



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN



DIPLOMARBEIT

Elektrochemische Eigenschaften von Fe-dotierten SrTiO₃ Modellanoden für Festoxidzellen

Ausgeführt am Institut für

Chemische Technologie und Analytik, Fachbereich Elektrochemie

der Technischen Universität Wien

unter Anleitung von Univ. Prof. Dipl.-Phys. Dr. Jürgen Fleig
und Dipl.-Ing. Andreas Nenning

durch

Lukas Volgger

Maygasse 42/14/13, 1130 Wien

22.07.2015

Kurzfassung

Neue Arten der Energiespeicherung treten immer mehr ins Augenmerk der Forschung. Elektrochemische Zellen bieten eine moderne und vielversprechende Art der Umwandlung von elektrischer Energie in eine speicherbare Form. Vor allem Festoxidelektrolysezellen bzw. das Gegenstück die Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) sind in Hinblick auf den Wirkungsgrad sehr effizient, da sie bei hohen Temperaturen arbeiten. Aus diesem Grund sind auch hohe Ansprüche an die einzelnen Materialien einer SOFC gestellt, da sie eine entsprechende thermische und chemische Stabilität aufweisen müssen. Keramische Mischleiter, welche sowohl ionische, als auch elektronische Leitfähigkeit aufweisen, sind ideale Elektroden für eine SOFC. Fe-dotiertes SrTiO_3 ist ein solches Material, welches schon lange bekannt ist, häufig untersucht wurde und oft als Modellelektrode für SOFCs diene. Vor allem als Kathodenmaterial in SOFCs wird es eingesetzt, da es in Sauerstoffatmosphäre stabil ist und gute Leitfähigkeiten aufweist. Das Material ist aber auch in reduzierender Atmosphäre stabil. Daher ist ein Einsatz als Anodenmaterial auch denkbar und zum Teil auch schon untersucht worden. Entscheidend dafür sind eine gute elektronische und ionische Leitfähigkeit, sowie eine katalytische Aktivität für die Oberflächenreaktionen zur Verbesserung der Kinetik. Im SrTiO_3 werden alle diese Eigenschaften durch die Eisendotierung hervorgerufen. Die primäre Fragestellung dieser Diplomarbeit lautete, wie der Eisengehalt in SrTiO_3 die Eigenschaften beim Einsatz als SOFC Anodenmaterialien beeinflusst. Dazu wurden $\text{SrTi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ Dünnschichten mittels Pulsed Laser Deposition auf einkristallinen Y-dotiertem ZrO_2 und MgO Substraten abgeschieden und mittels Lithographie zu Mikro- und Makroelektroden geformt. Aufgrund einer speziellen Stromsammlergeometrie an den Mikroelektroden konnten mittels Impedanzspektroskopie die elektronische und ionische Leitfähigkeit bestimmt werden, sowie die Widerstände der Oberflächenreaktionen und die chemische Kapazität. Impedanzmessungen von Mikroelektroden auf MgO Substraten und Van der Pauw Messungen wurden durchgeführt als Referenzmessung für die elektronische und ionische Leitfähigkeit. Makroelektrodenmessungen dienten zur zusätzlichen Bestimmung der Oberflächenwiderstände. Es zeigte sich, dass die meisten Eigenschaften durch einen hohen Eisengehalt verbessert wurden.

Abstract

More and more new possibilities for energy storage are in focus of science. Electrochemical cells are a modern and promising way for the conversion of electric energy in a storable form. Especially solid oxide electrolysis cells (SOEC) or their counterpart solid oxide fuel cells (SOFC) have a high efficiency, because of their high working temperature. Therefore there are high standards for all SOFC materials, because of the needed thermal and chemical stability. Ceramic mixed ionic electronic conductors (MIEC) are ideal electrodes for SOE/FCs. Fe-doped SrTiO₃ is such a material, which is long known, well studied and often used as a model electrode for SOE/FCs. It is used especially as a cathode material in SOE/FCs, because of its high stability in oxygen atmosphere and good conductivity, but this material is also stable in reducing atmosphere. Therefore a use as fuel cell anode material is also possible. Important for the use as electrode material is good electronic and ionic conductivity, as well as catalytic activity for the surface reactions to improve the overall kinetics. In SrTiO₃ all of these characteristics are caused by iron doping. The leading question of this master thesis is, how far the iron content in SrTiO₃ affects the properties in SOE/FCs. Therefore SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} and SrTi_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-δ} thin films were prepared with pulsed laser deposition on single crystal Y-doped ZrO₂ and MgO substrates and with lithographic methods micro- and macroelectrodes were produced on them. Because of special current collector geometries under the microelectrodes it was possible to evaluate the electronic and ionic conductivity with impedance spectroscopy, as well as the surface resistance and chemical capacitance. Micromerements on MgO substrate and Van der Pauw measurements were used to verify the electronic and ionic conductivity. Measurements of macroelectrodes reproduced the results for the surface resistance. It could be shown that most properties are improved by a high iron content.

Inhalt

Kurzfassung	3
1. Einleitung.....	8
2. Experimentell.....	18
2.1. Probenherstellung.....	18
2.2. Messung der Mikroelektroden.....	22
2.3. Messung der Makroelektroden.....	28
3. Ergebnisse.....	32
3.1. Messung der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit.....	32
3.1.1. Mikroelektroden auf YSZ.....	32
3.1.1.1. Ermittlung der Gleichstromwiderstände bei in-plane Messungen.....	32
3.1.1.2. Simultane in plane/elektrochemische Auswertung.....	35
3.1.2. Mikroelektroden auf MgO.....	43
3.1.3. Van der Pauw.....	49
3.1.3.1. Temperatur.....	51
3.1.3.2. Atmosphäre.....	54
3.1.4. Zusammenfassung der Leitfähigkeitsmessungen.....	57
3.2. Untersuchung der Oberflächenkinetik.....	59
3.2.1. Untersuchungen an Mikroelektroden.....	59
3.2.2. Untersuchungen an Makroelektroden.....	65
3.2.2.1. STF-Arbeits Elektrode, LSF-Gegenelektrode.....	65
3.2.2.2. Symmetrische LSF-Proben.....	71
3.2.2.3. Symmetrische STF-Proben.....	75
3.2.3. Vergleich der Oberflächenuntersuchung an Mikro- und Makroelektroden.....	92
4. Schlussfolgerung	94
Anhang.....	96
i. Parameter zur Probenherstellung.....	96
ii. Tabellierte Messdaten.....	97
Literaturverzeichnis.....	104
Abbildungsverzeichnis.....	108
Danksagung.....	113

1. Einleitung

Jahr für Jahr steigt die Produktion von erneuerbarer Energie mittels Solaranlagen, Windkraftwerken, Wasserkraftwerke etc. an. Im Raum der 28 Staaten der Europäischen Union ist die Produktion von 2011 auf 2012 um 9% gestiegen [1], während im selben Zeitraum die Stromproduktion sämtlicher anderer Arten gesunken ist. Im Jahr 2012 war der Anteil an erneuerbarer Energie auf 22% der Gesamtstromproduktion gestiegen und nach nuklearer Energie bereits die zweitgrößte Energiegewinnungsquelle. In Österreich betrug der Anteil an erneuerbarer Energie am Gesamtstromverbrauch 2012 sogar 32.1% [2]. Immer mehr kommt daher der Nachteil der Energiespeicherung zum Tragen, da die meisten alternativen Energiequellen von Umwelteinflüssen wie etwa Sonneneinstrahlung oder Windstärke abhängig sind, was somit eine konstante Energieversorgung nahezu unmöglich macht. Diese kann nur realisiert werden, indem überschüssige Energie bei Produktionsspitzen gespeichert und bei Engpässen wieder abgegeben wird. Die derzeit wichtigste Methode zur Speicherung größerer Energiemengen sind Wasser-Pumpspeicherkraftwerke, die jedoch den entscheidenden Nachteil haben, dass sie nur an topographisch geeigneten Standorten errichtet werden können. Gerade in ebenen Gebieten, wo ein Großteil an Wind- und Solarkraftwerken zu finden sind, ist dies somit nicht möglich. Als Alternative hierfür bietet sich die elektrochemische Umwandlung von elektrischer Energie in eine chemische Form an. Das klassische Beispiel dazu ist die Elektrolyse von Wasser, bei der die erzeugte elektrische Energie verwendet wird, um Wasser zu dissoziieren und somit die eingesetzte Energie als molekularen Wasserstoff zu speichern [3]. Am einfachsten funktioniert dies über die nasschemische Elektrolyse von flüssigem Wasser mittels Metallelektroden. Als modernere Art und nun im Blickpunkt der Forschung stehen Festoxidzellen, da diese sowohl zur Wasserstoffgewinnung (Elektrolysemodus), als auch zur erneuten Umwandlung des Wasserstoffes in elektrische Energie (Brennstoffzellenmodus) genutzt werden können[4, 5].

Brennstoffzellen werden auch als tertiäre galvanische Zellen bezeichnet. Wie bei primären (Batterien) und sekundären galvanischen Zellen (Akkumulatoren) ist auch hier die Oxidations- und Reduktionszone räumlich voneinander getrennt und durch separate

Elektronen- und Ionenleiter verbunden, was eine Umwandlung der chemischen in elektrische Energie erst ermöglicht. Die Brennstoffzelle unterscheidet sich von primären und sekundären Zellen dadurch, dass die Reaktanten kontinuierlich zugeführt werden.

Ein entscheidender Vorteil, den Brennstoffzellen bieten, ist, dass sie die in Wasserstoff gespeicherte chemische Energie wieder direkt in elektrische Energie umwandeln können. Bei konventionellen Arten der Energiegewinnung, wie etwa Nuklear- oder Kohlekraftwerken, muss die chemische Energie mit einer Reaktion in Wärme umgewandelt werden. Aus dieser wird wiederum, mit Hilfe einer Wärmekraftmaschine, mechanische Arbeit erzeugt und daraus kann, durch einen Generator, elektrische Energie gewonnen werden (Abbildung 1).

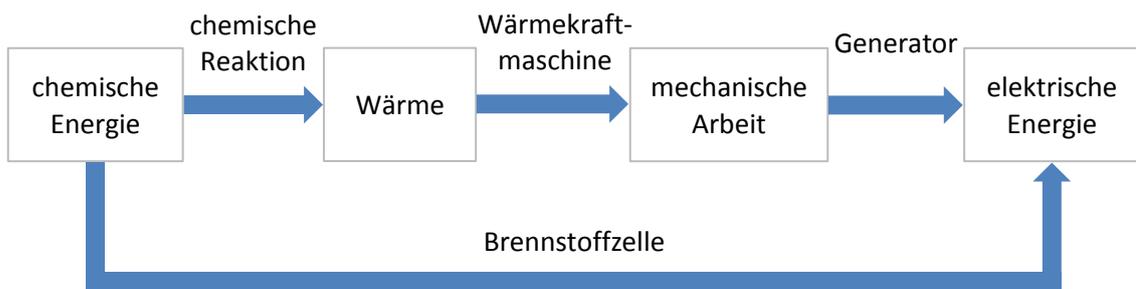


Abbildung 1: Umwandlungsschritte von chemischer zu elektrischer Energie

Schaut man sich den theoretischen Wirkungsgrad einer auf Wasserstoff basierenden Brennstoffzelle an (Formel 1), so erkennt man, dass es einen direkten Zusammenhang mit der Temperatur gibt und er mit steigender Temperatur sinkt. Für ideale Wärmekraftmaschinen gilt der Carnot-Wirkungsgrad (Formel 2), welcher mit zunehmender Temperatur besser wird (Abbildung 2).

Formel 1

$$\eta_{theoretisch} = \frac{\text{genutzte Energie}}{\text{gespeicherte Energie}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{\Delta S}{\Delta H} \cdot T$$

Formel 2

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}}$$

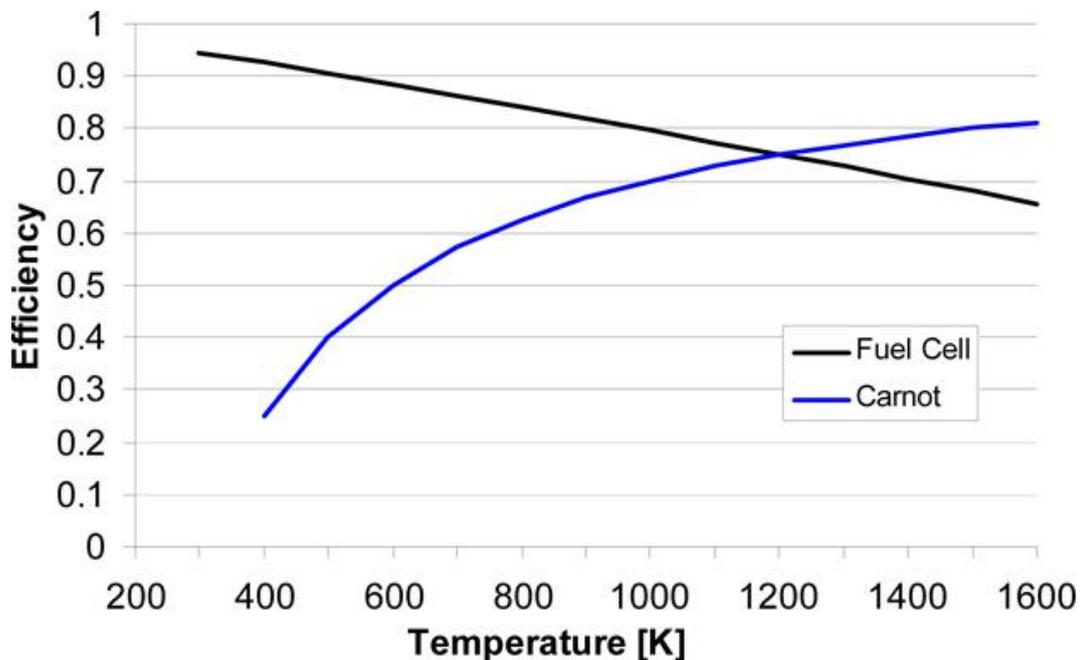


Abbildung 2: theoretischer Wirkungsgrad von Brennstoffzellen und Carnot Prozessen [6]

Demnach sollten solche Brennstoffzellen bei 0 K einen Wirkungsgrad von 1 haben. Dies ist in der Realität jedoch nicht der Fall, da bei der Berechnung des theoretischen Wirkungsgrades nur die Thermodynamik der Reaktion berücksichtigt wird. Für den realen Wirkungsgrad ist die Kinetik ein weiterer wesentlicher Faktor (Formel 3). Diese steigt meisten exponentiell mit der Temperatur an. Interessant ist es somit Brennstoffzellen bei hohen Temperaturen zu betreiben, da der kinetische Zuwachs die Verluste aus der Thermodynamik kompensieren kann. Festoxidbrennstoffzellen (solid oxid fuel cell, SOFC) bzw. Festoxidelektrolysezellen (solid oxid electrolyser cell, SOEC) werden in der Regel bei Temperaturen zwischen 800°C und 1000°C betrieben. Ein weiterer Vorteil von SOFCs ist die große Bandbreite an möglichen Brennstoffen, da neben Wasserstoff auch Methan, Methanol und diverse andere Kohlenwasserstoffe verwendet werden können.

Formel 3

$$\eta_{real} = \eta_{theoretisch} \cdot \eta_{kinetisch} \cdot \eta_{Gas} \cdot \eta_{System}$$

Durch die bessere Kinetik erreicht man mit realen SOFCs einen Wirkungsgrad von bis zu 60% [7], während man mit modernen Wasserstoffverbrennungsmotoren nur Wirkungsgrade von 45% erzielen kann.

Im Interesse der Forschung liegt es nun, Materialien für Brennstoffzellen zu finden, welche bei niedrigeren Temperaturen eine vergleichsweise oder bessere Reaktionskinetik aufweisen, als bereits bekannte Materialien.

Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau einer SOFC. An der Kathode läuft dabei die Sauerstoffreduktion ab, bei der Sauerstoff aus der Atmosphäre reduziert und als Sauerstoffionen in das Elektrodenmaterial bzw. den Elektrolyten eingebaut wird (Formel 4). Anforderungen für Kathodenmaterialien sind neben thermischer und mechanischer Stabilität, wie bei allen Bestandteilen einer SOFC, dass sie oxidationsbeständig und katalytisch aktiv für die Sauerstoffreduktion sind und eine gute ionische und elektronische Leitfähigkeit besitzen. Als Standardanodenmaterial für bereits kommerziell erhältliche SOFCs gilt ein Komposit aus $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ und dem typischen Elektrolytmaterial $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ [8-10], welches jedoch allmählich durch alternative Materialien wie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ersetzt wird [11, 12]. Für den Elektrolyten ist die entscheidende Eigenschaft, dass er eine gute Sauerstoffionenleitfähigkeit besitzt, für Elektronen jedoch auch bei hohen Temperaturen noch als Isolator wirkt. Hierfür wird in der Regel meistens Y-stabilisiertes ZrO_2 (YSZ) verwendet [13]. Die Anodenreaktion zeichnet sich dadurch aus, dass der Brennstoff durch Sauerstoffionen oxidiert wird wodurch Wasser entsteht (Formel 5). Dadurch werden pro Mol Wasserstoffgas zwei Mol Elektronen frei, welche über einen Elektronenleiter zur Kathode befördert werden. Das führt zu einem Elektronenfluss, welcher von einem Verbraucher genutzt werden kann. Die wichtigsten Anforderungen für Anodenmaterialien sind eine katalytische Aktivität für die Brennstoffoxidation um die Kinetik der Reaktion zu verbessern, als auch eine ausreichende elektronische und ionische Leitfähigkeit, wie sie auch bei der Kathode vorhanden sein soll. Das state-of-the-art Material für Anoden ist zurzeit Ni-YSZ Cermets,

wobei das Nickel für die Elektronenleitung und YSZ für die Ionenleitung sorgt. Damit dieses System jedoch funktioniert, müssen die beiden Komponenten als ein zusammenhängendes, sich gegenseitig durchdringendes Netzwerk hergestellt werden. Ni-YSZ Cermets besitzen jedoch einige entscheidende Nachteile. Eines der Hauptprobleme ist die Verkokung der Elektrode bei der Verwendung von kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen. Des Weiteren besteht eine Schwefelintoleranz, wodurch biogene Brennstoffe nicht eingesetzt werden können. Zusätzlich dazu kommt es beim Wechsel zu oxidierenden Atmosphären zur Bildung von NiO, was zu einer schlechteren elektronischen Leitfähigkeit führt und die mechanische Stabilität der Elektrode verringert, weshalb das Ausschalten einer SOFC mit Ni-YSZ Anode verkompliziert wird. Alternative Materialien wie zum Beispiel Cu-dotiertes CeO_2 zeigen wesentlich bessere Schwefeltoleranz und eine geringere Verkokung [14]. Viele Forschungen beschäftigen sich auch mit keramischen Anoden, größtenteils aus der Gruppe der Perowskite, wie zum Beispiel $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) [15], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ [16, 17] sowie $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STF) [18-20] und weiteren Materialien [21, 22].

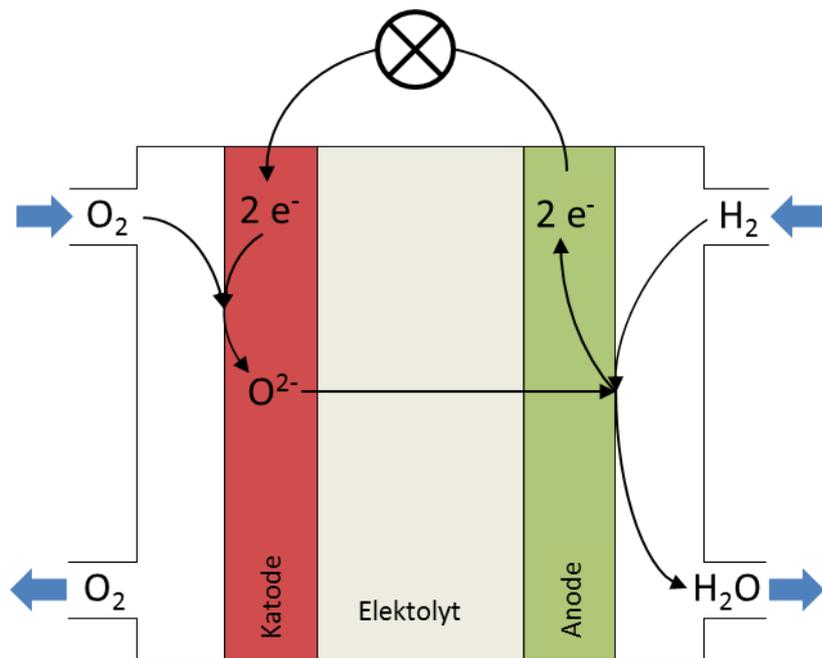
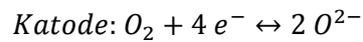
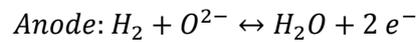


Abbildung 3: Schematische Darstellung der in einer SOFC stattfindenden Reaktionen

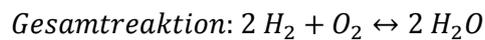
Formel 4



Formel 5



Formel 6



Die grundlegende Eignung von Materialien als Elektroden für Brennstoffzellen ist im Wesentlichen durch drei Faktoren festgelegt: die elektronische Leitfähigkeit, die ionische Leitfähigkeit und die Kinetik der elektrochemischen Reaktionen an der Oberfläche oder Dreiphasengrenze. Bei der Untersuchung von Elektrodenmaterialien für den Einsatz in befeuchtetem Wasserstoff ist für den kathodischen Einbau von Sauerstoffionen in das Elektrodenmaterial eine Wasserreduktion erforderlich. Formel 7 zeigt, dass für diese Reaktion der Transport von Sauerstoffleerstellen ($V_O^{\bullet\bullet}$) und Elektronen (e^-) an die Elektrodenoberfläche nötig sind (Abbildung 4).

Formel 7

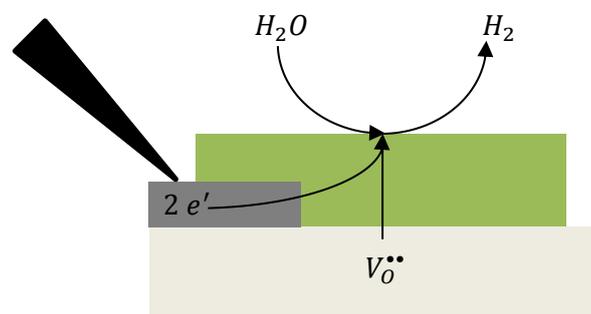
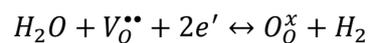


Abbildung 4: Sauerstoffeinbaureaktion bei Messungen in befeuchtetem Wasserstoff

Weit verbreitete Materialien für Elektroden, die sowohl Ionen als auch Elektronen leiten (mixed ionic electronic conductor, MIEC), sind Stoffe mit einer Perowskitstruktur. Benannt ist diese Struktur nach dem gleichnamigen Mineral mit der Summenformel CaTiO_3 . Zu der Strukturgruppe der Perowskite zählen generell solche Materialien, welche die allgemeine Summenformel ABO_3 aufweisen, wobei A ein Kation mit einem großen Ionenradius (häufig Elemente aus den Erdalkalimetallen) ist und B ein kleines Kation, welches bei katalytisch aktiven Perowskiten häufig ein Übergangsmetall ist [23]. Die A- und B-Kationenladung bei undotierten Materialien sind typisch 3-3 bzw. 2-4. Die ideale Perowskitstruktur baut sich aus einem kubisch flächenzentriertem Sauerstoffgitter auf. Die A-Kationen befinden sich dabei in den großen Kuboktaederlücken und sind somit zu zwölf Sauerstoffatomen koordiniert, während die B-Kationen in den kleineren Oktaederlücken sitzen. Bekannte Beispiele mit dieser Struktur sind neben dem bereits erwähnten Mineral noch BaTiO_3 , PbTiO_3 , LaFeO_3 , LaMnO_3 und das in dieser Arbeit untersucht SrTiO_3 , dessen Elementarzelle in Abbildung 5 dargestellt ist.

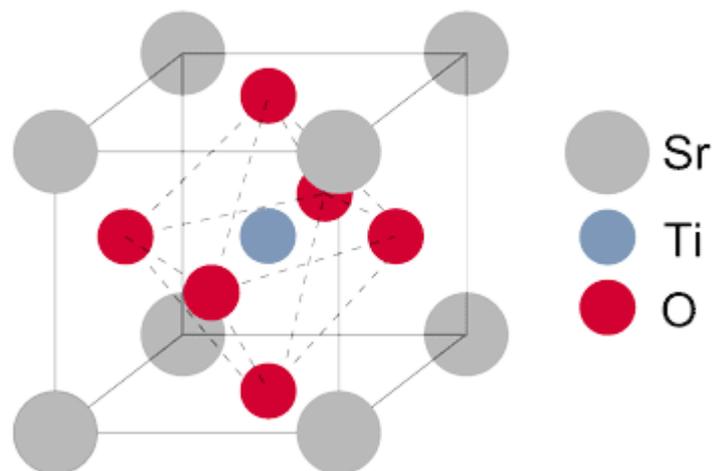


Abbildung 5: Elementarzelle des Perowskiten SrTiO_3

Diese Materialien sind im idealen Gitter jedoch weder Ionen noch Elektronen leitend, erst Gitterdefekte, genauer gesagt Punktdefekte, verursachen eine Leitfähigkeit.

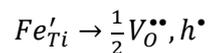
Eine Art dieser Defekte sind intrinsische Defekte. Diese sind thermisch aktiviert und treten somit in jedem realen Gitter auf. Beispiele, die am häufigsten auftreten sind:

- Frenkel Defekte: $O_O^x \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + O_i''$
- Schottky Defekte $nil \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + V_{Me}''$
- Elektronen Loch Generierung $nil \leftrightarrow e' + h^\bullet$

Frenkel und Schottky Defekte sorgen dabei für Ionenleitung und die Elektronen Loch Generierung für die elektronische Leitfähigkeit. Diese Art von Defekten spielt bei stark dotierten Materialien jedoch nur eine kleine Rolle und ist für eine realistische Nutzung des Materials als Elektrode nicht ausreichend.

Die zweite Art der Punktdefekte sind extrinsische Defekte. In diesem Fall werden bewusst dem Material fremde Elemente zugegeben, die eine andere Ladung aufweisen, als die Elemente, die sie ersetzen. Das hat zur Folge, dass im Vergleich mit dem idealen Gitter positive oder negative Relativladungen entstehen, welche durch weitere Defekte ausgeglichen werden müssen. Beim Fe-dotierten SrTiO₃ (STF) wird das vierwertige Titan durch ein dreiwertiges Eisen ersetzt, wodurch eine negative Relativladung, entsteht, welche wiederum durch einen Defekt mit positiver Relativladung ausgeglichen werden muss. In den meisten Fällen ist das eine Sauerstoffleerstelle oder ein Elektronenloch (Formel 8).

Formel 8



In dieser Arbeit wird STF als mögliches Anodenmaterial für SOFCs untersucht. Die reduzierende Wasserstoff-Atmosphäre verursacht, dass die extrinsischen Defekte hauptsächlich durch Sauerstoffleerstellen kompensiert werden, wodurch die ionische Leitfähigkeit des Materials zustande kommt.

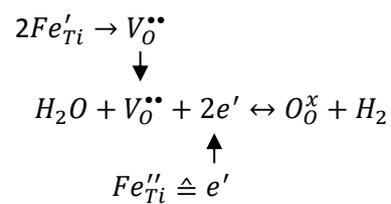
Die elektronische Leitfähigkeit entsteht dadurch, dass anstelle des dreiwertigen Eisen auch zu einem gewissen Anteil zweiwertiges Eisen vorhanden ist. Die Änderung der Wertigkeit kann man sich auch als Elektronen vorstellen (Formel 9), welche sich von einem zum nächsten Eisenatom bewegen, wodurch die elektronische Leitfähigkeit zustande kommt. [24, 25]

Formel 9

$$Fe'_{Fe} \triangleq e'$$

Die katalytische Aktivität des Eisens bietet zusätzlich noch eine Verbesserung der Reaktionskinetik. Somit verursacht bzw. beeinflusst die Eisendotierung des SrTiO₃ alle grundlegenden Eigenschaften, die für den Einbau von Sauerstoffionen benötigt werden (Formel 10). In [26] wurde bereits SrTi_{0,7}Fe_{0,3}O₃ untersucht und dessen Eigenschaften bestimmt. Die entscheidende Fragestellung dieser Arbeit war es nun herauszufinden, ob eine erhöhte Eisendotierung die elektronische und ionische Leitfähigkeit verbessert und ob die erhöhte Eisenmenge auch zu einer höheren katalytischen Aktivität führt und somit die Kinetik der Oberflächenreaktionen verbessert. Aus diesem Grund werden die beiden Materialien SrTi_{0,3}Fe_{0,7}O_{3-δ} (STF 37) und SrTi_{0,7}Fe_{0,3}O_{3-δ} (STF 73) miteinander verglichen.

Formel 10



Die Eigenschaften wurden mit Hilfe von Impedanzspektroskopie und Van der Pauw Vierpunktmessungen (DC) durchgeführt

2. Experimentell

2.1. Probenherstellung

Für die impedanzspektroskopischen Messungen wurden Mikro- und Makroelektroden hergestellt. Mikroelektroden sind dünne Probenschichten mit einer Größe zwischen $0.4 \times 0.12 \text{ mm}^2$ und $0.4 \times 0.18 \text{ mm}^2$. Für eine vollständige Polarisierung des Probenmaterials wurden für eine bessere Elektronenleitung zwei ineinandergreifende, kammartige Stromsammler aus Platin ober- und unterhalb der STF-Probenschicht verwendet. Makroproben hatten als Elektrode $5 \times 5 \text{ mm}^2$ große Dünnschichten die mit einem Platingitter ($5 \text{ }\mu\text{m}$ stegbreite, $10 \text{ }\mu\text{m}$ Maschenweite) hergestellt wurden.

Das Substrat, auf welchem die Dünnschichten abgeschieden wurden, war in den meisten Fällen einkristallines, 8% Yttrium dotiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) mit der Orientierung [100] in den Formaten $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ (Mikroproben) und $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ (Makroproben) der Firma CrysTec, Deutschland. Für einige Leitfähigkeitsmessungen wurde als Substrat Magnesiumoxid mit der Orientierung [100] und der Größe $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ebenfalls der Firma CrysTec, Deutschland, verwendet.

Um die unterschiedlichen Strukturen der Mikroelektroden bzw. das Pt-Gitter bei den Makroproben herausarbeiten zu können, wurden zwei ähnliche Herstellungsrouten gewählt. In Abbildung 6 sind beide Herstellungsverfahren schematisch dargestellt.

Elektroden mit eingebettetem Stromsammler wurden nach der Herstellungsweise gezeigt in Abbildung 6-a produziert. Im ersten Schritt wurde eine Platinschicht mittels Magnetronspütern auf das Substrat aufgebracht. Dabei wurde zuerst 11 Sekunden Titan bei einem Argondruck von $7 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ und einer Stromstärke von 100 mA gesputtert, um eine 2-3 nm dicke Ti-Schicht zu erhalten, die als Haftvermittler zwischen dem Substrat und der Pt-Schicht dienen sollte. Der eigentliche Stromsammler aus 100 nm Platin wurde hergestellt, indem bei $2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ und 100 mA für 125 Sekunden gesputtert wurde.

Anschließend wurde die Form des Stromsammlers festgelegt. Dazu wurde im Reinraum auf die Platinschicht eine etwa 2 µm dicke Photolackschicht mittels Spincoating (3 mal 30 s bei 100 rps) aufgetragen. Die Bestimmung der Struktur erfolgte durch das Auflegen und Positionieren einer Lithographiemaske mit Hilfe eines Mask Aligners und eines optischen Mikroskops. Mittels UV-Belichtung wurden nun die Bereiche des Photolackes vernetzt, welche nicht von der Maske abgedeckt waren. In einer Entwicklerlösung wurden die vernetzten Stellen nicht so schnell gelöst, wodurch die negative Struktur der Photomaske nun als Lackschicht auf der Probe abgebildet war.

