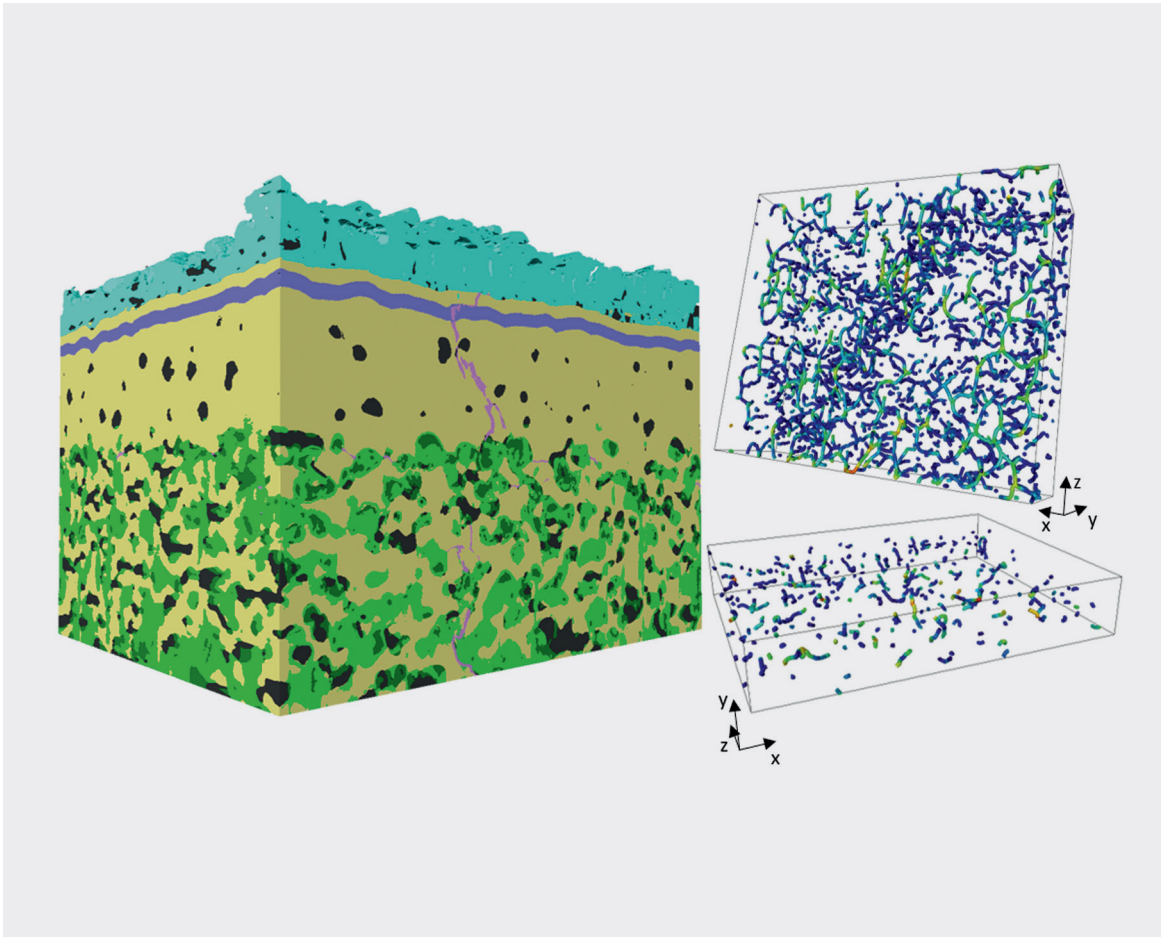


Charakterisierung innovativer keramischer Materialien für Elektrolysezellen

Luzie Philomena Wehner

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 715
ISBN 978-3-95806-937-4

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH
Forschungszentrum

"Charakterisierung innovativer keramischer Materialien für Elektrolysezellen"

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Luzie Philomena Wehner, M.Sc.

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Ruth Schwaiger
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Joachim Mayer

Tag der mündlichen Prüfung: 26.03.2026

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Energy Materials and Devices (IMD)
Structure and Function of Materials (IMD-1)

Charakterisierung innovativer keramischer Materialien für Elektrolysezellen

Luzie Philomena Wehner

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 715

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-937-4

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

Herausgeber und Vertrieb:	Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag 52425 Jülich Tel.: +49 2461 61-5368 Fax: +49 2461 61-6103 zb-publikation@fz-juelich.de www.fz-juelich.de/zb
Umschlaggestaltung:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Druck:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Copyright:	Forschungszentrum Jülich 2026

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 715

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2026)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-936-7 (Print)
ISBN 978-3-95806-937-4 (E-Book)

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



This is an Open Access publication distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License 4.0, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen danken, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.
Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Ruth Schwaiger zum einen für die Ermöglichung dieser Arbeit, aber besonders auch für die Unterstützung und die fachlichen Gespräche. Ebenfalls möchte ich Dr. Jürgen Malzbender und Dr. Egbert Wessel für die Betreuung und viele fachliche Diskussionen danken. Zusätzlich möchte ich Dr. Egbert Wessel und Dr. Daniel Grüner für die Unterstützung am REM danken. Darüber hinaus danke ich Dr. Christian Lenser und Denise Ramler für die Bereitstellung der Proben sowie einiger Daten. Ich möchte auch allen Kollegen des ElChFest-Projektes, in dessen Rahmen diese Arbeit erstellt wurde, für die gute und enge Zusammenarbeit danken.
Ich danke Mirko Ziegner, der die XRD-Messungen für diese Arbeit durchgeführt hat. Für die Unterstützung bei der Probenpräparation möchte ich Jörg Bartsch und Volker Gutzeit danken. Ebenfalls gilt mein Dank Daniela Esser für die Unterstützung an der FIB und die Einweisung in die Methode. Für die Unterstützung bei der Impulsanregung möchte ich mich herzlich bei Tatjana Osipova bedanken.
Meinem ehemaligen Bürokollegen Dr. Jürgen Gross möchte ich für die sehr hilfreichen Diskussionen um die Mechanik sowie die Unterstützung bei Messungen danken. Auch Dr. Markus Kopsch möchte ich für die Unterstützung bei den Auslagerungsexperiementen danken. Allgemein gilt mein Dank allen Kolleginnen und Kollegen am Institut über die letzten dreieinhalb Jahre für fachliche Diskussionen, entspannte Mittagspausen und gemeinsame Aktivitäten.
Zuletzt möchte ich natürlich auch meiner Familie und meinem Freund für die liebevolle Unterstützung, Ermutigung und Geduld danken.

Zusammenfassung

Zur Erzeugung von grünem Wasserstoff durch die Wasserelektrolyse beziehungsweise der Generierung von Strom aus Wasserstoff wurde vor einigen Jahren eine neuartige Festoxidzelle entwickelt. Diese ist brenngaselektrodengestützt und verwendet anders als etablierte Zelldesigns eine Brenngaselektrode aus einem Nickel-CGO-Komposit anstelle von Ni-YSZ. Zusätzlich wird ein Dreischichtelektrolyt verwendet, welcher aus einer dicken CGO-Schicht und zwei Barriereschichten, YSZ als elektronische Barriere und CGO als Diffusionsbarriere, besteht. Die Diffusionsbarriere wird benötigt, um Reaktionen von YSZ mit der Luftelektrode zu vermeiden. Während die Zelle in vorangegangenen Untersuchungen eine sehr gute Leistung im Brennstoffbetrieb zeigte und bei 800 °C und einer Stromdichte von 1,94 A cm^{-2} eine Zellspannung von 1,1 V erreichte, wurden unter Elektrolysebedingungen Versagenserscheinungen beobachtet. Diese äußerten sich bei Temperaturen unter 750 °C in Form einer verringerten Leerlaufspannung, starkem Spannungsanstieg bei hohen Stromdichten sowie Rissbildung im Elektrolyten.

Die Barriereschichten werden in der Regel mittels physikalischer Gasphasenabscheidung auf die Elektrolytschicht aufgebracht, können jedoch auch mittels Siebdruck und Co-Sintern mit der Brenngaselektrode sowie der dicken Elektrolytschicht hergestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Herstellungsmethode der Barriereschichten einen maßgeblichen Einfluss auf die Mikrostruktur des Elektrolyten nimmt. Dies äußert sich neben Änderungen in der Schichtdicke vorrangig in Interdiffusion und Grenzflächenporosität. Diese Faktoren beeinflussen die Leistung der Zelle und ihre mechanische Stabilität während des Betriebs. Das Versagen der Zellen in Form von Rissbildung kann von Defekten im Elektrolyten, wie beispielsweise größere Poren und undichte Barriereschichten, ausgehen. Defekte beeinflussen die mechanischen Eigenschaften stark. Besonders die Risszähigkeit von CGO nimmt mit steigender Porosität unter den Betriebsbedingungen stark ab. Aufgrund der unterschiedlich starken Ausdehnung der einzelnen Schichten durch thermische und im Fall von CGO chemische Dehnung, liegen im Elektrolysebetrieb große mechanische Spannungen und Gradienten dieser Spannung über die Zelle vor. Beides begünstigt die Rissbildung und führt zum Versagen der Zelle.

Abstract

Recently, a novel solid oxide cell was developed for the production of green hydrogen via water electrolysis and electricity from hydrogen respectively. The cell is fuel electrode supported and utilizes a Ni-CGO composite as fuel electrode instead of Ni-YSZ as used in state-of-the-art cells. Additionally a three-layer electrolyte composed of a thick CGO layer and two barrier layers, YSZ acting as electronic blocking layer and CGO as diffusion barrier to suppresses the reaction of YSZ with the air electrode. In initial studies the cell showed excellent performance in fuel cell mode, yielding a cell voltage of 1.1 V at 800 °C and a current density of 1.94 A cm^{-2}. During electrolysis operation, however, failure occurred. At temperatures below 750 °C, a reduced open circuit voltage, an increase in cell voltage at high current densities and crack formation in the three-layer electrolyte were observed.

The barrier layers are typically deposited via physical vapor deposition. However, they can also be manufactured using screen printing and co-sintering with the thick electrolyte layer and fuel electrode. It was shown that the manufacturing of the barrier layers strongly influences the electrolyte's microstructure. Beside changes in layer thickness, interdiffusion and interface porosity might be enhanced. These effects most likely will influence the cell performance and mechanical stability during operation. Cell failure in the form of crack formation, that was observed at 700 °C and high current densities, most likely originate from defects in the electrolyte, such as pores and leaking barrier layers. Mechanical properties are strongly influenced by defects. Especially the fracture toughness of CGO decreases rapidly with increasing porosity at operation temperature under reducing atmospheres. Due to the different expansion of the layers caused by thermal and, in the case of CGO, chemical expansion, large mechanical stresses are existent within the cell. Additionally, a gradient in these stresses occurs across the cell's thickness. Both promote crack formation in the multi-layer system and cell failure.

Inhalt

Abbildungsverzeichnis **iii**

Tabellenverzeichnis **viii**

Abkürzungsverzeichnis **xi**

Abkürzungen xi

Symbole xii

1 Einleitung **1**

2 Zielsetzung **2**

3 Festoxidzellen **3**

3.1 Zellaufbau und Funktionsprinzip 3

3.2 Luftelektrode 4

3.3 Elektrolyt 5

3.4 Brenngaselektrode 7

3.5 Degradation 8

4 Mechanische Eigenschaften **9**

4.1 Elastische Eigenschaften 9

4.2 Bruchverhalten 13

5 Charakterisierung **17**

5.1 3D Mikrostrukturrekonstruktion 17

5.2 Mechanische Charakterisierung 22

6 Experimentelle Durchführung **30**

6.1 Vorbehandlung der Proben 31

6.2 Eindringprüfung 32

6.3 Impulsanregung 33

6.4 Rasterelektronenmikroskopie 33

6.5 Focused Ion Beam - Rasterelektronenmikroskopie 33
6.6 Mikrostrukturrekonstruktion 34

7 Ergebnisse und Diskussion **35**
7.1 Mikrostrukturelle Untersuchung von Elektrolysezellen 35
7.2 Elastische Eigenschaften von CGO und YSZ 47
7.3 Bruchmechanik von CGO und YSZ 59
7.4 Mechanische Eigenschaften im Betriebsfenster der Elektrolysezelle 74

8 Fazit **82**

Literatur **85**

Anhang **100**

Abbildungsverzeichnis

3.1 Schematischer Aufbau einer brenngaselektroden-gestützten SOEC. Die hier verwendeten Zellen besitzen ein etwa 450 µm Ni-YSZ Substrat, eine 7 µm Ni-CGO Kathodenfunktionsschicht, einen 4,5 µm Dreischichtelektrolyten (CGO-YSZ-CGO) und eine 30 µm LSC Luftelektrode. 4

4.1 Schematische Darstellung des Rissmodus I und der Spannungsverteilung in einem Festkörper nahe der Rissspitze. Angelehnt an [57]. 14

5.1 Rückstreuelektronenbilder des Querschnitts einer Halbzelle mit Brenngaselektrode und Elektrolyt sowie den zugehörigen Histogrammen der Bildpixel: (a) Das nicht vorbearbeitete Bild zeigt starke Überschneidungen der Peaks im Histogramm, sodass eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Phasen nicht möglich ist. (b) Die Maxima im Histogramm sind nach Anwendung eines Helligkeits-/Kontrastfilters sowie dem *Edge-Preserving Smoothing*-Filter separierter, was die Identifikation der unterschiedlichen Phasen einzelner Bildbereiche ermöglicht. 18

5.2 Schematische Darstellung der instrumentierten Eindringprüfung mit Be- und Entlastungskurve. Anhand der Entlastungskurve wird der Elastizitätsmodul berechnet. Angelehnt an [57]. 23

5.3 (a) Schematische Darstellung des Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Last während der Eindringprüfung. Schematische Darstellung der Verformungszone bei (b) niedriger Last und (c) hoher Last. 24

5.4 (a) Schematische Darstellung eines Vickerseindrucks mit Risslängen c und l_r sowie halber Eindruckdiagonale a. (b) Querschnitt eines Vickerseindrucks mit Darstellung der Rissausbreitung nach dem Median-Modell (oben) und Palmqvist (unten) unterhalb der Probenoberfläche. Angelehnt an [91]. . . . 25

5.5 (a) Schematische Darstellung der Mikrosäulenspaltung: die Mikrosäule mit einer Höhe h und Durchmesser d wird mit einer Kraft F belastet. (b) Beispielhafte Last-Eindringtiefe-Kurve einer Messung mit drei sogenannten *pop-ins* (durch Pfeile markiert). 27

5.6 Schematische Darstellung der ersten und zweiten natürlichen Schwingung scheibenförmiger Proben (d = 28-30 mm, h = 2-4 mm). Angelehnt an [102]. 29

7.1 (a) Dreidimensionale Materialverteilung in Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt der Zelle PVD-red (b) Rückstreuelektronenbild von Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt der Zelle PVD-red (c) Phasenverteilung und Korngrenzen aus einer EBSD-Messung der Zelle PVD-red (d) Dreidimensionale Materialverteilung in Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt der Zelle SD-red (e) Rückstreuelektronenbild von Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt der Zelle SD-red (f) Phasenverteilung und Korngrenzen aus einer EBSD-Messung der Zelle SD-red. 36

7.2 Porenstruktur innerhalb der dicken CGO-Schicht des Dreischichtelektrolyten der reduzierten Zelle mit PVD-Barriereschichten (PVD-red). Die Färbung ist nach Dicke der Poren gewählt, sodass schmalere Poren blau und dickere Poren rot dargestellt sind. 37

7.3 (a) Rückstreuelektronenbild der Grenzflächen zwischen CGO und YSZ im Elektrolyten. (b) EDX-Elementverteilung an den Grenzflächen zwischen CGO und YSZ. 39

7.4 Darstellung des Porennetzwerks innerhalb der dicken CGO-Elektrolytschicht einer vollständig siebgedruckten Halbzelle. Die Färbung ist nach Dicke der Poren gewählt, sodass schmalere Poren blau und dickere Poren rot dargestellt sind. 40

7.5 (a) Dreidimensionale Materialverteilung einer Zelle nach dem Betrieb im *Stack*. Es ist zu sehen, dass die Zelle als Folge von Rissbildung und Ni-Reoxidation versagt hat. (b) Rückstreuelektronenbild von Substrat, Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt der Zelle. Es ist ein Riss über die gesamte Elektrolytdicke zu erkennen. (c) Phasenverteilung und Korngrenzen von Substrat, Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt aus einer EBSD-Messung. Phasenzuordnung: cyan: LSC; gelb: CGO; lila: YSZ; dunkelgrün: Ni; hellgrün: NiO; grau: Poren; rosa: Risse. 42

7.6 Rückstreuelektronenbild der Brenngaselektrode, die zum Großteil reoxidiert wurde. Es liegt hauptsächlich NiO (dunkelgrau) vor und nur wenig metallisches Nickel (mitllerer Grauton). 43

7.7 (a) Rissebene und Poren im rekonstruierten Volumen. (b) Rückstreuelektronenbild des möglichen Rissursprungs (durch Pfeil markiert): die Barriereschichten scheinen nicht dicht zu sein, sodass es zu Leckströmen gekommen sein kann. 43

7.8 Rückstreuelektronenbild von Produktionsfehlern in Zellquerschliffen. Die Ergebnisse der zur rechten Abbildung durchgeführte quantitative EDX-Punktanalyse (durch Kreise markiert) ist in Tabelle 7.2 aufgeführt. Schichtzuordnung: Rot: Substrat; grün: Ni/CGO-Brenngaselektrodenfunktionsschicht; gelb: CGO; lila: YSZ; blau: LSC-Luftelektrode 45

7.9 Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Temperatur an Luft sowie unter 4 %H_2/Ar. (a) YSZ mit 4,6 % Porosität (b) CGO mit 3,4 % Porosität. . . . 48

7.10 Elastizitätsmodul von CGO in Abhängigkeit von der Porosität für verschiedene Temperaturen. (a) Messung an Luft, (b) berechnet auf Basis des Gitterparameters, welcher mittels XRD für 4 % H_2/Ar ermittelt wurde. . . 50

7.11 Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck während der thermischen Vorbehandlung von (a) YSZ und (b) CGO. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre statt. 52

7.12 Ausgewählte Rückstreuelektronenbilder der Oberflächen von CGO- (links) und YSZ-Pellets (rechts). (a) ohne vorherige Auslagerung (b) Auslagerung bei 700 °C und 10^{-19} bar (CO_2/H_2) für 2 h (c) Auslagerung bei 700 °C und $10^{-22,5}$ bar (H_2/H_2O) für 2 h. 54

7.13 Auf $p = 0\,\%$ extrapolierter Elastizitätsmodul von CGO in Abhängigkeit von der Temperatur. 57

7.14 Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Gesamtporosität der Proben bestimmt mittels registrierenden Eindringprüfung. Die CGO-Proben weisen eine deutlich höhere Porosität auf als die YSZ-Proben. (a) YSZ (b) CGO. . 58

7.15 Rissausbreitung in YSZ in Folge von Vickers-Härteeindruck. Unabhängig von der Herstellung der Proben findet transgranulares Risswachstum statt. (a) Uniaxial gepresste Probe, T=1300 °C, t=5 h; (b) isostatisch nachverdichtete Probe, T=1300 °C, t=5 h; (c) uniaxial gepresste Probe, T=1400 °C, t=15 h. 60

7.16 Rissausbreitung in Folge von Vickershärteeindruck in CGO-Pellets, welche unterschiedlich hergestellt wurden. Die Art des Risswachstums ändert sich mit den Herstellungsbedingungen, insbesondere der Sintertemperatur. (a) Uniaxial gepresste Probe, T=1300 °C, t=5 h; (b) Isostatisch nachverdichtete Probe, T=1300 °C, t=5 h; (c) Uniaxial gepresste Probe, T=1400 °C, t=15 h. 60

7.17 Sekundärelektronenbilder des Querschnitts einer nicht vorbehandelten CGO-Probe mit Vickerseindruck. Die Bilder wurden unter einem 38° Winkel aufgenommen. Die Rissverläufe unter der Probenoberfläche stützen die Annahme, dass es sich um das Median-Risssystem handelt. Neben den primären Rissen (grüne Pfeile) sind sekundäre Risse (rote Pfeile) zu erkennen. 61

7.18 Sekundärelektronenbilder des Querschnitts einer nicht vorbehandelten YSZ-Probe mit Vickerseindruck. Die Bilder wurden unter einem 38° Winkel aufgenommen. Die Rissverläufe unter der Probenoberfläche stützen die Annahme, dass es sich um das Median-Risssystem handelt. Neben den primären Rissen (grüne Pfeile) sind sekundäre Risse (rote Pfeile) zu erkennen. 62

