzspektren bei 724°C , 10^{-5} bar mit kathodischem Bias, gemessen auf einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode.	40
5.15	Skizziertes Schaltbild für die in Origin durchgeführten Fits.	41

5.16	Source-Code der User Defined Fitting-Routine in Origin.	42
5.17	Impedanzspektrum einer $\varnothing = 200 \mu m$ -Elektrode, bei $724^\circ C$, 10^{-5} bar O_2 und 0 mV Bias.	43
5.18	Ein Impedanzspektrum, bestehend aus einem Widerstand seriell zu einem Finite Length Warburg - Short Circuit Element, wurde in Z-View berechnet, und mit einer unterschiedlichen Anzahl von RC-Elementen in der Übertragungskette gefittet.	44
5.19	Das Impedanzspektrum einer $\varnothing = 200 \mu m$ -Elektrode bei, 10^{-5} bar O_2 , $724^\circ C$, 0 mV Bias wird zum Test des Schaltbild-J als Beispiel verwendet.	45
5.20	Fit eines Impedanzspektrums ($\varnothing = 200 \mu m$, $724^\circ C$, 10^{-5} bar O_2 , 0 mV Bias) mit dem Schaltbild-J. Die Übertragungskette besteht aus 70 RC-Gliedern.	48
5.21	Impedanzspektrum bei 10^{-5} bar O_2 , $\varnothing = 200 \mu m$, $724^\circ C$ und 0 mV Bias gefittet mit dem Schaltbild-J unter Variation der Anzahl der Elemente in der Übertragungskette.	49
5.22	Die gefitteten Widerstände aus dem Schaltbild-B und Schaltbild-J bei $724^\circ C$, $\varnothing = 200 \mu m$ -Elektrode, einem kathodischen Bias von 0 bis -300 mV und einem Partialdruck von 10^{-5} und 10^{-3} bar O_2	52
5.23	Die gefitteten Widerstände aus dem Schaltbild-B und Schaltbild-J bei $769^\circ C$, $\varnothing = 200 \mu m$ -Elektrode, einem kathodischen Bias von 0 bis -300 mV und einem Partialdruck von 10^{-5} und 10^{-3} bar O_2	53
5.24	Mit dem Schaltbild-J gefittete Impedanzspektren für kathodischen Bias von -100 bis -300 mV bei 10^{-5} bar O_2 ($\varnothing = 200 \mu m$, $724^\circ C$).	54
5.25	Mit dem Schaltbild-J gefittete Impedanzspektren für kathodischen Bias von -100 bis -300 mV bei 10^{-3} bar O_2 ($\varnothing = 200 \mu m$, $724^\circ C$).	55
5.26	Oberflächenaustauschkoeffizient bei a) $724^\circ C$ und b) $769^\circ C$ für unterschiedliche Partialdrücke und kathodischen Bias. # Ermittelt aus dem Messwert nach anodischer Polarisation.	57
5.27	Diffusionskoeffizient bei a) $724^\circ C$ und b) $769^\circ C$ für unterschiedliche Partialdrücke und kathodischen Bias. # Ermittelt aus dem Messwert nach anodischer Polarisation.	58
5.28	Impedanzmessungen einer $\varnothing = 200 \mu m$ -Elektrode, ohne Bias, bei $724^\circ C$ und einem Partialdruck von 10^{-5} bar O_2 mit LSF (rot) und Platin (schwarz) als Gegenelektrode.	61

5.29	Impedanzspektren die mit unterschiedlichen Gegenelektroden aufgenommen wurden. a,b) Platin, c,d) LSF, e,f) LSF-Platin. Die Messungen wurden auf verschiedenen $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektroden bei 724°C und 10^{-5} bar unter anodischem und kathodischem Bias durchgeführt.	63
5.30	Gesamtwiderstand von $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ LSM-Elektroden im Vergleich mit beidseitig beschichtetem auf YSZ aufgetragenem a) Platin und b) LSF-Platin bei 10^{-5} bar O_2 und 724°C für anodischen und kathodischen Bias.	64
5.31	Impedanzspektren von $200 \mu\text{m}$ -Elektroden bei 724°C ohne Bias für verschiedene Partialdrücke.	68
5.32	Die gefitteten Werte unter Verwendung des Schaltbild-B für die Widerstände a) R3 und b) R2 einer $\varnothing = 200 \mu\text{m}$ -Elektrode bei einer Temperatur von 724°C , für verschiedene Partialdrücke mit anodischem und kathodischem Bias.	69