Durch die Lackschicht wurden beim anschließenden Ionenstrahlätzen die darunterliegenden Platinstrukturen geschützt, während die Platinschicht auf den Bereichen ohne Lackschicht entfernt wurde. Das Ionenstrahlätzen erfolgte bei einem Argondruck zwischen $8.5 \cdot 10^{-5}$ und $1.3 \cdot 10^{-4}$ mbar, einer Beam-Spannung zwischen 2 und 3 kV und einer Extractor-Spannung zwischen 1.5 und 4 kV. Für das Durchätzen einer 100 nm Platinschicht und einer 2-3 nm Titanunterschicht benötigte man bei den angegebenen Parametern 6 bis 18 Minuten.

Die restliche Lackschicht über der Platinstruktur konnte nun einfach in Ethanol gelöst werden, wodurch man schließlich die gewünschte Kammstruktur im Falle der Mikroelektroden bzw. ein Platingitter bei den Makroelektroden erhalten hat.

Die Dünnschichten des Elektrodenmaterials wurden mittels Laserdeposition (Pulsed Laser Deposition, PLD) hergestellt. Die Abscheidung erfolgte bei 650°C Substrattemperatur und in einer 0.02 mbar Sauerstoff-Atmosphäre. Zur Deposition wurde ein KrF-Laser verwendet, der mit einer Leistung von 400 mJ und einer Frequenz von 5 Hz betrieben wurde. Unter den angegebenen Parametern erreichte man nach einer Depositionszeit von 30 Minuten (9000 Pulse) eine Schichtdicke von etwa 300 nm. In einer vorangegangenen Arbeit wurden diese Parameter für die Herstellung von gleichmäßig, flächendeckenden Schichten als optimal ermittelt [26].

Da im Falle der Mikroelektroden keine flächendeckende Schicht über das gesamte Substrat gewünscht war, wurden die Schritte der Photolithographie (Spincoating, UV-Belichtung, Entwicklung) und des Ionenstrahlätzens nochmals, mit denselben

Parametern, wiederholt, um so die einzelnen, rechteckigen Mikroelektroden mit den Maßen 0.4×0.1 bis $0.4 \times 0.18 \text{ mm}^2$ zu erzeugen. Beim Ionenstrahlätzen ergaben sich dann Ätzzeiten von 40 bis 54 Minuten um die 300 nm dicke STF-Schicht zu entfernen.

Abbildung 6-b zeigt schematisch die Herstellung von Proben mit Stromsammelern oberhalb des Elektrodenmaterials. Hier wurde zuerst auf den YSZ-Einkristallen STF mittels PLD abgeschieden. Für die Mikroelektroden wurde das STF, analog zu der anderen Probe, in rechteckige Mikroelektroden unterteilt. Die Stromsammelern wurden auf dem Material mittels Lift-off-Technik hergestellt. Dazu wurde zuerst im Reinraum mittels Spincoating eine etwa $1 \mu\text{m}$ dicke Lackschicht (30 s, 80 rps) abgeschieden. Auf dieser wurde die positive Lithographiemaske mit der gewünschten Struktur (Kammgeometrien, Gitter) positioniert und 60 s mittels UV-Lampe belichtet. Die nicht belichteten Stellen wurden abermals in einer Entwicklerlösung entfernt, wodurch man eine Lackschicht auf den Stellen erhalten hat, auf denen sich später kein Platin befinden sollte. Anschließend wurde, wie bei der vorigen Probe, 2-3 nm Titan und 100 nm Platin auf die Proben gesputtert. Das Legen der Probe in Ethanol bewirkte nun, dass sich der Photolack unterhalb der Platinschicht löste und damit auch die darauf liegende Metallschicht vom Probenmaterial mit entfernte, weshalb nur die gewünschte Stromsammelern-Struktur übrig blieb. Beim Lift-off Verfahren wurde die Fläche zwischen den Stromsammlern nicht mit Ionen bombardiert und hat somit noch fast die gleiche Struktur, wie nach der PLD Abscheidung.

Die einzelnen Parameter zur Probenherstellung sind in tabellierter Form nochmals in [Angang i](#) zusammengefasst.

Die zwei unterschiedlichen Herstellungsrouten waren nötig, da das Herauslösen der Photolackschicht beim Lift-off Verfahren eine ungleichmäßige Oberfläche zurück gelassen hat (Abbildung 7). Auf dieser Oberfläche war es demnach nicht möglich eine gleichmäßig flächendeckende Elektrodenschicht abzuschneiden. Daher musste für die Herstellung der eingebetteten Stromsammelern das aufwendigere Ionenstrahlätzen eingesetzt werden, da dieses Verfahren eine glatte Stromsammelernkante garantieren konnte. Jedoch verursachte dieses Verfahren auch eine Überätzung der Struktur, was zur Folge hatte, dass im Vergleich zur Lithographiemaske der Stromsammelern an jeder Seite um $1 \mu\text{m}$ kürzer war,

als die Vorlage. Bei der Lift-off-Methode ist das Gegenteil der Fall, wodurch die Strukturen um 1 µm breiter waren als die gewünschte Form der Lithographiemaske.

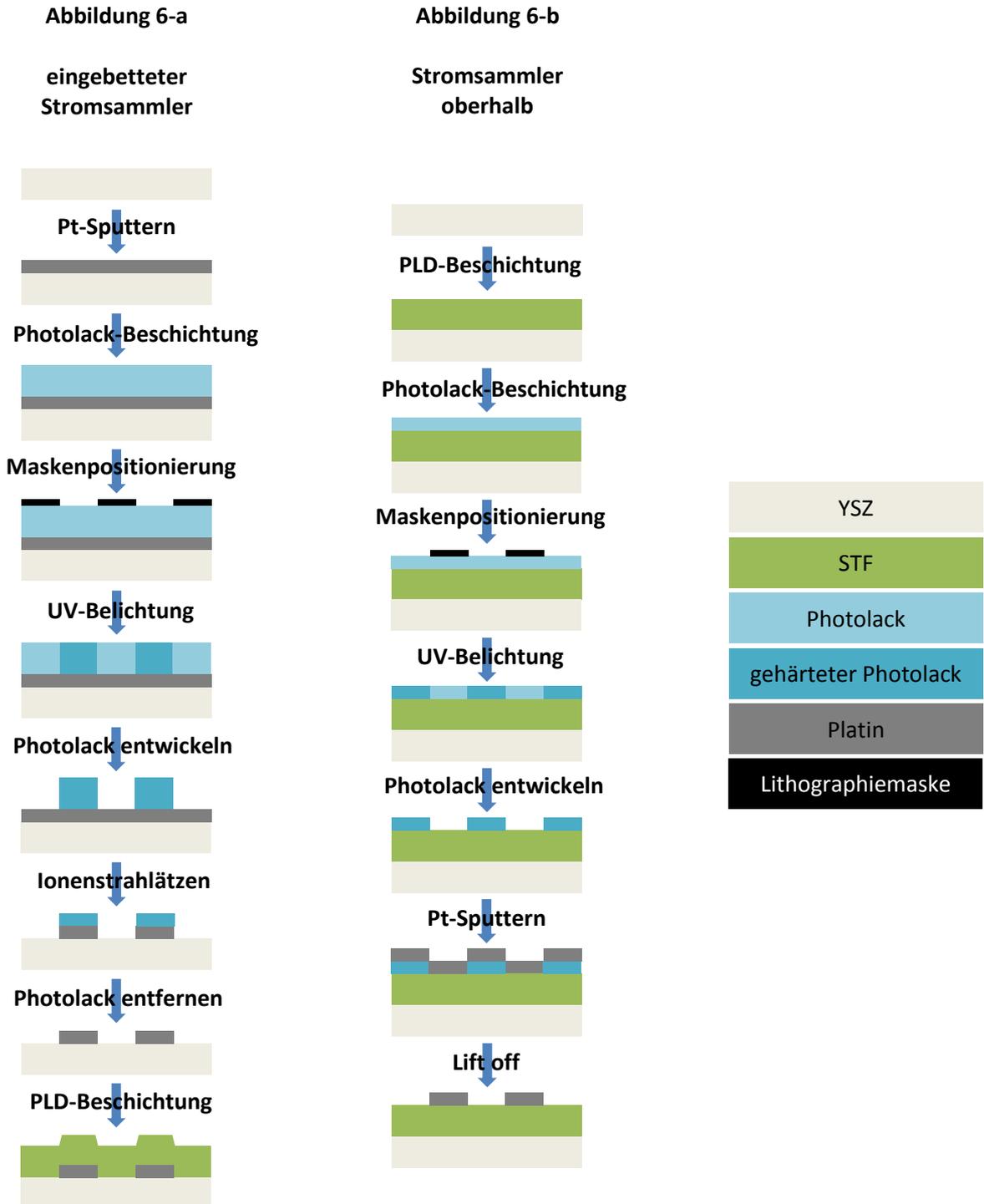


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Probenherstellungsverfahrens

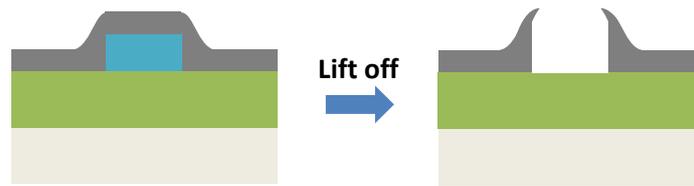


Abbildung 7: Kantenbildung bei Lift-off Verfahren

2.2. Messung der Mikroelektroden

Zu Untersuchung der Materialeigenschaften und des Einflusses von verschiedenen Geometrieparametern wurden verschiedene Formen des in sich greifenden, kammartigen Stromsammlers mit unterschiedlichen Fingerabständen (5 μm , 15 μm und 30 μm) und Fingerbreiten (5 μm , 15 μm und 30 μm) hergestellt. Aus der Kombination der unterschiedlichen Größen ergeben sich somit neun verschiedenen Kammstrukturen (Abbildung 8) mit unterschiedlichen Parametern wie Dreiphasengrenze, freie Elektrodenfläche, etc. Die Proben wurden anschließend in einem Mikromesstand gemessen (Abbildung 9). Dieser bestand aus einem gasdicht verschließbaren Drucktopf, in dessen Inneren sich ein Mikroofen befand, auf dem die Probe platziert wurde (Abbildung 10) und welcher über ein TMS 93 Temperaturkontroller der Firma Linkam Scientific Instruments, Vereintes Königreich, geregelt wurde. Zwischen der Probe und dem Ofen befand sich ein Saphirplättchen, welches als Schirmung für diverse Störungen diente. Kontaktiert wurden die Mikroelektroden mittels vergoldeten Edelstahlnadeln (EGON 0.4 Akupunkturnadeln), welche mit Hilfe von Mikromanipulatoren der Firma Mitutoyo, Japan, bewegt und einem optischen Mikroskop FS70Z-S, ebenfalls von der Firma Mitutoyo, Japan, über dem Messtopf beobachtet werden konnte. Die Impedanzmessungen wurden mit Hilfe Alpha-A high Performance Frequency Analyzer der Firma Novocontrol Technologies, Deutschland, in einem Bereich von 1 MHz bis 10 mHz aufgenommen, welcher über das Programm JavaLab gesteuert wurde.

Als Set-Temperatur wurde für die Mikroelektrodenmessungen immer 800°C gewählt. Die tatsächliche Proben­temperatur wurde über den Elektrolytwiderstand R_{Bulk} bestimmt (Formel 11 und Formel 12) [27]. Exakt gilt diese Methode jedoch nur für Kreiselektroden,

die im Verhältnis zur Dicke der gesamten Probe sehr klein sind und sich auf einem unendlich großen Substrat befinden. Da die verwendeten Proben jedoch eine rechteckige Form besaßen, wurde als Näherung der Durchmesser d einer Kreiselektrode gewählt, welche dieselbe Fläche wie die verwendeten Mikroelektroden hatte. Der Elektrolytwiderstand ergab sich aus dem Abszissenabstand des gemessenen Impedanzspektrums zum Nullpunkt. Mittels Formel 11 konnte daraus die Leitfähigkeit des Elektrolyten bestimmt werden. Formel 12 ist ein von der Arbeitsgruppe empirisch ermittelter Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Proben Temperatur T_{calc} . In dieser Arbeit wird stets T_{calc} als Temperatur angegeben.

Formel 11

$$\sigma_{Bulk} = \frac{1}{2 \cdot d \cdot R_{Bulk}}$$

Formel 12

$$T_{calc} = \frac{1}{4.80 \cdot 10^{-4} - 4.35 \cdot 10^{-4} \cdot \log(\sigma) - 1.01 \cdot 10^{-4} \cdot \log(\sigma)^2 - 1.98 \cdot 10^{-5} \cdot \log(\sigma)^3 - 1.95 \cdot 10^{-6} \cdot \log(\sigma)^4 - 7.57 \cdot 10^{-7} \cdot \log(\sigma)^5}$$

Daraus ergab sich für eine Set-Temperatur von 800°C eine reale Proben temperatur von etwa 650°C.

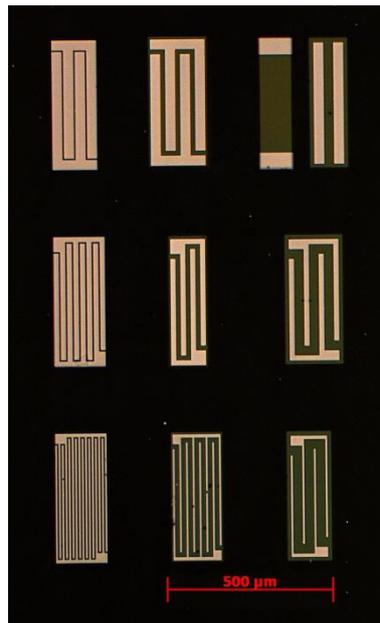


Abbildung 8: Geometrien der verwendeten Stromsammler für Mikroelektroden

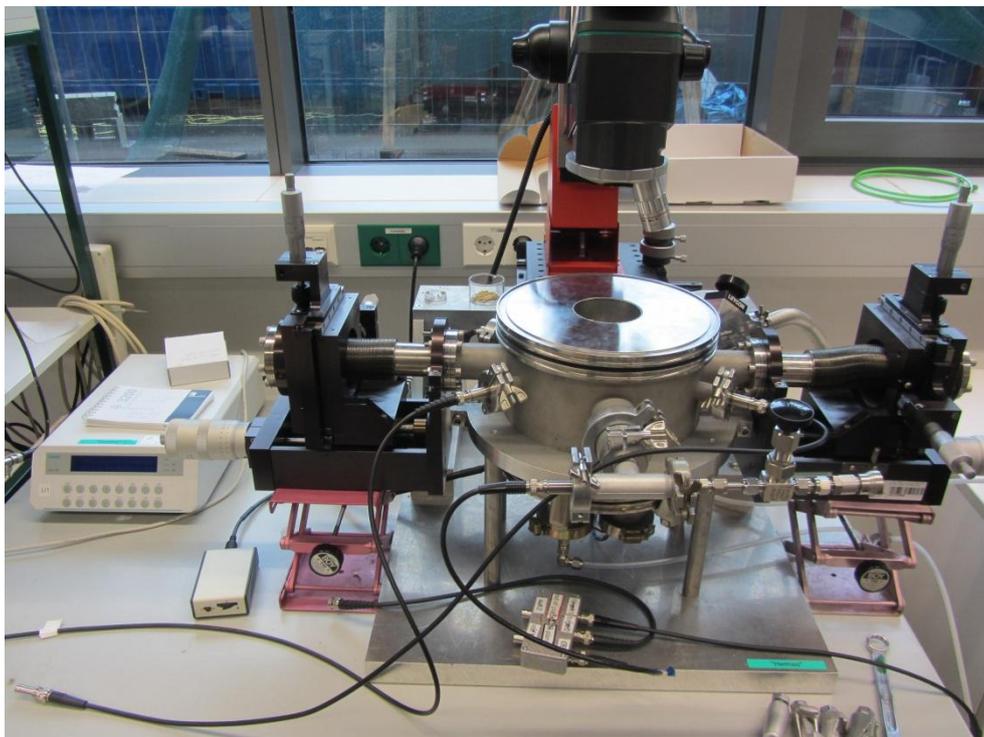


Abbildung 9: „Alter Messtopf“ für die Messung der Mikroelektroden [28]

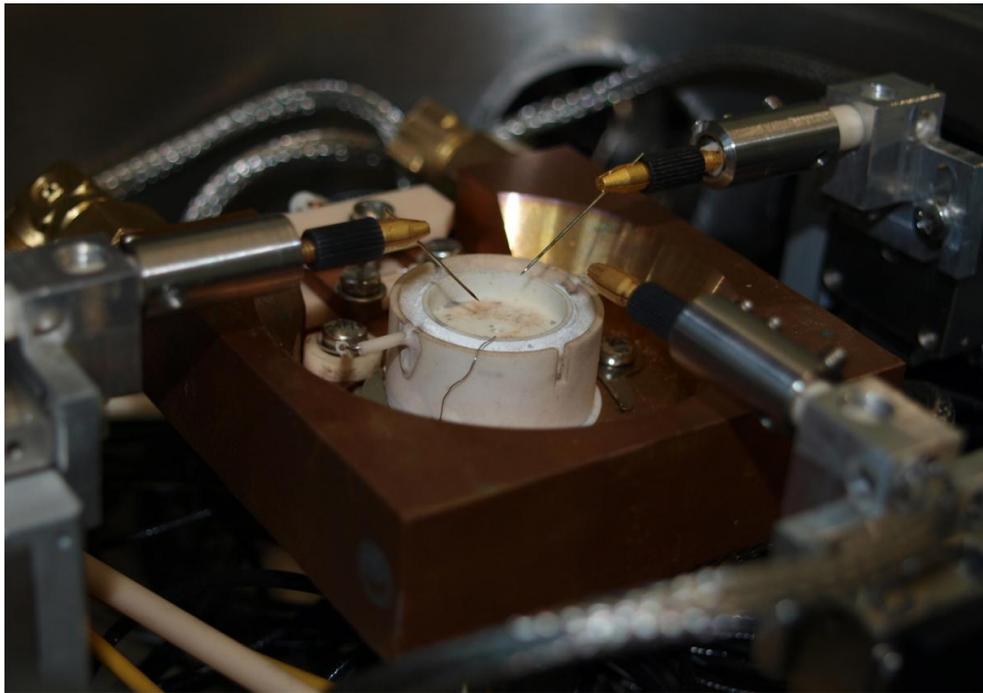


Abbildung 10: Mikroofen mit Kontaktierungsnaedeln, welche an Mikromanipulatoren befestigt sind [29]

Gemessen wurden die Mikroelektrodenproben in zwei unterschiedlichen Kontaktierungen. Zum einen in der in-plane Kontaktierung (Abbildung 11-a), bei der die Stromsammler gegeneinander kontaktiert und anschließend ein Impedanzspektrum aufgenommen wurde. In dieser Kontaktierung spielt hauptsächlich die elektronische Leitfähigkeit eine Rolle. Zum anderen wurde in der elektrochemischen Kontaktierung (Abbildung 11-b) gemessen, bei der die Stromsammlerfinger kurzgeschlossen und gegen eine um ein Vielfaches größere Gegenelektrode gemessen wurden. Aufgrund des Größenunterschiedes der Elektroden besaß die Gegenelektrode eine wesentlich bessere Kinetik und war deshalb im Impedanzspektrum nicht sichtbar.

Bei den elektrochemischen Mikroelektrodenmessungen haben eine Vielzahl von Faktoren einen Einfluss auf das Impedanzspektrum (siehe Kapitel 3.1.1.2). Abbildung 12 zeigt exemplarisch eine elektrochemische und eine in-plane Messung derselben Elektrode. Man sieht eindeutig den Unterschied in der Form des Impedanzspektrums. Die Messung in der

elektrochemischen Kontaktierung ergibt einen schönen Halbkreis, welcher durch ein einfaches RC-Glied als Ersatzschaltbild beschrieben werden kann. Wird ein Impedanzspektrum einer Elektrode mit limitierender Oberflächenreaktion mit einem RC-Glied gefittet, so entspricht der Widerstand dem Gleichstromwiderstand der Oberflächenreaktion des jeweiligen Materiales und die Kapazität der chemischen Kapazität. Da es in der Praxis jedoch immer weitere Faktoren gibt, die ein Impedanzspektrum beeinflussen können, wurde anstelle eines Kondensators ein Constant Phase Element (CPE) für das Ersatzschaltbild verwendet. Dieses CPE-Glied beschreibt einen nicht idealen Kondensator mit der Kapazität CPE_T , die um den Phasenfaktor CPE_p von der Idealität abweicht [30]. Mit Hilfe von Formel 13 kann aus einem gefitteten R-CPE-Glied die chemische Kapazität berechnet werden. Für die Beschreibung der in-plane Messung musste ein wesentlich komplexeres Schaltbild herangezogen werden. Analytisch beschrieben werden kann es durch ein Warburg Element, jedoch traten in der Praxis auch Abweichungen von diesem auf, weshalb nur der Gleichstromwiderstand der Mikroelektrode durch eine Serienschaltung von mehreren R-CPE-Gliedern ermittelt wurde.

Abbildung 11-a

in-plane
Kontaktierung

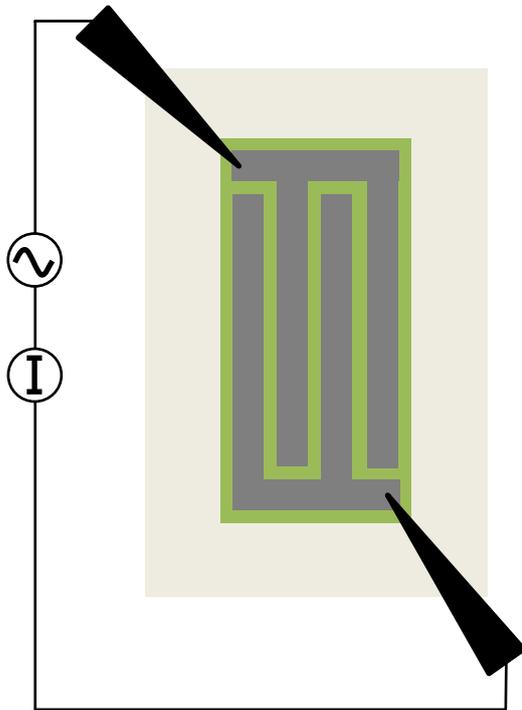


Abbildung 11-b

elektrochemische
Kontaktierung

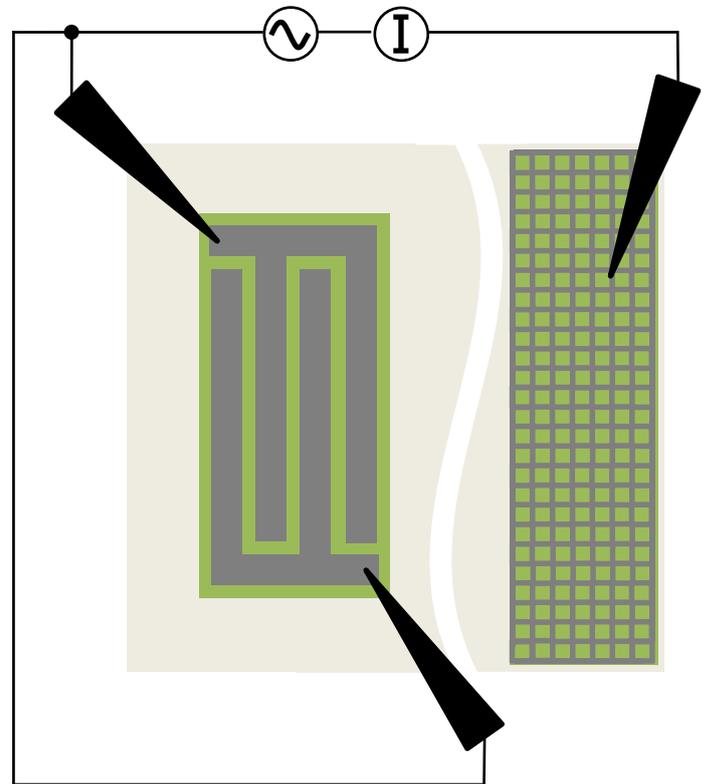


Abbildung 11: Darstellung der unterschiedlichen Kontaktierungen für die
Mikroelektrodenmessungen

Formel 13

$$C_{chem} = (R^{(1-CPE_P)} \cdot CPE_T)^{\left(\frac{1}{CPE_P}\right)}$$

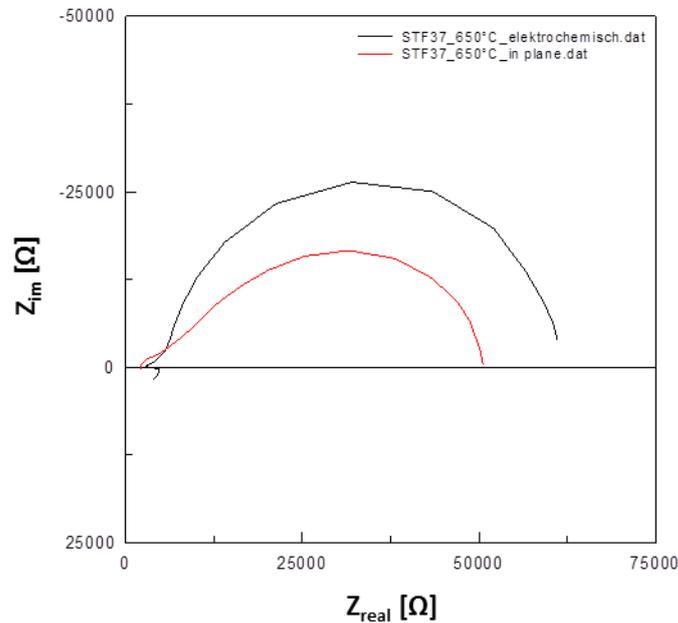


Abbildung 12: Gemessenes Impedanzspektrum einer STF 37 Mikroelektrode mit 5 μm Fingerabstand und 5 μm Fingerbreite in elektrochemischer und in-plane Kontaktierung, $T_{\text{calc}} = 650^\circ\text{C}$

2.3. Messung der Makroelektroden

Zur Bestimmung der Oberflächenwiderstände wurden Makroelektroden verwendet, welche auf einem $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ YSZ abgeschieden und mit einem gitterförmigen Platin Stromsammler unter- und oberhalb der Probenschicht versehen wurden (Abbildung 13). Die Breite der Pt-Streifen des Gitters war $5 \mu\text{m}$, der Streifenabstand betrug $10 \mu\text{m}$. Vermessen wurden sie in einem Messstand wie in Abbildung 14. Die Probe wurde dazu in einem Quarzblock zwischen einem Platin-Plättchen, welches die Gegenelektrode kontaktierte und zwei Pt-Ir-Drähten, welche die Arbeitselektrode auf der anderen Seite kontaktierten, geklemmt (Abbildung 15). Das gesamte Messschwert wurde anschließend in eine Quarzhülle gesteckt, welche gasdicht verschlossen wurde um eine befeuchtete Wasserstoff Atmosphäre erzeugen zu können. Zum Beheizen des Messaufbaues wurde

ein Rohröfen der Firma Carbolite Gero, Deutschland, über den Messstand geschoben, welcher von einem Euroterm C94 Thermoregler, Schneider Electric, Österreich, gesteuert wurde. Mit einem Keithly 2000 Multimeter, Keithly Instruments, USA, wurde die Temperatur im Messschwert gemessen. Die Impedanzspektren wurden wie im Mikroelektrodenmesstand mit einem Alpha-A high Performance Frequenzy Analyzer in einem Bereich von 1 MHz bis 10 mHz aufgenommen und der gesamte Messaufbau wurde über das Programm JavaLab gesteuert.

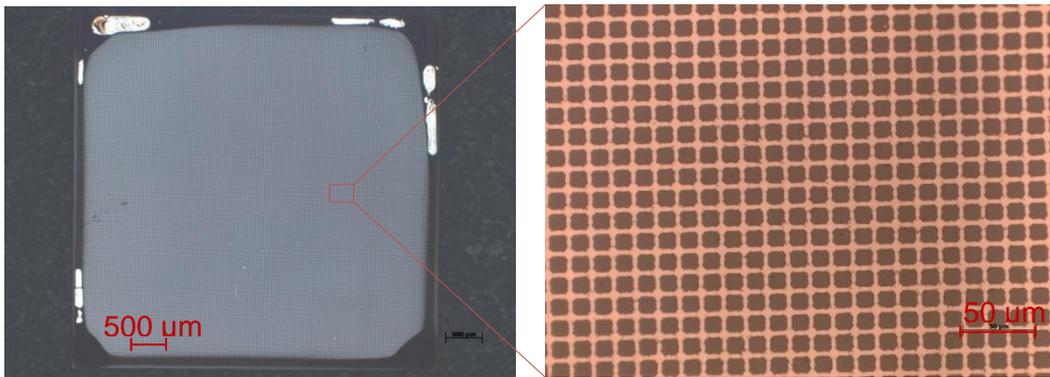


Abbildung 13: Makroelektrode mit Platin-Gitter

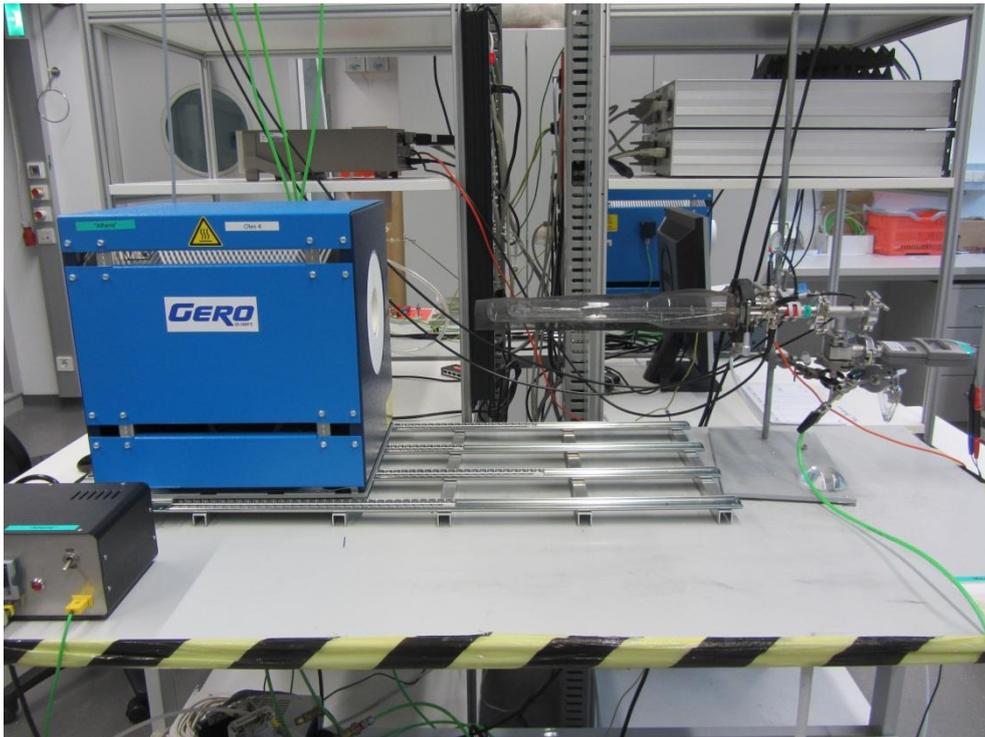


Abbildung 14: Messtand für die Messung von Makroelektroden

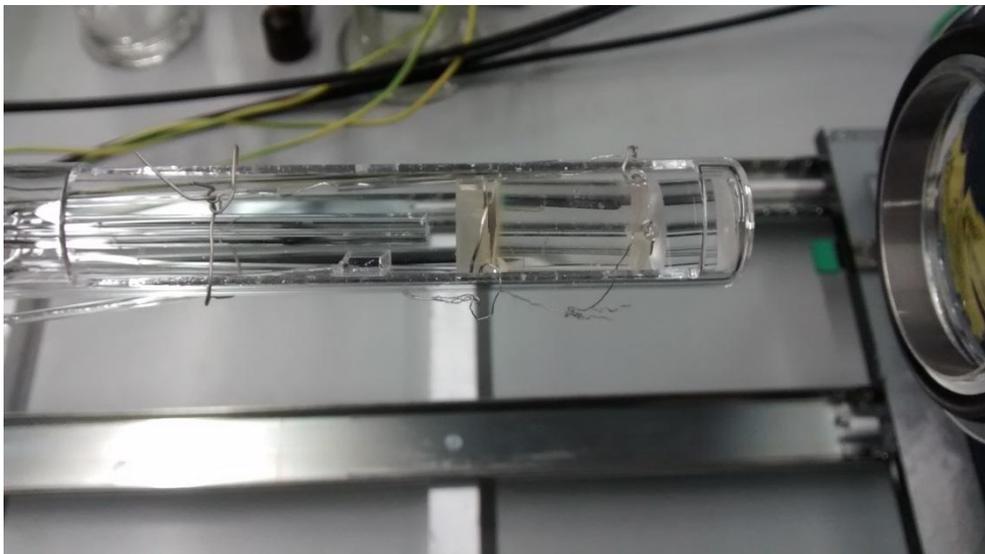


Abbildung 15: Messschwert des Messtandes zur Messung von Makroelektroden

3. Ergebnisse

3.1. Messung der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit

3.1.1. Mikroelektroden auf YSZ

Zur Untersuchung des elektronischen und ionischen Widerstandes wurden Impedanzmessungen von STF 37 Mikroelektroden auf YSZ bei einer Probertemperatur von 650°C durchgeführt

3.1.1.1. Ermittlung der Gleichstromwiderstände bei in-plane Messungen

Eine einfache und schnelle Auswertung der Impedanzmessungen bietet die vorhin erwähnte Ermittlung der Gleichstromwiderstände. Bei dieser Art der Auswertung wird nur der Widerstand der Arbeitselektrode (Halbkreisdurchmesser) vom Widerstand des YSZ (Abstand zum Nullpunkt) getrennt. Für diese Auswertung eignen sich nur in-plane Messungen, da diese fast ausschließlich vom elektronischen Widerstand des STF abhängig sind. Elektrochemische Messungen sind von zu vielen Faktoren abhängig und müssen mit anderen Methoden ausgewertet werden. Die Impedanzspektren wurden mit dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 16 gefittet, um so die Elektrodenwiderstände zu erhalten. In diesem einfachen Schaltbild können die CPE-Elemente keinen eindeutigen physikalischen Parametern zugeordnet werden und sind daher für die weitere Auswertung vernachlässigt worden. Aus den Impedanzwiderständen (R_{bulk}) wurde mittels Formel 14 die spezifischen Widerstände der STF-Elektrode berechnet. $l_{meander}$ steht dabei für die Meanderlänge, welche in Abbildung 17 dargestellt ist, d_{Finger} für den Abstand zwischen den beiden Stromsammlern und $d_{Schicht}$ für die Schichtdicke des Dünnschichtes, welche bei allen Proben etwa 300 nm betrug.