7.19 Risszähigkeiten mit Standardabweichung von (a) YSZ und (b) CGO. Die Proben wurden für 2 h bei 700 °C unter verschiedenen Atmosphären ausgelagert. Die Risszähigkeiten nicht thermisch vorbehandelter Pellets sind in Tabelle 7.6 zu finden. 64

7.20 Sekundärelektronenbilder von gespaltene Mikrosäulen in (a) nicht ausgelagertem YSZ-Pellet mit transgranularem Bruch. (b) nicht ausgelagertem CGO-Pellet mit trans- und intergranularem Bruch. (c) CGO-Elektrolytschicht einer oxidierten Halbzelle mit transgranularem Bruch. Die Mikrosäule in der Zelle ist aufgrund der Schichtdicke kleiner als bei den beiden anderen Proben. 66

7.21 Darstellung der Risse ausgehend von der Diamantspitze im Mirkosäulenvolumen einer uniaxial gepressten Probe. Dei abgebildete Mikrosäule besitzt einen Durchmesser von ca. 5 µm und eine Höhe von ungefähr 6 µm. Rosa: Risse, blau: Poren. 66

7.22 Risszähigkeit von CGO ($p = 3{,}4\,\%$) und YSZ ($p = 4{,}6\,\%$) an Luft und unter reduzierenden Bedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur. 68

7.23 Risszähigkeit von CGO in Abhängigkeit von der Porosität von Raumtemperatur bis 800 °C: (a) Gemessen an Luft; (b) Berechnet auf Basis von XRD-Daten unter 4 % H_2/Ar. 69

7.24 Risszähigkeit mit Standardabweichung von dichtem CGO and Luft sowie unter reduzierender Atmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte wurden mittels Gleichung 7.8 bestimmt. 74

7.25 Risszähigkeit, Elastizitätsmodul und Sauerstoffpartialdruck über den Zellquerschnitt während des Elektrolysebetriebs bei 700, 750 und 800 °C bei der jeweils höchsten Stromdichte. 80

A1 Ausschnitt eines Schnittbildes der Zelle PVD-red. In der Ni-CGO-Elektrode ist ein dichter Bereich zu erkennen, in dem einige dunkler gefärbte Körner vorliegen, was dafür sprechen könnte, dass es sich hier um NiO handelt. . . 100

A2 Herstellungsdefekt im Elektrolyten. Durch die Pore in der dicken CGO-Schicht sind die beiden Barriereschichten ebenfalls nicht dicht. 100

A3 EDX-Spektren zu den Punktmessungen in der Umgebung von Defekten im Dreischichtelektrolyten (Abbildung 7.8 und Tabelle 7.2). 101

A4 Elementverteilung im Querschnitt einer Zelle nach Stackbetrieb. Es sind Risse sowohl in der Elektrolytschicht als auch in der Brenngaselektrode zu erkennen. In einigen der Risse in der Elektrode ist Nickel zu finden, was dafür spricht, dass NiO während der Reoxidation in diese hineingewachsen ist und sich die Risse vor der Reoxidation gebildet haben. 102

A5 (a) Gitterparameter von CGO in Abhängigkeit der Temperatur. (b) Elastizitätsmodul von CGO an Luft in Abhängigkeit des Gitterparameters. . . 103

A6 Schwingung der YSZ-Probe bei verschiedenen Temperaturen. Es ist zu erkennen, dass die Dämpfung der Schwingung ab 100 °C ausgeprägter wird, bis bei 500 °C ein Maximum erreicht ist. Bis 800 °C nimmt die Stärke der Dämpfung wieder ab. 104

A7 Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Last. (a) YSZ (b) CGO. Bei einigen Proben (CGO-uni1400 $\log(pO_2$ /bar) = -19, nicht ausgelagertes CGO) ist zu erkennen, dass der Elastizitätsmodul kein Plateau erreicht. . . 106

A8 Rückstreuelektronenbilder der Vickerseindrücke auf einer Probe der Charge CGO-iso1400. Die Probe wurde unter CO_2/H_2/Ar bei 10^{-19} bar thermisch vorbehandelt. 107

A9 Rückstreuelektronenbilder der Oberfläche von YSZ-Proben für die Eindringprüfung. 107

A10 Rückstreuelektronenbilder der Oberfläche von CGO-Proben für die Eindringprüfung. 108

A11 Vickerseindrücke in CGO-Proben. Neben den primären Rissen (grün) ausgehend von jeder Ecke sind sekundäre Risse (rot), *chipping* (blau) und *bridging* (gelb) zu erkennen. 108

A12 Vickerseindrücke in YSZ-Proben. Neben den primären Rissen (grün) ausgehend von jeder Ecke sind sekundäre Risse (rot), *chipping* (blau) und *bridging* (gelb) zu erkennen. 109

A13 Darstellung der Risse und Poren innerhalb der Mikrosäule 7.21 ohne Glättung durch die Erstellung der Oberfläche. 110

Tabellenverzeichnis

4.1 Literaturwerte für den Elastizitätsmodul von CGO und YSZ. Bestimmt mittels verschiedener Messmethoden bei unterschiedlichen Temperaturen und Atmosphären. 12

4.2 Literaturwerte für die Risszähigkeit von CGO und YSZ. Bestimmt mittels verschiedener Messmethoden bei unterschiedlichen Temperaturen und Atmosphären. 16

6.1 Probenbenennung der YSZ- und CGO-Pellets für instrumentierte Eindringprüfung und Vickershärteeindruck basierend auf der Herstellungsmethode. Alle Proben wurden bei 1400 °C für 15 h gesintert. 30

6.2 Probenbenennung der Voll- und Halbzellen. Die Herstellungsmethode bezieht sich auf die Barriereschichten. 31

6.3 Volumenströme und Sauerstoffpartialdrücke während der Auslagerungsexperimente von CGO- und YSZ-Pellets. 31

7.1 Aus 3D Rekonstruktionen ermittelte Mikrostrukturparameter der Zellen PVD-red und SD-red. 41

7.2 Anhand von EDX bestimmte Materialzusammensetzung ausgewählter Punkte in Abbildung 7.8b in Atomprozent. 45

7.3 Aus 3D Rekonstruktionen ermittelte Mikrostrukturparameter einer Zelle nach dem Stackbetrieb. 46

7.4 Elastizitätsmodul mit Standardabweichung von dichtem CGO ans Luft sowie unter reduzierender Atmosphäre von Raumtemperatur bis 800 °C. Die Werte wurden mittels Gleichung 4.4 und den Daten aus Abbildung 7.10 ermittelt. 51

7.5 Porosität der CGO- und YSZ-Proben, für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls mittels registrierender Eindringprüfung. Die Werte wurden anhand von Oberflächen-REM-Aufnahmen ermittelt. 53

7.6 Risszähigkeiten von nicht ausgelagertem CGO und YSZ nach Gleichung 5.6 [92]. 63

7.7 An Mikrosäulen ermittelte Risszähigkeiten ausgewählter Pellets und Zellen. 65
7.8 Mittels Gleichung 7.8 berechnete Risszähigkeit von dichtem CGO mit Standardabweichung von Raumtemperatur bis 800 °C. 68
7.9 Vergleich der Risszähigkeiten von YSZ und CGO aus Vickers-Härteeindruck, Mikrosäulenspaltung und Berechnung auf Basis des Elastizitätsmoduls. Die Proben wurden nicht thermisch vorbehandelt und die Werte bei Raumtemperatur bestimmt. 69
7.10 Elastizitätsmodul von CGO und YSZ im Betriebsfenster der Elektrolysezellen auf Basis von Impulsanregungsmessungen und HT-XRD. 76
7.11 Risszähigkeit von CGO und YSZ im Betriebsfenster der Elektrolysezellen auf Basis von Impulsanregungsmessungen und HT-XRD. 76
7.12 Elastizitätsmodul und Risszähigkeit für den pO_2-Bereich, der an der Brenngaselektrode im Elektrolysebetrieb herrschen kann [4]. Die Werte für 800 °C wurden auf Basis von Gleichung 7.10 ermittelt. Basierend darauf sowie basierend auf der chemischen Dehnung [33] wurden Elastizitätsmodul und Risszähigkeit für 700 sowie 750 °C abgeschätzt. 81
A1 Abmessungen, Porosität und zweiter natürlicher Geometriefaktor der YSZ- und CGO-Proben für die Impulsanregungsmessungen 102
A2 Änderung des Gitterparameters von CGO an Luft sowie in 4 % H_2/Ar in Abhängigkeit von der Temperatur. 103
A3 Fit-Parameter aus der Regression der Gleichungen 4.4 und 7.8 an den Elastizitätsmodul sowie die Risszähigkeit von CGO in Abhängigkeit von der Porosität (Abbildung 7.10 und 7.23). 105
A4 Härte H_{IT} von gesinterten sowie ausgelagerten CGO- und YSZ-Proben bei $P = 1\,N$. 106
A5 Elastizitätsmodul und Härte von YSZ und CGO zur Berechnung der Risszähigkeit über Mikrosäulenspaltung. 109

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

CGO	Cer-Gadoliniumoxid ($Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. *electron backscatter diffraction*)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Focused Ion Beam
LSC	Lanthan-Strontium-Cobalt-Oxid ($La_{0,58}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$)
MD	Molekulardynamik
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
RVE	repräsentatives Volumenelement
SOC	Festoxidzelle (*solid oxide cell*)
SOEC	Festoxidelektrolysezelle (*solid oxide electrolyzer cell*)
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (*solid oxide fuel cell*)
TPB	Dreiphasengrenzen (engl. *triple phase boundaries*)
VOI	rekonstruiertes Volumen (engl. *volume of interest*)
XRD	Röntgendiffraktometrie
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid ($Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,926}$)

Symbole

a	halbe Eindruckbreite
a_{PG}	Packungsgeometriefaktor
A_c	projizierte Kontaktfläche
α_{o}	bindungsspezifischer Parameter
B	Materialkonstante
b_1, b_2	Materialkonstanten
β	Korrekturfaktor
c	Risslänge
d	Durchmesser
E	Elastizitätsmodul
E_0	Elastizitätsmodul von dichtem Material
E_{i}	Elastizitätsmodul der Indenterspitze
E_{r}	reduzierter Elastizitätsmodul
E_{IT}	Indentationselastizitätsmodul
E_{IET}	dynamischer Elastizitätsmodul
ϵ	Dehnung
ε	Konstante abhängig von der Geometrie der Indenterspitze
f	Frequenz
F	Kraft
h	Höhe
h_{c}	Kontakttiefe
h_{f}	Eindrucktiefe
h_{Indent}	Eindringtiefe
h_{i}	Achsenabschnitt der Tangente der Entlastungskurve
h_{max}	maximale Eindringtiefe
γ	materialspezifischer Parameter zur Berechnung der Risszähigkeit
H	Härte
K	Geometriefaktor
K_{IC}	Risszähigkeit

$K_{\mathrm{IC},0}$	Risszähigkeit von dichtem Material
l	Gitterparameter
l_{o}	Gitterparameter an Luft bei Raumtemperatur
l_{r}	radiale Risslänge
L	Länge
m	Masse
n	Materialkonstante
ν	Poissonzahl
P	Last
P_{c}	kritische Last zur Rissbildung
P_{max}	maximale Last
p	Porosität
$p\mathrm{O}_2$	Sauerstoffpartialdruck
Φ	Beschränkungsfaktor
r	Radius
r_{o}	interatomarer Abstand
ρ	Dichte
ρ_{rel}	relative Dichte
S	Kontaktsteifigkeit
σ	mechanische Spannung
σ_{max}	kritische mechanische Spannung zum Risswachstum
σ_{th}	theoretische Bruchspannung
t	Zeit
T	Temperatur
τ	Gewundenheit
V_{o}	Volumen pro Atom
y_{o}	Oberflächenenergie
$\zeta(\nu)$	Funktion der Poissonzahl

1 Einleitung

Der Klimawandel wird eine der größten Herausforderungen der nächsten Jahrzehnte sein. Durch den hohen Ausstoß an Treibhausgasen, insbesondere CO_2, stieg die globale Durchschnittstemperatur seit 1850 um mehr als 1,2 °C an [1]. Um dem weiteren Anstieg der Temperatur und den damit verbundenen Folgen entgegenzuwirken, steht die Verringerung schädlicher Emissionen an oberster Stelle. Der Ausstieg aus der Nutzung fossiler Brennstoffe ist dazu essenziell. Als umweltfreundlichere Alternative ist die Nutzung von Wasserstoff möglich, wenn er mittels erneuerbarer Energiequellen aus Wasser gewonnen wird. Die Möglichkeiten dazu sind photokatalytische oder thermochemische Wasserspaltung sowie Wasserelektrolyse, wobei letztere eine deutlich höhere Effizienz aufweist [2]. Ende 2023 lagen die Elektrolyseurkapazitäten bei 1,4 GW und bis Ende 2024 wurde eine Vergrößerung auf 5 GW erwartet. Bis 2030 könnte die Produktion von grünem Wasserstoff auf 49 Mt/a ansteigen [3].

Für die Wasserelektrolyse werden verschiedene Verfahren, wie zum Beispiel die PEM (Polymer-Elektrolyt-Membran)-Elektrolyse, Alkalielektrolyse sowie Elektrolyse mittels Festoxidelektrolysezellen (engl. *solid oxide electrolysis cell*, SOEC), genutzt. Die Alkalielektrolyse ist heute die meist genutzte Technologie, die einen Beitrag von 60 % zur Gesamtkapazität der Wasserelektrolyseure liefert, gefolgt von der PEM-Elektrolyse mit 22 %. SOECs tragen aktuell nur 6 % bei, die Kapazität kann bis 2030 jedoch mehr als 10 % erreichen [3].

SOECs sind mit einem Wirkungsgrad von bis zu 84 % eine vielversprechende Technologie zur Erzeugung von grünem Wasserstoff [4], [5], [6]. Während gängige Zellen einen Elektrolyten aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ) sowie eine Ni-YSZ Brenngaselektrode nutzen, wurde vor einigen Jahren ein neuer Zelltyp entwickelt [7]. Hier wird anstelle von YSZ ein Cer-Gadolinumoxid (CGO) in der Brenngaselektrode sowie ein Dreischichtelektrolyt (CGO-YSZ-CGO) verwendet [7]. Die Zelle erreichte bei 800 °C und einer Stromdichte von 1,94 A cm^{-2} eine Zellspannung von 1,1 V. Bei der Verringerung der Betriebstemperatur auf 700 °C beziehungsweise 650 °C, konnten Anzeichen von Versagen beobachtet werden. Zum einen kam es zu einer Abnahme der Leerlaufspannung, was auf

einen Anstieg von Leckströmen durch den Elektrolyten hindeutete. Zum anderen gab es einen starken Spannungsanstieg bei 700 °C und einer Stromdichte von 1,68 A cm^{-2}. Mikrostrukturelle Untersuchungen haben gezeigt, dass es während der Zelltests zur Bildung von Rissen innerhalb der Elektrolytschicht kam [4].

2 Zielsetzung

Basierend auf vorhergehenden Untersuchungen wurde die Vermutung aufgestellt, dass mechanische Spannungen der Grund für das Versagen der Zelle in Form von Rissbildung sind. Die mechanischen Spannungen werden durch die unterschiedlich stark ausgeprägte Dehnung der einzelnen Schichten unter den Betriebsbedingungen verursacht [4].
Im Rahmen dieser Arbeit werden Festoxidelektrolysezellen hinsichtlich ihrer Mikrostruktur sowie mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Es werden Zellen mit zwei unterschiedlichen Herstellungsverfahren der Barriereschichten, Siebdruck sowie physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), untersucht. Mittels eines *Focused Ion Beam*/Rasterelektronenmikroskops (FIB-REM) wurden 3D-Daten der Zellen generiert, anhand derer der Einfluss der Herstellung auf die Mikrostruktur des Dreischichtelektrolyten betrachtet wurde. Des weiteren werden anhand von 3D-Daten mikrostrukturelle Änderungen und das Versagen des Elektrolyten durch den Elektrolysebetrieb analysiert.
Zur mechanischen Charakterisierung wurden zunächst die beiden Elektrolytmaterialien hinsichtlich elastischer Eigenschaften und Bruchverhalten untersucht. Anhand dieser Ergebnisse wird im Anschluss abgeschätzt, wie sich die Materialien in der Elektrolytschicht im Zellbetrieb hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften verhalten und welchen Beitrag sie zum Versagen der Zelle leisten.

3 Festoxidzellen

Im folgenden Kapitel werden einige Grundlagen von Festoxidelektrolysezellen behandelt. Neben dem allgemeinen Funktionsprinzip wird der Aufbau der hier verwendeten Zelle erklärt sowie die Materialien hinsichtlich ihrer Eigenschaften in der Zelle kurz vorgestellt. Außerdem wird kurz auf bekannte Degradationsmechanismen eingegangen.

3.1 Zellaufbau und Funktionsprinzip

Bei Festoxidzellen (engl. *solid oxide cells*, SOCs) wird zwischen drei verschiedenen Designs unterschieden: Metall-, elektrolyt- und elektroden-gestützte Zellen [8]. Elektrodengestützte Festoxidelektrolysezellen sind aufgebaut aus einem Substrat von mehreren hundert Mikrometern Dicke, auf das eine wenige Mikrometer dicke Elektrodenfunktionsschicht (Kathode im Elektrolysebetrieb) aufgebracht ist. Eine dünne gasdichte Elektrolytschicht trennt Luft- und Brenngaselektrode voneinander. Auf dem Elektrolyten befindet sich eine poröse Luftelektrode (Anode im Elektrolysebetrieb) aus elektrisch leitfähigen Oxiden [4], [9].

Die in dieser Arbeit verwendete brenngaselektroden-gestützte Zelle besteht aus einem etwa 450 µm dicken Ni-YSZ ($Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,926}$) Substrat und einer 3 µm Elektrodenfunktionsschicht aus Ni-CGO ($Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$). Als Elektrolyt dient ein CGO-YSZ-CGO Dreischichtsystem, wobei die YSZ- und zweite CGO-Schicht nur jeweils 0,5 µm dick sind. Als Luftelektrode dient Lanthan-Strontium-Cobalt-oxid (LSC) [7].

In die Kathode (Brenngaselektrode) wird Wasserdampf eingespeist, welcher durch das Anlegen eines elektrischen Potentials dissoziiert. Es werden Wasserstoff sowie Sauerstoffanionen gebildet. Letztere werden durch den Elektrolyten in Richtung der Anode (Luftelektrode) transportiert und dort zu Sauerstoffmolekülen oxidiert [2].

Aufgrund der Betriebsbedingungen sind die Anforderungen an die verwendeten Materialien hoch. Die Zellen werden im Hochtemperaturbereich (600-1000 °C) betrieben und erfahren während der Inbetriebnahme beziehungsweise dem Abschalten starke Temperaturänderungen [10]. In Folge dessen können mechanische Spannungen entstehen, insbesondere wenn die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Zellkomponenten stark

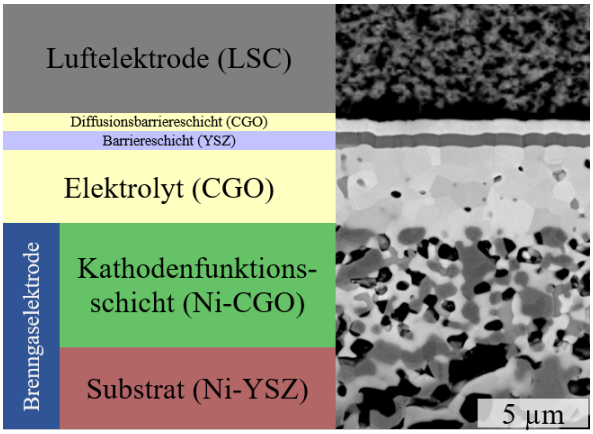


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer brenngaselektroden-gestützten SOEC. Die hier verwendeten Zellen besitzen ein etwa 450 µm Ni-YSZ Substrat, eine 7 µm Ni-CGO Kathodenfunktionsschicht, einen 4,5 µm Dreischichtelektrolyten (CGO-YSZ-CGO) und eine 30 µm LSC Luftelektrode.

voneinander abweichen. Des Weiteren existiert ein Gradient des Sauerstoffpartialdrucks über die Zelle. Auf der Seite der Brenngaselektrode herrscht ein Sauerstoffpartialdruck in einer Größenordnung von 10^{-19}-10^{-24} bar während er an der Luftelektrode der Umgebungsluft entspricht [4]. Die Materialien müssen daher neben der mechanischen auch eine hohe chemische Stabilität unter oxidierenden und stark reduzierenden Bedingungen aufweisen [2]. Ein weiterer zentraler Punkt bei der Materialauswahl ist die Kompatibilität der Zellkomponenten untereinander. Insbesondere bei den hohen Temperaturen während der Herstellung oder auch den Betriebstemperaturen sind Festkörperreaktionen und die Bildung unerwünschter Phasen, die die Zellleistung signifikant beeinflussen können, möglich [11], [12], [13].