Tabellenverzeichnis

2.1	Verschiedene Arten von Brennstoffzellen mit den Betriebstemperaturen und Wirkungsgraden. Die Wirkungsgrade sind ohne Wärmekopplung angegeben ^[2]	3
4.1	Die Parameter (Temperatur, Bias, Partialdruck) der Messreihen aufgelistet. Grün hinterlegt sind jene Parameter, die bei einer Messreihe konstant gehalten worden sind.	23
5.1	Mit dem Schaltbild-B gefittete Parameter (R3, R2, C3, C2) für anodischen und kathodischen Bias bei verschiedenen Partialdrücken (10^{-5} , 10^{-3} , 0,2 bar O_2). Die Werte stammen aus den Impedanzmessungen bei 724°C.	34
5.2	Mit dem Schaltbild-B gefitteten Idealitätsfaktoren N3 und N2 für anodischen und kathodischen Bias bei verschiedenen Partialdrücken (10^{-5} , 10^{-3} , 0,2 bar O_2). Die Werte stammen aus den Impedanzmessungen bei 724°C.	35
5.3	Mit dem Schaltbild-B gefittete Parameter (R3, R2, C3, C2) für anodischen und kathodischen Bias bei verschiedenen Partialdrücken (10^{-5} , 10^{-3} , 0,2 bar O_2). Die Werte stammen aus den Impedanzmessungen bei 769°C.	37
5.4	Mit dem Schaltbild-B gefitteten Idealitätsfaktoren N3 und N2 für anodischen und kathodischen Bias bei verschiedenen Partialdrücken (10^{-5} , 10^{-3} , 0,2 bar O_2). Die Werte stammen aus den Impedanzmessungen bei 769°C.	38
5.5	Parameterwerte aus den Fits mit unterschiedlich hoher Anzahl an RC-Gliedern in der Übertragungskette.	44
5.6	Parameterwerte aus den Fits mit unterschiedlich hoher Anzahl an RC-Gliedern in der Übertragungskette.	46

5.7	Ergebnisse der Fits mit Standardfehler (jeweils in der folgenden Zeile darunter), angegeben in Prozent, die mit unterschiedlichen Kapazitäten und Constant Phase Elements durchgeführt wurden.	47
5.8	Parameter mit Standardfehler (SE) für Fits mit variierender Anzahl an RC-Gliedern in der Übertragungskette.	50
5.9	Die aus den Impedanzspektren in Abb. 5.24 u. Abb. 5.25 mit dem Schaltbild-J ermittelten Parameter für Widerstände und ideale Kapazitäten. #Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit 300 mV.	56
5.10	Oberflächenaustauschkoeffizient für verschiedene Partialdrücke bei 724 (obere Tabelle) und 769°C (untere Tabelle). #Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit 300 mV. *Literaturwerte ^[46]	57
5.11	Die Leitfähigkeit σ bei einer Temperatur von 724 (linke Tabelle) und 769°C (rechte Tabelle) für verschiedene Partialdrücke. #Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit 300 mV.	58
5.12	Diffusionskoeffizient für verschiedene Partialdrücke bei 724 (obere Tabelle) und 769°C (untere Tabelle). #Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit 300 mV. *Literaturwerte ^[46]	59
5.13	Die, verursacht durch kathodischen Bias, veränderten Partialdrücke nach Gl. 3.12 bei 724°C und 769°C und einem äußeren Partialdruck von 10^{-5} bar O_2	60
5.14	Mit dem Schaltbild-B gefittete Parameter (R3, R2, C3, C2) für anodischen und kathodischen Bias mit unterschiedlichen Gegenelektroden. Die Werte stammen aus Impedanzmessungen bei 724°C und einem Partialdruck von 10^{-5} bar O_2	66
5.15	Die aus den Impedanzspektren in Abb. 5.29 e,f) (LSF-Platin, 10^{-5} bar O_2 bei 724°C) mit dem Schaltbild-J ermittelten Parameter für Widerstände und ideale Kapazitäten. # Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit -300 mV.	67
5.16	Der Diffusions- und der Oberflächenaustauschkoeffizient bei 724°C und 10^{-5} bar O_2 für Impedanzmessungen mit LSF-Platin und Platin als Gegenelektrode. # Impedanzmessung ohne Bias, direkt durchgeführt nach der Messung mit -300 mV.	67