Formel 14

$$R_{spez} = R_{bulk} \cdot \frac{l_{meander} \cdot d_{Schicht}}{d_{Finger}}$$

Die Ergebnisse der Messungen für die Proben mit Stromsammler auf dem Probenmaterial (Abbildung 18) wurden über 46 Elektroden mit unterschiedlicher Stromsammmergeometrie gemittelt und 67 Messungen wurden auf Elektroden mit eingebettetem Stromsammmler (Abbildung 19) durchgeführt und für die Auswertung herangezogen. Über alle Elektroden gemittelt ergibt sich nun für die 'Stromsammmler oben'-Proben ein spezifischer Widerstand von $40 \pm 21 \Omega\text{cm}$ und für die Elektroden mit Stromsammmler unterhalb des STF $174 \pm 52 \Omega\text{cm}$.

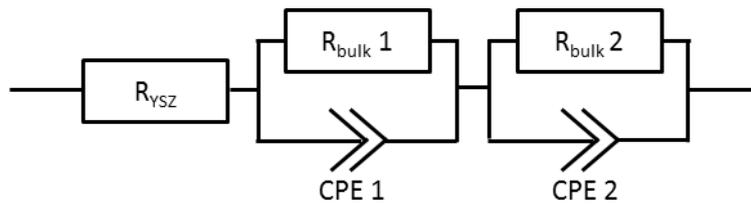


Abbildung 16: Ersatzschaltbild zur Bestimmung der Impedanzwiderstände

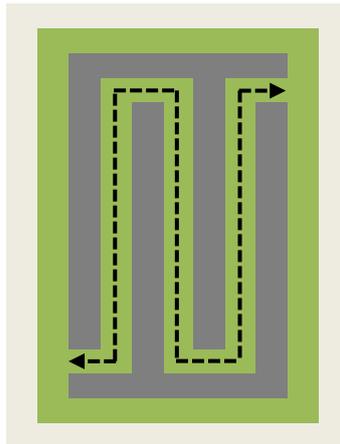


Abbildung 17: Darstellung der Meanderlänge

in plane, Stromsammler oben

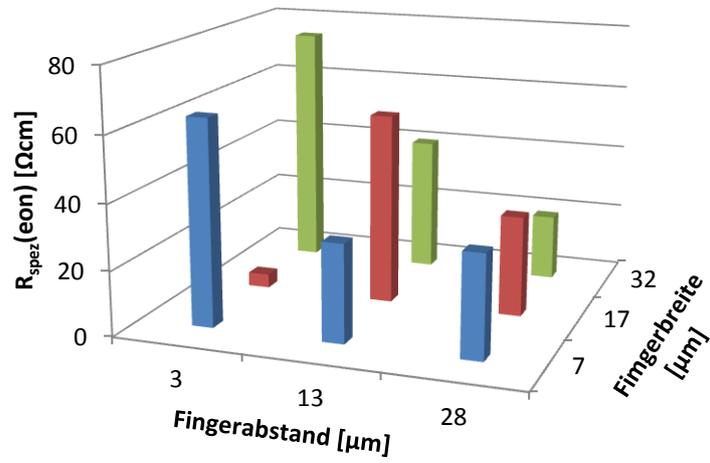


Abbildung 18: Spezifischer elektronischer Widerstand von STF 37 bei unterschiedlichen Stromsammmergeometrien oberhalb der Mikroelektrode, $T_{calc} = 650^{\circ}C$

in plane, Stromsammler unten

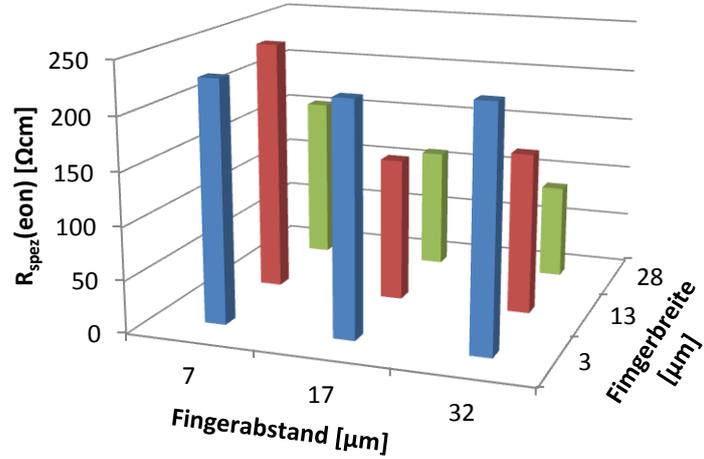


Abbildung 19: Spezifischer elektronischer Widerstand von STF 37 bei unterschiedlichen Stromsammmergeometrien unterhalb der Mikroelektrode, $T_{calc} = 650^{\circ}C$

3.1.1.2. *Simultane in plane/elektrochemische Auswertung*

Eine sehr gute Parametrisierung der gemessenen Impedanzspektren kann mit Hilfe des Schaltbildes aus Abbildung 20 und Abbildung 21 ermöglicht werden [31]. Die entscheidenden Parameter für das Spektrum sind hierbei der ionische Widerstand des Elektrolyten bei der Messung in der elektrochemischen Kontaktierung (Abbildung 20) R_{YSZ}^{ec} und der in-plane Kontaktierung (Abbildung 21) R_{YSZ}^{ip} , der flächenspezifische Oberflächenwiderstand $R_{surface}$ für die elektrochemische Oberflächenreaktion, der Übergangswiderstand zwischen Elektrolyt und Probenmaterial R_{int} , die Kapazität, welche zwischen den zwei Materialien entsteht C_{int} , die chemische Kapazität C_{chem} , sowie der ionische (R_{ion}) und elektronische (R_{eon}) Widerstand des STF.

Jedes Spektrum wird somit durch acht Parameter quantifiziert. Diese große Anzahl an Variablen würde beim klassischen Fitten eines einzelnen Spektrums sehr wahrscheinlich zu einer Überparametrisierung führen. Genau aus diesem Grund wurden die Messungen in zwei unterschiedlichen Kontaktierungen durchgeführt, um zwei Spektren mit einem Parameterset zu fitten. Dadurch wurde eine Überparametrisierung verhindert und erreicht, dass die Fit-Parameter physikalischen Größen zugeordnet werden konnten.

Die Übergangswiderstände und Kapazitäten (R_{int} , C_{int}) wurden als vernachlässigbar dargestellt, da sie zum Gesamtspektrum nur einen sehr geringen Teil beitragen. Somit wurde das variable Parameterset auf fünf Größen reduziert (R_{YSZ}^{ec} oder R_{YSZ}^{ip} , $R_{surface}$, C_{chem} , R_{ion} , R_{eon}), was eine signifikante Erhöhung der Genauigkeit zur Folge hatte. Die Parameter konnten nun mittels der in-plane und elektrochemischen Impedanzspektren ermittelt werden.

Für diese Art der Auswertung wurden ausschließlich Spektren herangezogen, die von Proben mit Stromsammler unterhalb des STF aufgenommen wurden, da der Platin-Stromsammler einen katalytischen Einfluss auf die Oberflächenreaktion hat (siehe Kapitel 3.2.1) und somit diese Ergebnisse nicht sinnvoll und eindeutig interpretierbar wären.

Alle neun Elektrodengeometrien wurden im Schnitt fünf Mal gemessen, und die Resultate aus dem Fit wurden für die Ergebnisse gemittelt, welchen in Abbildung 22 und Abbildung 23 graphisch dargestellt sind.

In Abbildung 22 ist der spezifische elektronische Widerstand zu sehen. Man erkennt einen Trend, der zeigt, dass zu den größeren Stromsammlergeometrien der Widerstand abnimmt. Dies gilt sowohl für die Fingerabstände als auch für die Fingerbreiten, wobei die Abnahme des Widerstandes mit größerer Fingerbreite wesentlich höher ist, als mit der Zunahme des Fingerabstandes. Insgesamt sind die spezifischen Widerstände aber konsistent bestimmbar und es ergeben sich Werte, die zwischen 107 und 176 Ωcm liegen.

Abbildung 23 zeigt den spezifischen ionischen Widerstand des STF 37. In Abbildung 24 sind schematisch die Leitungspfade der einzelnen Spezies eingezeichnet. Dabei ist ersichtlich, dass, im Falle des eingebetteten Stromsammlers, der Einfluss des ionischen Widerstandes auf das Impedanzspektrum auch von der Breite des Stromsammlers abhängig ist, da bei breiteren Fingern auch die Sauerstoffionen bzw. Sauerstoffleerstellen einen weiteren Weg zurücklegen müssen, um an einen STF-YSZ Übergang gelangen zu können. Dadurch ist bei der kleinsten Fingerbreite (3 μm) der Einfluss des ionischen Anteils am Gesamtwiderstand verhältnismäßig gering, was wiederum eine Auswertung sehr fehleranfällig macht. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse von diesen Messungen nicht ausgewertet worden und in Abbildung 23 nicht abgebildet. Dadurch, dass die Fingerbreite einen wesentlichen Einfluss auf die Genauigkeit der Berechnung hat, ist die Streuung wesentlich höher als bei dem elektronischen Widerstand. Es ergeben sich Werte zwischen 343 und 1644 Ωcm .

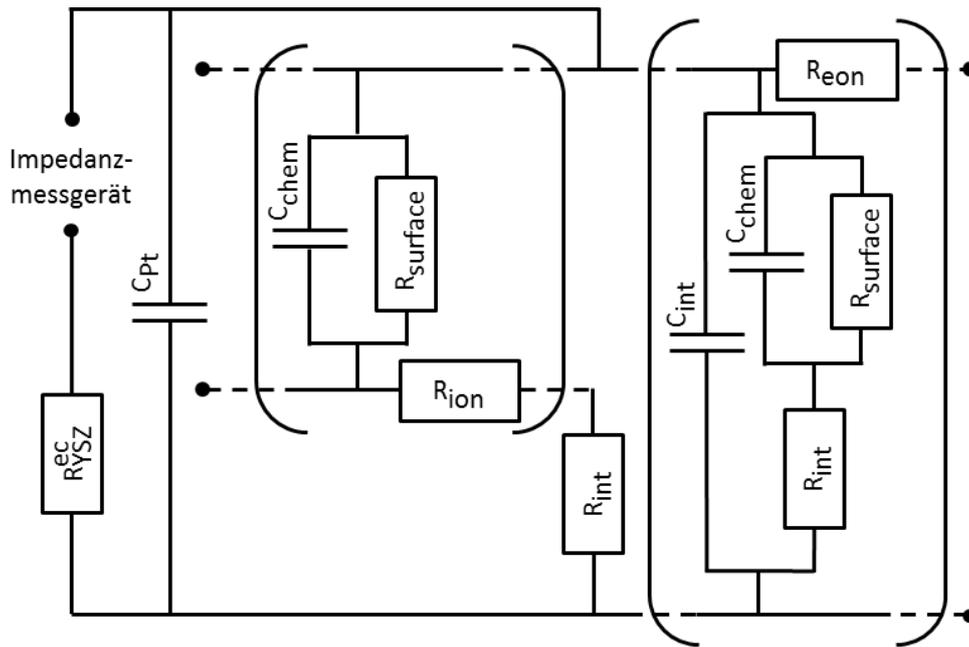


Abbildung 20: Ersatzschaltbild für elektrochemische Impedanzspektren mit eingebettetem Stromsammler

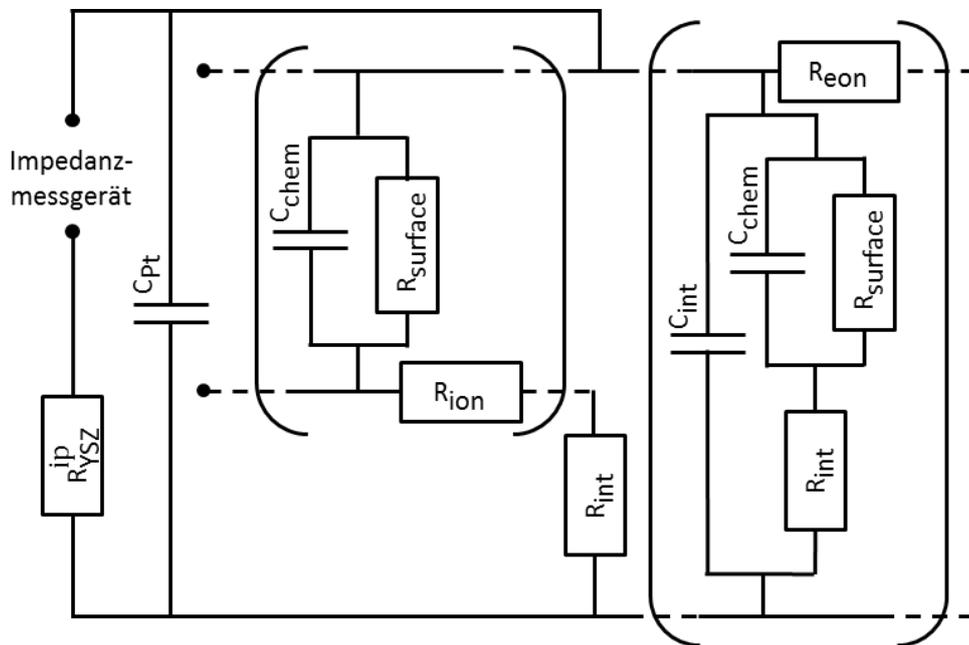


Abbildung 21: Ersatzschaltbild für in-plane Impedanzspektren mit eingebettetem Stromsammler

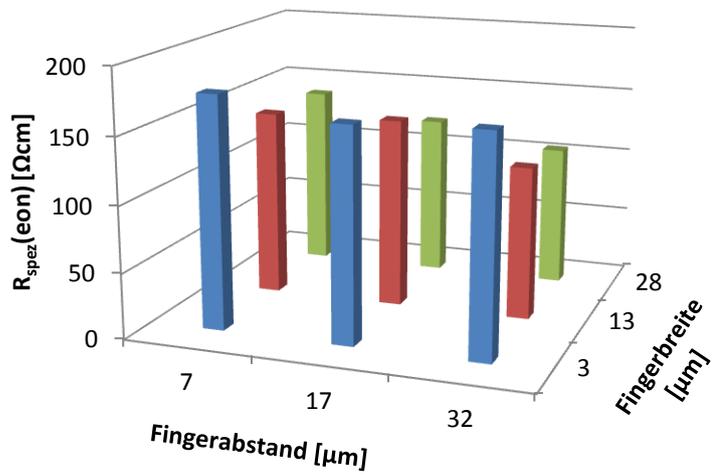


Abbildung 22: Spezifische elektronische Widerstände der verschiedenen Stromsammmergeometrien bei STF 37 Mikroelektroden, $T_{calc} = 650^\circ\text{C}$

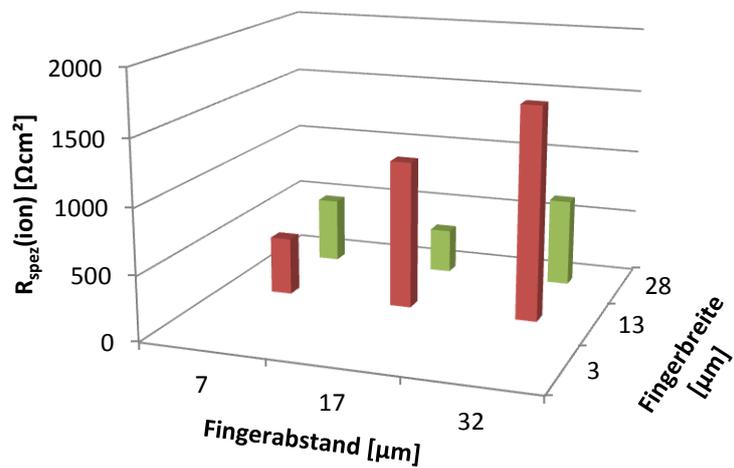


Abbildung 23: Spezifische ionische Widerstand der verschiedenen Stromsammmergeometrien bei STF 37 Mikroelektroden, $T_{calc} = 650^\circ\text{C}$

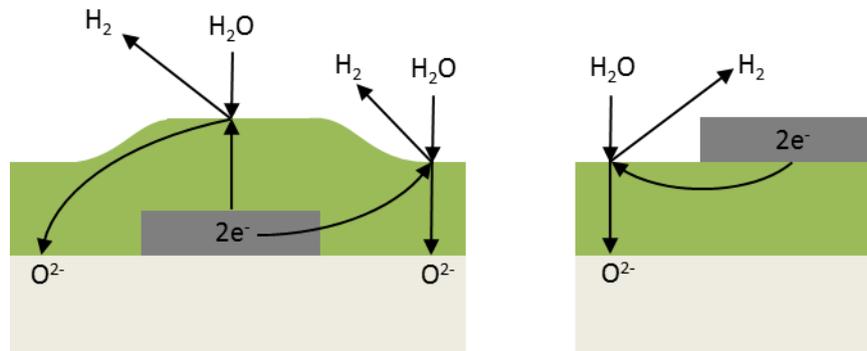


Abbildung 24: Leitungspfade beim Ioneneinbau bei unterschiedlicher Stromsammlerposition

Abbildung 25 zeigt nochmals die gemittelten Werte für den elektronischen und ionischen spezifischen Widerstand inklusive Standardabweichung. Obwohl die Streuung bei dem ionischen Widerstand recht hoch ist, kann man gut erkennen, dass dieser wesentlich höher ist, als der elektronische Widerstand. Bei den vermessenen STF 37 Proben ($T_{\text{calc}} = 650^\circ\text{C}$) ergibt sich für den elektronischen Widerstand ein gemittelter Wert von $143 \pm 45 \Omega\text{cm}$ und für den ionischen Widerstand ein Mittelwert von $843 \pm 625 \Omega\text{cm}$.

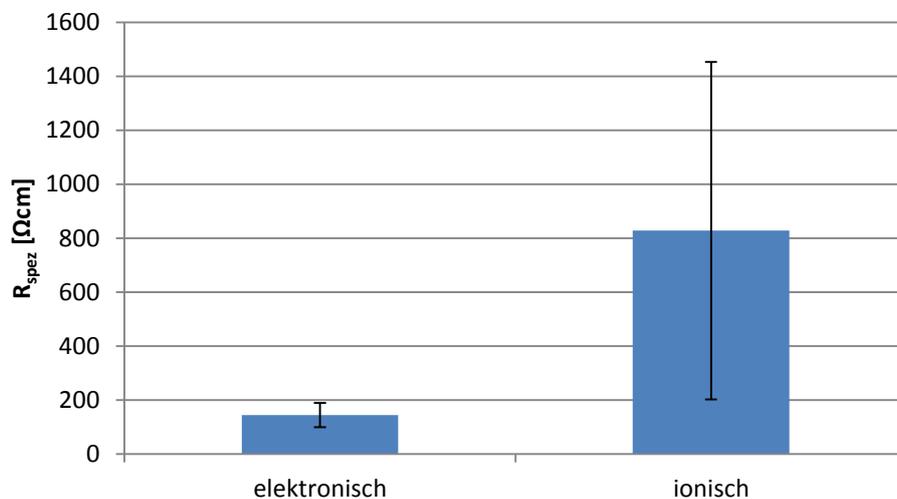


Abbildung 25: Gemittelten spezifische Widerstände von STF 37 Mikroelektroden bei 650°C

Neben dem elektronischen und ionischen Widerstand wurden auch noch der Oberflächenwiderstand (Abbildung 26) und die chemische Kapazität (Abbildung 27) in

dem Fitmodell berücksichtigt. Abhängig von der Fingergeometrie kann man bei beiden Parametern einen gewissen Trend erkennen. Mit zunehmender Fingerbreite und zunehmendem Fingerabstand steigt der ermittelte Oberflächenwiderstand an, wobei der Abstand der Stromsammelkämme einen größeren Einfluss hat. Die auf diese Art gemessenen und berechneten Werte gehen von 20 bis 58 Ωcm^2 . Da Oberflächenwiderstände je nach Material und Temperatur oft um Größenordnungen variieren, ist trotz Streuung die Materialeigenschaft damit gut bestimmt.

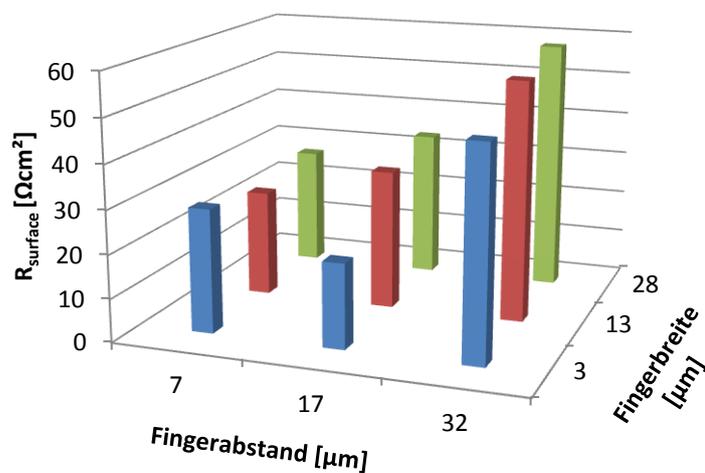


Abbildung 26: Oberflächenwiderstand der STF 37 Mikroelektroden bei unterschiedlichen Stromsammelgeometrien, $T_{\text{calc}} = 650^\circ\text{C}$

Die Variation bei der chemischen Kapazität sind nicht sehr ausgeprägt, der Trend geht von kleinen Fingerabständen und großen Fingerbreiten hin zu größeren Stromsammelentfernungen und feineren Stromsammlern. Der Einfluss der beiden Stromsammelgeometriegrößen auf den Anstieg der ermittelten Kapazität ist in diesem Fall etwa gleich groß. Die kleinste gemessene chemische Kapazität beträgt 89 Fcm^{-3} und der größte Wert 152 Fcm^{-3} .

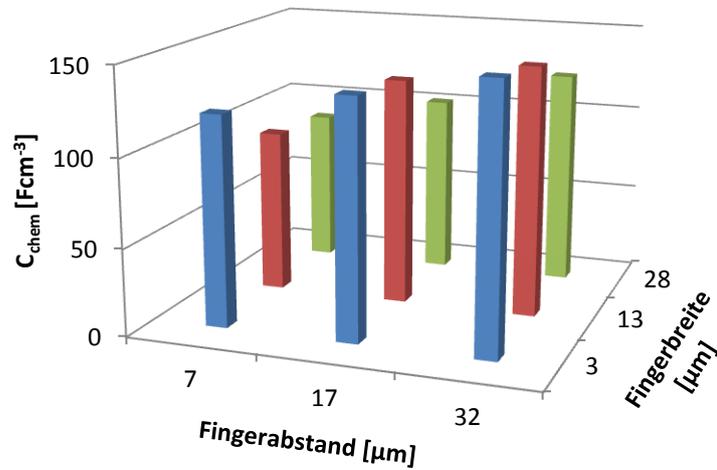


Abbildung 27: Chemische Kapazität der STF 37 Mikroelektroden bei unterschiedlichen Stromsammlergeometrien, $T_{\text{calc}} = 650^\circ\text{C}$

Abbildung 28-a und Abbildung 28-b zeigen die berechneten Werte für den Oberflächenwiderstand und die chemische Kapazität über alle Stromsammlergeometrien gemittelt. Wie schon bei dem elektronischen und ionischen Widerstand (Abbildung 25) kommt die hohe Standardabweichung aufgrund der Abhängigkeit des Messergebnisses mit der Geometrie des Platingitters zustande. Es wurde dennoch ein Mittelwert gebildet, um die gemessenen Werte für das STF 37 mit den gleichen Werten des STF 73 vergleichen zu können. Letztere wurden mit derselben Methode bereits in einer anderen Arbeit ermittelt. [31]

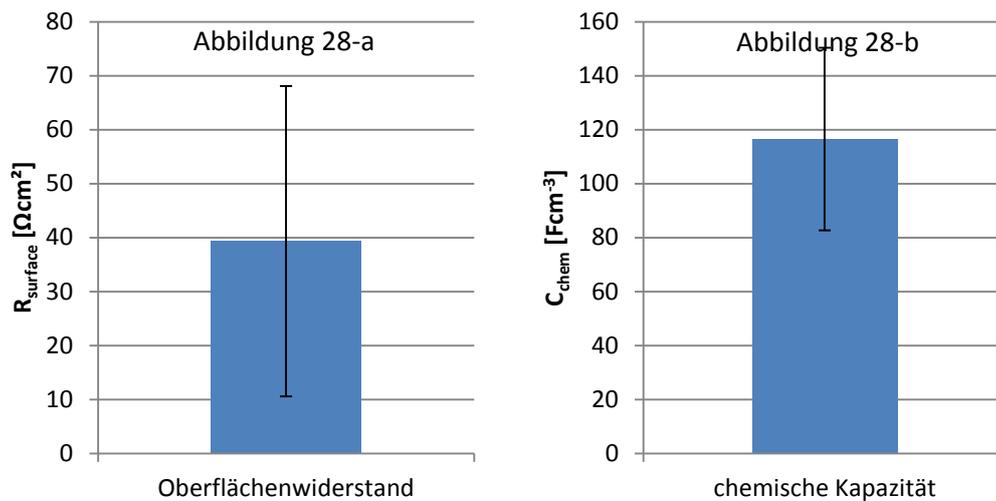


Abbildung 28: Gemittelten Werte für Oberflächenwiderstand und chemische Kapazität von STF 37 Mikroelektroden, $T_{\text{calc}} = 650^\circ\text{C}$

In Tabelle 1 sind nun die gemittelten Werte für den spezifischen elektronischen und ionischen Widerstand, der Oberflächenwiderstand und die chemische Kapazität des STF 37 gegen die Werte des STF 73 aufgetragen. Die wesentlich höheren Standardabweichungen bei STF 37 sind dadurch zu erklären, dass für die tabellierten Werte über neun verschiedenen Fingergeometrien gemittelt wurde, während für die Werte des STF 73 nur drei verschiedenen Geometrien gemessen wurden. Es zeigt sich hierbei, dass bis auf den ionischen Widerstand alle Parameter durch eine höhere Eisendotierung verbessert werden. Beim ionischen Widerstand ist wiederum eine Verdopplung des Widerstandes durch die höhere Dotierung zu erkennen.

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften von STF 37 und STF 73 bei 650°C

	STF 37	STF 73
$R_{\text{spez}} (\text{eon})$ [Ωcm]	144 ± 45	291 ± 70
$R_{\text{spez}} (\text{ion})$ [Ωcm]	827 ± 625	395 ± 105
R_{surface} [Ωcm^2]	39 ± 29	137 ± 42
C_{chem} [Fcm^3]	116 ± 34	160 ± 16

3.1.2. Mikroelektroden auf MgO

Eine weitere Methode den elektronischen und ionischen Widerstand eines Materiales zu bestimmen, ist die Impedanzmessung der Probenschicht auf einem sowohl elektronisch als auch ionisch isolierenden Material, wie zum Beispiel MgO. Da es nun keinen Leitungspfad zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode gibt, sind somit nur Messungen in der in-plane Kontaktierung möglich. Alle Widerstände, die durch den Elektrolyten verursacht werden, wie zum Beispiel Ionentransport oder Übergangswiderstände zwischen YSZ und STF, werden eliminiert und die gemessenen Widerstände stammen nur vom Transport durch die Probenschicht.

In Abbildung 29 ist ein theoretisches Impedanzspektrum dargestellt, welches bei einer Messung eines gemischten Leiters zwischen zwei metallischen, ionenblockierenden Elektroden entsteht. Dabei teilt sich das Spektrum in zwei Bereiche auf. Im hochfrequenten Bereich ändert sich die Polarität der angelegten Wechselspannung so schnell, dass sich sowohl Elektronen als auch Ionen im Material zwischen den Kontakten bewegen. Dadurch sind zwei parallele Leitungspfade möglich, wodurch eine Kombination aus dem elektronischen und ionischen Widerstand gemessen wird.

Bei niedrigeren Frequenzen ändert sich die Polarität der Spannung nur sehr langsam und die Elektronen und Ionen erreichen die Kontakte. Da diese jedoch nur elektronisch leitend sind, können nur die Elektronen umgesetzt werden, während sich die Ionen an der Kontaktstelle ansammeln. Damit ist der Ionenfluss gestoppt und der Widerstand im niederfrequenten Bereich stammt nur vom Elektronenfluss.

Das Spektrum in Abbildung 29 basiert auf einem vereinfachten Ersatzschaltbild. In der Realität ist der zweite Halbkreis oft durch ein Warburg-Element beschreibbar, da die chemische Kapazität dafür sorgt, dass es zu einer Abweichung vom idealen Halbkreis kommt. Aufgrund der verwendeten Messanordnung, bei der sich beide Kontakte auf derselben Probenseite befanden, ist jedoch auch dieses Fit-Modell nicht mehr ausreichend. Als Ersatzschaltbild wurde daher eine einfache Serienschaltung von R-CPE-Gliedern herangezogen und die Auswertung wurde auf die Ermittlung der DC-Widerstände beschränkt.