3.2 Luftelektrode

An der Luftelektrode, der Anode im Elekrtolysebetrieb, laufen einige Prozesse ab, welche für deren Struktur und Materialauswahl von Bedeutung sind. Neben dem Transport von Sauerstoff zu den Reaktionsorten innerhalb der Elektrode beziehungsweise von diesen weg, was eine poröse Struktur voraussetzt, laufen chemische und elektrochemische Prozesse ab. Des weiteren findet der Transport von Elektronen und Sauerstoffionen statt [12], [14].

Als Luftelektrode werden meist Mischoxide mit elektronischer Leitfähigkeit verwendet, die in der Perowskitstruktur kristallisieren [2], [15]. Neben dem hier verwendeten Lanthan-Strontium-Cobaltoxid ($La_{0,58}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$, LSC) finden Lanthan-Strontium-Manganoxid (LSM) sowie Lanthan-Strontium-Cobalt-Eisenoxid (LSCF) verbreitet Anwendung. Besonders Lanthan-Cobalt-basierte Perowskite sind attraktiv, da sie auch im mittleren Temperaturbereich ($T < 800\,°C$) eine größere katalytische Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion sowie höhere elektronische und ionische Leitfähigkeiten im Vergleich zu Lanthan-Mangan-basierten Materialien aufweisen [11], [13], [16]. Für LSC werden in der Literatur für 600 °C elektronische Leitfähigkeiten im Bereich von $1689 - 2035\,S\,cm^{-1}$ genannt [12], [13]. Diese hängen vom La-Sr-Verhältnis ab. Für größere Sr-Anteile wurden höhere Leitfähigkeiten beobachtet [13], [17].

3.3 Elektrolyt

Als Elektrolyt werden keramische Materialien eingesetzt, die Sauerstoffionen leiten können. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit entsteht durch Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter, welche beispielsweise durch Dotierung erzeugt werden. Die Leitfähigkeit hängt wesentlich von der Konzentration dieser Leerstellen ab [2], [18]. Da der Ionentransport in keramischen Elektrolyten eine hohe Aktivierungsenergie erfordert, arbeiten SOCs bei entsprechend hohen Betriebstemperaturen [19], [20].

3.3.1 Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid

Aufgrund seiner Stabilität, ionischen Leitfähigkeit und geringen Kosten wird Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ, $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,926}$) in vielen Fällen als Elektrolyt verwendet. Bei 1000 °C liegt seine ionische Leitfähigkeit bei $0{,}08 - 0{,}13\,S\,cm^{-1}$ [21], [22], [23].

Bei hohen Temperaturen, wie sie bei der Zellherstellung genutzt werden, zeigt YSZ jedoch eine Reaktivität bezüglich des Elektrodenmaterials LSC. Dies führt zur Bildung sekundärer Phasen an der Grenzfläche zwischen den beiden Komponenten. Bei den Nebenphasen handelt es sich um La-Zr- und Zr-Sr-Mischoxide, vorwiegend $SrZrO_3$ und $La_2Zr_2O_7$, welche nur eine geringe ionische Leitfähigkeit aufweisen. Die dadurch eingeschränkte Lei-

tung von Sauerstoffionen führt zu einem Anstieg des ohmschen Widerstandes und sorgt so für eine verringerte Leistung der Zelle [11], [24]. Die Bildung dieser Phasen bei den Herstellungs- sowie Betriebstemperaturen kann durch das Einbringen einer zusätzlichen Schicht zwischen Luftelektrode und YSZ unterbunden werden. Als Diffusionsbarriereschicht dienen dotierte Ceroxide, vorwiegend CGO, da sie eine hohe ionische Leitfähigkeit besitzen und die Interdiffusion der Sr- und Zr-Kationen verringern [25], [26], [27].

3.3.2 Cer-Gadoliniumoxid

Cer-Gadoliniumoxid (CGO, $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$) ist ein Sauerstoffionenleiter. Die Sauerstoffleerstellen, die zum Ladungsausgleich im Gitter bei der Dotierung mit dreiwertigem Gd generiert werden, sorgen für eine ionische Leitfähigkeit des Materials. Bei niedrigeren Temperaturen (500-700 °C) liegt diese in einem Bereich von $0{,}01 - 0{,}06\,\mathrm{S\ cm^{-1}}$ [28], [29], [30].

Bei Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks findet die partielle Reduktion von Cer(IV)-oxid statt. Dabei werden neben Ce^{3+}-Ionen Sauerstoffleerstellen im Gitter gebildet. Im Vergleich zu Ce^{4+} besitzen Ce^{3+}-Ionen einen deutlich größeren Ionenradius und nehmen somit mehr Platz ein, was zu einer Aufweitung des Kristallgitters führt. Zwar ist der effektive Radius einer Sauerstoffleerstelle in Ceroxid kleiner verglichen mit Sauerstoffionen, jedoch gleicht dies den Effekt der reduzierten Cerionen nicht aus [18], [31], [32]. Dieser Effekt wird als chemische Dehnung bezeichnet, deren Ausmaß vom Umfang der Reduktion und somit dem Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Eine signifikante Dehnung ist ab einem Partialdruck von etwa 10^{-15} bar zu beobachten und steigt auf bis zu 1 % bei ca. 10^{-22} bar [33]. Da das CGO in der Zelle als dichter Elektrolyt zwischen weiteren Komponenten verbaut ist, entstehen durch die Expansion mechanische Spannungen innerhalb der Zelle. Neben diesen beeinflusst die chemische Dehnung den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, den E-Modul sowie elektrische Eigenschaften des Materials [4], [32].

Unter reduzierenden Bedingungen bei erhöhter Temperatur zeigt CGO eine ionisch-elektronische Mischleitung, welche in einem Leckstrom resultiert [28], [34]. Durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen werden Elektronen zum Ladungsausgleich generiert, welche in der Umgebung der dreiwertigen Cerionen lokalisiert kleine Polaronen bilden. Diese tragen zu

elektronischen Leitfähigkeit des Materials bei, welche für einer Verringerung der Effizienz der Zelle sorgt [32], [35], [36]. Je niedriger der Sauerstoffpartialdruck, desto ausgeprägter tritt dieser Effekt auf. Bei 800 °C liegt die elektronische Leitfähigkeit des Materials, abhängig vom umgebenden Sauerstoffpartialdruck, in einem Bereich von $0{,}04 - 0{,}20\,\mathrm{S\ cm^{-1}}$ [28], [34].

Um den inneren Kurzschluss zu verhindern und die Zelleffizienz zu erhöhen, wird eine dünne Schicht YSZ auf der Seite der Luftelektrode angebracht. Es konnte gezeigt werden, dass die Leerlaufspannung so von 0,6 V auf annähernd 1,1 V erhöht wird. Ebenfalls steigt die maximale Leistungsdichte von $0{,}38\,\mathrm{W\ cm^{-2}}$ auf mehr als $1\,\mathrm{W\ cm^{-2}}$ [7].

3.4 Brenngaselektrode

Aufgrund seiner hohen elektrochemischen Aktivität findet in der Brenngaselektrode, der Kathode im Elektrolysbetrieb, häufig Nickel als Katalysator Anwendung [37]. Da für die Reaktion Dreiphasengrenzen von elektronisch leitender Phase, Ionenleiter und Gasphase nötig sind, um den Transport aller beteiligten Spezies zu ermöglichen, wird anstelle einer reinen Nickelelektrode ein *Cermet* (engl.: *ceramic* + *metal*) verwendet. Dieses ist aus einer metallischen Phase, welche die elektronische Leitfähigkeit gewährleistet, und einem Ionenleiter, der dem Transport von gebildeten Sauerstoffionen in Richtung des Elektrolyten dient, aufgebaut. Durch die Porosität der Elektrode wird der Gastransport (H_2 und Wasserdampf) in die Zelle beziehungsweise nach der Reaktion aus dieser hinaus sichergestellt. Der Anteil an Dreiphasengrenzen wird somit erhöht, sodass die Reaktion nicht ausschließlich an der Grenzfläche zum Elektrolyten stattfindet [38], [39].

Das häufigst genutzte *Cermet* ist Ni-YSZ [2], [38], [39]. Die Verwendung von CGO, wie in den hier verwendeten Zellen anstelle von YSZ, sorgt für eine verbesserte Leistung sowie Redox-Stabilität der Elektrode. Ni-CGO Komposite sind widerstandsfähiger im Bezug auf Kohlenstoffablagerungen und Schwefelvergiftungen [40], [41]. Ceroxid-basierte Elektroden zeigen aufgrund ihrer hohen ionischen Leitfähigkeit sowie ihre Mischleitfähigkeit einen geringen Polarisationswiderstand [8], [42]. Zudem zeigt Ceroxid eine hohe Aktivität im Bezug auf die Katalyse von Redoxreaktionen [8], [40].

3.5 Degradation

Während des Zellbetriebs treten eine Reihe von Effekten auf, die zur Degradation der Zelle beitragen. So finden morphologische Änderungen in der Kathode statt, welche sowohl die Ni- als auch die CGO-Phase betreffen. Dabei handelt es sich zum einen um die Verarmung von Nickel an der Elektrolytschicht sowie eine Vergröberung der Körner [38], [39], [43], [44]. Zum anderen bildet CGO eine Schicht um die Ni-Körner herum, sodass diese der Gasphase weniger zugänglich sind [42]. Der Polarisationswiderstand nimmt in Folge dessen zu [43]. Die Wasserdampfkonzentration beeinflusst die Veränderungen dabei maßgeblich.
Unter SOEC Betriebsbedingungen kann es bei Ceroxid-basierten Elektrolyten, insbesondere für Temperaturen von 700 °C und weniger, zum Versagen kommen. Hohe Stromdichten führen zu einer starken kathodischen Polarisation. Der Sauerstoffpartialdruck sinkt hierbei unter 10^{-23} bar. Die so initiierte chemische Dehnung durch partielle Reduktion des Ceroxids sorgt für große Spannungen innerhalb der Zelle. Da an den beiden Elektroden unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke herrschen, bildet sich ein Gradient über die Dicke des Elektrolyten. Dadurch unterscheidet sich das Ausmaß der Expansion lokal. Werden die Spannungen in der Elektrolytschicht zu groß, wird sie mechanisch instabil und versagt in Form von Rissbildung [4], [45].

4 Mechanische Eigenschaften

Das mechanische Verhalten eines Körpers unter Last wird durch dessen mechanische Eigenschaften beschrieben. Zu diesen Zählen beispielsweise der Elastizitätsmodul, Steifigkeit, Härte, Risszähigkeit oder Festigkeit. Im Folgenden werden die Grundlagen der in dieser Arbeit genauer betrachteten Eigenschaften, Elastizitätsmodul und Risszähigkeit, kurz erläutert.

4.1 Elastische Eigenschaften

Der Elastizitätsmodul E ist eine Kenngröße dafür, wie ein Körper auf elastische Verformung reagiert. Er beschreibt nach Gleichung 4.1 den Zusammenhang zwischen mechanischer Spannung σ, die auf den Körper wirkt, und der Reaktion des Materials auf diese in Form von Dehnung ϵ. Die mechanische Spannung ist dabei die Kraft, welche auf die Querschnittsfläche des Körpers wirkt. Das Verhältnis der dadurch induzierten Längenänderung zur ursprünglichen Länge ist die Dehnung. Die Beziehung zwischen Spannung und Dehnung kann sowohl linear als auch nicht-linear sein. Für keramische Materialien wird in der Regel ein linearer Zusammenhang angenommen, da die Abweichung von diesem nur sehr gering ist [46], [47], [48].

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \tag{4.1}$$

Da im elastischen Bereich keine permanente Verformung stattfindet, geht diese bei Entlastung des Körpers zurück, sodass die ursprüngliche Querschnittsfläche und Länge wieder vorliegen. Neben der Längenänderung L kommt es ebenfalls zu einer Veränderung des Querschnitts d. Das Verhältnis der relativen Änderung des Querschnitts zur relativen Längenänderung wird durch die Poisson- oder Querkontraktionszahl ν beschrieben [46], [47].

$$\nu = \frac{\frac{\Delta d}{d}}{\frac{\Delta L}{L}} \tag{4.2}$$

Die elastischen Eigenschaften eines Materials zeigen eine Abhängigkeit von dessen Gitterparametern, Porosität und der Temperatur. Mit steigender Temperatur nimmt der Elastizitätsmodul in der Regel ab. Bei den meisten Keramiken ist dieser Zusammenhang für Einkristalle ab der Debye-Temperatur linear. Polykristalline Keramiken zeigen ab einer bestimmten Temperatur eine Abweichung dieses linearen Verhaltens, was auf Korngrenzeneffekte zurückzuführen ist. Es findet zum einen eine Erweichung der Korngrenzen statt, zum anderen kommt es zum Gleiten. Beides sind jedoch keine elastischen Effekte [46], [48], [49].

Das elastische Verhalten eines Materials wird ebenfalls stark durch dessen Porosität bestimmt. So nimmt der Elastizitätsmodul mit steigender Porosität ab [46], [50]. Da das Verhalten stark von der Anzahl, Form und Verteilung der Poren abhängig ist, ist keine einfache Beschreibung des Zusammenhangs für alle Fälle möglich. Zur Beschreibung des Zusammenhangs von Elastizitätsmodul und Porosität wurden eine Reihe an Gleichungen aufgestellt [48], [51], [52], [53]. Sie sind in der Lage die Abhängigkeit über einen weiten Porositätsbereich zu beschreiben. Bei niedrigem Porenanteil liegen diese isoliert voneinander im Material vor. Mit steigender Porosität ändert sich die Struktur der Poren, sodass diese nicht mehr isoliert sondern stärker verbunden vorliegen. Die Porositätsabhängigkeit kann beispielsweise über die Gleichungen 4.3 nach Phani [52] oder 4.4 nach Wang [51] beschrieben werden.

$$E = E_0(1 - a_{\mathrm{PG}}p)^n \tag{4.3}$$

$$E = E_0 \cdot \mathrm{e}^{-(b_1 p + b_2 p^2)} \tag{4.4}$$

Die Parameter a_{PG}, n, b_1 und b_2 sind numerische Materialkonstanten, welche durch Regression an experimentell ermittelte Werte für E bestimmt werden. Dabei wird a_{PG} als Packungsgeometriefaktor bezeichnet und hängt von der kritischen Porosität ab, bei der der Elastizitätsmodul einen Wert von Null annimmt. n hängt von der Porengeometrie

sowie der Kornmorphologie ab, während es sich bei b_1 und b_2 um Materialkonstanten handelt [51], [52].

In Tabelle 4.1 sind Werte für den Elastizitätsmodul aus der Literatur, welche für CGO und YSZ über verschiedene Messmethoden und unter unterschiedlichen Bedingungen ermittelt wurden, aufgeführt. Es wurde beobachtet, dass der Elastizitätsmodul von CGO mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt, was auf die zunehmenden Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter (vgl. Kapitel 3.3.2) zurückgeführt wurde. Für YSZ hingegen wurde eine solche Abhängigkeit nicht beobachtet [49], [54], [55].

Tabelle 4.1: Literaturwerte für den Elastizitätsmodul von CGO und YSZ. Bestimmt mittels verschiedener Messmethoden bei unterschiedlichen Temperaturen und Atmosphären.

Elastizitätsmodul (GPa)	Messmethode	Bedingungen	Literatur
	CGO		
202 ± 3	instrumentierte Eindringprüfung	$pO_2 = 0{,}22$ bar, $P = 500$ mN, RT	[36]
162,0 ± 8.1	Small Punch Test	$pO_2 = 10^{-17}$ bar, RT	[55]
127,7 ± 7.9		$pO_2 = 10^{-21{,}4}$ bar, RT	
254,6 ± 6.4	Nanoindentation	$pO_2 = 0{,}22$ bar, $P = 5$ mN, RT	[54]
239,3 ± 7.5		$pO_2 = 10^{-22}$ bar, $P = 5$ mN, RT	
179	Impulsanregungstechnik	$pO_2 = 0{,}22$ bar, 973 K	[49]
163		$pO_2 = 0.22$ bar, 1273 K	
123		$pO_2 = 10^{-18{,}7}$ bar, 1273 K	
	YSZ		
223 ± 7	instrumentierte Eindringprüfung	$pO_2 = 0{,}22$ bar, $P = 500$ mN, RT	[36]
243,3 ± 7.5	Nanoindentation	$pO_2 = 0{,}22$ bar, $P = 5$ mN, RT	[54]
246,2 ± 11.7		$pO_2 = 10^{-25}$ bar, $P = 5$ mN, RT	
158	Ultraschallresonanzspektroskopie	$pO_2 = 0{,}22$ bar, 1073 K	[56]
213		$pO_2 = 0{,}22$ bar, RT	

4.2 Bruchverhalten

Liegen genügend Energie und eine ausreichend hohe Spannung vor, kann es zum Bruch eines Festkörpers kommen. Sprödbruch, wie er bei Keramiken auftritt, lässt sich in zwei Phasen unterteilen: die Nukleation eines Risses und das anschließende Risswachstum [57]. Risse können sich innerhalb eines Festkörpers in drei verschiedenen Bruchmodi ausbreiten: Öffnung (Modus I), Gleiten (Modus II) und Reißen (Modus III). Dabei stellt die Öffnung (Modus I) den dominierenden Mechanismus des Risswachstums dar [47], [48], [58]. Risse entstehen bevorzugt an Defekten, beispielsweise Poren, da dort die lokale Spannung höher ist als im übrigen Material und somit bereits ein zusätzlicher Spannungsanstieg zur Rissbildung führt [47], [48], [57].

Wie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt, nimmt die Spannung im Material zur Rissspitze hin zu, sodass unmittelbar davor ein Maximum erreicht wird. Bei Überschreiten eines kritischen Werts $\sigma_{\max}$, stellt diese dann die Triebkraft für das weitere Risswachstum dar. Dieses findet so lange statt, bis die dem Material zugeführte Energie unter die Energie fällt, die zur Bildung neuer Oberflächen erforderlich ist. Die theoretische Bruchspannung ist materialspezifisch und hängt gemäß Gleichung 4.5 mit dem Elastizitätsmodul, der Oberflächenenergie y_{o} und dem Gleichgewichtsabstand der Atome r_{o} zusammen [47], [57], [59].

$$\sigma_{\mathrm{th}} = \sqrt{\frac{E y_{\mathrm{o}}}{r_{\mathrm{o}}}} \tag{4.5}$$

In polykristallinen Materialien kann die Rissausbreitung trans- oder intergranular stattfinden. Transgranulares Risswachstum beschreibt das Versagen innerhalb eines Korns entlang einer spezifischen Ebene im Kristallgitter, während intergranulares Risswachstum das Versagen der Grenzflächen zwischen einzelnen Körnern beschreibt [48], [60]. Wie der Riss im Festkörper verläuft, hängt von der Bruchenergie der Korngrenzen sowie der Oberflächenenergie der Kristallgitterebenen ab. Beide sind materialabhängig und werden zusätzlich durch Faktoren, wie die Sinterbedingungen, oder die Temperatur, beeinflusst. Der Winkel in dem die Rissspitze auf ein Korn trifft hat ebenfalls einen Einfluss [60], [61].

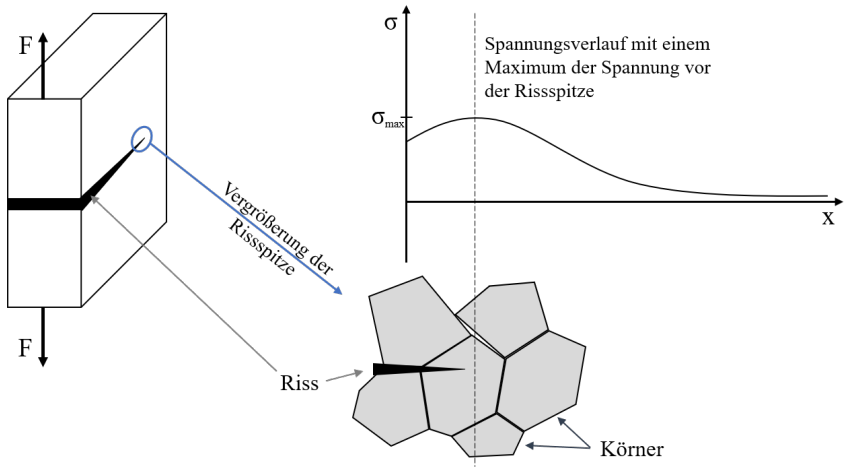


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Rissmodus I und der Spannungsverteilung in einem Festkörper nahe der Rissspitze. Angelehnt an [57].