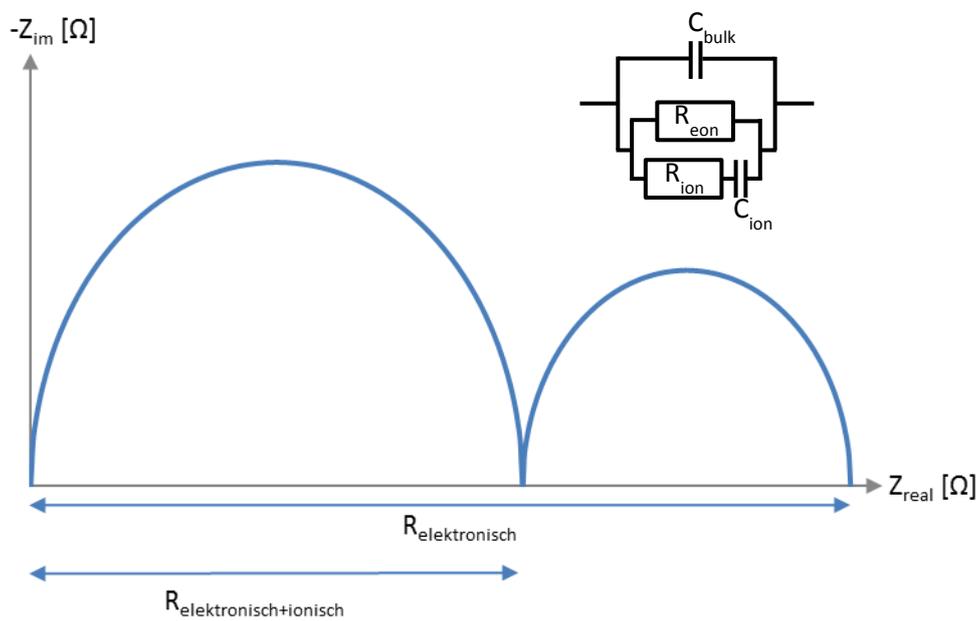


Abbildung 29: Idealisiertes Impedanzspektrum für MIEC Proben zwischen zwei metallischen Kontaktierungen und entsprechendes Ersatzschaltbild

In Abbildung 30 ist exemplarisch eines der gemessenen Impedanzspektren herausgegriffen. Es zeigt sich hier, dass wie vorhin beschrieben, das Spektrum aus zwei Halbkreisen aufgebaut ist, aus welchen der elektronische und ionische Widerstand berechnet werden kann. Aus den gemessenen Widerständen für den hoch- und niederfrequenten Teil (R_{HF} , R_{LF}) können mit Hilfe von Formel 15 und Formel 16 der elektronische und ionische Widerstand (R_{eon} , R_{ion}) berechnet werden. Wie schon im vorigen Kapitel wurden die entsprechenden spezifischen Widerstände mit Hilfe von Formel 14 berechnet.

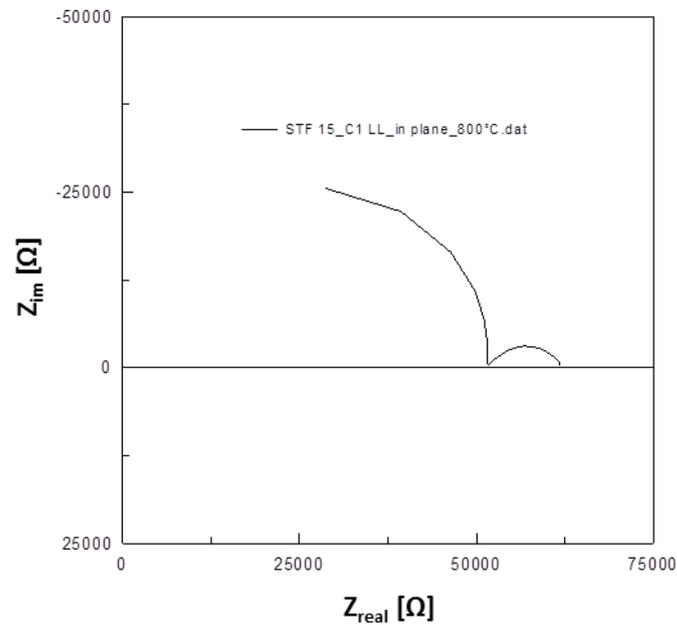


Abbildung 30: Impedanzspektrum einer STF 37 Mikroelektrode auf MgO

Formel 15

$$\frac{1}{R_{eon}} = \frac{1}{R_{HF} + R_{LF}}$$

Formel 16

$$\frac{1}{R_{ion}} = \frac{1}{R_{HF}} - \frac{1}{R_{HF} + R_{LF}}$$

Mikroelektrodenmessungen auf MgO wurden für STF 37 und STF 73 durchgeführt. Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen den elektronischen und ionischen spezifischen Widerstand für STF 37, und in Abbildung 33 und Abbildung 34 sind die Widerstände für STF 73 abgebildet.

Für die ermittelte elektronische Leitfähigkeit des STF 37 erkennt man eindeutig einen abnehmenden Trend des Widerstandes mit zunehmendem Stromsammlerabstand, während die Fingerbreite des Stromsammlers keinen merklichen Einfluss auf die Messung hat. Dasselbe Ergebnis kann man auch beim STF 73 erkennen.

Bei dem ionischen Widerstand kann man im Falle des STF 37 keine Abhängigkeit von der Stromsammlergeometrie erkennen, während beim STF 73 der ermittelten ionische Widerstand mit größer werdendem Stromsammlerabstand zunimmt.

Die Mittelwerte für alle Stromsammlergeometrien sind in Tabelle 2 aufgelistet und in Abbildung 35 dargestellt. Dabei ist eindeutig zu erkennen, dass sowohl der elektronische als auch der ionische Widerstand des STF 37 geringer ist als der des STF 73. Der elektronische Widerstand ist beim STF 37 um das Drei- bis Vierfache geringer, während der ionische Widerstand sogar um das Neunfache niedriger ist.

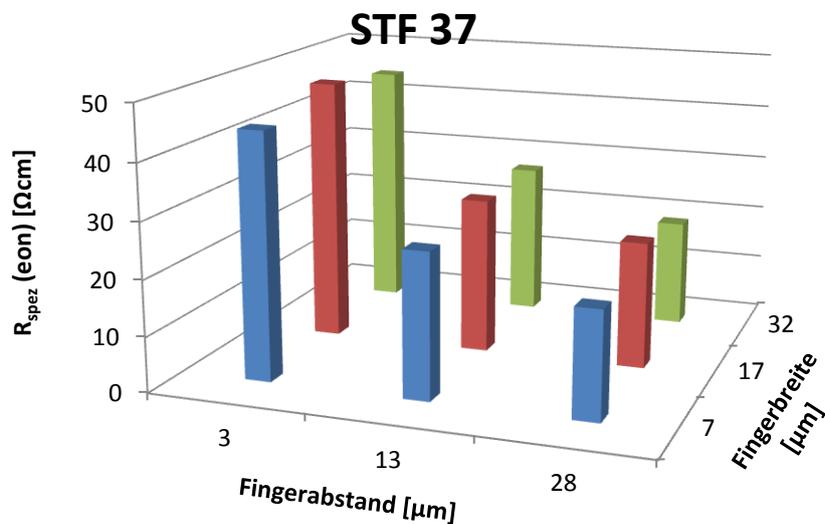


Abbildung 31: Spezifische elektronische Widerstände von STF 37 ermittelt durch Impedanzmessungen von Mikroelektroden auf MgO bei 650°C

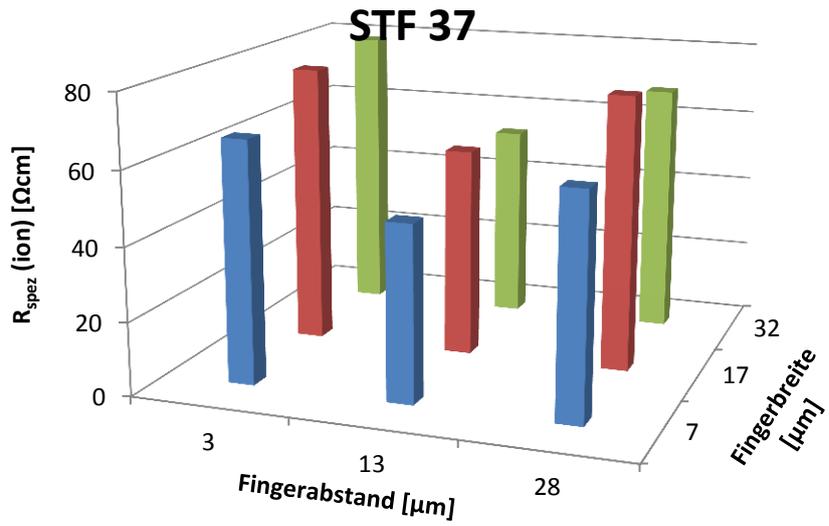


Abbildung 32: Spezifische ionische Widerstände von STF 37 ermittelt durch Impedanzmessungen von Mikroelektroden auf MgO bei 650°C

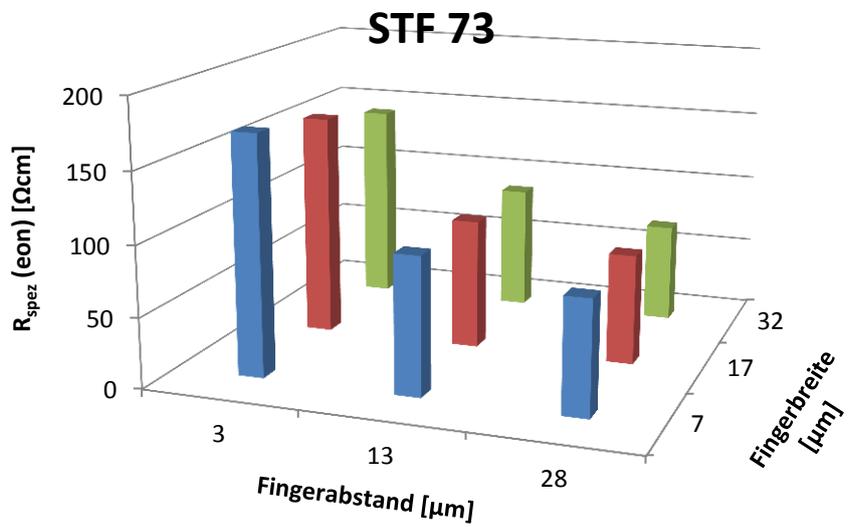


Abbildung 33: Spezifische elektronische Widerstände von STF 73 ermittelt durch Impedanzmessungen von Mikroelektroden auf MgO bei 650°C

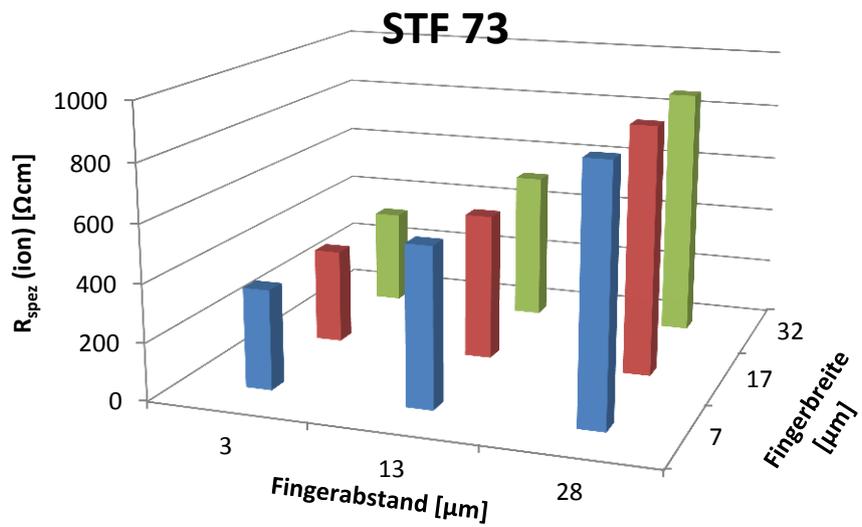


Abbildung 34: Spezifische ionische Widerstände von STF 73 ermittelt durch Impedanzmessungen von Mikroelektroden auf MgO bei 650°C

Tabelle 2: Gemittelte spezifische ionische und elektronische Widerstände von STF 37 und STF 73 ermittelt durch Impedanzmessungen von Mikroelektroden auf MgO bei 650°C

	STF 37	STF 73
$R_{\text{spez}}(\text{eon})$ [Ωcm]	31.1 ± 10.6	109.3 ± 35.8
$R_{\text{spez}}(\text{ion})$ [Ωcm]	65.1 ± 10.4	580.2 ± 220.8

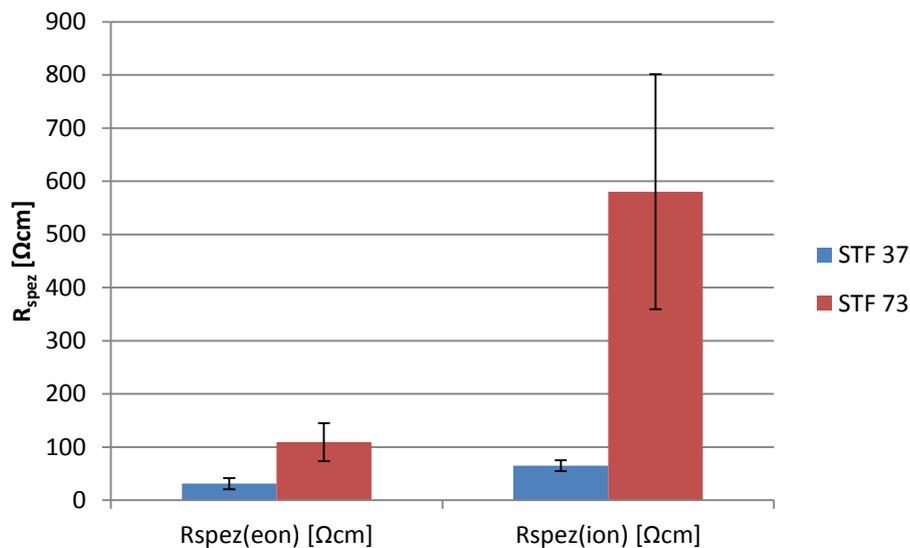


Abbildung 35: Gemittelte spezifische ionische und elektronische Widerstände von STF 37 und STF 73 ermittelt Impedanzmessungen von Mikroelektroden auf MgO bei 650°C

3.1.3. Van der Pauw

Als dritte Methode zur Messung des spezifischen Widerstandes, wurde die Van der Pauw Messmethode herangezogen. Da an der Oberfläche der Oxidschicht auch elektrochemisch Ionen erzeugt oder verbraucht werden können, wird in dieser Messmethode der gesamte spezifische Widerstand gemessen. Dabei wird ein Dünnschicht des Probenmaterials auf ein isolierendes Substrat aufgebracht und eine Vierpunkt-Gleichstrom-Widerstandsmessung durchgeführt. Diese Messmethode zeichnet sich dadurch aus, dass an zwei Kontaktpunkten eine Gleichspannung angelegt wird und an zwei weiteren Punkten der Strom gemessen wird, wodurch ein Widerstand berechnet werden kann. Anschließend werden die Kontaktierungen um 90° gedreht und erneut ein Widerstand ermittelt (Abbildung 36). Aus diesen beiden Widerstandswerten kann nun ein spezifischer Widerstand berechnet werden (Formel 17 und Abbildung 37 [32, 33]), wobei die Geometrie der Probe nicht bekannt sein muss. Exakt gilt diese Formel jedoch nur für unendlich kleine Kontaktpunkte, die sich am Rand der Probe befinden. Der Korrekturfaktor f in Formel 17 berücksichtigt geometrische Nichtidealitäten, die zu

verschiedenen Werten von $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ führen. Numerisch berechnet wird der Korrekturfaktor mit Formel 18, jedoch ist diese nur eine Annäherung, welche jedoch ausreichend genau für ähnliche $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ Widerstände ist. Für reale Messungen sind diese Bedingungen nur schwer erfüllbar. Um den Messfehler dennoch so klein wie möglich zu halten, wurden quadratische Proben gewählt, die mit zugespitzten Drähten so nahe am Rand wie möglich kontaktiert wurden.

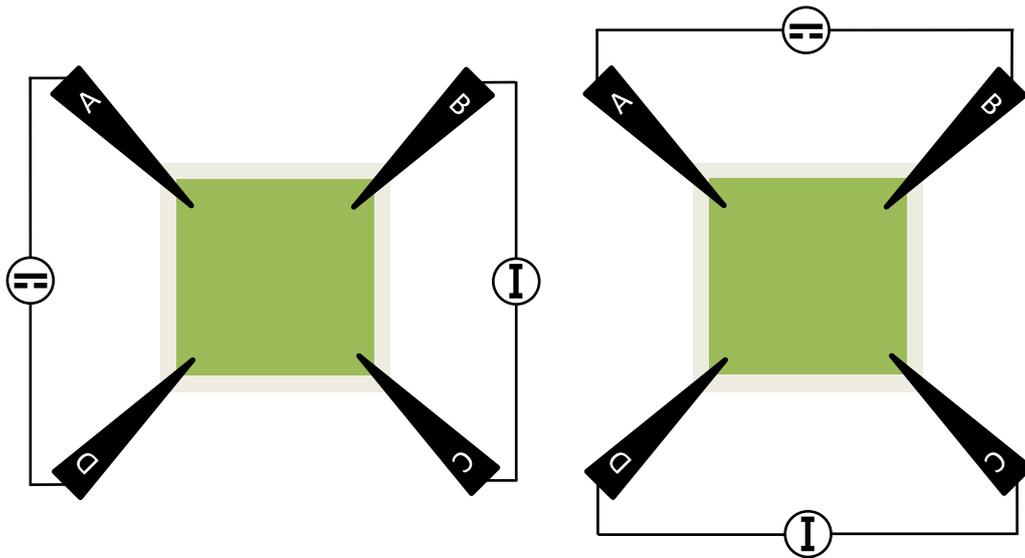


Abbildung 36: Kontaktierungen bei der Van der Pauw Messmethode

Formel 17

$$\rho = \frac{\pi \cdot d_{\text{Schicht}}}{\ln(2)} \cdot \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \cdot f$$

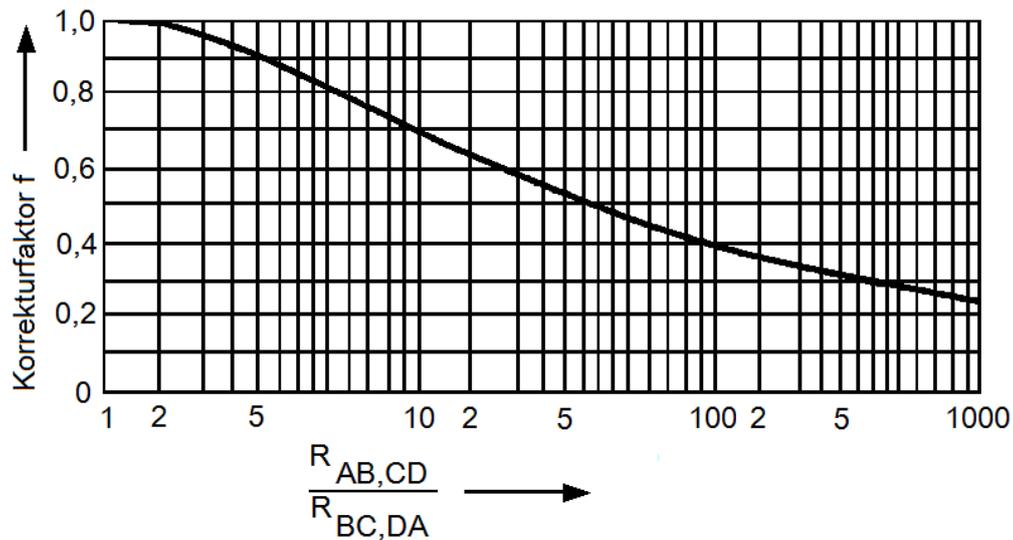


Abbildung 37: Korrekturfaktor zur Berechnung des spezifischen Widerstandes mittels Van der Pauw Messung (Formel 17) [34]

Formel 18

$$f = 1 - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 \cdot \frac{\ln(2)}{2} - \left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^4 \cdot \frac{\ln(2)^2}{4} - \frac{\ln(2)^4}{12}$$

3.1.3.1. Temperatur

Ein Vorteil der Van der Pauw Messung besteht darin, dass, im Vergleich zu den Mikroelektrodenmessungen, die Kontaktnadeln nicht exakt auf einen einige μm großen Bereich platziert werden musste. Dadurch spielt ein Verschieben der Nadeln durch thermische Ausdehnung des Materials keine Rolle und es war möglich, Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Das wiederum erlaubt es zusätzlich zu den spezifischen Widerständen auch die Aktivierungsenergie zu bestimmen. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Messwert kann durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden (Formel 19). Die Geschwindigkeitskonstante k der „Reaktion“ (hier Transport) wird hierbei durch den inversen Widerstand dargestellt, weshalb man durch die Auftragung der reziproken Temperatur gegen den logarithmierten Widerstand $\log(R_{\text{spez}})$ eine Gerade erhalten sollte, aus deren Steigung die

Aktivierungsenergie E_A für die entsprechende Messgröße bestimmt werden kann (Formel 20).

Formel 19

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B \cdot T}} \rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T}$$

Formel 20

$$\text{Steigung} \cdot k_B [\text{eV}] \cdot \ln(10) = E_A [\text{eV}]$$

Dargestellt ist das Arrhenius Diagramm für STF 37 und STF 73 in Abbildung 38. Die Werte für die beiden niedrigsten Temperaturen (320°C und 370°C) wurden für die Auswertung herausgenommen, da die Widerstände bereits so hohe Werte hatten, dass messtechnische Gründe zu einer Abweichung der Linearität im Arrhenius Diagramm führten.

Aufgrund der logarithmischen Darstellung im Arrhenius Plot kann man die Unterschiede der beiden getesteten Materialien nicht deutlich erkennen. Es zeigt sich aber, dass bei höheren Temperaturen die Leitfähigkeit des STF 37 um bis zu 50% besser ist, als die vom STF 73. Der Widerstand des STF 37 nimmt mit sinkender Temperatur aber stärker zu, sodass bei einer Temperatur von etwa 470°C die Widerstände des STF 37 und des STF 73 annähernd gleich sind. Ab Temperaturen unterhalb von 470°C kann man eindeutig erkennen, dass der Widerstand des STF 37 wesentlich höher ist, als von STF 73. Die einzelnen Widerstands-Mittelwerte für die unterschiedlichen Temperaturen der beiden Materialien sind in Tabelle 3 angegeben.

Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der beiden Materialien hat auch zur Folge, dass sich unterschiedliche Aktivierungsenergien ergeben. Diese werden aus den Steigungen der Regressionsgeraden berechnet. Für STF 37 ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 0.92 eV und für STF 73 von 0.82 eV.

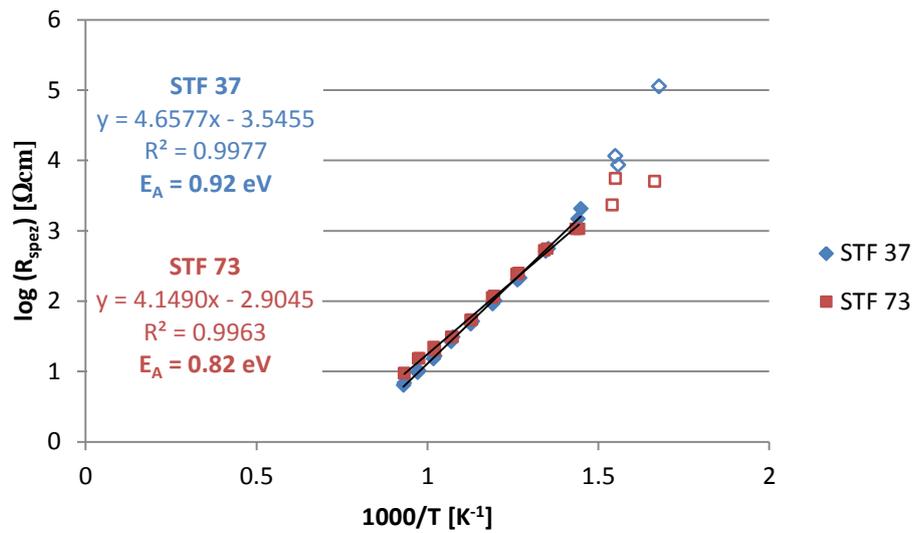


Abbildung 38: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie von R_{spez} für STF 37 und STF 73

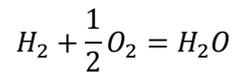
Tabelle 3: Messdaten ermittelt über die Van der Pauw Messmethode für STF 37 und STF 73

Temperatur [°C]	spezifischer Widerstand [Ωcm]	
	STF 37	STF 73
800	6.6	9.4
754	10	15
707	16	21
660	29	31
613	49	54
565	96	114
517	207	245
468	536	537
420	1765	1054

3.1.3.2. Atmosphäre

Neben der Temperaturabhängigkeit der Proben wurde auch die Abhängigkeit des Widerstandes bei verschiedenen Wasserstoff-Wasser-Verhältnissen getestet. Mit der Änderung des Mischungsverhältnisses lässt sich der Sauerstoffpartialdruck variieren (Formel 21, Formel 22). Dazu wurden verschiedene Durchflussmengen von trockenem Argon-Wasserstoff-Gemisch und befeuchtetem Stickstoff mit Hilfe eines Massflowcontrollers gemischt. Bei 800°C wurden die Proben anschließend für 15 Minuten zur Gleichgewichtseinstellung in jeder Atmosphäre belassen, bevor die Messung gestartet wurde.

Formel 21



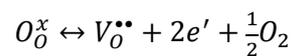
Formel 22

$$p_{O_2} = e^{-\frac{2\Delta_r G^\circ}{kT}} \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2$$

Abbildung 39 zeigt die Ergebnisse für beide Materialien. Es zeigt sich sehr deutlich, dass der spezifische Widerstand mit zunehmend reduzierend werdender Atmosphäre abnimmt. Diese konstante Abnahme kann man im gleichen Maße bei beiden Materialien feststellen. Über den gesamten gemessenen Atmosphärenbereich kann man jedoch eine annähernd konstante Erhöhung des STF 73-Widerstandes, verglichen mit STF 37, von etwa 3 Ωcm erkennen. Abbildung 40 zeigt ein schematisches Brouwer Diagramm, bei dem die Defektkonzentration c_{Defekt} gegen den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} doppeltlogarithmiert aufgetragen wird. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken dominieren, unter anderem aufgrund der Sauerstoffreduktion (Formel 23), die Sauerstoffleerstellen und Elektronen als Ladungsträger. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nimmt die Konzentration dieser Ladungsträger kontinuierlich ab. Das Ausmaß mit der die Konzentration abnimmt verrät auch, welche Art von Leitung vorliegt. Bei einer Abnahme mit einer Steigung k von $-\frac{1}{6}$ befindet man sich in der n-typ Leitung, während bei einer Steigung von $-\frac{1}{4}$ die Defektkonzentration durch ionische Fehlordnungen dominiert wird. Bei der Messung aus

Abbildung 39 ergab sich für STF 73 eine Steigung von etwa $-\frac{1}{6}$, was eindeutig für die n-Leitung spricht. Dies passt auch mit den vorherigen Ergebnissen zusammen, bei denen eine höhere elektronische als ionische Leitfähigkeit festgestellt wurde. Bei der Auswertung der Daten von STF 37 kommt man auf eine Steigung von $-\frac{1}{5}$, was bereits für einen Übergangsbereich von n-Leitung zur ionischen Kompensation spricht.

Formel 23



In zwei Messreihen wurden alle unterschiedlichen Atmosphären eingestellt. Dazwischen wurde eine Messung in einer rein oxidierenden Atmosphäre (nur bestehend aus befeuchtetem Stickstoff) durchgeführt. Diese Messung ist in Abbildung 39 nicht dargestellt. Was sich aber zeigt ist, dass zwischen den beiden Messreihen kein entscheidender Unterschied zu erkennen ist. Die leichten Unterschiede der Messpunkte kann man auf eine zeitliche Degradation zurückführen, da die Proben mehrere Stunden auf 800°C geheizt wurden. Somit zeigt sich, dass weder STF 37 noch STF 73 durch einen drastischen Atmosphärenwechsel irreversibel in der Struktur beeinflusst wurden.

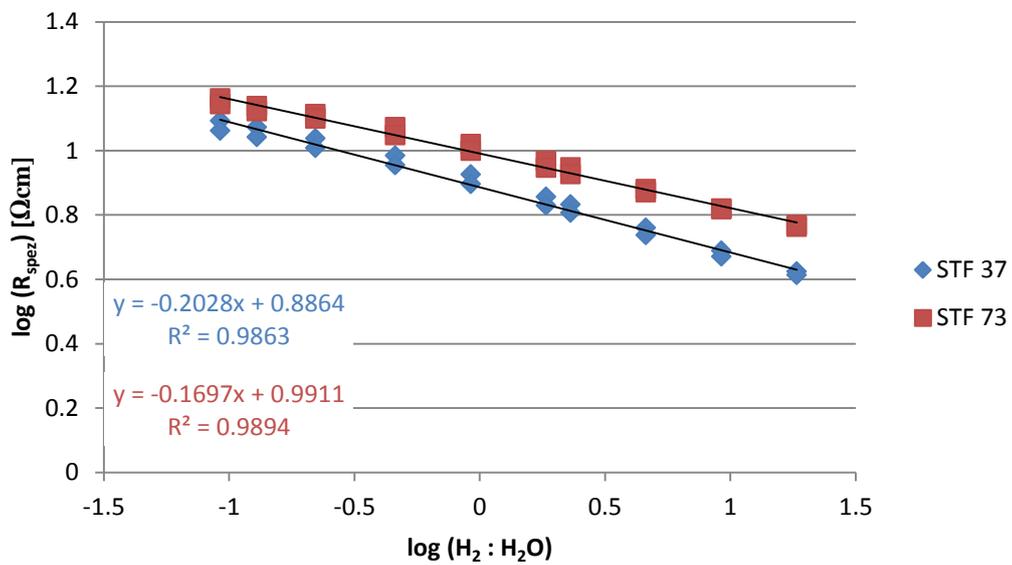


Abbildung 39: Abhängigkeit des spezifischen elektronischen Widerstandes von der Atmosphäre bei STF 37 und STF 73 Proben, $T = 800^\circ\text{C}$

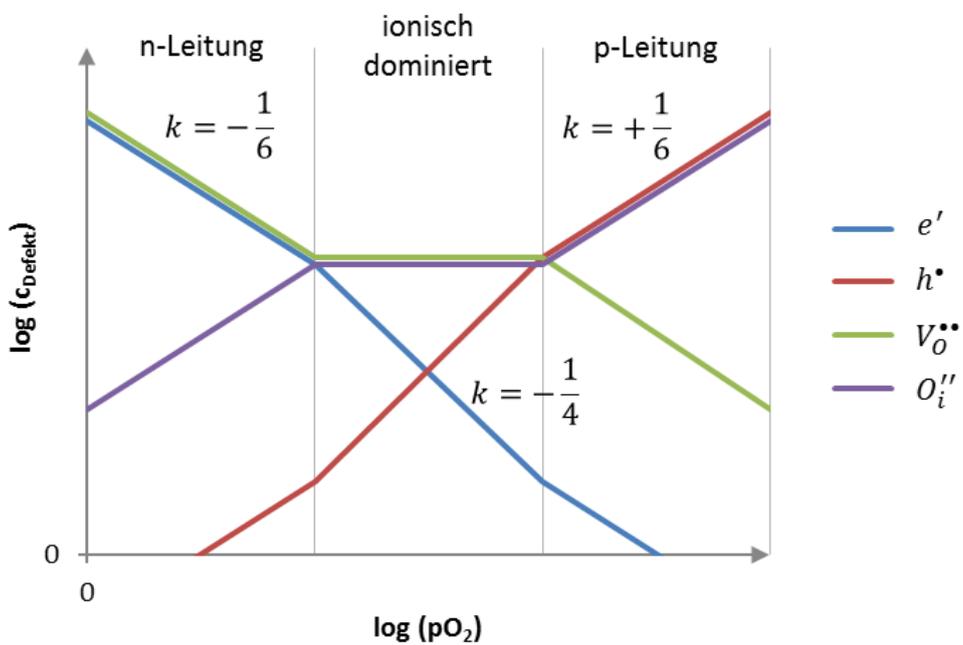


Abbildung 40: Brouwer Diagramm zur Darstellung der Defektkonzentrationen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

3.1.4. Zusammenfassung der Leitfähigkeitsmessungen

Die elektronische und ionische Leitfähigkeit von STF 37 und STF 73 wurde mit unterschiedlichen Methoden untersucht, um einen möglichen Vergleich darstellen zu können.