Als Maß für die Widerstandsfähigkeit eines Festkörpers gegen eine Rissausbreitung nach Modus I dient die Risszähigkeit K_{IC}. Je höher der Wert, desto weniger ausgeprägt ist die Rissausbreitung. Die Mikrostruktur einer Probe beeinflusst die Risszähigkeit, sodass die Risszähigkeit mit steigender Porosität abnimmt. Zusätzlich hat die Porenstruktur (offen oder geschlossen) einen Einfluss, wobei beobachtet wurde, dass die normierte Risszähigkeit, das Verhältnis der Risszähigkeit einer Probe zur Risszähigkeit des dichten Materials ($K_{\mathrm{IC}}/K_{\mathrm{IC},0}$), bei offener Porosität stärker abnimmt [62], [63].

Die Risszähigkeit hängt ebenfalls mit den elastischen und kristallografischen Eigenschaften eines Materials zusammen. Dieser Zusammenhang kann über Gleichung 4.6 beschrieben werden [64].

$$K_{\mathrm{IC}} = \alpha_{\mathrm{o}}^{-1/2} V_{\mathrm{o}}^{1/6} [\zeta(\nu) E]^{3/2} \tag{4.6}$$

Der Parameter α_{o} hängt von der Art der chemischen Bindung im Material ab. Liegen kovalente oder ionische Bindungen vor, nimmt er einen Wert von 8840 GPa an. V_{o} beschreibt das Volumen pro Atom und $\zeta(\nu)$ ist eine dimensionslose Funktion der Poissonzahl [64].

Keramiken besitzen in der Regel mit $K_{IC} \ll 10\,\mathrm{MPa\,m^{1/2}}$ eine geringe Risszähigkeit [57]. In der Literatur wurden für CGO und YSZ abhängig von Probenherstellung, thermischer Vorbehandlung und Messmethode unterschiedliche Werte (Tabelle 4.2) ermittelt.

Tabelle 4.2: Literaturwerte für die Risszähigkeit von CGO und YSZ. Bestimmt mittels verschiedener Messmethoden bei unterschiedlichen Temperaturen und Atmosphären.

K_{IC} (MPa m$^{1/2}$)	Messmethode	Bedingungen	Literatur
		CGO	
$1{,}47 \pm 0{,}12$	Härteeindruck	$P = 500$ mN, RT	[36]
1,326	Small Punch Test	RT	[65]
1,407		RT	
1,311	MD-Simulation	800 °C	[66]
1,252		900 °C	
1,68-1,99	Vickers-Härtemessung	$P = 20$ N RT	[67]
		YSZ	
$1{,}79 \pm 0{,}11$	instrumentierte Eindringprüfung	$P = 500$ mN, RT	[36]
$1{,}85 \pm 0{,}09$	Vickers-Härtemessung	RT	[68]
1,53-2,25	Vickers-Härtemessung	$P = 19{,}6$-147 N, RT, ≤ 300 therm. Zyklen	[69]
1,04-2,23	gekerbter Mikrobalken	RT, ≤ 300 therm. Zyklen	
$1{,}5 \pm 0{,}15$	Vickers-Härtemessung	$P = 200$ g	[70]

5 Charakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit werden SOECs hinsichtlich ihrer Mikrostruktur sowie mechanischen Eigenschaften untersucht. Dazu werden im folgenden Kapitel die verwendeten Methoden kurz vorgestellt und Grundlagen erklärt.

5.1 3D Mikrostrukturrekonstruktion

Dreidimensionale Mikrostrukturen können beispielsweise aus FIB-REM Datensätzen generiert werden. Die zweidimensionalen Schnittbilder eines Probenvolumens werden dazu zunächst gestapelt und anschließend wird jedes Bildpixel in die dritte Dimension zu einem Voxel (engl. *volumetric pixel*) ausgeweitet, um den Raum zwischen den Bildern zu füllen [71], [72]. Das kleinste benötigte Volumen für die Rekonstruktion wird als repräsentatives Volumenelement (RVE) bezeichnet. Es muss repräsentativ für das gesamte Probenvolumen sein: hieraus ermittelte Mikrostrukturparameter müssen also nicht nur für dieses Volumen gelten, sondern für die gesamte Probe. Die Größe des RVEs hängt dabei stark von der Mikrostruktur der Probe ab. Je heterogener das Material, desto größer muss es sein, damit es unabhängig von seiner genauen Position innerhalb der Probe wird [71], [72], [73], [74].

5.1.1 Bildverarbeitung

In der Bilderserie können Helligkeitsgradienten sowohl innerhalb einer Bildebene (xy) als auch entlang der Schnittrichtung (z) auftreten. Verantwortlich dafür sind Abschattungseffekte, welche mit fortschreitendem Rekonstruktionsprozess verstärkt auftreten können. Diese kommen dadurch zustande, dass sich durch das schichtweise Abtragen von Probenmaterial während der Aufnahme von Bilderserien die Bildebene mit jedem Bild vom REM entfernt. Für die Zuordnung der Bildpixel zu den Materialphasen auf Basis ihres Grauwerts (Segmentierung, Kapitel 5.1.2) müssen Helligkeitsgradienten entfernt werden, da es anderenfalls zu Fehlern kommt [71], [75]. Zur Entfernung werden die einzelnen Schnittbilder und deren durchschnittlicher Grauwert miteinander verglichen. Jedem Bild wird ein positiver oder negativer Wert addiert, sodass alle den selben Durchschnittswert auf-

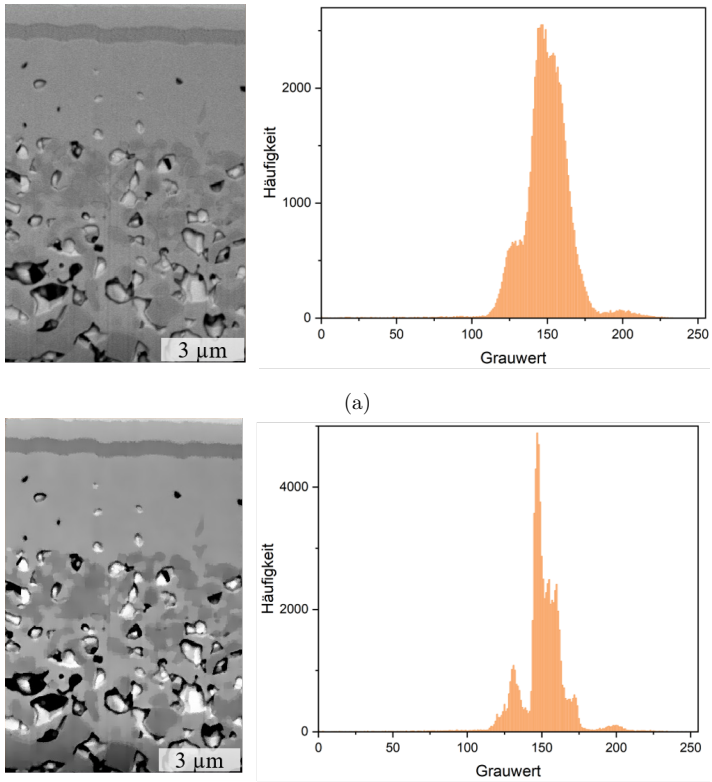


Abbildung 5.1: Rückstreuelektronenbilder des Querschnitts einer Halbzelle mit Brenngaselektrode und Elektrolyt sowie den zugehörigen Histogrammen der Bildpixel: (a) Das nicht vorbearbeitete Bild zeigt starke Überschneidungen der Peaks im Histogramm, sodass eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Phasen nicht möglich ist. (b) Die Maxima im Histogramm sind nach Anwendung eines Helligkeits-/Kontrastfilters sowie dem *Edge-Preserving Smoothing*-Filter separierter, was die Identifikation der unterschiedlichen Phasen einzelner Bildbereiche ermöglicht.

weisen. Zusätzlich zur Helligkeit kann der Kontrast innerhalb der Bilderserie variieren. Dieser wird angepasst, indem der Unterschied der Voxelgrauwerte zur durchschnittlichen Bildintensität multipliziert wird.

Neben Gradienten kann Bildrauschen auftreten, wodurch Pixel, die der selben Phase angehören unterschiedliche Grauwerte aufweisen. Ist dieses zu ausgeprägt, können ebenfalls Fehler bei der späteren Segmentierung auftreten. Das Ziel bei der Anwendung von Filtern ist das Erreichen von möglichst scharfen, voneinander getrennten Peaks im Histogramm.

Abbildung 5.1 verdeutlicht die Notwendigkeit der Bildbearbeitung. In 5.1a ist ein nicht bearbeitetes Schnittbild dargestellt. Im zugehörige Histogramm sind die Maxima und damit die einzelnen Phasen nicht klar voneinander getrennt, wodurch keine eindeutige Zuordnung der Pixel zu den jeweiligen Materialphasen möglich ist. Nach der Anwendung mehrerer Filter auf das Schnittbild sind die Histogrammpeaks schmaler und klarer voneinander trennbar (vgl. Abbildung 5.1b).

Es existiert eine Reihe von Filtern, die abhängig von der Bilderserie ausgewählt werden müssen. Die Auswahl passender Filter ist entscheidend für die Qualität der anschließenden Segmentierung und somit auch mikrostruktureller Parameter, die daraus ermittelt werden [76], [77].

Der *Edge-Preserving Smoothing*-Filter sorgt für eine Glättung unter Erhaltung von Phasengrenzen. Dies wird dadurch erreicht, dass der physikalische Prozess der Diffusion modelliert wird. Nahe der Kanten (Phasengrenzen), welche zuvor ermittelt und in Form einer sogenannten *edge map* dargestellt werden, wird die Diffusion geringer, bis sie schließlich zum Erliegen kommt. So wird gewährleistet, dass Phasengrenzen erhalten bleiben, während das Bildrauschen innerhalb einer Phase entfernt wird.

Der sogenannte *Symmetrical Nearest Neighbor* Filter nutze die strukturelle Symmetrie der Umgebung jedes Pixels. Es wird der lokale mittlere Grauwert der Nachbarpixel innerhalb der Schnittbilder berechnet. Dieser ersetzt dann den Originalpixelwert.

Mittels eines FFT-Filters lassen sich Bildrauschen und Vorhang-Effekte aus den Bildern entfernen. Durch eine Frequenzanalyse mittels einer schnellen Fouriertransformation können periodische Strukturen entfernt werden.

Morphologische Filter können zum transformieren von Bildern eingesetzt werden. Neben der Entfernung von Bildartefakten, beispielsweise Vorhang-Effekten, ermöglichen sie die Korrektur kleinerer Segmentierungsfehler. Da die Bilder im Anschluss weniger Details aufweisen als die ungefilterten, müssen die Filter mit Bedacht eingesetzt werden, um den Verlust zu vieler Informationen zu verhindern. Bei der Kombination verschiedener morphologischer Filter hat die Reihenfolge ebenfalls einen großen Einfluss auf die Qualität. Strukturelemente verschiedener Formen werden hierbei über das Bild bewegt und währenddessen jedes Pixel innerhalb des Elements mit den übrigen enthaltenen Pixeln verglichen. Im Anschluss wird der Wert des Pixels durch den Wert oder Mittelwert der Nachbarpixel ersetzt.

Erosion und Dilation sind die häufigst genutzten morphologischen Filter. Bei der Erosion wird der Wert des zentralen Pixels im strukturierenden Element auf das Minimum innerhalb dieses gesetzt. Das sorgt dafür, dass Bereiche, die kleiner als das strukturierende Element sind, entfernt werden. Dies führt wiederum zum Trennen, Schrumpfen oder Entfernen einzelner Phasenbereiche, welche große Grauwerte besitzen. Die Dilation ist das Gegenteil der Erosion. Pixelwerte werden auf das Maximum innerhalb des Strukturelements gesetzt, wodurch zum einen isolierte Punkte entfernt und zum anderen Phasenbereiche mit hohen Grauwerten vergrößert oder verbunden werden [78]. Durch Kombination beider Filter werden ein Schließen (engl. *closing*), Dilation gefolgt von Erosion, oder Öffnen (engl. *opening*), Erosion gefolgt von Dilation, erreicht.

5.1.2 Segmentierung

Die Zuordnung jedes Voxels zu einer Materialphase anhand seines Grauwertes wird als Segmentierung bezeichnet. Dazu wurden eine Reihe von Algorithmen entwickelt. Die einfachste Methode ist die Nutzung von Grenzwerten (engl. *threshold*), um alle zwischen liegenden Voxel der gleichen Phase zuzuordnen. Diese Methode ist jedoch sehr fehleranfällig, wenn die Peaks im Histogramm nicht klar voneinander separiert sind sondern teilweise überlappen [77].

Beim sogenannten *watershed*-Algorithmus, welcher auf mathematischer Morphologie basiert, werden die Graustufen der einzelnen Pixel als Höhe auf einer Oberfläche interpre-

tiert [79]. Es wird das Fluten dieser Oberfläche simuliert, wobei lokale Minima im Bild als Startpunkte genutzt werden. Treffen sich zwei oder mehr Bereiche, werden sogenannte *watershed lines* gesetzt. Sind alle Bildpixel zugeordnet, endet der Prozess [80]. Anstelle der Verwendung des Originalgraustufenbildes zur Segmentierung kann zunächst der Bildgradient berechnet werden. So wird gewährleistet, dass die *watershed lines* auf den Phasengrenzen liegen.

Der Algorithmus ist besonders geeignet für Datensätze mit mehr als zwei Phasen, unklaren Phasengrenzen oder Gradienten. Selbst bei geringem Bildkontrast liefert die *watershed*-Transformation geschlossene Konturen. Weitere Vorteile sind die Einfachheit, Geschwindigkeit und vollständige Zerteilung der Bilder in die Materialphasen [81].

Probleme bei der *watershed*-Segmentierung können seine Empfindlichkeit gegenüber Bildrauschen verursachen. Außerdem besteht die Gefahr der Übersegmentierung [81]. Beides kann jedoch durch vorherige Bildbearbeitung beispielsweise mittels Helligkeits- und Kontrastanpassung sowie geeigneter Glättungsfilter (vgl. Kapitel 5.1.1) verbessert werden.

5.1.3 Mikrostrukturparameter

Zur detaillierteren Untersuchung sowie dem Vergleich von 3D-Mikrostrukturen sowie mikrostrukturellen Veränderungen können verschiedene Parameter aus den 3D-Daten ermittelt werden. Dazu zählen beispielsweise die Tortuosität einer Materialphase, Volumenanteile, Zwei- und Dreiphasengrenzen sowie das Verhältnis der Oberfläche einer Phase zu deren Volumen. Die Tortuosität τ gibt die Stärke der Gewundenheit einer Phase an. Sie liefert somit Aufschluss über die Transportwege. In den Poren ist das der Transport von Wasserstoff und Wasserdampf, im CGO der O^{2-}-Ionen- und in der Nickelphase der Elektronentransport. Je niedriger der Wert, desto schwächer die Gewundenheit und desto direkter der Transportweg. Bei einem direkten Transportweg gilt $\tau = 1$.

Die Betrachtung von Volumenanteilen sowie dem Verhältnis von Oberfläche zum Volumen einer Phase kann Informationen über Degradation in Form von Verarmung an Nickel oder der Vergröberung der Partikel liefern (vgl. Kapitel 3.5) [38], [39], [43], [44]. Eine Verringerung des Volumenanteils spricht für eine Verarmung, während die Verringerung des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses eine Vergröberung von Partikeln anzeigt.

Dreiphasengrenzen (engl. *triple phase boundaries*, TPB) innerhalb der Brenngaselektrode sind im allgemeinen wichtig für die Reduktion von Wasser im Elektrolysebetrieb beziehungsweise die Oxidation von Wasserstoff im Brennstoffzellenbetrieb. Die TPBs geben die Redox-aktiven Bereiche in der Elektrode an [39].

5.2 Mechanische Charakterisierung

Zur Ermittlung mechanischer Eigenschaften eines Materials existieren unterschiedliche Methoden. Die Auswahl der passenden Messmethode hängt von der Probengeometrie sowie dem zu ermittelnden Kennwert ab. Im folgenden Kapitel werden einige Methoden zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls sowie der Risszähigkeit kurz vorgestellt.

5.2.1 Instrumentierte Eindringprüfung

Die instrumentierte Eindringprüfung dient der Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Materialien. Dazu wird beispielsweise eine Diamantspitze bis zu einer zuvor festgelegten maximalen Belastung oder Verschiebung in die Oberfläche einer Probe gedrückt. Anschließend findet die Entlastung statt. Zur Messung können sowohl stumpfe als auch scharfe Spitzen genutzt werden. Zu den scharfen Spitzen zählen die dreiseitig-pyramidale Berkovich- und die vierseitig-pyramidale Vickers-Spitze sowie die dreiseitige Würfelecke. Der Unterschied zwischen den dreiseitigen Spitzen liegt im Winkel der Flächen zur Achse. Bei der Berkovich-Spitze beträgt er 65,3° und bei der Würfelecke 35,3° [58], [82], [83], [84]. Es wird zwischen Nano- ($h_{\max} \leq 200\,\mathrm{nm}$), Mikro- ($h_{\max} > 200\,\mathrm{nm}$, $P_{\max} < 2\,\mathrm{N}$) und Makrohärteeindruck ($2\,\mathrm{N} \leq P_{\max} \leq 30\,\mathrm{kN}$) unterschieden [85].
Wird während der Messung die Last als Funktion der Eindringtiefe (vgl. Abbildung 5.2) aufgenommen, können aus dieser mechanische Parameter wie der Elastizitätsmodul bestimmt werden [58]. Bei der Belastung eines Materials kommt es sowohl zu elastischen als auch plastischen Verformungen, welche dafür sorgen, dass ein Eindruck zurück bleibt (vgl. Kapitel 4.1). Während des Entlastungsvorgangs gehen nur die elastischen Verformungen zurück, sodass aus der Entlastungskurve elastische Eigenschaften des Materials nach der Methode von Oliver und Pharr [86] berechnet werden können. Mittels der Kontaktsteifigkeit S sowie der Kontaktfläche A_c zwischen Probe und Spitze kann der reduzierte E-Modul

wie folgt bestimmt werden [86], [87]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{S}{\sqrt{A_c}} \tag{5.1}$$

Die Kontaktfläche hängt von der Spitzengeometrie ab und wird aus der Kontakttiefe h_c (Gleichung 5.2) bei maximaler Last bestimmt.

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_i) \tag{5.2}$$

Hierbei ist h_{max} die maximale Tiefe und h_i Achsenabschnitt der Tangente der Entlastungskurve (vgl. Abbildung 5.2). ε ist eine Konstante, die von der Spitzengeometrie abhängt. Die Steifigkeit wird durch das Fitten der Entlastungskurve über die Methode der kleinsten Quadrate ermittelt.

$$P = B(h - h_f)^{n_P} \tag{5.3}$$

Dabei ist $h - h_f$ die elastische Verformung. Bei B und n_P handelt es sich um Materialkonstanten. Sind die Poissonzahl des untersuchten Materials und der Indenterspitze sowie der Elastizitätsmodul der Indenterspitze bekannt, lässt sich der Elastizitätsmodul des Materials ermitteln [86], [87].

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{5.4}$$

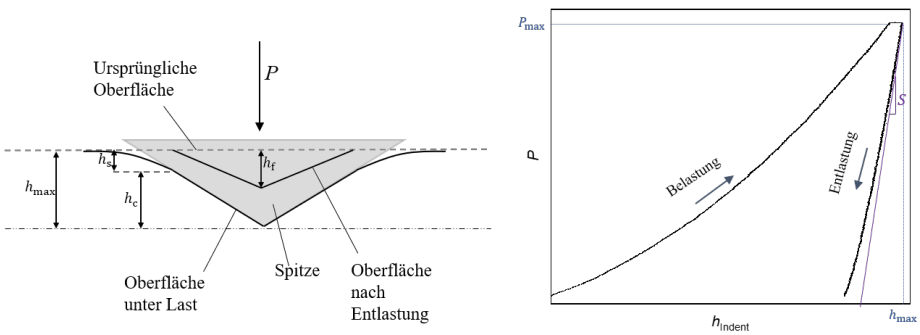


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der instrumentierten Eindringprüfung mit Be- und Entlastungskurve. Anhand der Entlastungskurve wird der Elastizitätsmodul berechnet. Angelehnt an [57].

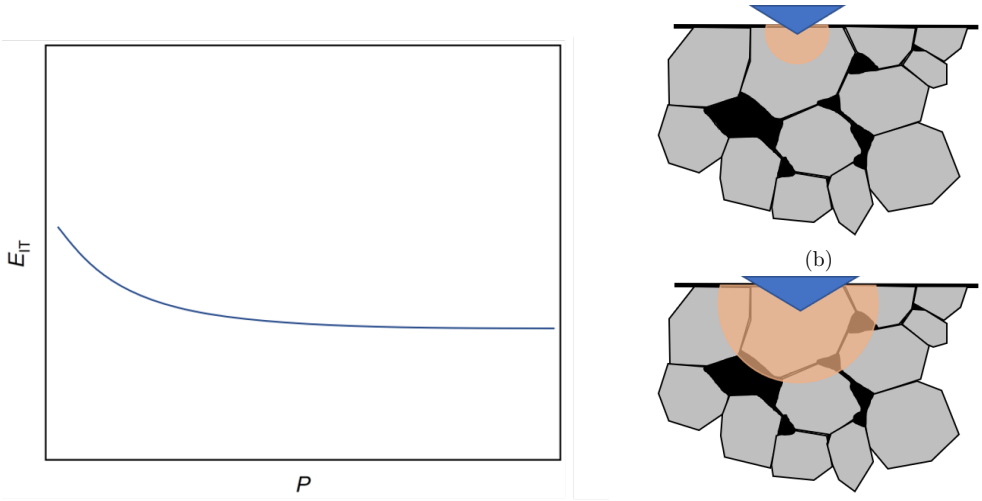


Abbildung 5.3: (a) Schematische Darstellung des Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Last während der Eindringprüfung. Schematische Darstellung der Verformungszone bei (b) niedriger Last und (c) hoher Last.

Die elastischen Eigenschaften einer Probe können abhängig von ihrer Mikrostruktur eine Lastabhängigkeit aufweisen. Je höher die Last während der Eindringprüfung, desto tiefer dringt die Spitze in die Probe ein und desto größer ist die elastische Zone (vgl. Abbildung 5.3). In sehr niedrigen Lastbereichen wird bei polykristallinen Proben oft nur ein Korn gemessen (vgl. Abbildung 5.3b). Eigenschaften des Materials wie Anisotropie spielen dann eine Rolle [88]. Durch eine Erhöhung der Last nimmt die Größe der Verformungszone zu, sodass die Mikrostruktur (Poren, Korngrenzen, etc.) einen Einfluss hat und es dadurch zu einer Verringerung der Werte für den Elastizitätsmodul kommt [89]. Ist die elastische Zone groß genug um die gesamte Probe bezüglich ihrer Mikrostruktur zu repräsentieren, findet keine weitere Änderung mit weiter steigender Last statt.

5.2.2 Vickershärteeindruck

Beim Vickershärteeindruck wird eine vierseitig-pyramidale Diamantspitze verwendet. Ab einer bestimmten Last sorgt das Eindringen der Spitze in einen spröden Prüfkörper für die Bildung von Rissen (Modus I), die von den Kanten der Spitze ausgehen [46]. Es wird zwischen dem Palmqvist- und Median-Rissmodell [90], [91] unterschieden. In Abbildung 5.4b

sind die Rissmodelle schematisch dargestellt. Palmqvist-Risse breiten sich lediglich oberflächennah halbkreisförmig unterhalb der zu sehenden Risse aus. Beim Median-Rissmodell dringen die Risse deutlich tiefer in den Prüfkörper ein. Ausgehend von der Spitze des Eindrucks geht zusätzlich ein Riss aus, welcher oft die Risse an der Oberfläche halbkreisförmig verbindet [90], [91], [92], [93], [94].

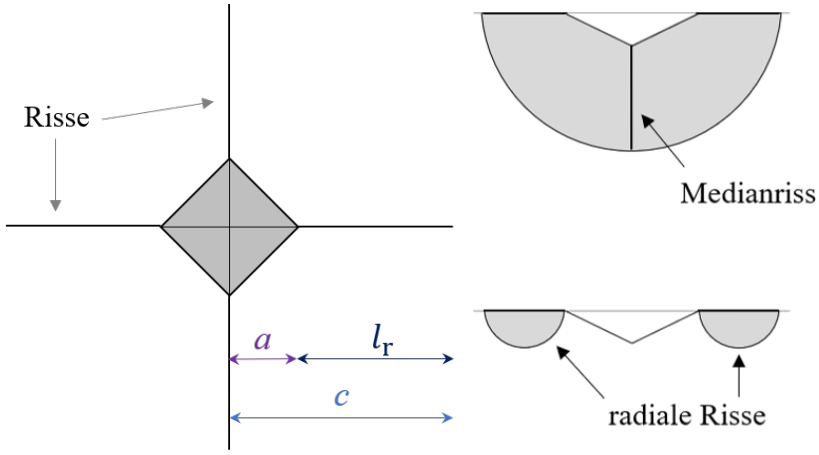


Abbildung 5.4: (a) Schematische Darstellung eines Vickerseindrucks mit Risslängen c und l_r sowie halber Eindruckdiagonale a. (b) Querschnitt eines Vickerseindrucks mit Darstellung der Rissausbreitung nach dem Median-Modell (oben) und Palmqvist (unten) unterhalb der Probenoberfläche. Angelehnt an [91].

Anhand des Verhältnisses von Risslänge zur zweieinhalbfachen Diagonalen des Eindrucks (Abbildung 5.2a) können Rückschlüsse darauf gezogen werden, wie sich die Risse unterhalb der Probenoberfläche ausbreiten. Sind die Risse im Vergleich zur Eindruckdiagonalen sehr lang ($c > 2{,}5\,a$), folgt die Rissausbreitung dem Median-Modell, für $c < 2{,}5\,a$ liegen Palmqvist-Risse vor. Für einige spröde Materialien wird eine Abhängigkeit der Rissausbreitung von der Last beobachtet. So bilden sich im niedrigen Lastbereich Palmqvist- und bei höheren Lasten Median-Risse [92], [95]. Die Dimensionen des Risssystems und die verwendete Last erlauben die Bestimmung der Risszähigkeit. Dazu wurden eine Reihe an numerischen Gleichungen entwickelt [90], [91], [96], [97], [98].

Niihara *et al.* [92] haben zur Ermittlung der Risszähigkeit die Gleichungen 5.5 für Palmqvist-Risse und 5.6 für Median-Risse aufgestellt. Neben den Eindruck- und Rissabmessungen

werden elastisches Verhalten sowie die Härte berücksichtigt. Bei Φ handelt es sich um einen Beschränkungsfaktor, der einen Wert von drei annimmt. Im Vergleich zu anderen Modellen für Medianrisse ist Gleichung 5.6 für einen größeren Bereich von Härte, Risszähigkeit und Poissonzahl gültig [92], [98].

$$K_{\mathrm{IC}} = 0{,}035\left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2}\left(\frac{H}{E\Phi}\right)^{-2/5}\frac{H\sqrt{a}}{\Phi} \tag{5.5}$$

$$K_{\mathrm{IC}} = 0{,}129\left(\frac{l_{\mathrm{r}}}{a}\right)^{-1/2}\left(\frac{H}{E\Phi}\right)^{-2/5}\frac{H\sqrt{a}}{\Phi} \tag{5.6}$$

5.2.3 Mikrosäulenspaltung

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Risszähigkeit ist die Mikrosäulenspaltung (engl. *micro-pillar splitting*). Hierzu werden mittels FIB Mikrosäulen in die zu untersuchende Probe geschnitten. Um Eigenspannungen im Material, welche zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen würden, zu relaxieren, sollte das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser >1 [99]. Während des Nanohärteeindrucks werden die Last und Eindringtiefe aufgenommen. Bilden sich durch die Belastung Risse, brechen Körner aus oder Poren zusammen, so ist dies durch eine Veränderung, den sogenannten *pop-ins*, in der $P - h_{\mathrm{Indent}}$-Kurve zu erkennen (vgl. Abbildung 5.5). Im Idealfall bilden sich an jeder Kante der Spitze gleichzeitig Risse aus. In der Realität kann es aufgrund von Defekten oder nicht perfekt mittiger Spitzenplatzierung zu Abweichungen kommen, sodass die Risse nacheinander ausgebildet werden. Geht von jeder Kante der Diamantspitze ein Riss aus, ist die kritische Last P_{c} erreicht. Diese wird genutzt, um die Risszähigkeit zu ermitteln [99], [100].

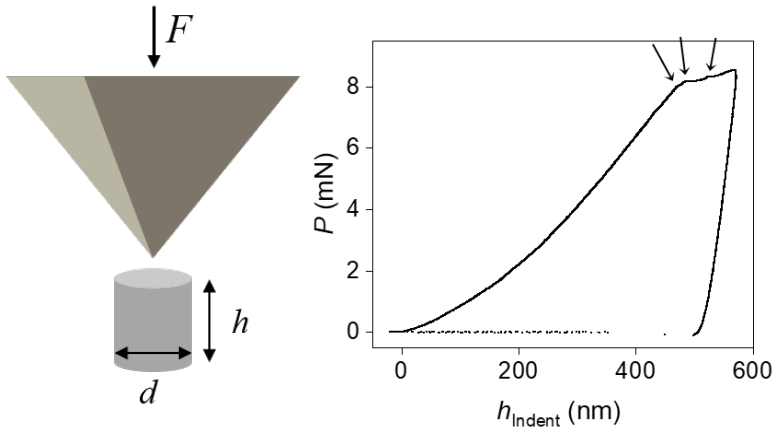
$$K_{\mathrm{IC}} = \gamma\frac{P_c}{r^{3/2}} \tag{5.7}$$

Der Vorfaktor γ ist ein materialspezifischer Parameter, welcher von den elastischen und plastischen Eigenschaften abhängt. Zusätzlich wird er von der Geometrie der Spitze beeinflusst. Aus dem linearen Zusammenhang mit dem Verhältnis von Elastizitätsmodul und

Härte lässt sich γ über Gleichung 5.8 für eine Berkovich-Spitze und mittels Gleichung 5.9 für eine Würfelecken-Spitze bestimmen [93], [99], [100], [101].

$$\gamma = 0{,}0147 \cdot \frac{E}{H} + 0{,}0526 \tag{5.8}$$

$$\gamma = 0{,}0211 \cdot \frac{E}{H} + 0{,}3953 \tag{5.9}$$



(a) (b)

Abbildung 5.5: (a) Schematische Darstellung der Mikrosäulenspaltung: die Mikrosäule mit einer Höhe h und Durchmesser d wird mit einer Kraft F belastet. (b) Beispielhafte Last-Eindringtiefe-Kurve einer Messung mit drei sogenannten *pop-ins* (durch Pfeile markiert).

Durch das Schneiden der Mikrosäulen mittels FIB können Schädigungen, wie Ionenimplantation oder Veränderung der Oberflächenchemie, im Material verursacht werden, welche das mechanische Verhalten des Materials beeinflussen können. Da davon ausgegangen wird, dass diese Schädigungen an den Rändern der Mikrosäulen vorliegen, kann dem Effekt durch eine geeignete Größe entgegengewirkt werden [93].

5.2.4 Impulsanregungstechnik

Bei der Impulsanregung handelt es sich um eine zerstörungsfreie Methode zur Charakterisierung der elastischen Eigenschaften von Materialien. Die Probe wird durch einen externen Impuls angeregt und dadurch in Schwingung versetzt. Bei scheibenförmigen Proben wird zwischen der orthogonalen Anti-Biegeschwingung (erste natürliche Schwingung) und der achsensymmetrischen Biegeschwingung (zweite natürliche Schwingung) unterschieden (vgl. Abbildung 5.6). Die angeregt Schwingung einer Probe hängt dabei von der Position des Impulses ab. Für die erste natürliche Schwingung wird am Rand der Probe angeregt, bei der zweiten wird der Impuls zentral auf die Probe gesetzt. Die Resonanzfrequenzen, mit denen die Probe schwingt, sind abhängig von der Geometrie (Durchmesser d, Höhe h), Masse m und den elastischen Eigenschaften des Materials. Die Frequenzen sowie Probeneigenschaften ermöglichen die Bestimmung sowohl des Elastizitätsmoduls als auch der Poissonzahl. Die Poissonzahl wird aus den beiden natürlichen Resonanzfrequenzen f_1 und f_2 sowie der Probengeometrie ermittelt. Dabei wird das Verhältnis der zweiten zur ersten Resonanzfrequenz (f_2/f_1) mit dem Verhältnis von Probendicke zu -radius korreliert. Der Elastizitätsmodul ergibt sich für beide Schwingungen über Gleichung 5.10 mit der entsprechenden Resonanzfrequenz f_1 oder f_2 und dem zugehörigen Korrekturfaktor K_1 beziehungsweise K_2. Die Korrekturfaktoren hängen ebenfalls von der Probengeometrie sowie der Poissonzahl ab [102], [103], [104], [105].

$$E = \frac{37{,}6991 f^2 d^2 m (1 - \nu^2)}{K^2 h^3} \tag{5.10}$$

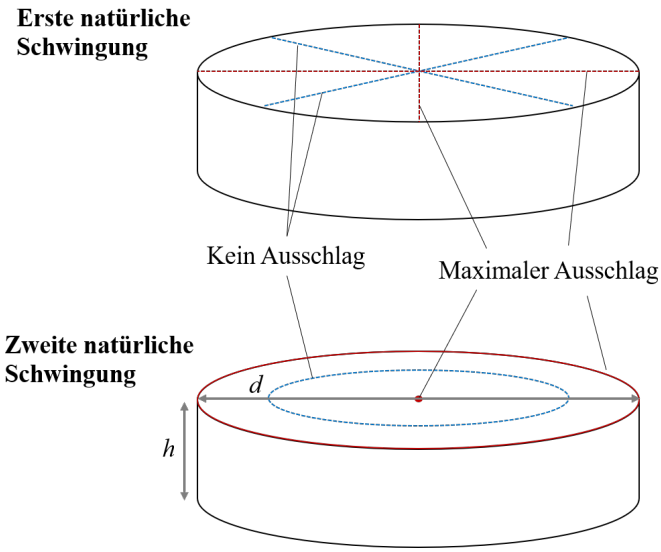


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der ersten und zweiten natürlichen Schwingung scheibenförmiger Proben (d = 28-30 mm, h = 2-4 mm). Angelehnt an [102].

6 Experimentelle Durchführung

Alle zur Charakterisierung verwendeten Proben (Pellets und Zellen) wurden im IMD-2[1] wie folgt hergestellt. Die CGO[2] ($Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$) und YSZ[3] ($Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,926}$) Pelletproben wurden uniaxial bei 13 kN für 2 min gepresst. Ein Teil wurde isostatisch bei 4000 bar für 2 min nachverdichtet. Die Pellets für Eindringprüfung (Tabelle 6.1) wurden mit 3 K min^{-1} auf 1400 °C geheizt, anschließend für 15 h gesintert und mit 3 K min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt. Zusätzlich wurden Proben für die Betrachtung von Rissausbreitung bei 1300 °C für 5 h gesintert.

Die Proben für die Impulsanregung erfuhren eine Sinterzeit von 5 h bei 1400 °C, der restliche Herstellungsprozess fand analog zu den anderen Proben statt. Die Pelletproben für die Eindringprüfung werden nachfolgend wie in Tabelle 6.1 beschrieben benannt.

Tabelle 6.1: Probenbenennung der YSZ- und CGO-Pellets für instrumentierte Eindringprüfung und Vickershärteeindruck basierend auf der Herstellungsmethode. Alle Proben wurden bei 1400 °C für 15 h gesintert.

Batchbezeichnung	Material	Pressen
CGO-iso1400	CGO	isostatisch
CGO-uni1400		uniaxial
YSZ-iso1400	YSZ	isostatisch
YSZ-uni1400		uniaxial

Die Halb- und Vollzellen wurden über Siebdruck von NiO[4]-CGO-Elektrode und CGO-Elektrolyt auf ein NiO-YSZ-Substrat hergestellt. Die YSZ- und CGO-Barriereschichten wurden zum Teil ebenfalls mittels Siebdruck und teils über PVD aufgebracht. Alle siebgeruckten Schichten wurden bei 1400 °C co-gesintert. Für Vollzellen wurde anschließend die LSC-Luftelektrode ($La_{0,58}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$) durch Siebdruck aufgebracht und erneut bei 900 °C gesintert.

[1] Institute of Energy Materials and Devices (IMD), Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2), Forschungszentrum Jülich

[2] GDC10-M, Fuelcellmaterials, USA

[3] TOSOH-Zirconia TZ-8Y, Japan

[4] Green Nickel Oxide, Vogler, Niederlande

Tabelle 6.2: Probenbenennung der Voll- und Halbzellen. Die Herstellungsmethode bezieht sich auf die Barriereschichten.

Bezeichnung	Elektrolyt	Zustand	Herstellung
ST-as	YSZ-CGO (Jülich Standardzelle)	oxidiert	PVD
SD-as	CGO-YSZ-CGO (Dreischichtelektrolyt)	oxidiert	Siebdruck
SD-red		reduziert	
PVD-as		oxidiert	PVD
PVD-red		reduziert	
PVD-Stack		nach Stackbetrieb	

6.1 Vorbehandlung der Proben

Zur Untersuchung, wie sich eine thermische Vorbehandlung auf die Mechanik der Elektrolytmaterialien auswirkt, wurde ein Teil der Proben bei erhöhter Temperatur und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ausgelagert. Dazu wurden Luft sowie Gemische aus $CO_2/H_2/Ar$ und $H_2/H_2O/Ar$ genutzt (vgl. Tabelle 6.3). Als Temperatur wurde 700 °C gewählt, da bei dieser die Zellen in vorherigen Tests versagten [4]. Die Haltezeit von 2 h sollte gewährleisten, dass sich innerhalb der Probe ein Gleichgewicht einstellen kann [106]. Die Reduktion von Halbzellen wurde unter 10 % H_2 in Ar bei 800 °C für 12 h durchgeführt.

Tabelle 6.3: Volumenströme und Sauerstoffpartialdrücke während der Auslagerungsexperimente von CGO- und YSZ-Pellets.

Gase	Volumenströme (mL min^{-1})	pO_2 (bar)
Luft		0,21
$CO_2/H_2/Ar$	12,6/1,1/50	10^{-19}
$H_2/H_2O/Ar$	10,8/1,6/50	$10^{-22,5}$

Da für die Eindringprüfung, Mikrosäulenspaltung und EBSD-Messungen glatte Oberflächen benötigt werden, wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet. Für Zellquerschliffe wurde aufgrund ihrer Porosität eine Vakuuminfiltration mit einem Poly'Vac (PRESI, Brié-et-Angonnes, Frankreich) durchgeführt. Anschließend wurden sie mit SiC-Papier bis zu einer Körnung von 2500 an einer Saphir 550 sowie einer Saphir 360 (ATM Qness GmbH, Mammelzen, Deutschland) Drehschleifmaschine geschliffen. Die Politur wurden an einem

Minimet® 1000 Poliergerät (Buehler LTD, Illinois, USA) mit wässrigen Diamantsuspensionen (6 µm, 3 µm und 1 µm) und SiO_2 (50 nm) zur Feinpolitur durchgeführt.[5]

6.2 Eindringprüfung

Für instrumentierte Eindringprüfung an CGO und YSZ Pelletproben wurde ein FISCHERSCOPE® HC100 (Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Deutschland) mit einer Vickersdiamantspitze genutzt. An jeder Probe wurden mindestens acht Messungen mittels der *Enhanced Stiffness Procedure*, bestehend aus jeweils acht Zyklen mit 50 % Entlastung zwischen diesen bis zu einer maximalen Last von 1 N nach DIN EN ISO 14577, durchgeführt. Die Flächenfunktion und Rahmensteifigkeit wurden mittels Messungen an Quarzglas unter Verwendung der geräteinternen Kalibrierfunktionen bestimmt.
Mikrohärteprüftests wurden an einem Micromet 1 (Buehler LTD, Illinois, USA) mit einer Vickersdiamantspitze durchgeführt. Es wurden Lasten von 200 g für CGO und 500 g für YSZ mit einer Haltezeit von 10 s genutzt.
Für die in-situ Mikrosäulenspaltung wurden ein Bruker Picoindenter PI88 (Bruker Hysitron, Minneapolis, USA) mit einer Würfeleckendiamantspitze genutzt. Die Mikrosäulen hatten dabei einen Durchmesser von 2,5-5 µm. Die Bestimmung von Elastizitätsmodul und Härte zur Auswertung der Mikrosäulenspaltung fand an einem G200X Nanoindenter (KLA Instruments, Milpitas, USA) mit einer Berkovich-Spitze über eine kontinuierliche Steifigkeitsmessung statt. Auf jeder Probe wurden 25 Messungpunkte gesetzt. Zur Ermittlung der Rahmensteifigkeit und Flächenfunktion wurde eine Kalibrierung an Quarzglas durchgeführt.
Die Porositäten der Proben wurden aus Oberflächen-REM-Aufnahmen mit Hilfe des Programms ImageJ (Fiji) [107] bestimmt. Dafür wurden sechs Bilder pro Probe über eine Binarisierung mit anschließendem Schließen zur Korrektur von oberflächennahen Poren mit geringem Kontrast ausgewertet.