Tabelle 4 und Tabelle 5 zeigen eine Zusammenfassung der ermittelten spezifischen Widerstände. Im Falle der elektronischen Leitfähigkeit zeigt sich, dass in allen Fällen die erhöhte Eisendotierung eine Erniedrigung des Widerstandes um etwa die Hälfte verursacht hat. Vergleicht man die verschiedenen Messmethoden untereinander erkennt man, dass die Wahl des Substrates Einfluss auf die gemessenen Widerstände hat. Erklärbar ist das dadurch, dass sich auf den unterschiedlichen Substraten andere Mikrostrukturen der Elektroden-schicht bilden, welche aufgrund der veränderten Korngrenzen auch unterschiedliche Widerstände aufweisen. Die unterschiedlichen Messungen auf demselben Substrat ergeben hingegen ein sehr konsistentes Ergebnis. Verschiedene Widerstände auf unterschiedlichen Substraten konnten auch bei der Ermittlung des ionischen Widerstandes beobachtet werden. Eine eindeutige Verbesserung der Leitfähigkeit durch eine höhere Eisendotierung konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die große Streuung bei der simultanen Auswertung der in-plane und elektrochemischen Mikroelektrodenmessungen könnte ein Grund für diese Inkonsistenz sein. Daher ist es durchaus wahrscheinlich, dass die erhöhte Eisendotierung auch einen positiven Effekt auf die ionische Leitfähigkeit des STFs hat.

Tabelle 4: spezifische elektronische Widerstand

	$R_{\text{spez}}(\text{eon}) [\Omega\text{cm}]$	
	STF 37	STF 73
Simultane Mikroelektrodenauswertung	144 ± 45	291 ± 70
in-plane Messungen auf YSZ	174 ± 52	-
Mikroelektroden auf MgO	31 ± 11	109 ± 36
Van der Pauw	37	45

Tabelle 5: spezifische ionische Widerstand

	R_{spez}(ion) [Ωcm]	
	STF 37	STF 73
Simultane Mikroelektrodenauswertung	827 \pm 625	395 \pm 105
Mikroelektroden auf MgO	65 \pm 10	580 \pm 221

3.2. Untersuchung der Oberflächenkinetik

3.2.1. Untersuchungen an Mikroelektroden

Wie die in-plane Mikroelektrodenmessungen aus dem Kapitel 3.1.1.1 konnten auch die elektrochemischen Messungen, die bereits in Kapitel 3.1.1.2 verwendet wurden, ausgewertet werden. Da bei der elektrochemischen Messung jedoch auch ein beträchtlicher Ionenstrom vorhanden ist, konnte keine Auswertung der einzelnen Widerstände erfolgen. Neben der Leitfähigkeit ist der Oberflächenwiderstand ein entscheidender Faktor, der sich im Impedanzspektrum widerspiegelt. Die elektrochemischen Messungen der Mikroelektroden auf YSZ wurden deshalb in Hinblick auf die Oberflächenkinetik untersucht. In Abbildung 41 und Abbildung 42 ist der zeitliche Verlauf der gemessenen Widerstände und Kapazitäten dargestellt.

Abbildung 41 zeigt die Degradation der Probe in einem Mikromesstand bei einer Set-Temperatur von 800°C. Wie bereits erwähnt wurde durch den Elektrolytwiderstand eine Proben temperatur von etwa 650°C ermittelt. Am Anfang erkennt man, dass bei der Probe mit dem Stromsammel unterhalb des STF-Dünnschichtes der Widerstand um den Faktor 10 höher ist als bei der Probe mit dem Platin-Gitter auf dem Probenmaterial. In beiden Fällen steigt der Widerstand jedoch annähernd exponentiell mit der Zeit an, sodass man nach fünf Stunden bei 650°C keinen signifikanten Unterschied mehr erkennen kann. Die Widerstandswerte steigen anschließend weiter rapide an, was zur Folge hat, dass nach 25 Stunden Widerstände gemessen wurden, die um das Hundert- bzw. Tausendfach höhere als der Anfangswert waren.

Aufgrund dieser starken Degradation wurde die Oberfläche der Probe mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) untersucht. Verglichen wurde sie dabei mit einer Probe, die direkt aus der Herstellung kam und einer weiteren Probe, die in einem andern Mikromesstand (I-Mikromesstopf) gemessen wurde. Abbildung 43 zeigt, welche Ergebnisse bei der XPS-Messung herauskamen. Die gemessenen Werte wurden dabei auf die in der Probe enthaltenen Kationen normiert, damit sie vergleichbar sind. Zwei deutliche Aspekte zeigen sich bei der Auswertung. Zum einen erkennt man, dass sich an der Oberfläche der beiden Proben, die in einem Messtand waren, die Strontiumkonzentrationen wesentlich höher ist, als bei

der ungemessenen Probe. Die Oberflächensegregation von Strontium bei Perowskiten ist bereits bekannt und wurde bereits in einigen Publikationen untersucht [35-37]. Des Weiteren fällt auf, dass der Eisenanteil an den B-Kationen des Perowskites zunimmt, was dazu führt, dass man nur noch eine sehr geringe Titankonzentration an der Oberfläche detektieren konnte.

Die zweite wichtige Information ist, dass sich eine große Menge an Silizium auf der Probe, welche im alten Mikromesstand untersucht wurde, befindet. Diese große Menge konnte an der Referenzprobe, welche in einem anderen Messstand gemessen wurde, nicht entdeckt werden. Es liegt daher nahe, dass diese Siliziumschicht die Oberflächenreaktionen so weit beeinflusst, dass es zu dieser starken Degradation kam. Vermutet wird, dass die starke Degradation dadurch hervorgerufen wurde, da eine SiO_2 Schicht an der Oberfläche abgeschieden wurde, welche die Oberflächenreaktionen soweit behindert hat, dass es zu dem enormen Anstieg des Widerstandes kam. Die wahrscheinlichste Ursache für die Siliziumkontamination ist vermutlich das Abdampfen einiger Bestandteile im Keramikkleber, welcher im Mikromesstand verwendet wurde.

Des Weiteren wurden noch Kohlenstoff und Fluor an der Oberfläche detektiert, welche bei allen drei Proben einen ähnlichen Anteil hatten. Es liegt daher nahe, dass es sich dabei um Adsorbate aus der Atmosphäre handelt, die bei 650°C desorbieren und auf die Impedanzmessung keinen Einfluss haben.

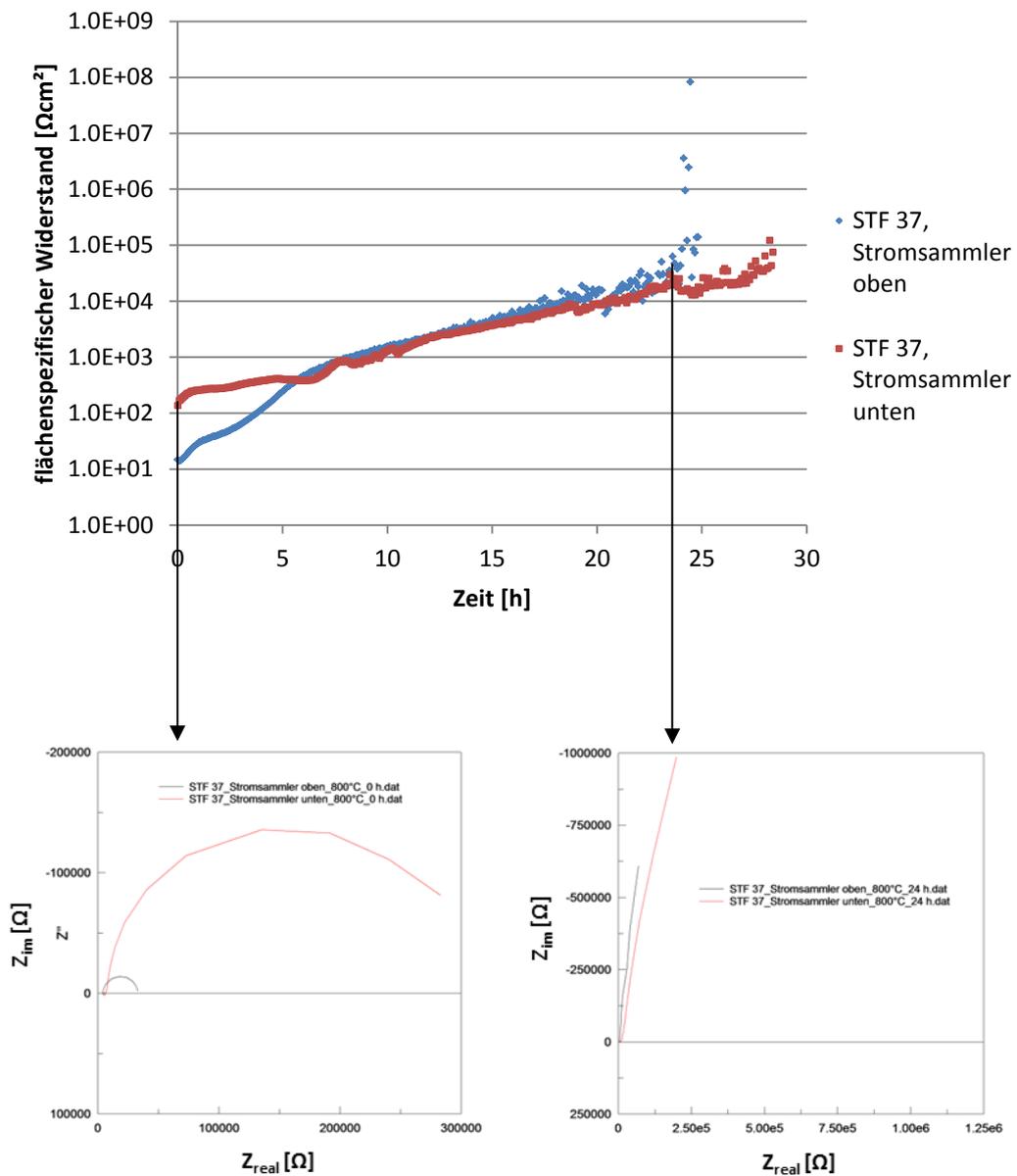


Abbildung 41: Degradation der Elektroden im „alten Messtopf“ und Impedanzspektren am Beginn der Messreihe und nach 24 h bei 800°C; Widerstände wurden auf die freie Elektrodenfläche normiert

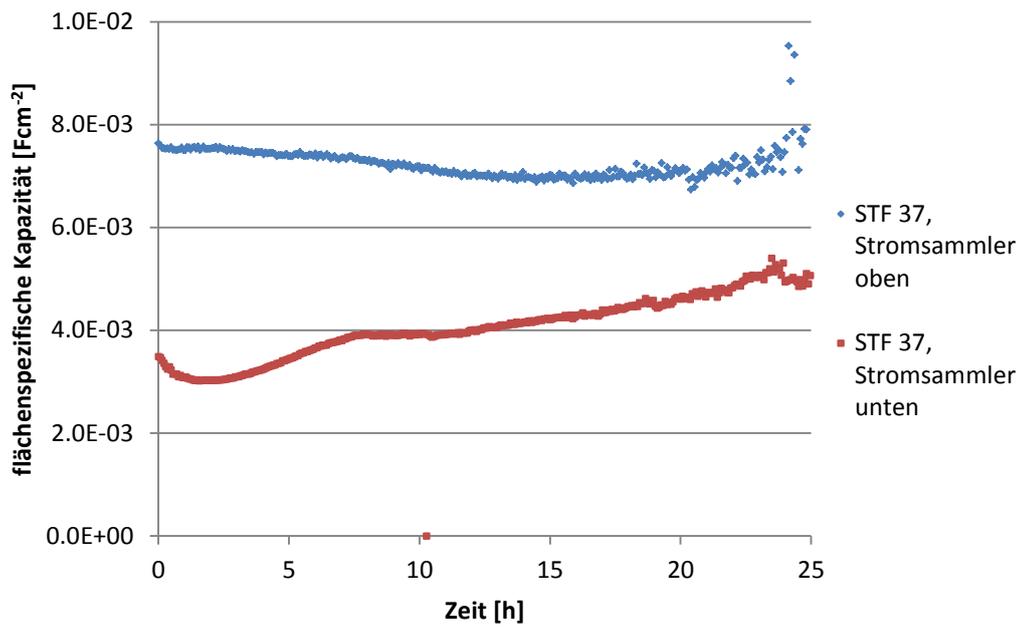


Abbildung 42: Zeitliche Änderung der Kapazität von Mikroelektroden (normiert auf die Gesamtfläche) bei 800°C

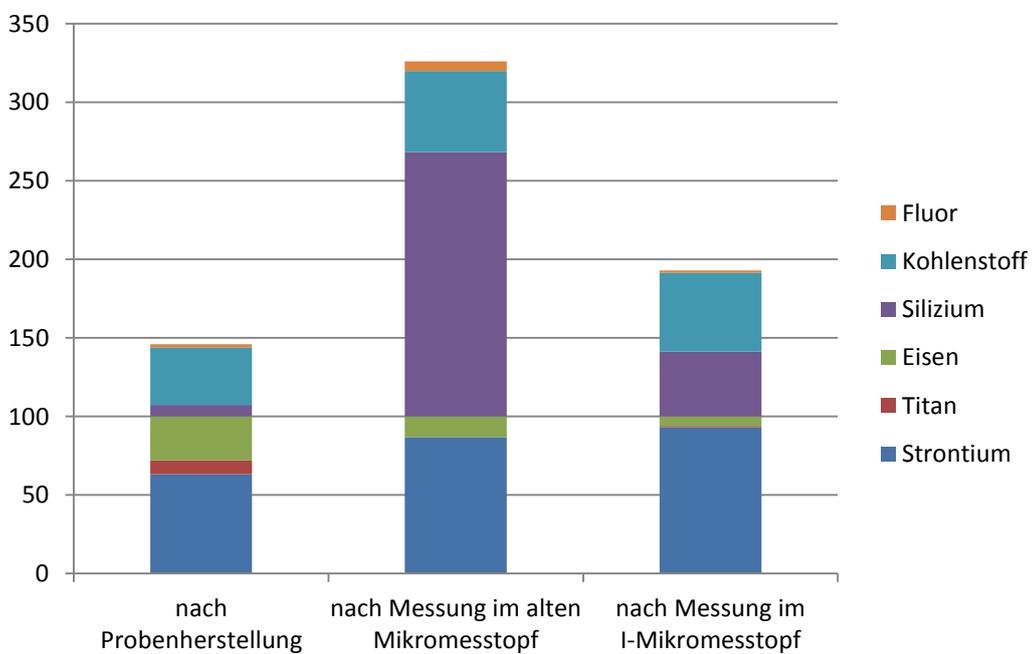


Abbildung 43: XPS Messung der Mikroelektroden

Aufgrund der unterschiedlichen Stromsammelgeometrien der Mikroproben ist es möglich, die Abhängigkeit des gemessenen Widerstandes von verschiedenen Parametern zu erkennen. In Abbildung 44 ist die Gesamtlänge der Dreiphasengrenze Atmosphäre-STF-Platin gegen den inversen Widerstand aufgetragen. Zur Vergleichbarkeit der verschiedenen Geometrien untereinander wurden alle Werte noch auf die freie Elektrodenfläche normiert. Jede der neun Geometrien wurde dabei aus zwei bis sieben Messungen gemittelt, die auf zwei unterschiedlichen Proben gemessen wurden. Zwischen der Position des Stromsammlers kann man einen eindeutigen Unterschied erkennen. Wie schon bei den Langzeitmessungen zuvor sorgten die Platin-Finger auf dem Probenmaterial für einen geringeren Widerstand. Zusätzlich dazu sieht man, dass im Falle des Stromsammlers auf dem STF, sich eine wesentlich größere Abhängigkeit des inversen Widerstands mit der Dreiphasengrenze ergibt, was an der stärkeren Steigung der Ausgleichsgerade zu erkennen ist, als bei den Proben mit den Platinfingern unterhalb der Arbeitselektrode. Dies lässt auf einen weiteren Leitungspfad schließen, wie in Abbildung 45-a dargestellt. Diese beiden Aspekte sprechen dafür, dass die Platinstruktur an der Oberfläche eine katalytische Wirkung auf die Oberflächenreaktionen hat, die neben der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit ausschlaggebend für die gemessenen Widerstände sind. Beim Messsystem mit den Metallfingern unterhalb des Dünnschichtes kann die Wasserreduktion nicht von dem Platin beeinflusst werden, dennoch ist eine leichte Änderung des inversen Widerstands mit zunehmender Dreiphasengrenze sichtbar. In Abbildung 45-c und -d erkennt man, dass dies eventuell auf einen unterschiedlich langen Elektronenpfad zurück zu führen ist. Proben mit einer geringeren Dreiphasengrenze weisen somit auch einen stärkeren Polarisationsgradienten zwischen den Stromsammelrfingern auf. Auch bei den Proben mit Stromsammel über dem STF treten diese Polarisationsgradienten auf, spielen jedoch im Vergleich zu der Wirkung des Platins nur eine untergeordnete Rolle.

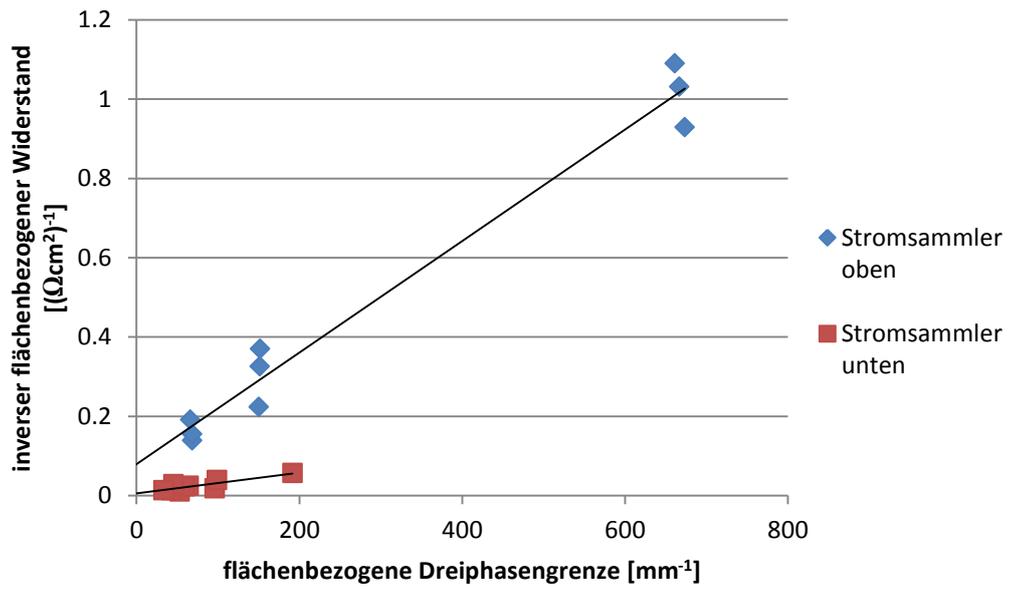


Abbildung 44: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dreiphasengrenze
STF-YSZ-Atmosphäre bei STF 37 Mikroelektroden, $T_{\text{calc}} = 650^\circ\text{C}$

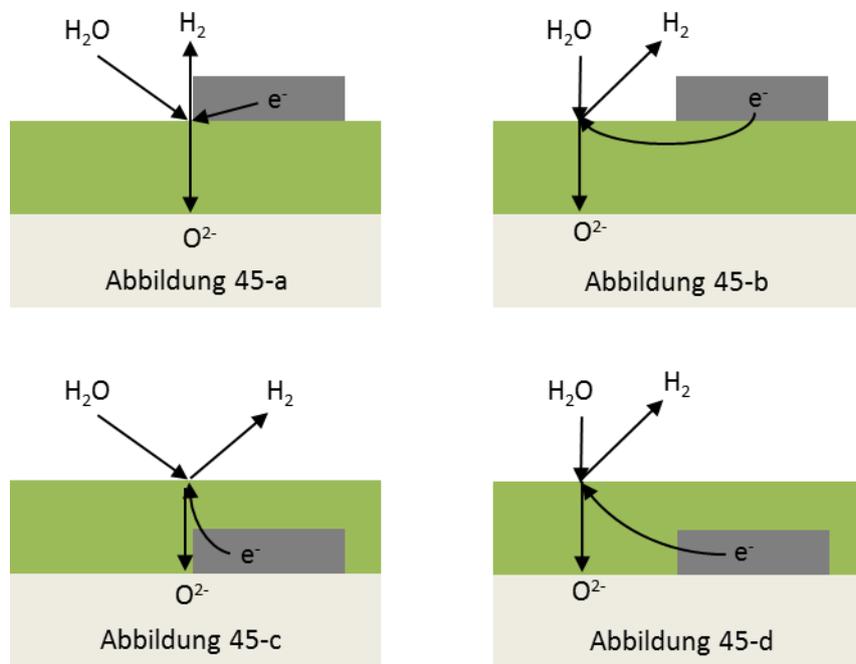


Abbildung 45: Mögliche Leitungspfade für Elektroden mit Stromsammler

3.2.2. Untersuchungen an Makroelektroden

3.2.2.1. STF-Arbeitsselektrode, LSF-Gegenelektrode

Genauere Untersuchungen der Oberflächenkinetik des STF 37 und STF 73 wurden mittels Makroelektroden durchgeführt. Diese bestanden aus $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ großen YSZ-Einkristallen, die beidseitig mit Elektroden und Platin als Stromsammler beschichtet wurden.

Bei den ersten Versuchen wurde als Arbeitsselektrode STF 37, mit einem Platingitter als Stromsammler unter und über dem Probenmaterial verwendet. Als Gegenelektrode wurde auf der Substratrückseite eine poröse LSF 64-Schicht aufgetragen, auf der eine Schicht Platin aufgepinselt wurde. Die entscheidende Anforderung an die Gegenelektrode ist, dass sie thermisch und chemisch stabil ist und, dass sie eine bessere elektrochemische Kinetik als die Arbeitsselektrode aufweist, damit man sie im Impedanzspektrum ausreichend gut unterscheiden kann.

Als erstes wurde die Langzeitstabilität der Proben bei höheren Temperaturen (800°C) gemessen, um festzustellen, wie sich das Probenmaterial und damit die Widerstände im Laufe der Messreihe verändern. Dazu wurde die Probe auf 800°C gebracht und kontinuierlich Impedanzmessungen durchgeführt.

Abbildung 46 zeigt auszugsweise einige Impedanzspektren, die im Abstand von mehreren Stunden gemessen wurden. Vor allem im letzten Impedanzspektrum kann man sehr gut erkennen, dass es sich aus drei Halbkreisen aufbaut. Die zwei größeren Halbkreise, welche sich im Laufe der Zeit nicht allzu stark ändern, stammen von der Arbeitsselektrode (Halbkreis im höher frequenten Bereich) und von der Gegenelektrode (Halbkreis im niedrigsten Frequenzbereich). Der dritte Halbkreis, der im höchsten Frequenzbereich zu finden ist und mit der Zeit erst anwächst, stammt vermutlich von einer Interface-Phase, die sich allmählich zwischen einer der Elektroden und dem YSZ-Substrat bildet.

Modelliert wurden die Spektren mit dem Schaltbild, welches in Abbildung 46 dargestellt ist, bei dem jedes Elektrodenmaterial (STF, LSF, hochfrequente Anteil kurz HF) durch ein R-CPE-Glied gefittet wurde. Die Zuordnung der Halbkreise erfolgte aus dem Vergleich mit vorhandenen Messungen an symmetrischen porösen Zellen und STF Mikroelektroden. Sie

wird sich in der folgenden Diskussion als korrekt erweisen. Der Halbkreis, der durch den Elektrolyten (YSZ) entstehen würde, liegt in einem so hochfrequenten Bereich, dass er mit den verwendeten Impedanzmessgeräten nicht sinnvoll gemessen werden konnte und deshalb der Abstand zum Nullpunkt nur durch einen Widerstand (R_{YSZ}) dargestellt wird. Die Induktion L entstand durch die Messleitungen und hat mit der Probe nichts zu tun. Im Fit-Model ist sie dennoch enthalten, da so vor allem der hochfrequente Bereich besser modelliert werden konnte.

Die durch das Fitten erhaltenen Werte für die einzelnen Widerstände (Durchmesser der Halbkreise) wurden in Abbildung 47 dargestellt. Für die Ermittlung des flächenspezifischen Widerstandes (area specific resistance, ASR) wurden die Widerstände aus dem Impedanzspektrum (R_i ; $i = HF, STF, LSF$) auf die freie Elektrodenoberfläche (A_{free}) normiert (Formel 24). Dabei kann man deutlich erkennen, dass in den ersten Stunden vermutlich eine Einstellung auf die Atmosphäre erfolgte, die nach etwa 15 Stunde abgeschlossen war. Für das STF kann man ab diesem Zeitpunkt einen kontinuierlichen Anstieg des Widerstandes erkennen, der möglicherweise nach 50 Stunden bei $1.3 \Omega\text{cm}^2$ ein Maximum erreicht hat. Die LSF-Gegenelektrode weist hingegen so gut wie kaum eine zeitliche Veränderung auf und ist nach der Gleichgewichtseinstellung konstant bei $0.8 \Omega\text{cm}^2$. Dieser Wert kann aber nicht mit Literaturwerten verglichen werden, da hierbei nicht auf die freie Fläche der poröse Elektrode normiert wurde, sondern auf die Fläche des Substrates. Wie in den Spektren zuvor (Abbildung 46) ist auch das Entstehen der Zweitphase (HF) deutlich sichtbar und es ist ein annähernd linearer Anstieg erkennbar. Im Laufe von etwa 65 Stunden kommt es dabei zu einer Verhundertfachung des Widerstandes auf einen Wert von $0.35 \Omega\text{cm}^2$.

Die gewünschte Langzeitstabilität der STF-Elektrode ist somit soweit gegeben, dass man keine größeren Messwertschwankungen aufgrund von Degradation des Probenmaterials erwarten müsste.

Formel 24

$$ASR_i = R_i \cdot A_{free}$$

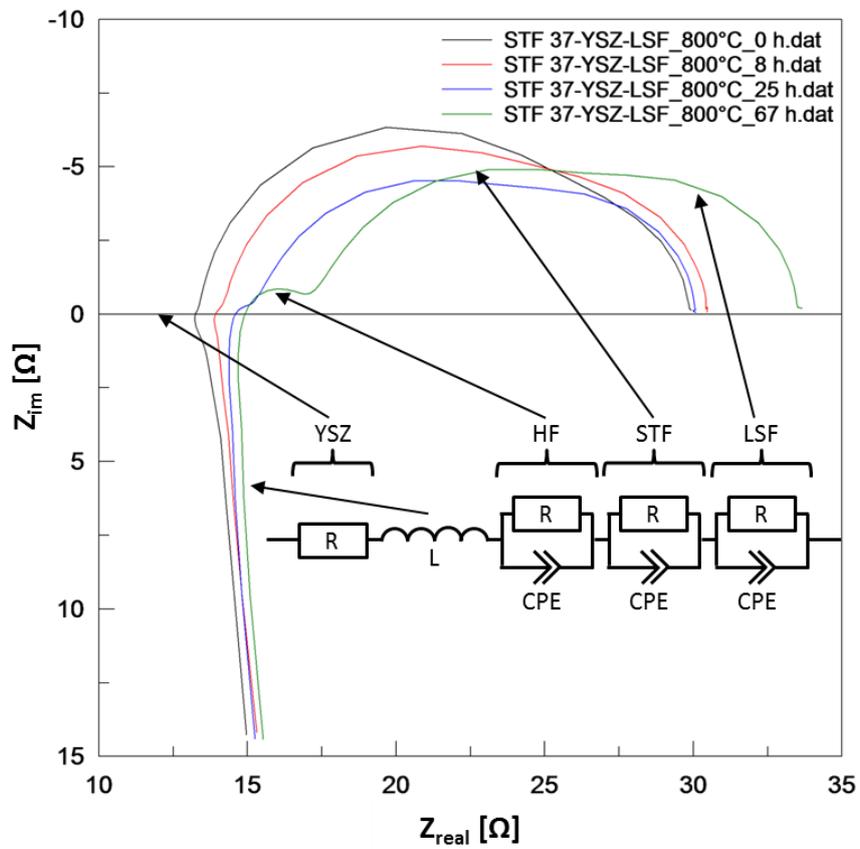


Abbildung 46: Degradationsverhalten von STF 37 Makroelektroden mit LSF Gegenelektrode, gemessen bei 800°C

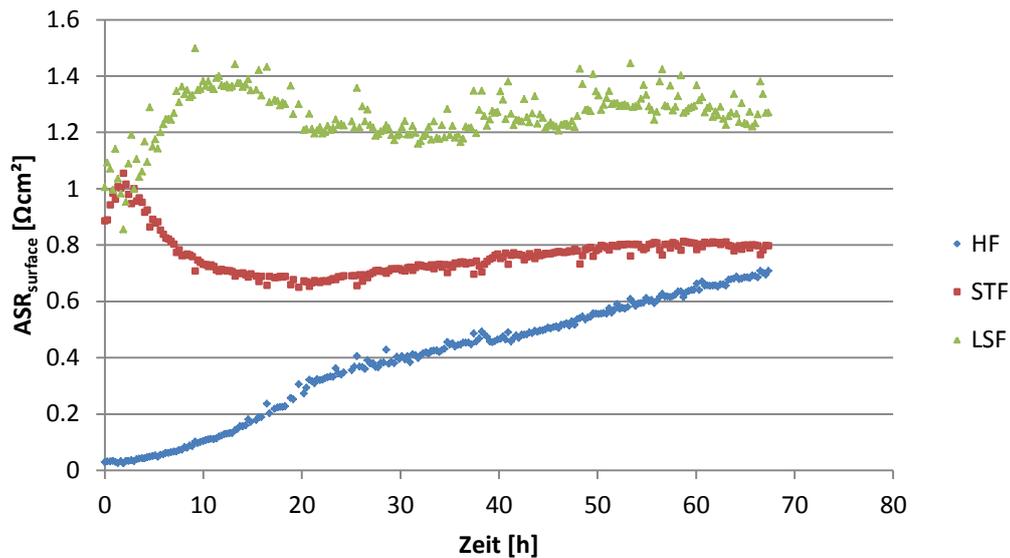


Abbildung 47: Degradationsverhalten der einzelnen Elektroden einer unsymmetrischen Probe mit STF 37 Makroelektrode bei 800°C

Nachdem feststand, dass STF Makroelektroden keine maßgebliche Degradation bei 800°C zeigt, wurden Impedanzmessungen der Proben in einem Temperaturbereich von 800°C bis 340°C mit annähernden 50°C Schritten gemacht. Das genaue Temperaturprofil der Messung ist in Abbildung 48 dargestellt. Wie schon vorhin erwähnt, kann man bei einer Temperatur von 800°C sehr gut drei Halbkreise separieren, und somit die Widerstände der verschiedenen Elektrodenmaterialien unterscheiden (Abbildung 49-a). Mit sinkender Temperatur stellt man nun fest, dass der hochfrequente Anteil verhältnismäßig mehr anwächst als die Halbkreise der beiden Elektroden. Durch die Zunahme der Impedanzen von der STF- und LSF-Elektrode fallen diese bei sinkender Temperatur immer weiter zusammen, bis sie bei 670°C nicht mehr zu separieren sind (Abbildung 49-b) und nur noch mit einem RC-Glied gefittet werden können. Durch den wesentlich schnelleren Widerstandsanstieg der Interface-Phase überlagert diese bei weiter fallender Temperatur immer mehr die Impedanzen der Elektroden, was dazu führt, dass eine Trennung bis 530°C nur noch sehr schwer und ungenau erfolgen kann (Abbildung 49-c). Unter 530°C kann somit nur noch der Elektrolytwiderstand vom Gesamtwiderstand der Probe abgetrennt werden. Detailliert ist dieses Ergebnis in Abbildung 50 gezeigt, wo die

einzelnen Impedanzbestandteile in einem Arrhenius Diagramm dargestellt sind. Deutlich ist dort zu sehen, dass STF eine wesentlich größere Temperaturabhängigkeit als LSF zeigt. Wie schon vorhin gezeigt, sieht man auch die starke Temperaturabhängigkeit des hochfrequenten Anteiles, wodurch es zu der Überlagerung kommt und Auswertungen von Spektren bei niedrigen Temperaturen nicht mehr möglich sind.