[5] Ein Teil der Proben für EBSD-Messungen wurden von Jörg Bartsch und Volker Gutzeit präpariert.

6.3 Impulsanregung

Der Elastizitätsmodul von CGO und YSZ wurde mittels Impulsanregung an Luft in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 800 °C in 50 K Schritten bestimmt. Zur Untersuchung des Zusammenhangs des E-Moduls von CGO mit der Porosität wurden sechs Pellets mit einer Porosität zwischen 3 und 10 % genutzt. Die Dichte der Proben wurde geometrisch bestimmt. Die Messungen wurden beim Aufheizen (5 K min^{-1}) durchgeführt. Für Messungen unter reduzierender Atmosphäre wurde 4 % H_2/Ar genutzt. Es wurde zunächst bis 900 °C mit 5 Kmin^{-1} geheizt und anschließend für 2 h auf Temperatur gehalten, um ein Gleichgewicht innerhalb der gesamten Probe einstellen zu können. Anschließend wurde die Frequenz während des Abkühlens zwischen 800 und 300 °C in 50 K Schritten gemessen. Die Messungen wurden an einem ETMTS Typ 4B0 (GrindoSonic, Leuven, Belgien) durchgeführt. Die Schwingung wurde mittels LabView (National Instruments Corporation, Austin, TX, USA) aufgenommen und ausgewertet.

6.4 Rasterelektronenmikroskopie

REM-Untersuchungen wurden an einem ZEISS Merlin (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Deutschland) und einem Apreo 2 C (Thermo Fischer Scientific, Hillsboro, OR, USA) durchgeführt. Für EDX-Messungen wurden ein X-Max 150 sowie die Software AZtec (Oxford Instruments, High Wycombe, UK) verwendet. Für Elektronenrückstreubeugung (EBSD) wurde eine HKL Nordlys II Kamera (Oxford Instruments, High Wycombe, UK) und ebenfalls die Software AZtec genutzt. Die Daten wurden mittels HKL Channel5 (Oxford Instruments, High Wycombe, UK) ausgewertet.

6.5 Focused Ion Beam - Rasterelektronenmikroskopie

Für mikrostrukturelle Rekonstruktionen sowie das Vorbereiten der Mikrosäulen wurde eine Helios 5 CXe (Thermo Fischer Scientific, Hillsboro, OR, USA) verwendet. Zum Schneiden der Mikrosäulen wurde eine Beschleunigungsspannung von 30 kV mit einem Strahlstrom von 1 nA eingestellt. Für die Aufnahme von Bilderserien zur Rekonstruktion von Zellen wurde zum Schneiden ebenfalls ein Strahlstrom von 1 nA bei einer Beschleu-

nigungsspannung von 30 kV genutzt. Es wurde ein Bildabstand von 80 nm eingestellt. Zwischen 200 und 300 Bilder wurden mittels eines Rückstreuelektronendetektors pro Zelle aufgenommen. Eine Mischung aus 99% Pt und 1% C wurde auf der Probenoberfläche abgeschieden, um diese zu glätten und während der Rekonstruktion Vorhang-Effekte (*curtaining*) zu reduzieren.

6.6 Mikrostrukturrekonstruktion

Zur Bildverarbeitung und anschließenden Segmentierung wurde das Programm Avizo (Version 2023.1.1, Thermo Fischer Scientific, Hillsboro, OR, USA) genutzt. Mittels des DualBeam-3D-Wizard-Moduls wurden die Schnittbilder hintereinander angeordnet, das Volumen zugeschnitten und anschließen ein FFT-Filter zum Glätten des Vorhang-Effekts angewendet. Für die Segmentierung wurde der *watershed*-Algorithmus genutzt. Im Anschluss an die Segmentierung wurden morphologische Filter genutzt, um Segmentierungsfehler zu korrigieren. Zur Korrektur von kleineren Fehlern wurde der *Remove Islands*-Filter genutzt. Für größere wurden *Closing*, *Opening* und der Median-Filter verwendet.

7 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel wird zunächst die Mikrostruktur von drei verschiedenen Zellen mit Dreischichtelektrolyt untersucht. Zusätzlich werden die beiden Elektrolytmaterialien CGO und YSZ hinsichtlich ihrer elastischen Eigenschaften sowie ihres Bruchverhaltens mittels unterschiedlicher Methoden untersucht. Zuletzt werden anhand der mechanischen Eigenschaften von CGO und YSZ sowie der Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchung der Elastizitätsmodul sowie die Risszähigkeit innerhalb der Zelle während des Elektrolysebetriebs abgeschätzt.

7.1 Mikrostrukturelle Untersuchung von Elektrolysezellen

Im folgenden wird die Mikrostruktur der Zellen, insbesondere der Brenngaselektrodenfunktionschicht (Kathodenfunktionsschicht, CFL) und des Dreischichtelektrolyten, aus 3D Rekonstruktionsdaten sowie EBSD-Messungen untersucht. Es wird der Einfluss des Herstellungsverfahrens des Dreischichtelektrolyten auf die Mikrostruktur der Zelle betrachtet. Die Luftelektrode wird hier nicht mit untersucht, da sie zum einen aufgrund ihrer hohen Porosität nicht zur Stabilität der Zelle beiträgt und sie zum anderen nicht mit den übrigen Schichten co-gesintert wird, sondern eine deutlich niedrigere Sintertemperatur erfährt. Im Anschluss wird eine Zelle hinsichtlich ihres Versagens im Stackbetrieb untersucht. Eine Untersuchung von Mikrostrukturparametern erlaubt eine Aussage über Änderungen der Mikrostruktur durch Herstellung sowie den Zellbetrieb. Außerdem kann die Degradation, wie die Vergröberung und Verarmung des Nickels in der Brenngaselektrode, nachverfolgt werden.

7.1.1 Initiale Mikrostruktur

In Abbildung 7.1 sind die segmentierten 3D FIB-REM Daten von zwei reduzierten Halbzellen dargestellt. Der Dreischichtelektrolyt beider Zellen wurde unterschiedlich hergestellt.

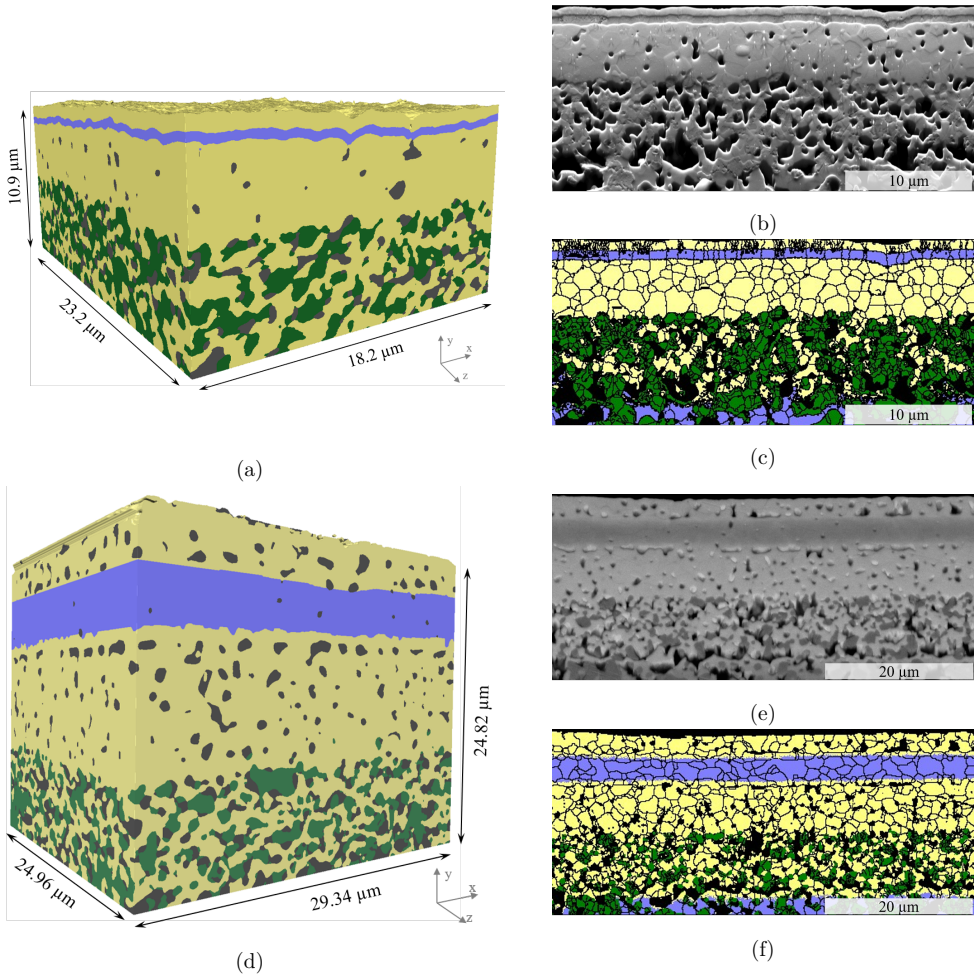


Abbildung 7.1: (a) Dreidimensionale Materialverteilung in Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt der Zelle PVD-red (b) Rückstreuelektronenbild von Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt der Zelle PVD-red (c) Phasenverteilung und Korngrenzen aus einer EBSD-Messung der Zelle PVD-red[a] (d) Dreidimensionale Materialverteilung in Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt der Zelle SD-red (e) Rückstreuelektronenbild von Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt der Zelle SD-red (f) Phasenverteilung und Korngrenzen aus einer EBSD-Messung der Zelle SD-red. Phasenzuordnung: Gelb: CGO, lila: YSZ, dunkelgrün: Ni, grau: Poren.

[a]EBSD-Messung von Egbert Wessel durchgeführt.

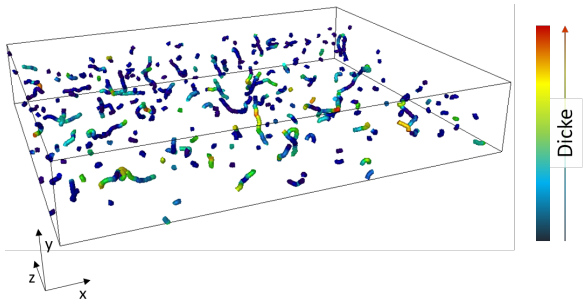


Abbildung 7.2: Porenstruktur innerhalb der dicken CGO-Schicht des Dreischichtelektrolyten der reduzierten Zelle mit PVD-Barriereschichten (PVD-red). Die Färbung ist nach Dicke der Poren gewählt, sodass schmalere Poren blau und dickere Poren rot dargestellt sind.

Die Zelle, deren Mikrostruktur in Abbildung 7.1a abgebildet ist, wurde mittels PVD und Siebdruck hergestellt.[6] Die Brenngaselektrode sowie die dicke CGO-Schicht wurden siebgedruckt und anschließend co-gesintert. Im Anschluss wurden die beiden Barriereschichten (YSZ, CGO) mittels PVD abgeschieden (s. Kapitel 6). Die Brenngaselektrode zeigt eine Dicke von circa 7 µm. Der Dreischichtelektrolyt hat eine Gesamtdicke von etwa 4 µm, wobei die Barriereschichten jeweils knapp 0,5 µm dick sind.

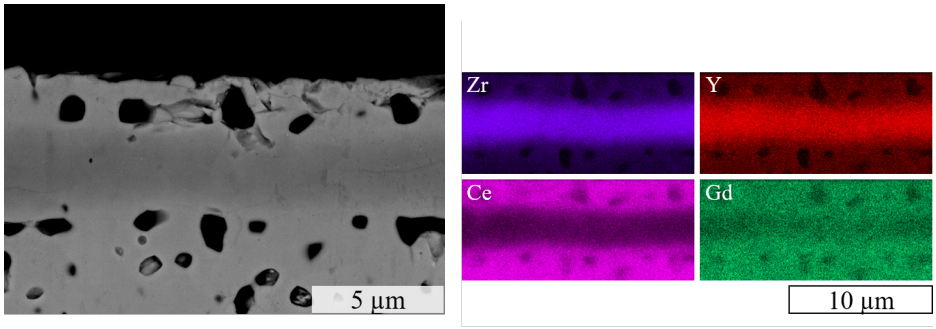
Die dicke CGO-Schicht des Elektrolyten weist eine Porosität von etwa 4 % auf. Die Tortuosität der Poren von 17 deutet darauf hin, dass diese größtenteils nicht miteinander vernetzt sind sondern isoliert vorliegen. Abbildung 7.2 zeigt die Porenstruktur im Elektrolyten. Die Färbung wurde nach Porendicke gewählt, sodass schmalere Poren blau und dickere Poren rot dargestellt sind. Es ist zu erkennen, dass die Poren zum Teil klein und nicht miteinander verbunden sind. Einige weisen eine deutlich länglichere Form auf. Sie verlaufen jedoch größtenteils horizontal innerhalb der Elektrolytschicht und nur wenige durchdringen die gesamte Elektrolytdicke. An Stellen, bei denen größere Poren an der Grenzfläche zur YSZ-Barriereschicht liegen, ist diese nicht dicht (vgl. Abbildung A2 im Anhang). Die dünne CGO-Schicht ist dort aufgrund der Poren teilweise ebenfalls nicht vollständig geschlossen.

[6] Aufgrund unzureichender Beschwerung mit Gewichten während der Reduktion hat sich das Zellstück zu stark gebogen, sodass es teilweise zu Rissbildung kam. Diese Risse werden nicht weiter beachtet. Während der Reduktion im Vorfeld des Zellbetriebs (Einzelzell-Teststand und Stack) wird das Durchbiegen der Zellen durch den Einsatz von höheren Gewichten verhindert, sodass keine Risse entstehen.

Anhand der Zusammensetzung der Brenngaselektrode aus den 3D-Daten lässt sich die Segmentierung beurteilen. Zur Herstellung der Elektrode wurden je 50 wt% NiO und CGO verwendet, was einem Volumenanteil von 48,3 % NiO und 51,7 % CGO entspricht. Nach der Reduktion des Nickeloxids sollten, bei vollständiger Reduktion, 28,6 % Nickel und 19,7 % Poren vorliegen. In Tabelle 7.1 ist zu erkennen, dass die Porosität lediglich bei 15 % und der Nickelanteil bei 35,8 % liegt. Der Anteil von etwa 49,2 % CGO in der CFL deckt sich mit dem theoretischen Anteil, was darauf schließen lässt, dass es keine signifikanten Segmentierungsfehler gibt. Die Abweichung der Anteile an Poren und Nickel sowie einige größere Bereiche an Nickel im segmentierten Datensatz (s. Abbildung A1) könnten darauf hindeuten, dass die Reduktion nicht vollständig war und in einigen Bereichen noch NiO vorliegt. Die Probe wurde während der Reduktion mit einem Al_2O_3 Gewicht beschwert, um zu starkes Biegen der Zelle und damit Rissbildung durch Zugspannungen einzudämmen. Es ist möglich, dass die Probe dadurch der Gasatmosphäre weniger zugänglich war und somit keine vollständige Reduktion stattfand. Aufgrund der nicht ausreichenden Kontrasteinstellungen des Rückstreudetektors während der Bildaufnahme wurde das NiO durch den Segmentierungsalgorithmus jedoch als Ni erkannt und als solches dargestellt.

Die Dreiphasengrenzen zwischen Poren, Nickel und CGO sind entscheidend für die Elektrolysereaktion von Wasser in der Elektrode. Sie nehmen hier eine Fläche von 218 µm^2 ein. Das entspricht 0,09 µm^2 pro Kubikmikrometer.

Die zweite Halbzelle (Abbildung 7.1d) wurde vollständig über das Siebdruckverfahren mit anschließendem Co-Sintern aller Schichten hergestellt. Es ist zu erkennen, dass die YSZ und die zweite CGO-Schicht mit etwa 3.5 µm deutlich dicker sind im Vergleich zur anderen Zelle. Die erste CGO-Schicht weist eine Porosität von etwa 8 % auf. Bei den Barriereschichten beträgt der Porenanteil 1 % (YSZ) und 11 % (CGO). Bei genauerer Betrachtung eines Rückstreuelektronenbilds des Elektrolyten (Abbildung 7.3a) fällt auf, dass die Grenzfläche der Elektrolytschichten nicht scharf definiert sondern viel mehr ein Bereich ist, dessen Grauwert zwischen denen von YSZ und CGO liegt. Eine klare Unterscheidung der beiden Materialien oder die Zuordnung des Bereichs zu einer separaten Materialphase durch den Segmentierungsalgorithmus ist aufgrund des zu ähnlichen Grauwerts jedoch



(a) (b)

Abbildung 7.3: (a) Rückstreuelektronenbild der Grenzflächen zwischen CGO und YSZ im Elektrolyten. (b) EDX-Elementverteilung an den Grenzflächen zwischen CGO und YSZ.

nicht möglich. Es handelt sich hier um eine Mischphase aus CGO und YSZ, die durch eine Interdiffusion während des co-Sinterns der Schichten entsteht. Abbildung 7.3b zeigt die Verteilung von Cer, Gadolinium, Yttrium und Zirkonium an den Grenzflächen zwischen der CGO-Elektrolytschicht, der YSZ-Barriereschicht sowie der CGO-Barriereschicht. Hier ist analog zu den Rückstreuelektronenbildern zu sehen, dass die beiden Elektrolytmaterialien keine klare Trennung zeigen. Die Kationen sind jeweils in das Kristallgitter des angrenzenden Materials diffundiert. Wie groß der Interdiffusionsbereich ist, lässt sich aus den Aufnahmen aufgrund des sehr diffusen Übergangs nicht genau ermitteln, kann aber auf jeder Seite der YSZ-Schicht auf eine Dicke zwischen 0,5 und 1 µm abgeschätzt werden. Ein Vergleich zwischen der Verteilung von Cer und Gadolinium zeigt, dass letzteres stärker in die YSZ-Schicht hinein diffundiert. Im Vergleich zu YSZ und CGO weist die Mischphase eine geringere ionische Leitfähigkeit auf, wodurch sie die Zellleistung beeinflussen wird. Wie groß der Einfluss ist, hängt von der Dicke der Schicht im Verhältnis zur Elektrolytdicke ab [108], [109]. Zusätzlich weisen CGO-YSZ-Mischphasen unter reduzierenden Bedingungen eine erhöhte elektronische Leitfähigkeit als CGO beziehungsweise YSZ auf [34], [110].

Im Elektrolyten unterhalb beziehungsweise oberhalb der YSZ sowie der Interdiffusionsschicht sind verstärkt Poren zu sehen. Die Grenzflächenporosität führt dazu, dass die Kontaktfläche zwischen den Schichten verringert ist. Anhand von zehn zufällig ausgewählten

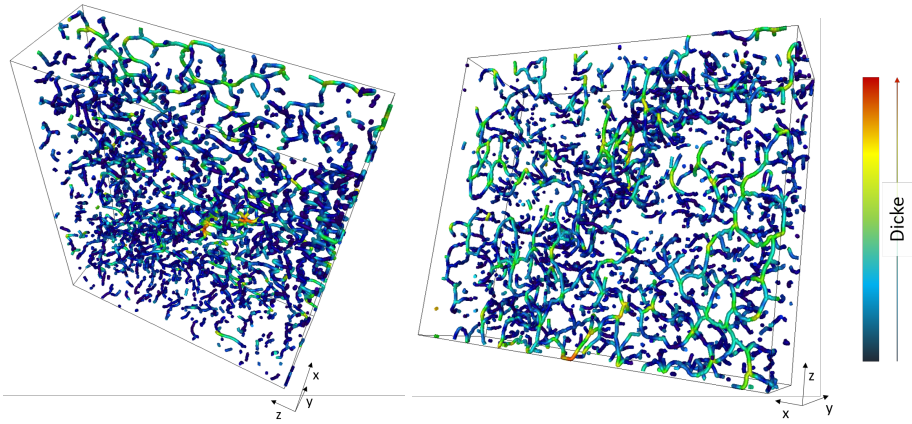


Abbildung 7.4: Darstellung des Porennetzwerks innerhalb der dicken CGO-Elektrolytschicht einer vollständig siebgedruckten Halbzelle. Die Färbung ist nach Dicke der Poren gewählt, sodass schmalere Poren blau und dickere Poren rot dargestellt sind.