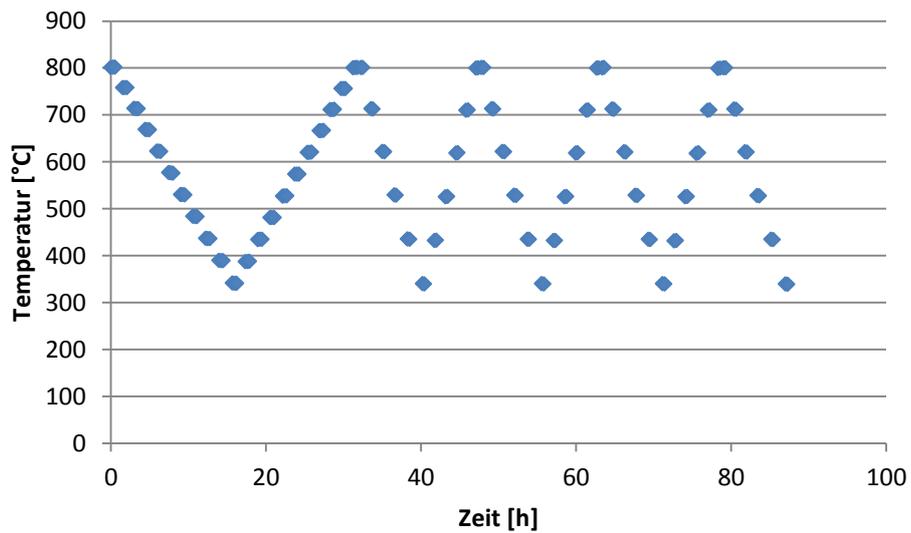
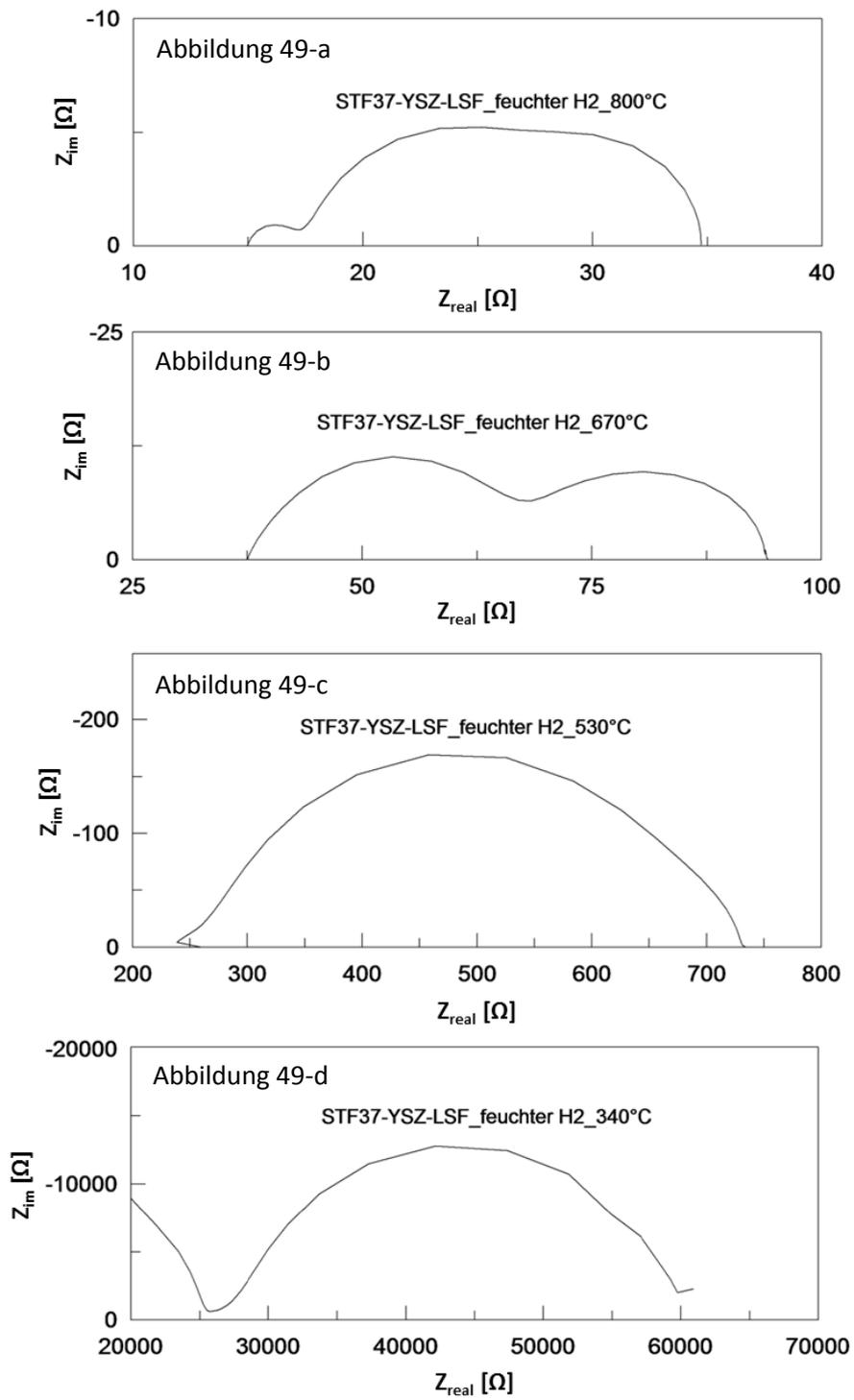


Abbildung 48: Temperaturprofil für die Messungen der STF-YSZ-LSF Proben



**Abbildung 49: Impedanzspektren der unsymmetrischen Proben mit STF 37
Makroelektrode bei unterschiedlichen Temperaturen**

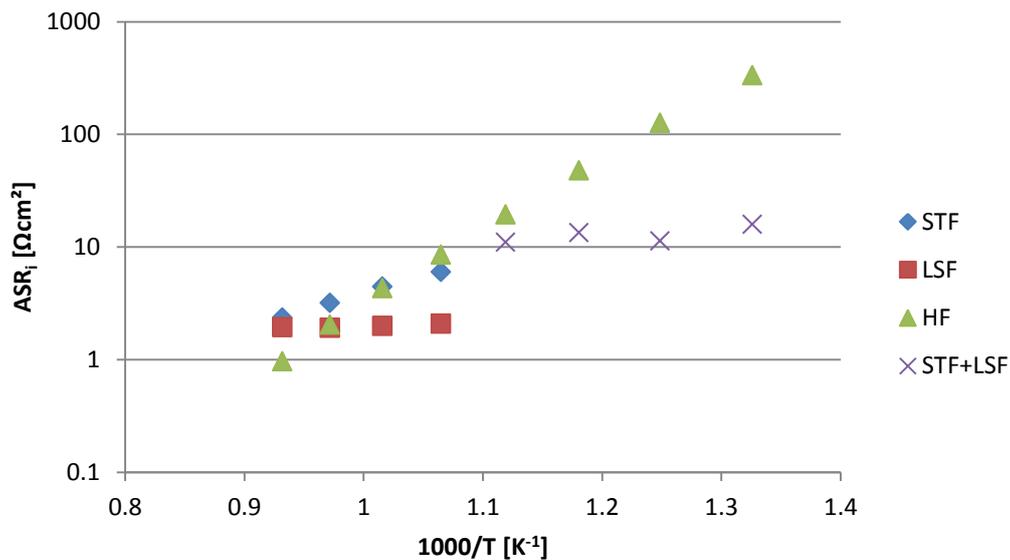


Abbildung 50: Arrhenius Diagramm der einzelnen Bestandteile der Elektrodenimpedanz für die Probe mit STF Makroelektrode

3.2.2.2. Symmetrische LSF-Proben

Zur Feststellung, von welcher Elektrode der hochfrequente Teil stammt, wurde eine Probe auf beiden Seiten mit porösen LSF Elektroden beschichtet. Für die ersten Ergebnisse wurden symmetrische LSF Proben verwendet, da diese wesentlich einfacher und schneller herzustellen waren als symmetrische STF Proben. Abbildung 51 zeigt die Impedanzspektren am Anfang und am Ende (nach 65 Stunden bei 800°C) der Messreihe. Wie schon in Abbildung 46 kann man gut erkennen, dass sich der anfängliche LSF Halbkreis über die Zeit kaum ändert, während der hochfrequente Halbkreis sich erst mit der Zeit ausbildet. Gefittet wurde abermals mit dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 46. Für einen ausreichend genauen Fit waren erneut drei R-CPE-Glieder nötig, obwohl ein Material entfernt wurde, da die beiden aufgepinselten LSF-Elektroden nicht exakt gleich hergestellt werden konnten und somit eine Unregelmäßigkeit in der Halbkreisform entstanden ist.

Die zeitliche Veränderung der Widerstandswerte (Abbildung 52) sind sowohl für das LSF, als auch für die unbekannte Phase annähernd gleich wie zur vorigen Messung der unsymmetrischen Probe. Dies spricht dafür, dass sich eine Interphasenreaktion zwischen

dem LSF und dem YSZ statt gefunden hat. Es gibt bereits Veröffentlichungen, die eine ähnliche Reaktion zwischen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CO}_{3-\delta}$ und YSZ beobachtet und nachgewiesen haben [38]. Es sind auch noch weitere Perowskite bekannt, die zur Zirconatbildung neigen [39].

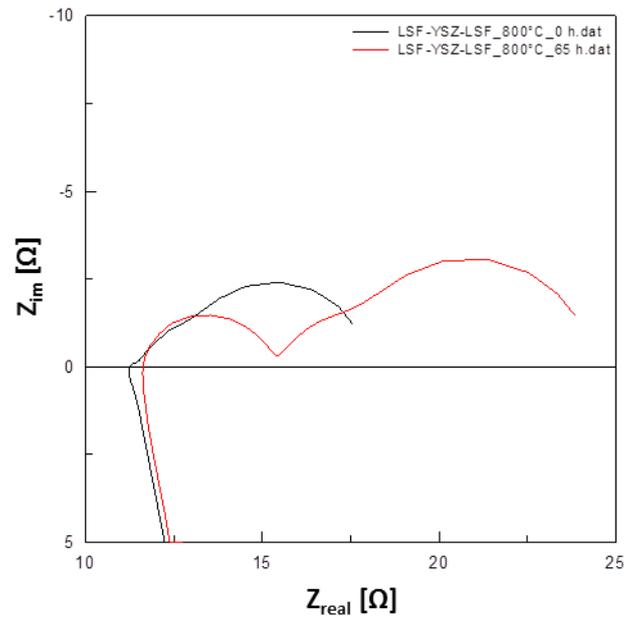


Abbildung 51: Impedanzspektrum einer symmetrischen Proben mit porösen LSF-Elektroden am Beginn der Messreihe und nach 65 h bei 800°C

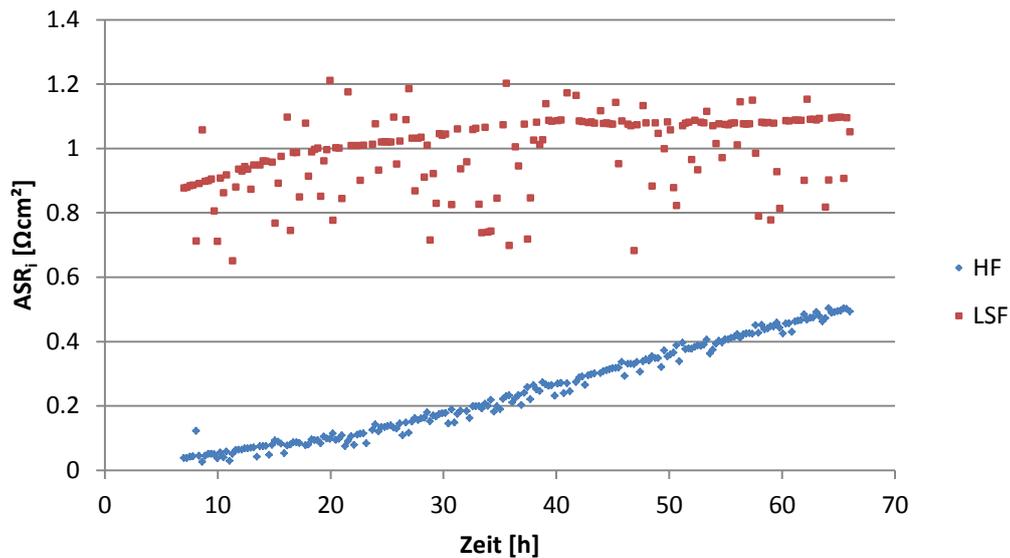


Abbildung 52: Degradationsverlauf von einer symmetrischen Proben mit porösen LSF-Elektroden bei 800°C

Um nun diese Interface-Phasenbildung zu verhindern, wurde zwischen YSZ und LSF eine 100 nm dicke Schicht aus $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) mittels PLD abgeschieden. GDC ist für Kationen eine Diffusionsbarriere, weshalb die Bildung eines La-Zirconat oder einer ähnlichen Phase nicht stattfinden kann. Wie YSZ ist es jedoch ein sehr guter Leiter für Sauerstoffionen. Exemplarische Spektren und die Ergebnisse zu diesen Messungen sind in Abbildung 53 und Abbildung 54 dargestellt. Dabei ist der zweite, deformierte Halbkreis, der dem LSF zugeschrieben wird weiterhin im selben Ausmaß vorhanden und er erfährt auch über die Zeit keine entscheidenden Veränderungen. Das Wachstum des hochfrequenten Halbkreises konnte zwar stark reduziert werden, jedoch konnte die Reaktion nicht vollständig verhindert werden, was möglicherweise an einer zu geringen und eventuell nicht flächendeckenden GDC-Schicht liegen könnte. Es konnte somit gezeigt werden, dass sich die Interface-Phase zwischen der LSF-Gegenelektrode und dem YSZ gebildet hat.

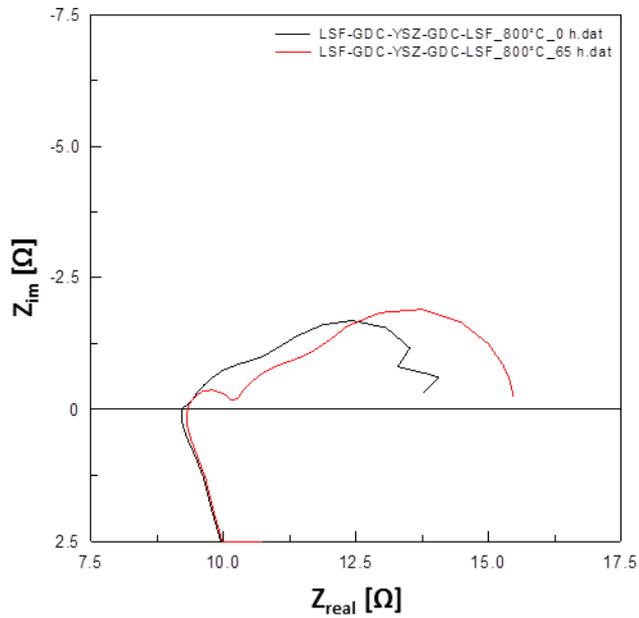


Abbildung 53: Impedanzspektrum einer symmetrischen Probe mit GDC und porösen LSF-Elektroden am Beginn der Messreihe und nach 65 h bei 800°C

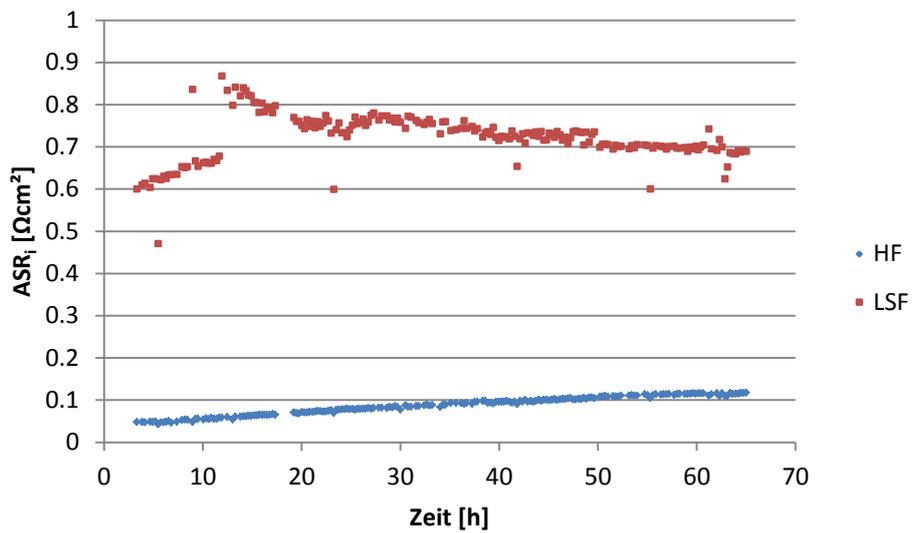


Abbildung 54: Degradation einer symmetrischen LSF Elektrode mit GDC Unterschicht bei 800°C

3.2.2.3. Symmetrische STF-Proben

Da sich die charakteristischen Frequenzen der STF-Arbeitselektrode und der LSF-Gegenelektrode zu ähnlich sind, führt dies dazu, dass bei höheren Widerständen die Impedanzen der beiden Materialien nicht getrennt werden können. Wirklich deutlich wird dies bei Temperaturen unterhalb von 600°C. Aus diesem Grund waren die asymmetrischen Proben mit LSF-Gegenelektrode für Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen nicht ausreichend geeignet. Daher wurde zu symmetrischen Proben gewechselt, bei denen auf beiden Seiten des YSZ-Substrates eine 300 nm STF-Dünnschicht mit entsprechendem Stromsammler aufgebracht wurde.

Degradation

Auch bei den symmetrischen Proben betraf die erste Untersuchung das Degradationsverhalten des Materials, um festzustellen, in wie weit die Degradation die folgenden Messungen beeinflusst. Im Gegensatz zu den Proben mit LSF als Gegenelektrode wurde jedoch ein erweitertes Probenset untersucht. Neben den STF 37 Proben mit Stromsammler oben und unten wurden auch Probenschichten aus STF 73 ebenfalls mit einem gitterförmigen Stromsammler ober- und unterhalb der Materialschicht hergestellt und vermessen. Aus diesen Spektren wurde der Gesamtwiderstand $R_{Elektrode}$ (unabhängig von der exakten Form) bestimmt.

Abbildung 55 zeigt die Impedanzspektren der verschiedenen Materialien und Stromsammlerpositionen am Anfang der Messreihe und nach 48 Stunden bei 800°C. In Abbildung 55-a, -c und -d (STF 37 mit Stromsammler oben und STF 73 Proben mit Stromsammler unten und oben) erkennt man gut, dass kein bzw. nur ein sehr kleiner Anteil des hochfrequenten Signals zu erkennen ist. Nur in einem Fall (STF 37 mit Stromsammler unten) zeigt sich ein hochfrequentes Signal im Impedanzspektrum, das mit fortschreitenden Messungen anstieg.

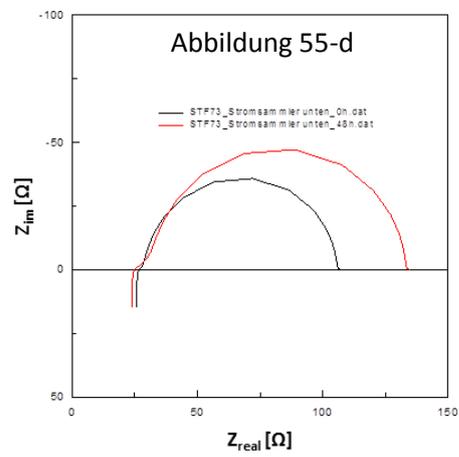
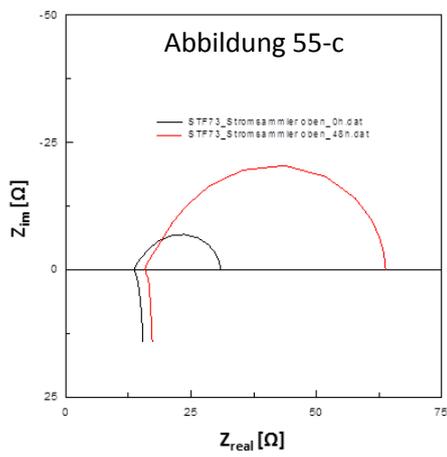
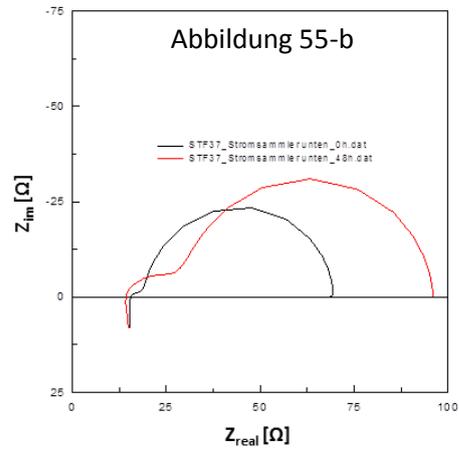
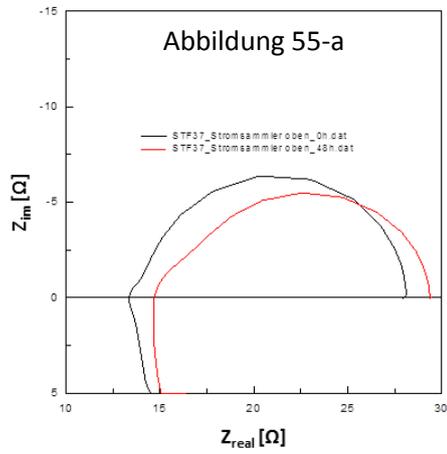


Abbildung 55: Impedanzspektren zu verschiedenen Zeitpunkten zur Untersuchung der Degradation der STF 37 und STF 73 Makroelektroden bei 800°C

Da bei den symmetrischen Proben die doppelte Elektrodenoberfläche vorhanden war, wurde der ASR nach Formel 25 berechnet.

Formel 25

$$ASR_{Elektrode} = \frac{R_{Elektrode} \cdot A_{free}}{2}$$

Abbildung 56 zeigt die Änderung dieses Widerstandes bei einer Temperatur von 800°C. Am deutlichsten ist der Unterschied aufgrund der Position des Stromsammlers zu erkennen. Dies tritt sowohl bei STF 37 als auch bei STF 73 auf. Wie schon bei den Mikroelektroden ist klar erkennbar, dass die Platin Stromsammler auf dem Probenmaterial eine wesentliche Senkung des Oberflächenwiderstandes verursachen. Erklärbar ist das abermals durch die katalytische Wirkung des Platins auf die Wasserdissoziation und den Sauerstoffionen Einbau.

Im Gegensatz zum Degradationsverhalten bei unterschiedlichen Stromsammlerpositionen, konnte zwischen den beiden unterschiedlichen Materialien kein eindeutiger Unterschied erkannt werden. Die beiden Proben mit dem Platingitter auf dem STF lassen sich kaum unterscheiden, lediglich in den ersten Stunden ist ein unterschiedlicher Degradationsverlauf festzustellen. Vermutlich ist das jedoch auf eine Oberflächenrekonstruktion zurückzuführen, da es in dieser Zeit zu einer verhältnismäßig großen Widerstandsänderung kommt und danach ein sehr ähnlicher Verlauf festzustellen ist.

Bei den Proben mit dem Stromsammler auf dem STF-Dünnsfilm kann man einen leichten Unterschied zwischen den verschiedenen Materialien erkennen. Beide Materialien haben anfänglich einen ähnlichen Oberflächenwiderstand von etwa $0.7 \Omega\text{cm}^2$. Während jedoch beim STF 73 eine geringere, aber kontinuierliche Degradation von $0.024 \Omega\text{cm}^2\text{h}^{-1}$ zu beobachten ist, konnte beim STF 37 keine Änderung des Widerstandes im Laufe der Messung erkannt werden.

Verglichen mit den asymmetrischen Proben erhält man sehr ähnliche Werte bezüglich dem Oberflächenwiderstand und dessen zeitlicher Veränderung bei 800°C. Deshalb wird geschlossen, dass die Degradation die weiteren Messungen nur in einem so geringen Maße beeinflusst, dass sie vernachlässigt werden kann.

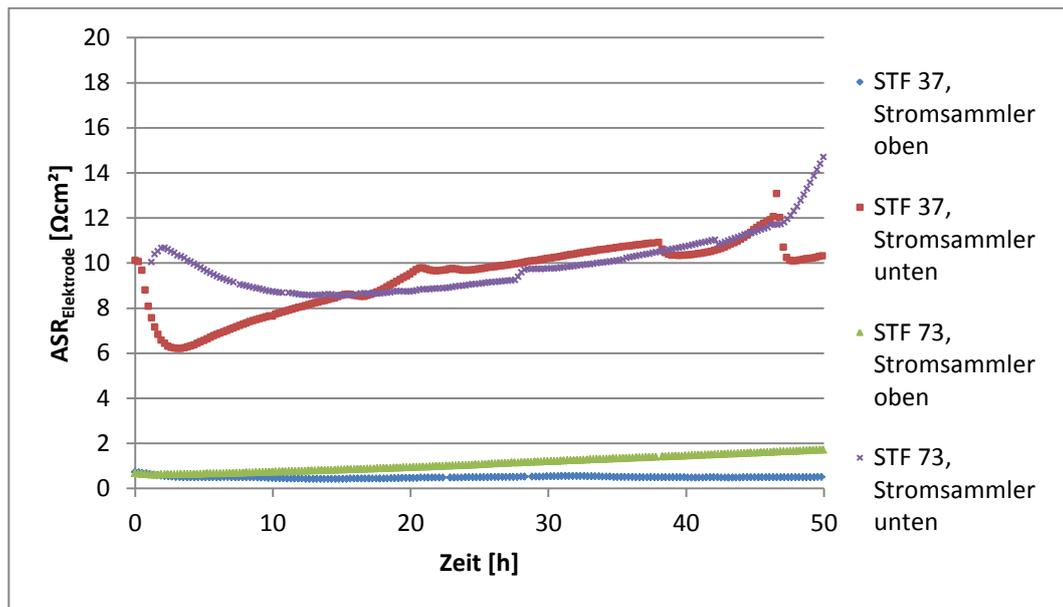


Abbildung 56: Degradationsverhalten von STF 37 und STF 73 Makroelektroden, gemessen bei 800°C

Ein Grund für den Umstieg auf symmetrische Makroproben, war jedoch die Reduzierung des hochfrequenten Anteiles, welcher im Laufe der Zeit auftrat. Ohne LSF-Gegenelektrode konnte auch keine Interfacereaktion zwischen dem LSF und YSZ stattfinden, was für den zusätzlichen Hochfrequenz-Halbkreis verantwortlich war.

Ebenso wie die Mikroelektroden aus Abbildung 43 wurde auch die Makroelektroden mittels XPS untersucht, um ein besseres Verständnis des Degradationsverhaltens zu erlangen. Die Ergebnisse aller XPS-Messungen sind in Abbildung 57 zusammengefasst. Wie schon im Kapitel 3.2.1 erwähnt, ist die starke Degradation der Mikroproben durch eine SiO₂-Schicht, die sich an der Oberfläche bildet und dadurch den Oberflächenwiderstand stark ansteigen lässt, zu erklären. Zusätzlich dazu ist eine Anreicherung an Strontium an der Oberfläche feststellbar. Vergleicht man dieses Ergebnis nun mit der XPS-Messung der Makroelektroden, so erkennt man, dass an deren Oberfläche nur eine sehr geringe Menge Silizium detektiert werden konnte. Der gemessene Siliziumanteil war sogar geringer, als bei der Referenzprobe, die direkt nach der Herstellung in der XPS gemessen wurde und liegt an der Nachweisgrenze. Das spricht dafür, dass die Siliziumkontamination nicht vom Makroofen stammte. Ebenfalls wie bei

der Mikroelektrode konnte man jedoch auch eine Strontium-Anreicherung an der Oberfläche feststellen.

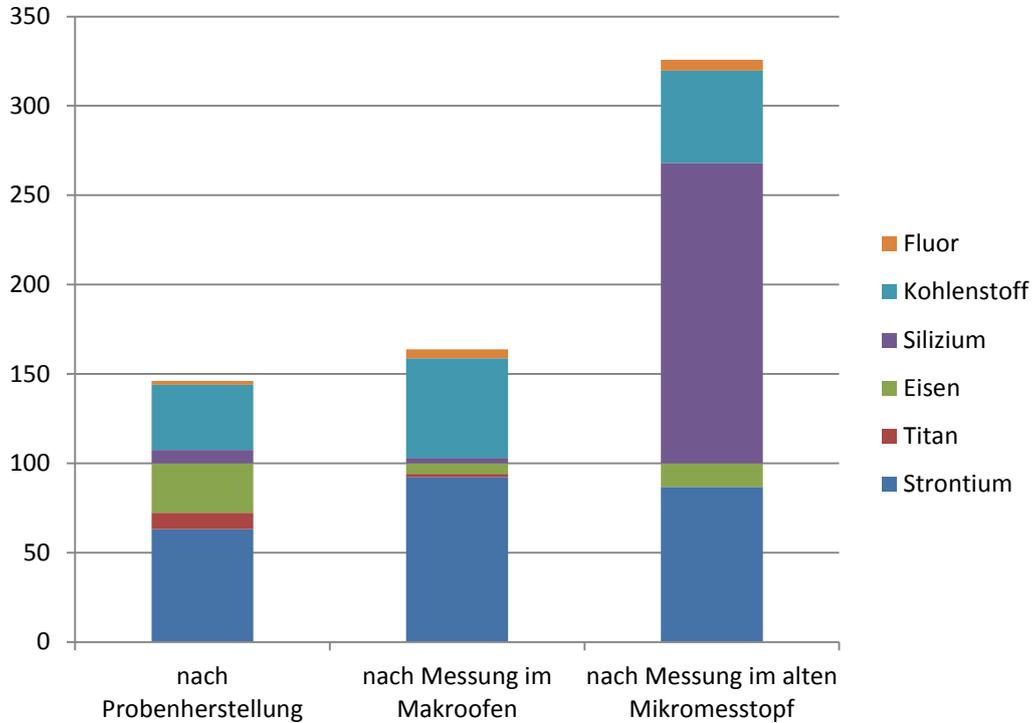


Abbildung 57: XPS Messung der Mikro- und Makroelektroden

Temperatur

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktionen wurde auch mit den diversen Makroelektroden Impedanzspektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Vergleicht man die einzelnen Impedanzspektren für STF 37-Elektroden mit Stromsammler unten bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung 58-a bis -d) fällt auf, dass bei 800°C kaum ein hochfrequenter Anteil zu sehen ist (Abbildung 58-a). Mit sinkender Temperatur nimmt dieser Anteil, ähnlich zu den Proben mit LSF-Gegenelektrode, verhältnismäßig stärker zu (Abbildung 58-b, -c) und überlagert das ursprüngliche Signal, bis diese beiden nicht mehr eindeutig voneinander unterschieden werden können (Abbildung 58-c).

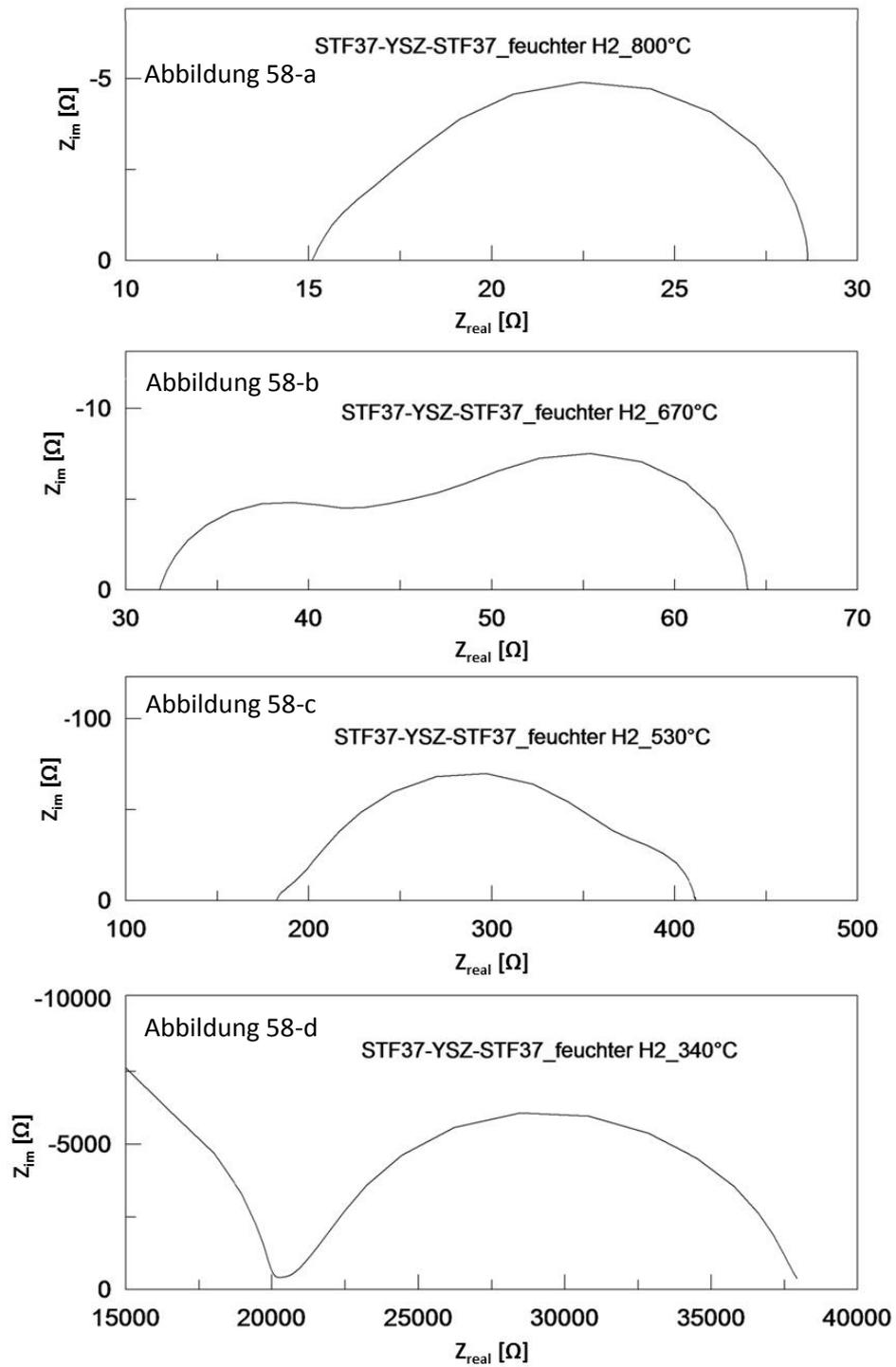


Abbildung 58: Impedanzspektren einer symmetrischen Probe mit STF 37-Makroelektrode und Stromsammeler unten bei unterschiedlichen Temperaturen

Abbildung 59 und Abbildung 60 zeigen die flächenspezifischen Elektrodenwiderstände für die verschiedenen Proben bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 340°C bis 800°C und im Bereich von 600°C bis 930°C. Jede Temperatur wurde mehrmals gemessen, wobei zuerst mit 50°C Schritten aufgewärmt und abgekühlt wurde und anschließend nochmals mit 100°C Temperaturschritten. Das genaue Temperaturprofil ist in Abbildung 61 dargestellt. Dadurch ergibt sich, dass jeder zweite Wert aus sechs Messungen gemittelt wurde und die restlichen Werte von zwei Messungen stammen. Die Standardabweichung der Mittelungen bei den Messungen zwischen 340°C und 800°C betrug dabei zwischen 1 und 5%, wobei diese aufgrund einer leichten Degradation zustande gekommen sind. Die Einzelmessungen sind in Abbildung 59 dargestellt. In Abbildung 60 sind die Messwerte für die Messungen bei 600°C bis 930°C dargestellt. Die tabellierten Messdaten für beide Messserien sind in Anhang ii Tabelle 22. Aufgrund der höheren Temperaturen bei der zweiten Messreihe sind deutlich stärkerer Degradationserscheinungen zwischen den unterschiedlichen Messzyklen zu erkennen. Aus diesem Grund wurden für die weiteren Auswertungen auch nur die Daten des ersten Messzyklus verwendet. Wie bei den Messungen zum Degradationsverhalten ist erkennbar, dass das Platin-Gitter an der Oberfläche einen positiven Einfluss auf die Oberflächenreaktion hat und auf Grund der katalytischen Wirkung den Widerstand senkt. Zusätzlich dazu ist auch noch eine Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Probenmaterialien zu erkennen. In beiden Positionierungen des Stromsammlers ist das STF mit 70% Eisengehalt deutlich besser als STF 73.

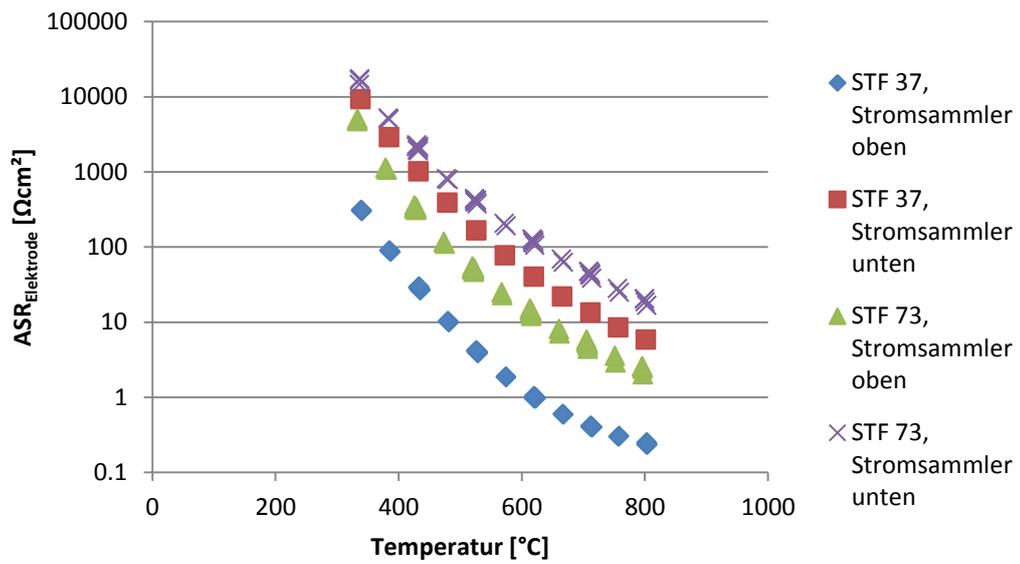


Abbildung 59: Temperaturabhängigkeit des flächenspezifischen Elektrodenwiderstands bei Makroelektroden in einem Bereich von 340°C bis 800°C

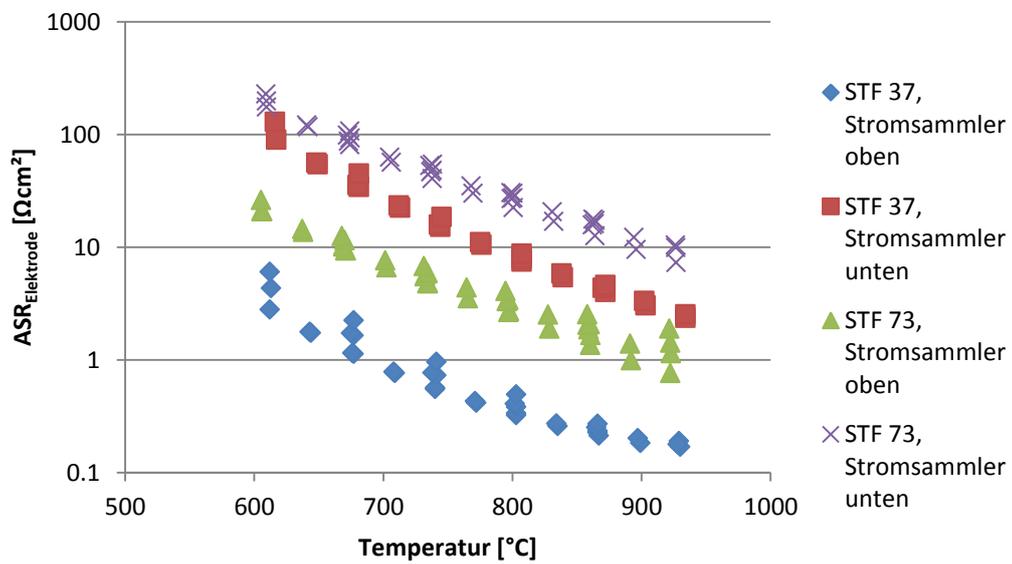


Abbildung 60: Temperaturabhängigkeit des flächenspezifischen Elektrodenwiderstands bei Makroelektroden in einem Bereich von 600°C bis 930°C

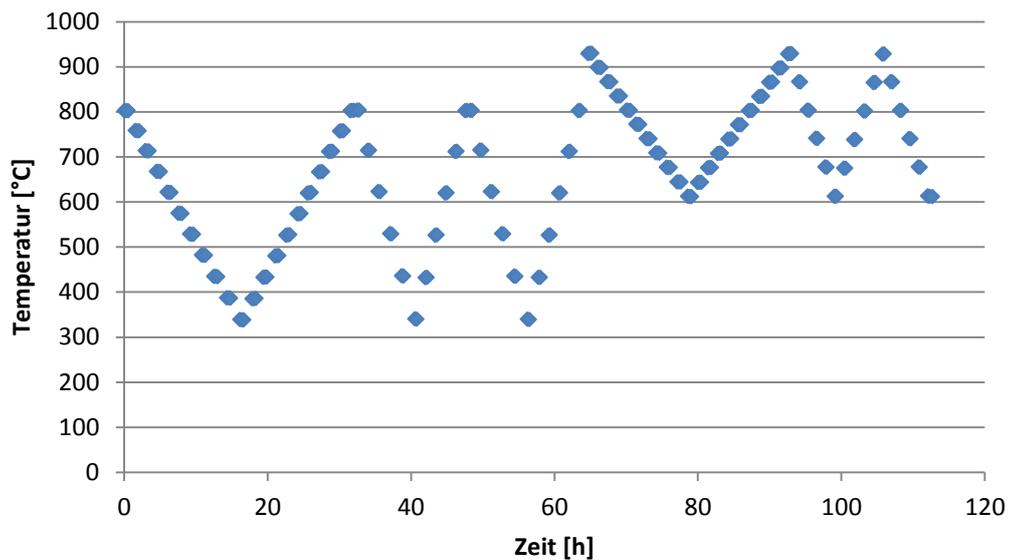


Abbildung 61: Temperaturprofil für die Messung von Makroelektroden

Bereits bei der Auswertung der Mikroelektroden in Kapitel 3.1.1.2 wurde der Oberflächenwiderstand bestimmt. Dabei wurde ein Wert von $39 \pm 29 \Omega\text{cm}^2$ bei 650°C ermittelt. Approximiert man einen Widerstandswert von den gemessenen Makroelektrodenwiderständen auf dieselbe Temperatur kommt man auf einen Wert von $29 \Omega\text{cm}^2$. Damit zeigt sich eine sehr genaue Übereinstimmung der Mikroelektroden und Makroelektroden Messungen in Hinblick auf den Oberflächenwiderstand.

Wie bereits bei der Temperaturvariation der Van der Pauw Messung (Kapitel 3.1.3.1) wurde durch Logarithmieren des Widerstandes und Kehrwertbildung der Temperatur Arrhenius Diagramme erstellt. In Abbildung 62 wurden alle Messungen des Temperaturzyklus zwischen 340°C und 800°C dargestellt, während in Abbildung 63 nur die erste Messreihe zwischen 600°C und 930°C dargestellt ist, da wie vorhin bereits erwähnt die Degradation einen erheblichen Einfluss bei diesen Messungen gehabt hat. In beiden Fällen ist sehr gut zu erkennen, dass sich im Arrhenius Diagramm alle Messreihen durch eine Regressionsgerade beschreiben lassen. Aus der Steigung dieser Geraden wurde mittels Formel 20 die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion bestimmt. Diese sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 aufgelistet.

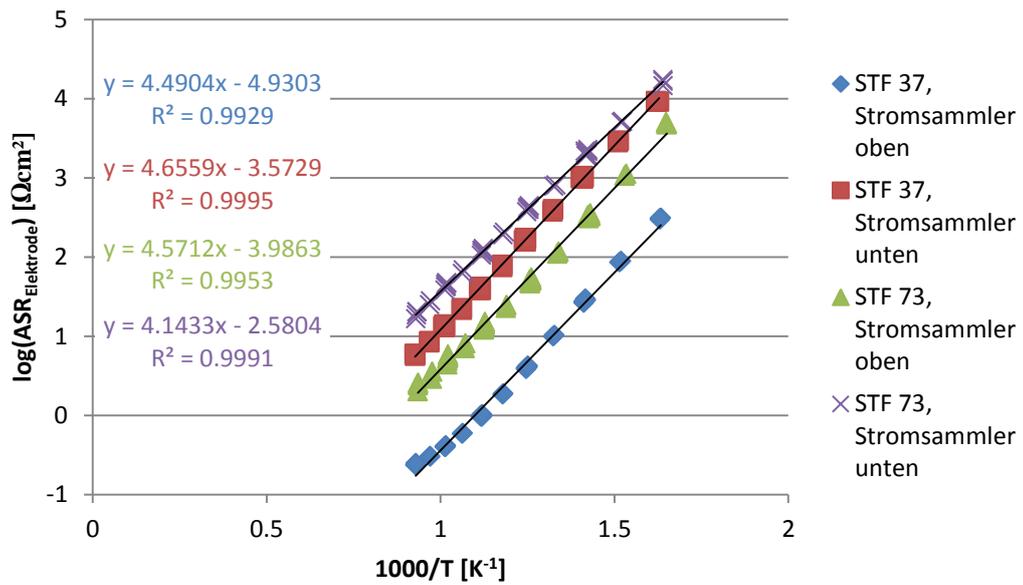


Abbildung 62: Arrhenius Diagramm der STF 37 und STF 73 Makroelektroden zwischen 340°C und 800°C

Tabelle 6: Aktivierungsenergien der Elektrodenreaktionen gemessen in einem Temperaturbereich von 340°C bis 800°C

	Aktivierungsenergie [eV]
STF 37, Stromsammler oben	0.89
STF 37, Stromsammler unten	0.92
STF 73, Stromsammler oben	0.91
STF 73, Stromsammler unten	0.82

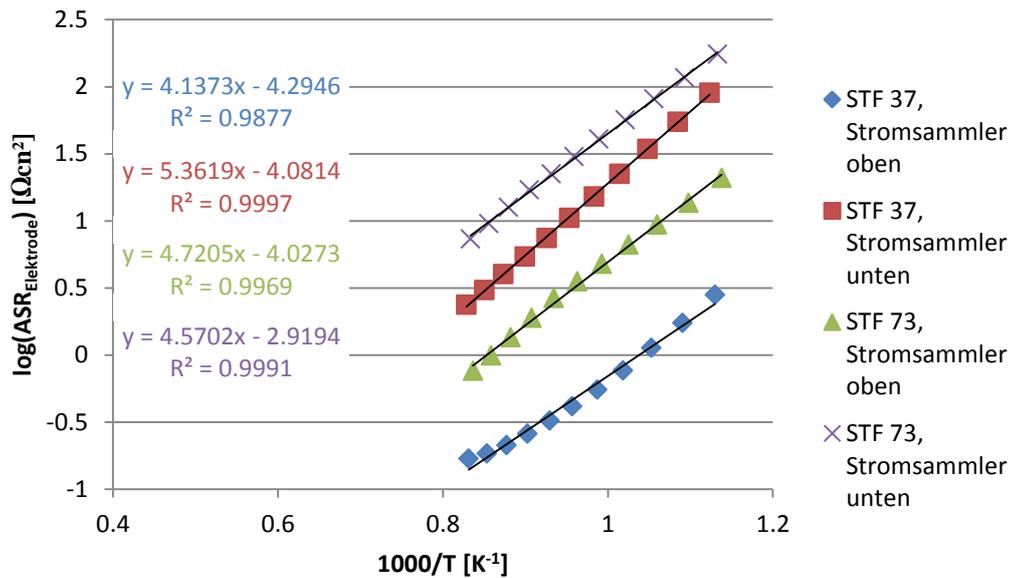


Abbildung 63: Arrhenius Diagramm der STF 37 und STF 73 Makroelektroden zwischen 600°C und 930°C

Tabelle 7: Aktivierungsenergien der Elektrodenreaktionen gemessen in einem Temperaturbereich von 600°C bis 930°C

	Aktivierungsenergie [eV]
STF 37, Stromsammler oben	0.82
STF 37, Stromsammler unten	1.06
STF 73, Stromsammler oben	0.94
STF 73, Stromsammler unten	0.91

Abbildung 64 zeigt nochmals übersichtlich die berechneten Aktivierungsenergien der einzelnen Proben gemessen in unterschiedlichen Temperaturbereichen. In beiden Fällen kann man keine allzu großen Unterschiede zwischen den Probenmaterialien oder der Stromsammlerposition erkennen.

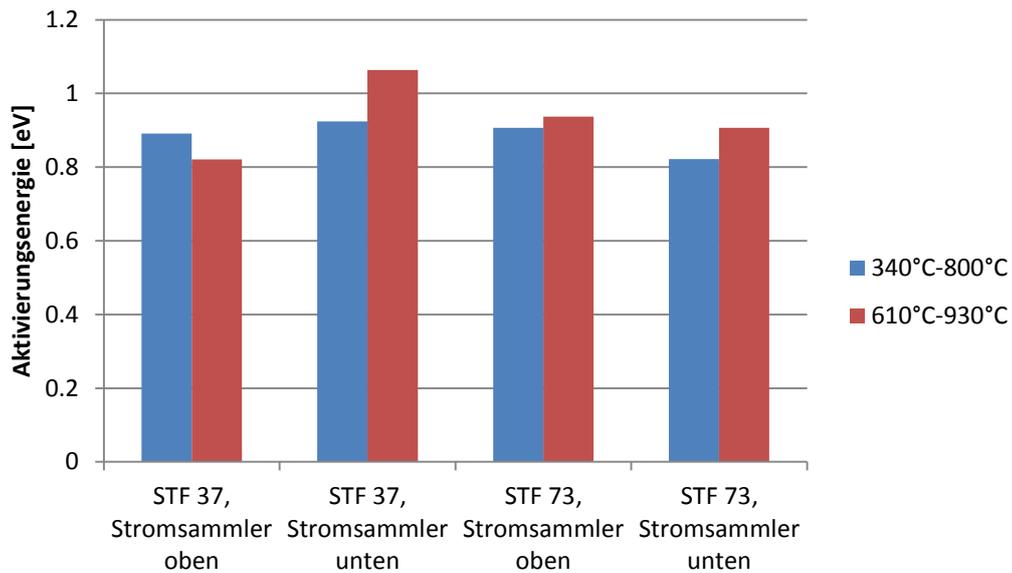


Abbildung 64: Aktivierungsenergien der Elektrodenwiderstände für die elektrochemischen Oberflächenreaktionen

Atmosphären

Als weitere Untersuchung zusätzlich zur Messung bei unterschiedlichen Temperaturen, wurden auch welche in verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Zu den bereits gezeigten Messungen bei einem Wasserstoff-Wasser-Verhältnis von 1:1 wurde noch in einem stärker reduzierenden Verhältnis von 10:1 und einem stärker oxidierenden Verhältnis von 1:10 gemessen. In Abbildung 65 und Abbildung 66 sieht man die Daten, die aus diesen Messungen erhalten wurden bereits im Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Dabei sieht man, dass die geringsten Widerstände bei einem Verhältnis von 1:1 gemessen wurden. Die höheren Widerstände bei anderen Gasmischungsverhältnissen sind eventuell jedoch auf die Vorgeschichte der Proben zurück zu führen, da diese Messungen zu einem wesentlich späteren Zeitpunkt durchgeführt wurden und die Proben deshalb schon Degradationserscheinungen zeigten. Unbestreitbar lässt sich jedoch erkennen, dass in der stärker reduzierenden Atmosphäre Widerstände ermittelt wurden, die bis zu doppelt so groß waren, wie die entsprechenden Messergebnisse bei oxidierenden Bedingungen. Mit steigender Temperatur nimmt dieser Unterschied jedoch zunehmend ab. Aufgrund der

stärkeren Temperaturabhängigkeit in einer stark reduzierenden Umgebung ergibt sich für diese Messreihe auch eine höhere Aktivierungsenergie (Tabelle 8 und Tabelle 9). Abbildung 67 zeigt graphisch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien bei den verschiedenen Messumgebungen. Hier ist nochmal deutlich zu erkennen, dass die Position des Stromsammlers einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivierungsenergie hat, indem das Stromsammlergitter auf dem STF Dünnsfilm die Aktivierungsenergie deutlich senkt. Wie schon in vorherigen Messungen kann dadurch gezeigt werden, dass die Platinstruktur auf der Probenoberfläche eine katalytische Wirkung auf die Oberflächenreaktionen hat und damit sowohl den Oberflächenwiderstand als auch die Aktivierungsenergie senkt.

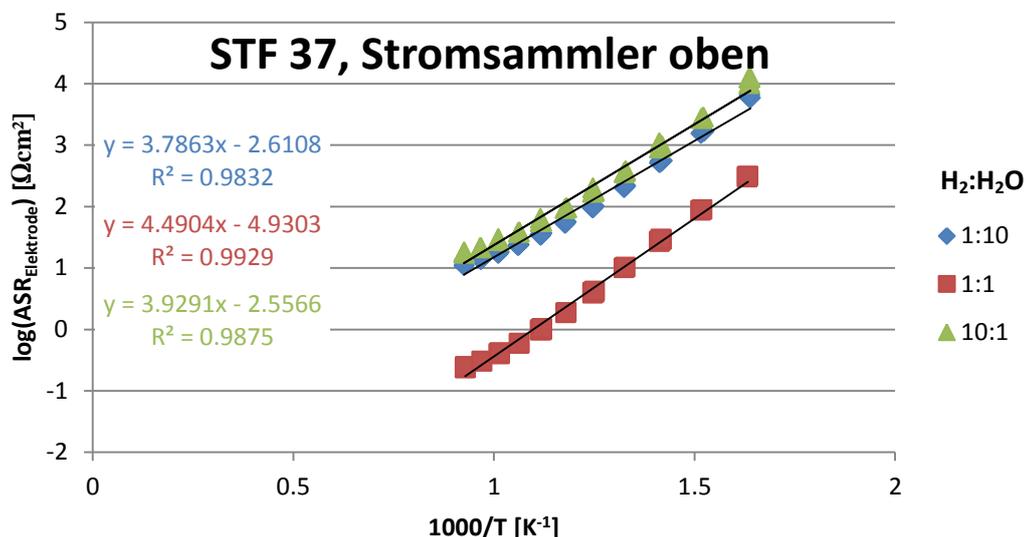


Abbildung 65: Arrhenius Diagramm des Elektrodenwiderstands von STF 37 (Stromsammler oben) in unterschiedlichen Atmosphären gemessen in einem Temperaturbereich von 340°C bis 800°C

Tabelle 8: Gasabhängige Aktivierungsenergie für STF 37 (Stromsammler oben) gemessen in einem Temperaturbereich von 340°C bis 800°C

H ₂ :H ₂ O	Aktivierungsenergie [eV]
1:10	0.75
1:1	0.89
2]10:1	0.78

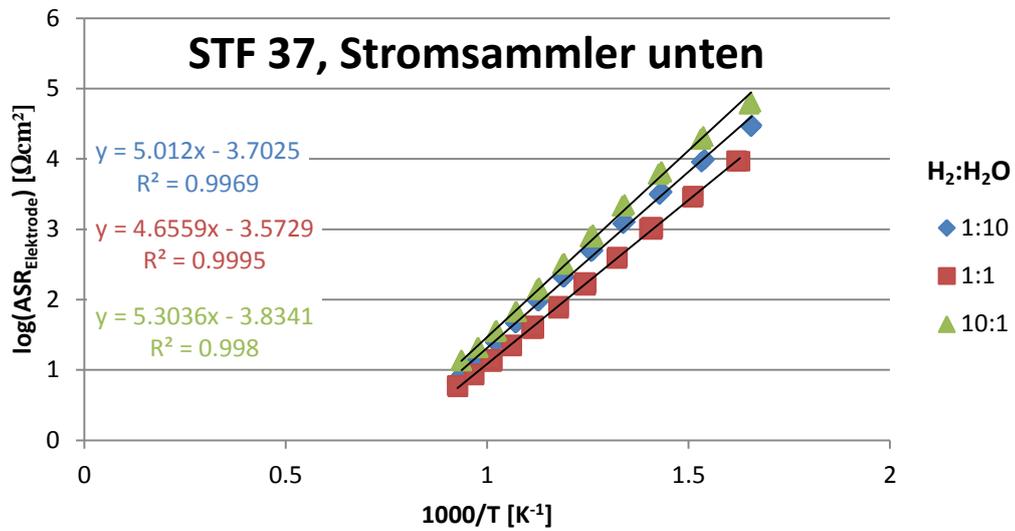


Abbildung 66: Arrhenius Diagramm des Elektrodenwiderstands von STF 37 (Stromsammler unten) in unterschiedlichen Atmosphären gemessen in einem Temperaturbereich von 340°C bis 800°C

Tabelle 9: Gasabhängige Aktivierungsenergie für STF 37 (Stromsammler unten) gemessen in einem Temperaturbereich von 340°C bis 800°C

H ₂ :H ₂ O	Aktivierungsenergie [eV]
1:10	0.99
1:1	0.92
10:1	1.05

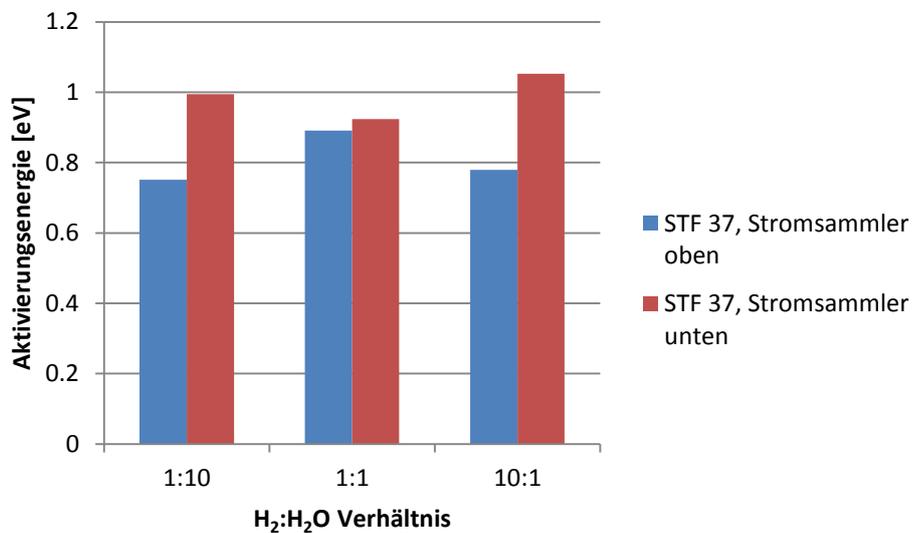


Abbildung 67: Aktivierungsenergien von Proben mit STF 37 Makroelektroden und unterschiedlichen Atmosphären gemessen in einem Temperaturbereich von 340°C bis 800°C

Eine präzisere Untersuchung des Oberflächenwiderstandes mit der Messatmosphäre wurde, wie im Van der Pauw Messstand, durchgeführt, indem bei 800°C mit Hilfe des Massflowcontrollers unterschiedliche H₂ : H₂O Verhältnisse eingestellt wurden. Die aus den Impedanzspektren berechneten flächenspezifischen Widerstände sind in Abbildung 68 dargestellt. Dabei ist wie vorhin zu erkennen, dass oxidierendere Bedingungen einen niedrigeren Oberflächenwiderstand bewirken. Interessant dabei ist jedoch, dass der Widerstand bei zunehmendem Wasserstoffanteil bis zu einem Verhältnis von 1.5 rasch ansteigt. In dieser Atmosphäre wurde bei allen drei Messungen ein Spitzenwert festgestellt. Steigt der Wasserstoffgehalt weiter an, so nimmt der Widerstand wieder kontinuierlich ab. Der rasche Widerstandsanstieg ist ein Indiz für einen Spezieswechsel im Material. Eine passende Erklärung dafür bietet die Reduktion von FeO zu metallischem Eisen. Mit Hilfe des Richard Ellingham Diagrammes kann das nötige H₂ : H₂O Verhältnis für die Reduktion von FeO bestimmt werden (Abbildung 69). Das so ermittelte Verhältnis von 2.8 ist mit dem gemessenen Wert in vernünftiger

Übereinstimmung. Dies ist auch eine Erklärung, für die erhöhte Eisenkonzentration an der Oberfläche, die bei der XPS Messung (Abbildung 57) nachgewiesen wurde.