Schnittbildern wurde sie zwischen der dicken CGO- und der YSZ-Schicht ermittelt. Sie beträgt im Durchschnitt etwa 66 %.

Eine genauere Betrachtung der Poren innerhalb der dicken CGO-Elektrolytschicht (Abbildung 7.4) zeigt, dass diese zu einem Großteil miteinander verbunden sind. Nahe der Grenzfläche zwischen dem CGO und der YSZ-Barriereschicht sind die Poren größer und stärker vernetzt als im restlichen Elektrolyten. Dennoch ist zu erkennen, dass die Poren an einigen Stellen auch über die gesamte Dicke des Elektrolyten miteinander verbunden sind, was Gaslecks in der Zelle begünstigt. Diese zeigen einen größeren Durchmesser im Vergleich zur übrigen Porosität, was aus der Farbdarstellung abzuleiten ist. Da die YSZ-Schicht eine Porosität von nur 1 % aufweist ist die Wahrscheinlichkeit für eine Leckage jedoch nur gering.

Die Brenngaselektrode hat einen Volumenanteil von 49,8 % CGO, 30,6 % Nickel und 19,5 % Poren (Tabelle 7.1). Diese Werte decken sich mit den erwarteten Anteilen (CGO: 51,7 %, Ni: 28,6 %, Poren: 19,7 %), was dafür spricht, dass Segmentierungsfehler nur in geringem Umfang vorliegen. Die Reduktion der Halbzelle hat demnach ebenfalls vollständig stattgefunden. Die Dreiphasengrenzen (engl. *triple phase boundaries*, TPB) nehmen im untersuchten Volumen 230 µm^2 ein. Das entspricht 0,04 µm^2 pro 1 µm^3.

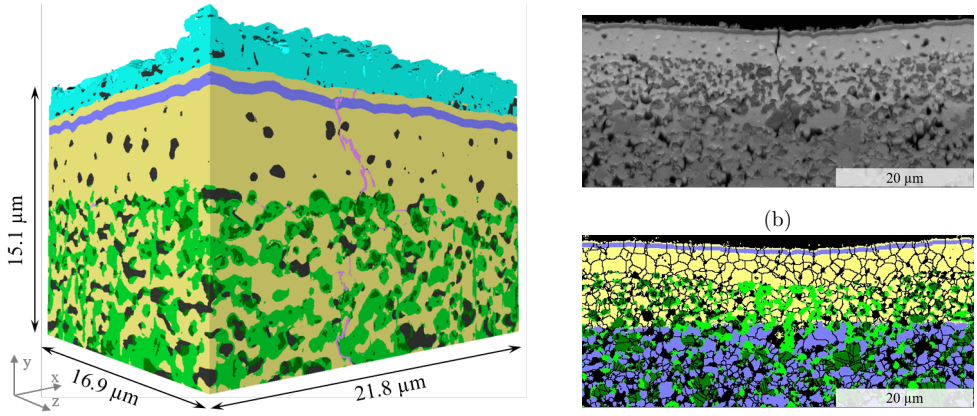
Tabelle 7.1: Aus 3D Rekonstruktionen ermittelte Mikrostrukturparameter der Zellen PVD-red und SD-red.

Mikrostrukturparameter	Material	PVD-red	SD-red
Porosität (Elektrolyt) (%)	CGO-YSZ-CGO	3,3	7
	CGO	3,8	8
Tortuosität	Poren (Elektrolyt)	17	7
Volumenanteile (CFL) (%)	CGO	49,2	49,8
	Poren	15,0	19,5
	Ni	35,8	30,6
Oberfläche/Volumen (μm^{-1})	Ni	0,009	0,007
rekonstruiertes Volumen (μm^3)		4587	18176
TPB (μm^2)		218	230
$Vol_{Elektrode}$ (μm^3)		2323	5680
$TPB/Vol_{Elektrode}$ (μm^{-1})		0,09	0,04

7.1.2 Mikrostruktur nach dem Versagen im Stackbetrieb

Abbildung 7.5a zeigt die dreidimensionale Materialverteilung einer Zelle, die in einem Stack, zunächst unter Brennstoffzellenbedingungen im Langzeitbetrieb bei 700 °C und 0,5 A cm^{-2} für 3000 h mit anschließender elektrochemischer Charakterisierung unter Elektrolysebedingungen, betrieben wurde. Es ist zu erkennen, dass die Zelle zu Teilen reoxidiert ist und neben Ni viel NiO in der Brenngaselektrode vorliegt. Ebenfalls kam es zur Bildung von Rissen über die gesamte Dicke des Elektrolyten und der Ni-CGO-Elektrode bis in das Substrat. Neben diesen Rissen kann zusätzlich Rissbildung zwischen der Elektrolyt- und Elektrodenschicht beobachtet werden (Abbildung 7.7a). Hier kommt es stellenweise zu einem Kontaktverlust zwischen CGO in der CFL und dem Elektrolyten.

In unmittelbarer Nähe eines Risses durch die Elektrolytschichten findet sich in der CFL mehr NiO als in anderen Bereichen (vgl. Abbildung 7.5b und c). Es lässt sich nicht klar sagen, was das Versagen der Zelle und die Ni-Reoxidation verursacht hat. Es wäre möglich, dass die chemische Dehnung aufgrund des geringen Sauerstoffpartialdruck in der Elektrolytschicht so große Spannungen verursacht hat, dass der Elektrolyt gerissen ist. Durch das daraus resultierende Gasleck in der Zelle kann Sauerstoff von der Luftelektrode in die Brenngaselektrode gelangt sein. Bei den Betriebstemperaturen des Stacks während des Elektrolysebetriebs (700 - 800 °C) reicht ein Sauerstoffpartialdruck von $10^{-14} - 10^{-17}$ bar



(a) (b) (c)

Abbildung 7.5: (a) Dreidimensionale Materialverteilung einer Zelle nach dem Betrieb im *Stack*. Es ist zu sehen, dass die Zelle als Folge von Rissbildung und Ni-Reoxidation versagt hat. (b) Rückstreuelektronenbild von Substrat, Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt der Zelle. Es ist ein Riss über die gesamte Elektrolytdicke zu erkennen. (c) Phasenverteilung und Korngrenzen von Substrat, Brenngaselektrode und Dreischichtelektrolyt aus einer EBSD-Messung. Phasenzuordnung: cyan: LSC; gelb: CGO; lila: YSZ; dunkelgrün: Ni; hellgrün: NiO; grau: Poren; rosa: Risse.

aus um Nickel zu oxidieren. Ebenfalls könnte an anderer Stelle im Stack eine Undichtigkeit vorgelegen haben, welche für die Reoxidation des Ni verantwortlich war. Hierdurch würde es zu einer Volumenänderung kommen, welche das Material stark belasten und mechanische Spannungen hervorrufen kann. Dies wiederum kann dazu führen, dass die Elektrolytschicht reißt [111].

An einigen Stellen nahe der CFL-Elektrolyt-Grenzfläche ist zu erkennen, dass das NiO längliche schmale Formen annimmt, woraus sich schließen lässt, dass es in vorhandene Risse hineingewachsen ist. Dies könnte darauf hindeuten, dass der Elektrolyt zunächst versagt hat wodurch es zu Gaslecks kam und somit Ni zum Teil zu NiO reoxidiert wurde. Diese Annahme wird durch EXD-Untersuchungen (Abbildung A4 im Anhang) gestützt.

Aus Abbildung 7.5b und c lässt sich auf die Art des Risswachstums schließen. Der Riss verläuft sehr gerade. Ein Vergleich des Rückstreuelektronenbildes mit den Korngrenzen der EBSD-Aufnahme zeigt, dass sich der Riss transgranular ausgebreitet hat. Eine genauere Betrachtung eines Risses im 3D-Volumen zeigt, was das Versagen der Zelle an exakt dieser Stelle begünstigt haben könnte (Abbildung 7.7b). Die Barriereschichten scheinen aufgrund

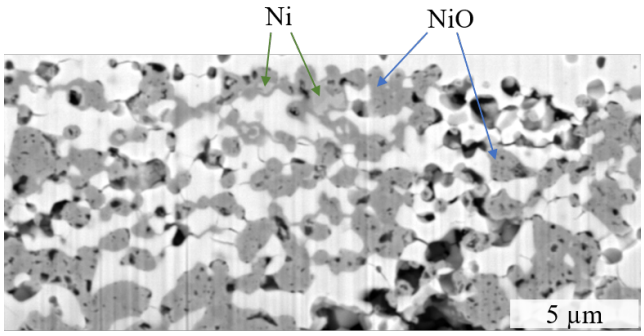
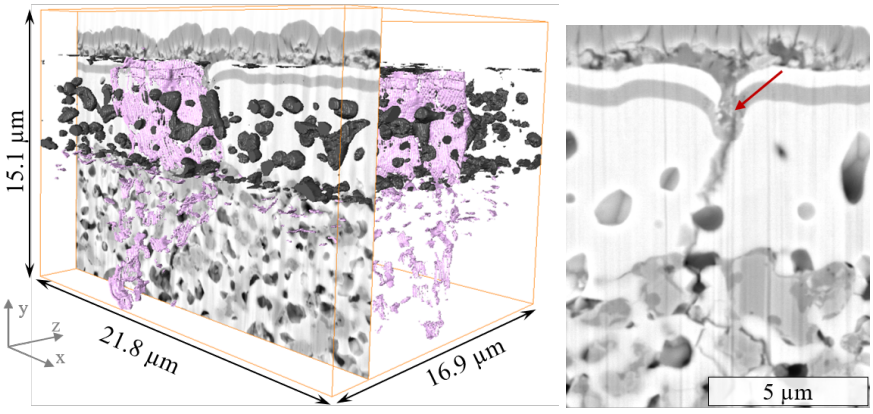


Abbildung 7.6: Rückstreuelektronenbild der Brenngaselektrode, die zum Großteil reoxidiert wurde. Es liegt hauptsächlich NiO (dunkelgrau) vor und nur wenig metallisches Nickel (mitllerer Grauton).



(a) (b)

Abbildung 7.7: (a) Rissebene und Poren im rekonstruierten Volumen. (b) Rückstreuelektronenbild des möglichen Rissursprungs (durch Pfeil markiert): die Barriereschichten scheinen nicht dicht zu sein, sodass es zu Leckströmen gekommen sein kann.

einer Pore in der dicken CGO-Schicht nicht dicht gewesen zu sein. Während des Siebdrucks der Luftelektrode scheint die Paste, welche für den Siebdruck der Schicht genutzt wurde, dort hineingelaufen zu sein, sodass die Luftelektrode hier in direktem Kontakt zur dicken CGO-Schicht gewesen sein könnte. Dadurch kam es vermutlich zu Leckströmen, welche das Material lokal zusätzlich belastet haben.

Vergleichbare Stellen treten über den gesamten Zellquerschnitt verteilt auf und sind auf Produktionsfehler zurückzuführen (s. Abbildung 7.8a). Dabei handelt es sich zum einen um größere Poren innerhalb der dicken CGO-Schicht sowie Unebenheiten an deren Oberfläche, welche zum Teil dafür sorgen, dass die Barriereschichten nicht vollständig dicht werden. Des Weiteren sind jedoch auch größere Defekte im Elektrolyten vorhanden. So ist an einigen Stellen zu sehen, dass die Elektrolytschicht nicht gleichmäßig gedruckt wurde und dadurch Löcher vorhanden sind. Diese Fehler könnten beispielsweise durch die Pastenzusammensetzung, das verwendete CGO-Pulver oder Probleme während des Trocknungsbeziehungsweise Sintervorgangs verursacht worden sein. Beim Drucken der Luftelektrode ist die Paste zu Teilen in die Löcher des Elektrolyten gelaufen, wie Abbildung 7.8 zeigt, wodurch es zu einem direkten Kontakt zwischen der dicken Elektrolytschicht und der LSC-Elektrode kommen könnte. Es lässt sich zusätzlich nicht ausschließen, dass bei großen Defekten des Elektrolyten die Schicht stellenweise durchgehende Löcher aufweist. Wurden die Defekte bei der Herstellung mit LSC-Paste der Luftelektrode gefüllt, würde dies für Kurzschlüsse sorgen. Der Spalt zwischen der Luftelektrode und dem Elektrolyten, welcher in einigen der REM-Aufnahmen zu sehen ist, wurde wahrscheinlich durch die Probenpräparation hervorgerufen und ist keine Versagenserscheinung der Zelle. Die Zellen wurden zur Herstellung von Querschliffen in Epoxidharz eingebettet. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität des LSCs ist dieses beim Zusammenziehen des Epoxidharzes durch das Aushärten vom Elektrolyten delaminiert.

In Tabelle 7.3 sind mikrostrukturelle Parameter, welche aus der 3D-Rekonstruktion ermittelt wurden, aufgeführt. 71 % des Nickels wurden zu NiO reoxidiert, sodass im rekonstruierten Volumen nur noch 8,3 % Nickel vorliegen. Durch die partielle Reoxidation nimmt die Größe der Dreiphasengrenzen (Ni-CGO-Poren) zu, was darauf hindeutet, dass das verbleibende Nickel feiner verteilt vorliegt. Die Mikrostruktur des Elektrolyten bleibt neben

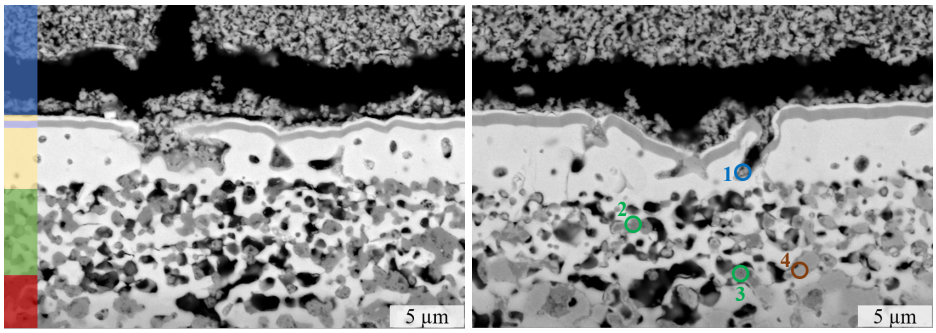


Abbildung 7.8: Rückstreuelektronenbild von Produktionsfehlern in Zellquerschliffen. Die Ergebnisse der zur rechten Abbildung durchgeführte quantitative EDX-Punktanalyse (durch Kreise markiert) ist in Tabelle 7.2 aufgeführt. Schichtzuordnung: Rot: Substrat; grün: Ni/CGO-Brenngaselektrodenfunktionsschicht; gelb: CGO; lila: YSZ; blau: LSC-Luftelektrode

Tabelle 7.2: Anhand von EDX bestimmte Materialzusammensetzung ausgewählter Punkte in Abbildung 7.8b in Atomprozent.

Element	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4
O	56,29	48,76	43,55	2,79
Fe	0,23		0,12	0,24
Co	13,70	0,37		
Ni	0,55	46,08	54,73	96,26
Sr	3,68			
Zr	2,89	0,55	0,71	
La	7,51			
Ce	14,46	3,70	0,75	0,71
Gd	1,70	0,41		

der Rissbildung unverändert. Porosität sowie die Tortuosität der Poren stimmen mit den Werte überein, welche für die Zelle vor Betrieb ermittelt wurden. Leichte Abweichungen können darauf zurückzuführen sein, dass das rekonstruierte Volumen der Zelle PVD-red etwas zu klein gewählt wurde und somit nicht dem repräsentativen Volumenelement entspricht.

Tabelle 7.3: Aus 3D Rekonstruktionen ermittelte Mikrostrukturparameter einer Zelle nach dem Stackbetrieb.

Mikrostrukturparameter	Material	
Porosität (Elektrolyt) (%)	CGO-YSZ-CGO	4,2
	CGO	4,7
Tortuosität	Poren (Elektrolyt)	19
Volumenanteile (CFL) (%)	CGO	55,6
	Poren	10,6
	Ni	8,3
	NiO	25,1
rekonstruiertes Volumen (μm^3)		5573
TPB (μm^2)		1788
$Vol_{Elektrode}$ (μm^3)		2397
$TPB/Vol_{Elektrode}$ (μm^{-1})		0,75

7.1.3 Vergleichbarkeit der Zellen

Allgemein können 3D-Untersuchungen von Zellen Einblicke in mikrostrukturelle Veränderungen durch den Zellbetrieb geben. Sie erlauben Aussagen über Degradationsmechanismen (vgl. Kaptiel 3.5) sowie die Quantifizierung dieser. Die Betrachtung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses von Nickel innerhalb der Brenngaselektrode kann die Vergröberung der Partikel, wie sie in der Literatur beobachtet wird, aufzeigen. Durch die Bestimmung der Volumenanteile, vor allem nahe der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode, kann eine Verarmung an Nickel untersucht werden. Die Tortuosität der Phasen gibt Aufschluss darüber wie die Transportwege von Gas, Sauerstoffionen sowie Elektronen verlaufen und sich durch Änderungen in der Zellproduktion oder den Betrieb verändern. Zusätzlich erlaubt die Untersuchung der Länge von Dreiphasengrenzen zwischen Poren,

Nickel und CGO sowie Zweiphasengrenzen von Poren und CGO eine Abschätzung, welchen Einfluss die Degradation der Nickel-Phase auf die Effizient der Zelle hat.
Aufgrund des Versagens der Zelle im Stackbetrieb in Form von Rissbildung mit anschließender Reoxidation des Nickels ist eine direkte Vergleichbarkeit nicht gegeben. Besonders eine potenzielle Vergröberung der Ni-Partikel und Änderungen in den Dreiphasengrenzen sind aufgrund des NiO nicht sichtbar. Aus den Volumenanteilen an Nickel und Nickeloxid lässt sich der Nickelgehalt innerhalb der Brenngaselektrode zurückrechnen. Der Volumenanteil von Nickel, wenn es vollständig reduziert vorliegen würde, liegt bei 23.2 %. Gemäß der Zusammensetzung der Siebdruckpaste für die Schicht sollte der Nickelanteil in der Elektrode bei 28.6 % liegen. Es kommt somit zu einer Verarmung des Nickels innerhalb der Schicht.

7.2 Elastische Eigenschaften von CGO und YSZ

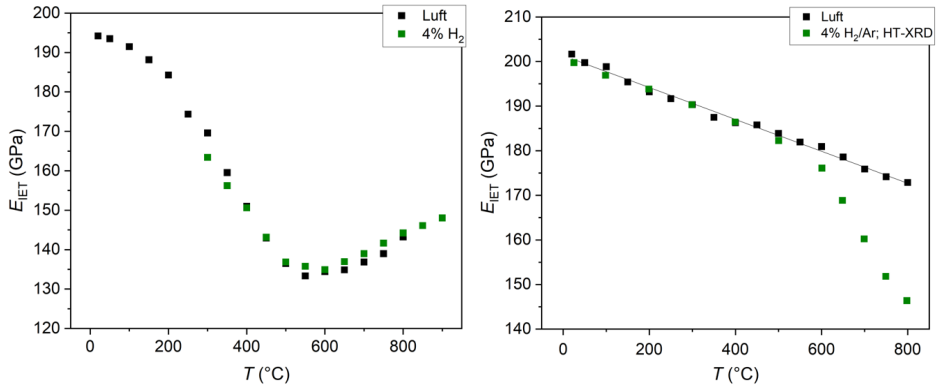
Im folgenden Kapitel werden die Elektrolytmaterialien CGO und YSZ hinsichtlich ihres elastischen Verhaltens untersucht. Dazu werden die Impulsanregungstechnik sowie registrierende Eindringprüfung vergleichend anhand verschiedener Pelletproben genutzt. Es wird die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur, Porosität und umgebender Atmosphäre während sowie nach Auslagerung betrachtet.

7.2.1 Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls

Mittels Impulsanregung wurde der Elastizitätsmodul von CGO und YSZ in Abhängigkeit von der Temperatur an Luft bestimmt. Für die Poissonzahl wurde entsprechend der Literatur ein Wert von 0,3 [48], [112] angenommen. Der Korrekturfaktor K_2 jeder Probe, welcher nach Gleichung 5.10 (Kapitel 5.2.4) zur Berechnung des dynamischen Elastizitätsmoduls benötigt wird, ergibt sich in Abhängigkeit vom Pelletradius und der Höhe über folgenden Zusammenhang [102]:

$$K_2 = 11{,}68109\left(\frac{h}{r}\right)^3 - 13{,}55388\left(\frac{h}{r}\right)^2 - 0{,}2232\frac{h}{r} + 9{,}0035 \tag{7.1}$$

In Abbildung 7.9b ist der Elastizitätsmodul einer CGO-Probe mit einer Porosität von 3.4 % in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei CGO ist an Luft eine lineare



(a) (b)

Abbildung 7.9: Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Temperatur an Luft sowie unter 4 %H_2/Ar. (a) YSZ mit 4,6 % Porosität (b) CGO mit 3,4 % Porosität.