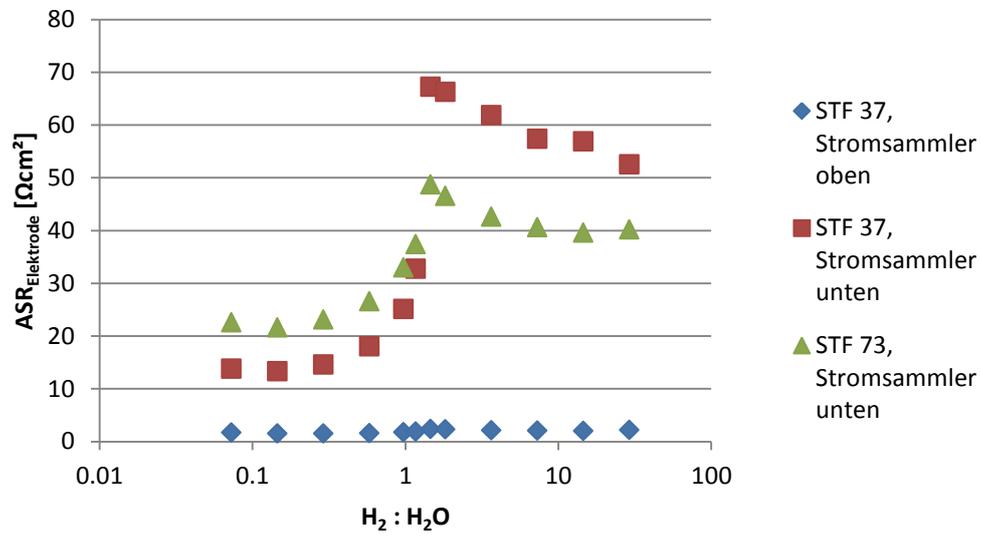


Abbildung 68: Messungen von STF 37 und STF 73 bei 800°C und verschiedenen Atmosphären

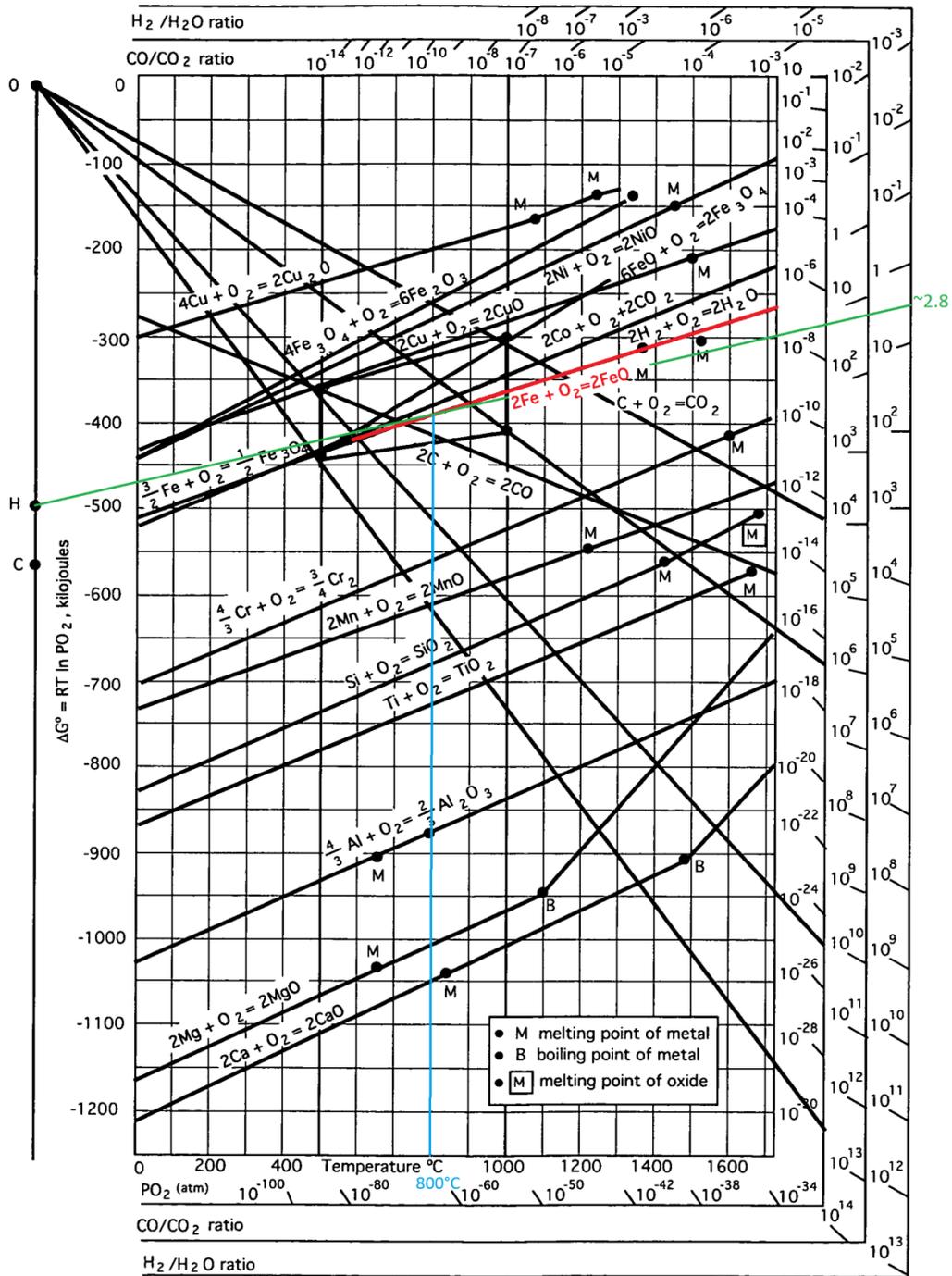


Abbildung 69: Richard Ellingham Diagramm zur Bestimmung des $H_2:H_2O$ Verhältnisses zur Reduktion von FeO zu Fe bei $800^\circ C$ [40]

3.2.3. Vergleich der Oberflächenuntersuchung an Mikro- und Makroelektroden

Die Elektrodenwiderstände der STF 37 und STF 73 Proben wurden anhand von Mikro- und Makroelektroden untersucht. Tabelle 10 zeigt die Werte für die ermittelten Widerstände nach den unterschiedlichen Messmethoden. Verglichen miteinander zeigen sie eine gute Übereinstimmung, was eine Bestätigung für die Annahme ist, dass die Makroelektroden durch den Oberflächenwiderstand bestimmt werden. In beiden Fällen ist auch ersichtlich, dass der Oberflächenwiderstand bzw. Elektrodenwiderstand des STF 37 nur etwa ein Drittel so groß ist, wie der des STF 73. Dadurch ist gezeigt worden, dass die erhöhte Eisendotierung auch eine Senkung des Elektrodenwiderstandes zur Folge hat.

Tabelle 10: Flächenspezifische Elektrodenwiderstände; bei der simultanen Mikroelektrodenauswertung R_{surface} bei der Makroelektrodenmessung $R_{\text{Elektrode}}$

	ASR [Ωcm^2]	
	STF 37	STF 73
Simultane Mikroelektrodenauswertung	39 ± 29	137 ± 16
Makroelektrodenmessung	29	81

4. Schlussfolgerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, wie sich $\text{SrTi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-6}$ als Anodenmaterial für den Einsatz in einer SOFC eignet. Die Charakterisierung erfolgte dabei anhand von Dünnschichten, aus welchen Mikro- und Makroelektroden hergestellt wurden. Mittels Impedanzspektroskopie und Van der Pauw Messungen wurde der elektronische und ionische Widerstand, sowie der elektrochemische Oberflächenwiderstand des Materials bestimmt. Um den Einfluss der hohen Eisendotierung auf die genannten Parameter festzustellen, wurde das Probenmaterial mit dem geringer dotiertem $\text{SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-6}$ verglichen. Bei der Ermittlung des elektronischen Widerstandes zeigen die unterschiedlichen Messmethoden eine gute Übereinstimmung und es ist eindeutig nachgewiesen worden, dass durch die höhere Dotierung eine Reduktion des elektronischen Widerstandes um etwa die Hälfte erreicht werden konnte. Mit den gleichen Messungen wurde auch der ionische Widerstand der beiden Materialien bestimmt. Hierbei ergaben sich starke Variationen in Abhängigkeit von der Messmethode, wobei auch eine hohe Streuung bei den Messungen festgestellt wurde. Es ist deshalb nicht auszuschließen, dass sich die höhere Eisendotierung auch bei der ionischen Leitfähigkeit positiv auswirkt. Bei dem letzten Parameter, dem Oberflächenwiderstand, ist wieder eine sehr gute Übereinstimmung für verschiedene Messmethoden mit Mikro- und Makroelektroden gegeben. Dabei zeigt sich auch, dass abermals STF 37 bessere Eigenschaften aufweist als STF 73 und die gemessenen Widerstände für 70% Eisen um das Drei- bis Vierfache niedriger sind, als beim Material mit 30% Eisen auf dem B-Platz.

Im Laufe der unterschiedlichen Messungen wurde zumindest bei Makromessungen auch ein sehr geringes Degradationsverhalten des STF festgestellt, was wiederum ein wesentlicher Faktor für den möglichen Einsatz als SOFC Anodenmaterial ist. Neben diesen Parametern wurden noch weitere Untersuchungen durchgeführt. So konnte festgestellt werden, dass die Platinstromsammler auf dem STF-Dünnschicht eine wesentliche katalytische Wirkung auf den Einbau von Sauerstoffionen haben und damit den Gesamtwiderstand der Elektroden im besten Fall auf ein Zehntel des ursprünglichen Wertes herabsenken. Darüber hinaus wurden Messungen mit Temperaturprofilen

aufgenommen um die Aktivierungsenergien zu bestimmen. Dabei konnte jedoch in keinem Fall ein signifikanter Unterschied zwischen STF 37 und STF 73 erkannt werden. Durch Messungen in unterschiedlichen Atmosphären konnte festgestellt werden, dass es bei der Senkung des Wasserstoffanteils zu einer Erniedrigung des Oberflächenwiderstandes kommt und das zum Teil metallisches Eisen an der Oberfläche entsteht.

Anhang

i. Parameter zur Probenherstellung

Tabelle 11: Parameter zur Herstellung der Probenschichten

PLD-Parameter					
Energie	Frequenz	Druck	Temperatur	Zeit	Schichtdicke
400 mJ	5 Hz	$2 \cdot 10^{-2}$ mbar	650 °C	30 min	300 nm

Ionenstrahlätz-Parameter			
Beam		Extraktor	
Spannung	Strom	Spannung	Strom
2 - 3 kV	0.8 - 1.5 mA	1.5 - 4 kV	0.05 - 1 mA
Multimeter	Druck	Zeit	
1.3 - 2.2 mA	$8.5 \cdot 10^{-5}$ - $1.3 \cdot 10^{-4}$ mbar	40 - 54 min	STF
		6 - 18 min	Ti/Pt

Sputter-Parameter				
Material	Strom	Druck	Zeit	Schichtdicke
Titan	100 mA	$7 \cdot 10^{-3}$ mbar	11 s	2-3 nm
Platin	100 mA	$2 \cdot 10^{-2}$ mbar	125 s	100 nm

Lithographie-Parameter					
Methode	Spincoating			UV-Belichtung	Entwicklerlösung
	Zeit	Umdrehung	Wiederholungen		
Ionenstrahlätzen	30 s	100 rps	3	60 s	60 - 90 s
Lift off	30 s	80 rps	1		

ii. Tabellierte Messdaten

Tabelle 12: Gemittelten Daten der STF 37 Mikroelektroden mit oberhalb liegenden Stromsammler in der in-plane Kontaktierung aus Abbildung 18

		$R_{\text{spez}}(\text{eon}) [\Omega\text{cm}]$		
		Fingerabstand [μm]		
		3	13	28
Fingerbreite [μm]	7	63.4	30.3	31.8
	17	4.3	58.6	31.0
	32	74.8	41.4	20.2

Tabelle 13: Gemittelten Daten der STF 37 Mikroelektroden mit eingebettetem Stromsammler in der in plane Kontaktierung aus Abbildung 19

		$R_{\text{spez}}(\text{eon}) [\Omega\text{cm}]$		
		Fingerabstand [μm]		
		7	17	32
Fingerbreite [μm]	3	229.2	219.9	226.2
	13	239.8	136.5	152.7
	28	157.1	114.9	89.8

Tabelle 14: Daten aus Abbildung 22; Abhängigkeit des spezifischen elektronischen Widerstandes von verschiedenen Stromsammloggerometrien bei Mikroelektroden und 650°C; Auswertung erfolgte über die simultane Auswertung von in-plane und elektrochemischen Messungen

		$R_{\text{spez(eon)}} [\Omega\text{cm}]$		
		Fingerabstand [μm]		
		3	13	28
Fingerbreite [μm]	7	176.7	162.1	165.7
	17	142.4	144.3	116.5
	32	140.1	123.7	107.7

Tabelle 15: Daten aus Abbildung 23; Abhängigkeit des spezifischen elektronischen Widerstandes von verschiedenen Stromsammloggerometrien bei Mikroelektroden und 650°C; Auswertung erfolgte über die simultane Auswertung von in-plane und elektrochemischen Messungen

		$R_{\text{spez(ion)}} [\Omega\text{cm}]$		
		Fingerabstand [μm]		
		7	17	32
Fingerbreite [μm]	3	-	-	-
	13	445.8	1142.0	1644.4
	28	505.4	343.3	680.7

Tabelle 16: Daten aus Abbildung 26; Abhängigkeit Oberflächenwiderstands von verschiedenen Stromsammmergeometrien bei Mikroelektroden und 650°C; Auswertung erfolgte über die simultane Auswertung von in-plane und elektrochemischen Messungen

		$R_{\text{surface}} [\Omega\text{cm}^2]$		
		Fingerabstand [μm]		
		3	13	28
Fingerbreite [μm]	7	28.6	19.6	48.4
	17	24.6	32.3	55.4
	32	27.5	34.2	58.2

Tabelle 17: Daten aus Abbildung 27; Abhängigkeit chemischen Kapazität von verschiedenen Stromsammmergeometrien bei Mikroelektroden und 650°C; Auswertung erfolgte über die simultane Auswertung von in-plane und elektrochemischen Messungen

		$C_{\text{chem}} [\text{Fcm}^3]$		
		Fingerabstand [μm]		
		7	17	32
Fingerbreite [μm]	3	120.7	136.0	152.1
	13	93.8	130.3	143.0
	28	88.7	103.3	124.2

Tabelle 18: Spezifischer elektronischer Widerstand von STF 37 Mikroelektroden auf MgO bei 650°C (Abbildung 31)

		$R_{\text{spez}}(\text{eon}) [\Omega\text{cm}]$		
		Fingerabstand [μm]		
		3	13	28
Fingerbreite [μm]	7	44.3	26.2	19.4
	17	47.4	28.0	22.9
	32	44.8	27.6	19.3

Tabelle 19: Spezifischer ionischer Widerstand von STF 37 Mikroelektroden auf MgO bei 650°C (Abbildung 32)

		$R_{\text{spez}}(\text{ion}) [\Omega\text{cm}]$		
		Fingerabstand [μm]		
		7	17	32
Fingerbreite [μm]	3	66.2	47.9	60.4
	13	77.0	57.1	75.3
	28	79.3	53.8	68.9

Tabelle 20: Spezifischer elektronischer Widerstand von STF 73 Mikroelektroden auf MgO bei 650°C (Abbildung 33)

		$R_{\text{spez}}(\text{eon}) [\Omega\text{cm}]$		
		Fingerabstand [μm]		
		3	13	28
Fingerbreite [μm]	7	171.0	97.9	81.0
	17	159.3	92.8	78.6
	32	143.5	89.3	70.7

Tabelle 21: Spezifischer ionischer Widerstand von STF 73 Mikroelektroden auf MgO bei 650°C (Abbildung 34)

		$R_{\text{spez}}(\text{ion}) [\Omega\text{cm}]$		
		Fingerabstand [μm]		
		7	17	32
Fingerbreite [μm]	3	347.8	551.3	870.5
	13	332.3	511.8	869.3
	28	337.2	524.9	876.6

Tabelle 22: Gemittelte Widerstände für symmetrische STF 37 und STF 73 Makroelektroden bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung 59 und Abbildung 60)

Temperatur [°C]	Flächenspezifischer Elektrodenwiderstand [Ωcm^2]			
	STF 37	STF 37	STF 73	STF 73
	Stromsammler	Stromsammler	Stromsammler	Stromsammler
	oben	unten	oben	unten
802	0.24	5.8	2.4	19.0
757	0.30	8.5	3.2	26.5
712	0.41	13.5	5.2	43.7
666	0.59	22.0	7.6	65.5
620	1.0	40.0	13.7	117.5
573	1.9	77.1	23.8	198.6
526	4.0	166.1	50.5	409.6
479	10.1	388.5	113.5	799.2
432	28.1	1017.5	329.1	2093.3
385	87.8	2883.7	1098.3	5098.7
338	306.2	9230.8	4865.6	16207.4
928	0.17	2.4	0.76	7.3
897	0.18	3.1	1.0	9.5
866	0.21	4.0	1.4	12.6
834	0.26	5.4	1.9	17.0
802	0.32	7.5	2.7	22.4
771	0.42	10.5	3.5	30.1
739	0.55	15.2	4.8	40.6
708	0.77	22.4	6.6	56.7
676	1.1	34.3	9.4	81.0
643	1.7	54.6	13.6	116.8
611	2.8	90.3	20.8	175.0

Literaturverzeichnis

1. [cited 2015 27.5]; Available from: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Energy_trends#Primary_energy_production
2. [cited 2015 27.5]; Available from: http://www.statistik.at/web_de/statistiken/energie_umwelt_innovation_mobilitaet/energie_und_umwelt/index.html.
3. K. Agbossou, M. Kolhe, J. Hamelin, T.K. Bose, *Performance of a stand-alone renewable energy system based on energy storage as hydrogen*. IEEE Transaction on Energy Conversion, 2004. 19(3): p. 633-640.
4. D. Ferrero, A. Lanzini, P. Leone, M. Santarelli, *Reversible operation of solid oxide cells under electrolysis and fuel cell modes: Experimental study and model validation*. Chemical Engineering Journal, 2015. 274: p. 143-155.
5. S. Ping, X. Wang, *Fuel Cell: Advances and Challenges*, in *Solid State Electrochemistry II*, V.V. Kharton, Editor 2011, Wiley-VCH Verlag: Weinheim. p. 179-252.
6. [cited 2015 20.5]; Available from: <http://decarboni.se/sites/default/files/publications/95771/advanced/fig-034.jpg>.
7. S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings, A. Bhatt, A. Hollenkamp, *Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies*. Frontiers in Chemistry, 2014. 2: p. 79.
8. S.C. Singhal, K. Kendall, *Chapter 5 Cathodes*, in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 119-149.
9. E.P. Murray, S.A.B., *(La,Sr)MnO₃-(Ce,Gd)O_{2-x} composite cathodes for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2001. 143(3-4): p. 265-273.
10. M. Gazda, P. Jasinski, B. Kusz, B. Bochentyn, K. Gdula-Kasica, T. Lendze, W. Lewandowska-Iwaniak, A. Mielewczyk-Gryn, S. Molin, *Perovskites in Solid Oxide Fuel Cells*. Environmental Degradation of Engineering & Materials Engineering and Technologies, 2012. 183: p. 65-70.
11. C. Sun, R. Hui, J. Roller, *Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. 14(7): p. 1125-1144.

12. E.P. Murray, M.J. Sever, S.A. Barnett, *Electrochemical performance of (La,Sr)(Co,Fe)O₃–(Ce,Gd)O₃ composite cathodes*. Solid State Ionics, 2002. 1-2(148): p. 27-34.
13. S.C. Singhal, K. Kendall, *Chapter 4 Electrolytes*, in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 83-119.
14. W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells*. Materials Science and Engineering A, 2003. 362(1-2): p. 228-239.
15. S.W. Tao, J.T.S. Irvine, *Catalytic properties of the perovskite oxide La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} in relation to its potential as a solid oxide fuel cell anode material*. Chemistry of Materials, 2004. 16(21): p. 4116-4121.
16. S.W. Tao, J.T.S. Irvine, *A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells*. Nature Materials, 2003. 2(5): p. 320-323.
17. D.M. Bastidas, S.W. Tao, J.T.S. Irvine, *A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes*. Journal of Materials Chemistry, 2006. 16(17): p. 1603-1605.
18. S. Cho, D.E. Fowler, E.C. Miller, J.S. Cronin, K.R. Poeppelmeier, S.A. Barnett, *Fe-substituted SrTiO_{3-δ}-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ composite anodes for solid oxide fuel cells*. Energy & Environmental Science, 2013. 6(6): p. 1850-1857.
19. D.P. Fagg, V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, J.R. Frade, *The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO₃ in the search for potential SOFC anode materials*. Journal of the European Ceramic Society. 21(10-11): p. 1831-1835.
20. R.A. De Souza, J. Fleig, R. Merkle, J. Maier, *SrTiO₃: a model electroceramic*. Zeitschrift für Metallkunde, 2003. 94: p. 218-225.
21. P. Holtappels, J. Bradley, J.T.S. Irvine, A. Kaiser, M. Mogensen, *Electrochemical characterization of ceramic SOFC anodes*. Journal of Electrochemical Society, 2001. 142(8): p. A923-A929.
22. A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*. Nature Materials, 2004. 3(1): p. 17-27.
23. J. Rossmeisl, W.G. Bessler, *Trends in catalytic activity for SOFC anode materials*. Solid State Ionics, 2008. 178(31-32): p. 1694-1700.

24. W.C. Jung, H.L. Tuller, *Impedance study of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x=0.05 to 0.80) mixed ionic-electronic conducting model cathode*. Solid State Ionics, 2009. 180(11-13): p. 843-847.
25. A. Rothschild, W. Menesklou, H.L. Tuller, E. Ivers-Tiffée, *Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} solid solutions*. Chemistry of Materials, 2006. 18(16): p. 3651-3659.
26. A. Nennung, *Electrochemical reactions and transport paths of SrTi_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-δ} thin film model electrodes in H₂-H₂O atmosphere*, Diplomarbeit, 2012, TU Wien.
27. A.K. Opitz, J. Fleig, *Investigation of O₂ reduction on Pt/YSZ by means of thin film microelectrodes: The geometry dependence of the electrode impedance*. Solid State Ionics, 2010. 181(15-16): p. 684-693.
28. [cited 2015 31.6]; Available from:
<http://elchinfo.cta.tuwien.ac.at/pmwiki/pmwiki.php/Main/Alter-Topf>.
29. T.M. Huber, *Konstruktion einer Vakuum-Mikrokontaktapparatur und Impedanzmessungen an mikrostrukturierten Platin- und Nickelelektroden auf Yttrium stabilisiertem Zirconiumoxid in Wasserstoff Atmosphäre*, Diplomarbeit, 2010, TU Wien.
30. U. Retter, H. Lohse, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, in *Electroanalytical Methods*, F. Scholz, Editor 2010, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg. p. 159-176.
31. A. Nennung, A.K. Opitz, T.M. Huber, J. Fleig, *A novel approach for analyzing electrochemical properties of mixed conducting solid oxide fuel cell anode materials by impedance spectroscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. 16(40): p. 22321-22336.
32. L.J., van der Pauw, *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, in *Philips Technical Review*, 1959. p. 220-224.
33. L.J., van der Pauw, *A methode of measuring specific resistivity and Hall effects of discs of arbitrary shape*, in *Philips Research Reports*, 1958. p. 1-9.
34. [cited 2015 30.9]; Available from:
http://de.academic.ru/pictures/dewiki/112/pauw_korrektur.png.
35. W.C. Jung, H.L. Tuller, *Investigation of surface Sr segregation in model thin film solid oxide fuel cell perovskite electrodes*. Energy & Environmental Science, 2012. 5(1): p. 5370-5378.

36. R. Bertacco, J.P. Contour, A. Barthelemy, J. Olivier, *Evidence for strontium segregation in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films grown by pulsed laser deposition: consequences for tunnelling junctions*. *Surface Science*, 2002. 511(1-3): p. 366-372.
37. H. Dulli, P.A. Dowben, S.H. Liou, E.W. Plummer, *Surface segregation and restructuring of colossal-magnetoresistant manganese perovskites $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$* . *Physical Review B*, 2000. 62(22): p. 14629-14632.
38. M. Sase, D. Ueno, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, *Interfacial reaction and electrochemical properties of dense (La,Sr)CoO_{3-δ} cathode on YSZ(100)*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005. 66(2-4): p. 343-348.
39. S.C. Singhal, K. Kendall, *Chapter 5.3 Reactivity of Perovskite Cathodes with ZrO₂*, in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 130-138.
40. [cited 2015 5.7]; Available from:
<http://patentimages.storage.googleapis.com/US7842434B2/US07842434-20101130-D00005.png>.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Umwandlungsschritte von chemischer zu elektrischer Energie.....	9
Abbildung 2: theoretischer Wirkungsgrad von Brennstoffzellen und Carnot Prozessen [5]	10
Abbildung 3: schematische Darstellung der in einer SOFC stattfindenden Reaktionen	12
Abbildung 4: Sauerstoff Einbaureaktion bei Messungen in befeutetem Wasserstoff	13
Abbildung 5: Elementarzelle des Perowskiten SrTiO_3	14
Abbildung 6: schematische Darstellung des Probenherstellungsverfahrens	21
Abbildung 7: Kantenbildung bei Lift-off Verfahren.....	22
Abbildung 8: Geometrien der verwendeten Stromsammler für Mikroelektroden	24
Abbildung 9: „alter Messtopf“ für die Messung der Mikroelektroden [14]	24
Abbildung 10: Mikroelektroden mit Kontaktierungsnadeln, welche an Mikromanipulatoren befestigt sind [15]	25
Abbildung 11: Darstellung der unterschiedlichen Kontaktierungen für die Mikroelektrodenmessungen	27
Abbildung 12: gemessenes Impedanzspektrum einer Mikroelektrode mit 5 μm Fingerabstand und 5 μm Fingerbreite in elektrochemischer und in-plane Kontaktierung.....	28
Abbildung 13: Makroelektrode mit Platin-Gitter	29
Abbildung 14: Messstand für die Messung von Makroelektroden.....	30
Abbildung 15: Messschwert des Messstandes zur Messung von Makroelektroden.....	30
Abbildung 16: Ersatzschaltbild zur Bestimmung der Impedanzwiderstände	33
Abbildung 17: Darstellung der Meanderlänge.....	33
Abbildung 18: spezifischer elektronischer Widerstand bei unterschiedlichen Stromsammlergeometrien unterhalb der Mikroelektrode.....	34
Abbildung 19: spezifischer elektronischer Widerstand bei unterschiedlichen Stromsammlergeometrien oberhalb der Mikroelektrode	34
Abbildung 20: Ersatzschaltbild für elektrochemische Impedanzspektren mit eingebettetem Stromsammler.....	37
Abbildung 21: Ersatzschaltbild für in-plane Impedanzspektren mit eingebettetem Stromsammler.....	37

Abbildung 22: Spezifische elektronische Widerstand der verschiedenen Stromsammlergeometrien	38
Abbildung 23: Spezifische ionische Widerstand der verschiedenen Stromsammlergeometrien	38
Abbildung 24: Leitungspfade beim Ioneneinbau bei unterschiedlicher Stromsammlerposition.....	39
Abbildung 25: gemittelten spezifische widerstände.....	39
Abbildung 26: Oberflächenwiderstand der STF 37 Mikroelektroden bei unterschiedlichen Stromsammlergeometrien	40
Abbildung 27: chemische Kapazität der STF 37 Mikroelektroden bei unterschiedlichen Stromsammlergeometrien	41
Abbildung 28: gemittelten Werte für Oberflächenwiderstand und chemische Kapazität ..	42
Abbildung 29: idealisiertes Impedanzspektrum für MIEC Proben zwischen zwei metallischen Kontaktierungen und entsprechendes Ersatzschaltbild	44
Abbildung 30: Impedanzspektrum einer STF 37 Mikroelektrode auf MgO	45
Abbildung 31: spezifische elektronische Widerstände von STF 37 ermittelt durch Mikroelektroden auf MgO	46
Abbildung 32: spezifische ionische Widerstände von STF 37 ermittelt durch Mikroelektroden auf MgO	47
Abbildung 33: spezifische elektronische Widerstände von STF 73 ermittelt durch Mikroelektroden auf MgO	47
Abbildung 34: spezifische ionische Widerstände von STF 73 ermittelt durch Mikroelektroden auf MgO	48
Abbildung 35: gemittelten spezifischen ionischen und elektronischen Widerstände ermittelt durch Mikroelektroden auf MgO.....	49
Abbildung 36: Kontaktierungen bei der Van der Pauw Messmethode	50
Abbildung 37: Korrekturfaktor zur Berechnung des spezifischen Widerstandes mittels Van der Pauw Messung (Formel 17) [19].....	51
Abbildung 38: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.....	53
Abbildung 39: Abhängigkeit des spezifischen elektronischen Widerstandes mit der Atmosphäre.....	56

Abbildung 40: Degradation der Elektroden im Mikromesstand im „alten Mestopf“ und Impedanzspektren am Beginn der Messreihe und nach 24 h	61
Abbildung 41: zeitliche Änderung der Kapazität von Mikroelektroden.....	62
Abbildung 42: XPS Messung der Mikroelektroden	62
Abbildung 43: Abhängigkeit der leitfähigkeit von der Dreiphasengrenze STF-YSZ-Atmosphäre	64
Abbildung 44: mögliche Leitunspfade für elektroden mit Stromsammler	64
Abbildung 45: Degradationsverhalten von STF 37 Makroelektroden mit LSF Gegenelektrode	67
Abbildung 46: Degradationsverhalten der einzelnen Elektroden einer unsymmetrischen Makroelektrode	68
Abbildung 47: Temperaturprofil für die Messungen der STF-YSZ-LSF Proben	69
Abbildung 48: Impedanzspektren der unsymmetrischen Makroelektrode bei unterschiedlichen Temperaturen	70
Abbildung 49: Arrhenius Diagramm der einzelnen Makroelektrodenbestandteile	71
Abbildung 50: Impedanzspektrum einer symmetrischen, porösen LSF-Probe am Beginn der Messreihe und nach 65 h bei 800°C	72
Abbildung 51: Degradationsverlauf der Probe mit symmetrischen, prösen LSF-Elektroden	73
Abbildung 52: Impedanzspektrum einer symmetrischen, porösen LSF-GDC-Probe am Beginn der Messreihe und nach 65 h bei 800°C	74
Abbildung 53: Degradation der einer symmetrischen LSF Elektrode mit GDC Unterschicht	74
Abbildung 54: Degradationsverhalten von STF 37 und STF 73 Makroelektroden.....	78
Abbildung 55: Degradation der unterschiedlichen Makroelektroden.....	76
Abbildung 56: XPS Messung der Mikro- und Makroelektroden	79
Abbildung 57: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei Makroelektroden in einem Bereich von 340°C bis 800°C	82
Abbildung 58: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei Makroelektroden in einem Bereich von 600°C bis 930°C	82
Abbildung 59: Temperaturprofil für die Messung von Makroelektroden	83
Abbildung 60: Arrhenius diagramm der STF 37 und STF 73 Makroelektroden zwischen 300°C und 800°C	84

Abbildung 61: Arrhenius diagramm der STF 37 und STF 73 Makroelektroden zwischen 600°C und 930°C	85
Abbildung 62: Aktivierungsenergien der Oberflächenreaktionen	86
Abbildung 63: Impedanzspektren einer symmetrischen STF 37-Makroelektrode bei unterschiedlichen Temperaturen	80
Abbildung 64: Arrhenius Diagramm in unterschiedlichen Atmosphären	87
Abbildung 65: Arrhenius Diagramm in unterschiedlichen Atmosphären	88
Abbildung 66: Aktivierungsenergien bei unterschiedlichen Atmosphären	89
Abbildung 67: Messungen bei verschiedenen Atmosphären bei 800°C	90
Abbildung 68: Richard Ellingham Diagramm zur Bestimmung des $H_2:H_2O$ zur Reduktion von FeO zu Fe bei 800°C [24]	91

Danksagung

Zum Schluss will ich mich noch bei allen den Leuten bedanken, die mir während meiner Diplomarbeit und meiner gesamten Studienzeit geholfen und mich unterstützt haben.

Als erstes möchte ich mich bei Jürgen Fleig bedanken, da er mir erst die Möglichkeit für ein Wahlpraktikum gab und anschließend einen Platz als Diplomand für mich hatte. Auch will ich mich bei ihm für seine wunderbaren Vorlesungen bedanken, die in mir erst das Interesse an der Festkörperelektrochemie geweckt haben.

Für den Erfolg meiner Diplomarbeit gebührt der meiste Dank vermutlich meinem Betreuer Andreas. Vielen Dank dafür, dass du mir viele theoretische Einführungen und Erklärungen gegeben hast und auch, dass du geduldig warst, wenn manche Themen mehrmals zu besprechen waren. Danke auch für das Engagement mich bei Problem jeglicher Art zu unterstützen und dass du immer Zeit für mich gefunden hast, auch wenn du selber viel zu tun hattest. Kurzum: Vielen Dank für die beste Betreuung, die ich mir wünschen hätte können.

Natürlich will ich mich auch bei der restlichen Arbeitsgruppe bedanken. Für die vielen Einschulungen und Erklärungen von diversen Geräten, für dich Hilfe bei jeglichen Problemen, einfach bei allem was im Laboralltag so anfallen kann. Somit also vielen Danke an alle: Tschisi, Plüsch, Alex, Edvinas, Gregor, Christoph, Matthias, Michael, Steffi, Tobi, Alex sowie Udo, Kurt, Joanna und Eva.

Nicht zu vergessen sind natürlich meine Zimmerkollegen, Andras, David, Bernhard und Hamed, mit denen ich neben fachlichen Dingen auch persönlich viel Bereden konnte und die mir mit viel Freude und Humor oft meinen Tag im Büro verschönert haben.

Ein großes Dankeschön geht auch an die Sieger der Herzen, Flo, Andi, Anja, Burnz und Sebastian, die ich zum Teil seit meinem ersten Tag auf der Universität kenne und mit denen mich mittlerweile eine sehr enge Freundschaft verbindet. Ohne sie wären meine Studententage (und auch Nächte) mit Sicherheit nicht so spaßig gewesen und machen Prüfungen wären mit Gewissheit wesentlich schwieriger zu meistern gewesen.

Bei meinen Freunden möchte ich mich auch bedanken, die immer ein offenes Ohr für mich hatten und mich oft erfolgreich von einem stressigen Tag ablenken konnten. Vielen Dank daher an Philipp, Berni, Flo, Denise, Lepi, Stefan, Oli, Christoph, Manuel und alle anderen die ich nicht erwähnt habe.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meinen Eltern bedanken, die mir erst die Möglichkeit zum Studieren geboten haben und mich bei all meinen Entscheidungen mein ganzes Leben lang unterstützt haben.