Abnahme des Elastizitätsmoduls von 202 GPa bei Raumtemperatur bis auf 173 GPa bei 800 °C zu erkennen. Der Zusammenhang lässt sich über folgende Gleichung beschreiben.

$$E_{\mathrm{IET}} = -[(0{,}0358 \pm 0{,}0007)\mathrm{GPa\ °C^{-1}}]T + (201{,}3 \pm 0{,}4)\mathrm{GPa} \tag{7.2}$$

Der Elastizitätsmodul von CGO unter reduzierenden Bedingungen wurde mit Hilfe HT-XRD-Daten unter 4 % H_2/Ar berechnet. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit den Sauerstoffpartialdruck während der HT-XRD-Messung zu messen, wird zur Abschätzung des Sauerstoffpartialdrucks eine absolute Feuchte von 2 % in der Anlage angenommen. Daraus ergibt sich zwischen 700 und 800 °C ein Sauerstoffpartialdruck im Bereich von $10^{-21{,}5}$ bis 10^{-19} bar [113].

Der Elastizitätsmodul wurde unter der Annahme berechnet, dass er linear vom Gitterparameter abhängt. An Luft hängt E_{IET} linear von der Temperatur ab. Der Gitterparameter hängt ebenfalls linear mit der Temperatur zusammen (s. Abbildung A5a im Anhang). Die Auftragung des Elastizitätsmoduls gegen den Gitterparameter bei den gemessenen Temperaturen zeigt einen linearen Zusammenhang (Abbildung A5b im Anhang). Mittels dessen sowie dem Gitterparameter von CGO unter 4 % H_2/Ar kann durch Extrapolation berechnet werden, wie sich E_{IET} unter reduzierender Atmosphäre mit steigender Temperatur ändert. Zwischen Raumtemperatur und 500 °C nimmt der Elastizitätsmodul mit

steigender Temperatur ebenfalls linear ab. Die Werte unterscheiden sich in diesem Temperaturbereich nicht von denen, welche an Luft ermittelt wurden.

$$E_{\mathrm{IET}} = -[(0{,}0362 \pm 0{,}0009)\mathrm{GPa\ °C^{-1}}]T + (200{,}8 \pm 0{,}3)\mathrm{GPa} \tag{7.3}$$

Mit weiter steigender Temperatur ist eine Änderung zu erkennen. Der Elastizitätsmodul nimmt deutlich stärker ab. Bis 800 °C findet eine Abnahme um 27 % auf 146 GPa statt. Der Zusammenhang zwischen 600 und 800 °C ist ebenfalls linear, die Abnahme jedoch deutlich größer.

$$E_{\mathrm{IET}} = -[(0{,}155 \pm 0{,}007)\mathrm{GPa\ °C^{-1}}]T + (269 \pm 5)\mathrm{GPa} \tag{7.4}$$

Insgesamt nimmt der Elastizitätsmodul zwischen 300 und 800 °C um etwa 45 GPa ab. Dies deckt sich mit dem, was in der Literatur beobachtet wurde [49] und bestätigt den Ansatz, welcher zur Berechnung genutzt wurde.

Abbildung 7.9 zeigt den Elastizitätsmodul einer YSZ-Probe mit 4,6 % Porenanteil in Abhängigkeit der Temperatur. Anders als CGO zeigt YSZ an Luft eine ausgeprägte Nichtlinearität des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur. Zwischen 20 und 150 °C sinkt er zunächst leicht von 194 GPa auf 188 GPa. Mit weiter steigender Temperatur wird die Abnahme stärker, bis bei 550 °C ein Minimum von 134 GPa erreicht wird. Dies Entspricht einer Abnahme von 31 % im Bezug auf den Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur. Ab 600 °C kann wieder eine leichte Zunahme auf 144 GPa bei 800 °C beobachtet werden. Zusätzlich wird bei Temperaturen zwischen 200 °C und 550 °C eine starke Dämpfung der Schwingung beobachtet (vgl. Abbildung A6 im Anhang). Unter reduzierenden Bedingungen (4 % H_2) zeigt der Elastizitätsmodul den gleichen Verlauf mit der Temperatur wie an Luft.

7.2.2 Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von CGO von der Porosität

Neben der Abhängigkeit von der Temperatur hängt der Elastizitätsmodul von der Probendichte ab. Zur Beschreibung dieses Zusammenhangs für CGO wurden fünf Pellets mit Porositäten zwischen 3,4 und 9,3 % in einem Temperaturbereich von 20-800 °C untersucht. Impulsanregungsmessungen wurden an Luft durchgeführt. Der Elastizitätsmodul

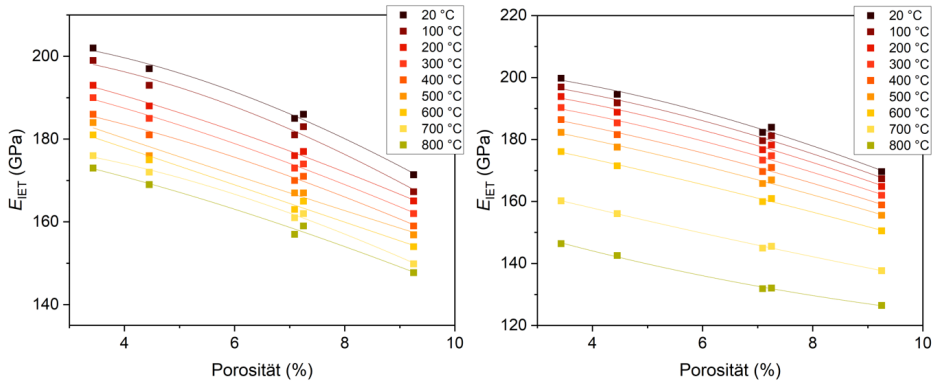


Abbildung 7.10: Elastizitätsmodul von CGO in Abhängigkeit von der Porosität für verschiedene Temperaturen. (a) Messung an Luft, (b) berechnet auf Basis des Gitterparameters, welcher mittels XRD für 4 % H_2/Ar ermittelt wurde.

von CGO unter reduzierenden Bedingungen wurde auf Basis des Gitterparameters aus HT-XRD-Messungen unter 4 % H_2 berechnet. In Abbildung 7.10 ist zu erkennen, dass der Elastizitätsmodul mit steigendem Porenanteil in der Probe sinkt. Leichte Abweichungen des Trends treten bei einzelnen Messpunkten, wie beispielsweise bei den beiden Proben mit ca. 7 % Porosität, auf. Mit zunehmendem Porenanteil sinkt der Elastizitätsmodul bei jeder Temperatur um insgesamt 14-16 % an Luft im Bezug auf die Probe mit 3,4 % Porosität. Unter reduzierenden Bedingungen beträgt diese Abnahme 13-15 %, wobei sie mit steigender Temperatur kontinuierlich schwächer wird.

Durch Extrapolation mittels der Gleichung 4.4 nach Wang [51] ergibt sich der Elastizitätsmodul für das dichte Material. Tabelle 7.4 zeigt, dass die Werte mit steigender Temperatur sinken. Die vollständigen Fit-Parameter sind in Tabelle A3 im Anhang zu finden.

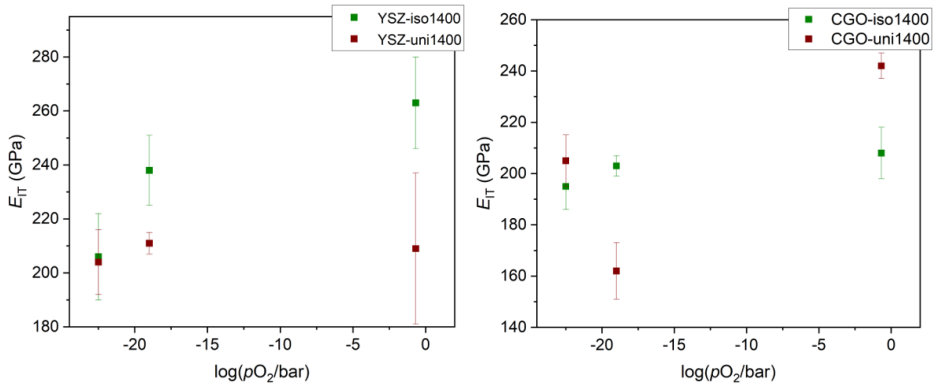
Tabelle 7.4: Elastizitätsmodul mit Standardabweichung von dichtem CGO ans Luft sowie unter reduzierender Atmosphäre von Raumtemperatur bis 800 °C. Die Werte wurden mittels Gleichung 4.4 und den Daten aus Abbildung 7.10 ermittelt.

T (°C)	$E_{\mathrm{IET,Luft}}$ (GPa)	$E_{\mathrm{IET,4\,\%H_2}}$ (GPa)
20	205 ± 8	204 ± 9
100	202 ± 11	203 ± 8
200	203 ± 6	201 ± 8
300	199 ± 6	198 ± 7
400	193 ± 7	195 ± 7
500	198 ± 11	192 ± 6
600	196 ± 9	187 ± 5
700	181 ± 6	176 ± 4
800	182 ± 8	166 ± 4

7.2.3 Registrierende Eindringprüfung

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Eindringprüfung für verschiedene CGO- und YSZ-Proben dargestellt. Exemplarisch wurden je drei Proben jeder Charge vor den Messungen bei 700 °C für 2 h unter unterschiedlichen Atmosphären (Luft ($10^{-0,68}$ bar), CO_2/H_2 (10^{-19} bar), H_2/H_2O ($10^{-22,5}$ bar)) ausgelagert. Es wurden jeweils mindestens acht Messungen bei einer maximalen Last von 1 N ausgewertet.

Abbildung 7.11 zeigt den Elastizitätsmodul in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks während der Auslagerung. Ohne Vorbehandlung wurden für YSZ Elastizitätsmodule von 195 ± 24 GPa (YSZ-uni1400) und 153 ± 17 GPa (YSZ-iso1400) bestimmt. Die Werte beider Proben sind niedriger im Vergleich zu denen mit vorheriger thermischer Behandlung (Abbildung 7.11a). Nach Auslagerung an Luft steigt E_{IT} der uniaxial gepressten Probe auf 209 GPa. Mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck während der Vorbehandlung nimmt der Wert leicht ab, wobei die Abnahme innerhalb der Standardabweichung liegt. Der Elastizitätsmodul der isostatisch nachverdichteten Proben liegt im Vergleich zunächst höher und nimmt mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck ab. Durch die Auslagerung an Luft steigt er auf 263 GPa und sinkt nach Vorbehandlung bei 10^{-19} bar auf 238 GPa. Die Pellets, welche unter H_2/H_2O vorbehandelt wurden, zeigen annähernd den gleichen Elastizitätsmodul (204-206 GPa).



(a) (b)

Abbildung 7.11: Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck während der thermischen Vorbehandlung von (a) YSZ und (b) CGO. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre statt.

Für CGO-Pellets ohne thermische Vorbehandlung wurde ein Elastizitätsmodul von 190 ± 22 GPa (CGO-iso1400) und 185 ± 25 GPa (CGO-uni1400) ermittelt. Die Proben CGO-iso1400 zeigen zunächst eine Zunahme um 18 GPa durch die thermische Behandlung an Luft. Mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck bei der Auslagerung nimmt der Elastizitätsmodul wieder ab. Nach Vorbehandlung in H_2/H_2O wird ein ähnlicher Wert erreicht wie ohne Vorbehandlung.

Bei den Proben CGO-uni1400 sind deutliche Unterschiede im Elastizitätsmodul zu erkennen. Nach der Auslagerung an Luft kann eine Zunahme des Elastizitätsmoduls um 57 GPa beobachtet werden. Die Probe, welche einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-19} bar ausgesetzt war, weist einen Wert von nur 162 ± 11 GPa auf. Nach Auslagerung in H_2/H_2O nimmt der Elastizitätsmodul wieder auf 205 ± 10 GPa zu.

Mittels Bildanalyse von REM-Aufnahmen wurde die Mikrostruktur der Proben im Bezug auf deren Porosität untersucht. Dazu wurden jeweils fünf Aufnahmen der polierten Oberflächen genutzt. Abbildung 7.12 zeigt beispielhaft je drei der YSZ- und CGO-Proben, mehr REM-Aufnahmen sind in Abbildung A9 und A10 im Anhang zu finden.

Die YSZ-Proben weisen eine Porosität von unter 0,5 % auf (s. Tabelle 7.5). Eine Ausnahme bildet die Probe YSZ-iso1400, welche bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-19} bar vorbehandelt wurde, mit einer Porosität von 1,2 %. Die Poren im YSZ sind klein (< 0,6 µm)

Tabelle 7.5: Porosität der CGO- und YSZ-Proben, für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls mittels registrierender Eindringprüfung. Die Werte wurden anhand von Oberflächen-REM-Aufnahmen ermittelt.

$\log(pO_2/\text{bar})$	Porosität (%)			
	YSZ-uni1400	YSZ-iso1400	CGO-uni1400	CGO-iso1400
/	0,23	0,16	1,39	2,68
-0,68				
-19	0,51	1,17	2,18	1,91
-22,5	0,25	0,20	1,44	1,89

und rund. Es fällt auf, dass die Verteilung nicht homogen ist, sodass es Bereiche gibt, in denen vermehrt Poren auftreten und wiederum andere, die eine höhere Dichte aufweisen. Die CGO-Pellets zeigen eine etwas geringere Dichte. Die Porosität der Proben liegt zwischen 1,5 und 3 %. Verglichen mit YSZ ist die Porengröße deutlich inhomogener. Es sind sowohl kleine als auch größere Poren vorhanden, deren Formen rund oder unregelmäßig sind. Die meisten zeigen an der Oberfläche eine Größe von $< 2{,}5\,\mu\text{m}$, jedoch sind auch einige mit Abmessungen von mehreren Mikrometern vorhanden. Die Verteilung an der Probenoberfläche ist nicht homogen, sodass auch hier Bereiche mit mehr oder weniger Poren zu finden sind. Weitere Oberflächenaufnahmen der Proben sind in Abbildung A9 und A10 im Anhang zu finden.

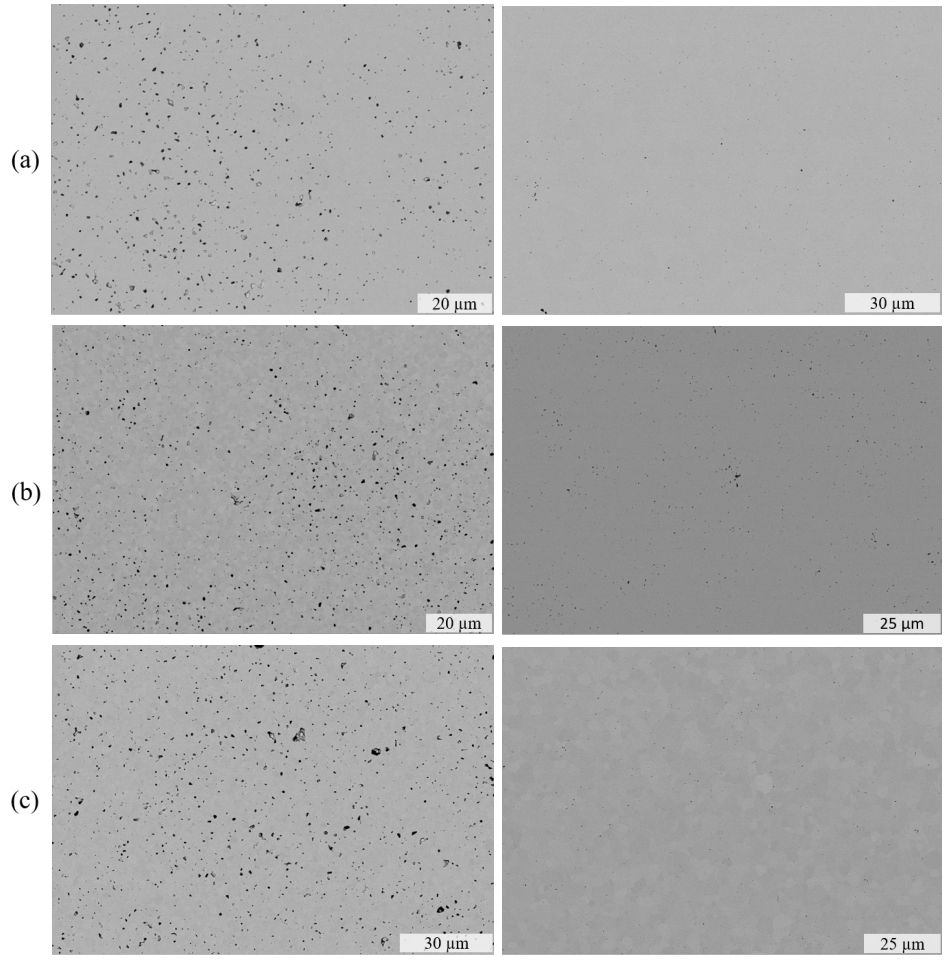


Abbildung 7.12: Ausgewählte Rückstreuelektronenbilder der Oberflächen von CGO- (links) und YSZ-Pellets (rechts). (a) ohne vorherige Auslagerung (b) Auslagerung bei 700 °C und 10^{-19} bar (CO_2/H_2) für 2 h (c) Auslagerung bei 700 °C und $10^{-22,5}$ bar (H_2/H_2O) für 2 h.

7.2.4 Diskussion der elastischen Eigenschaften

Die lineare Abnahme des Elastizitätsmoduls von CGO, welche im Rahmen der Impulsanregungsmessungen an Luft mit steigender Temperatur (Abbildung 7.9) beobachtet wird, ist auf eine Änderung der Bindungslänge im Kristall zurückzuführen. Der Gitterparameter l nimmt linear mit der Temperatur von 5,416 Å bei Raumtemperatur bis 5,466 Å bei 800 °C zu (vgl. Tabelle A2). Dadurch nimmt ebenfalls die Länge der einzelnen Bindungen zu. Die Vergrößerung der Bindungslängen resultiert in einer Abnahme der Bindungsstärke [49]. Infolgedessen wird die Verformung des Materials bei gleichbleibender mechanischer Spannung mit steigender Temperatur größer.

Unter reduzierenden Bedingungen wird diese Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls um Effekte aufgrund der partiellen Reduktion von Cer(IV)oxid ergänzt. Der Elastizitätsmodul von CGO nimmt bis zu einer Temperatur von 500 °C analog zum Elastizitätsmodul an Luft linear ab, da hier lediglich eine leichte thermische Ausdehnung des Kristallgitters stattfindet. Bei erhöhter Temperatur (> 500 °C) finden die partielle Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} sowie der Ausbau von O^{2-}-Ionen aus dem Gitter statt. Zum einen kommt es durch die chemische Dehnung zu einer stärkeren Zunahme des Gitterparameters und somit einer ausgeprägteren Vergrößerung der interatomaren Abstände im Vergleich zu CGO an Luft [54]. Durch das Einbringen von Defekten wird zum anderen die Gesamtbindungsenergie reduziert. Dies geschieht entweder durch eine Verringerung der attraktiven oder einer Verstärkung der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Ionen [35], [54]. Dadurch kommt es zur stärkeren Abnahme des Elastizitätsmoduls oberhalb von 500 °C.

YSZ zeigt eine starke Nichtlinearität des Elastizitätsmoduls mit steigender Temperatur. Diese ist unabhängig von der umgebenden Atmosphäre während der Messung gleich, da die Nichtstöchiometrie von YSZ über einen großen Bereich konstant ist [54]. Die Nichtlinearität kann laut Literatur verschiedenen Prozessen zugeordnet werden. Zum einen findet eine lokale Ordnung von Sauerstoffleerstellen sowie deren Bewegung um die Kationen statt. Dies wiederum führt zu einer Relaxation von elastischen sowie dielektrischen Dipolen und dadurch zu der beobachteten starken Abnahme des Elastizitätsmoduls zwischen 200 und 550 °C sowie der ausgeprägten Dämpfung der Schwingung. Der leichte Anstieg ab 600 °C ist darauf zurück zu führen, dass sich die lokale Ordnung der Leerstellen wieder auflöst.

Zusätzlich wird eine partielle Änderung lokaler Koordination von tetragonal zu kubisch diskutiert [21], [56], [114], [115], [116], [117].

Neben der Temperatur ist der Elastizitätsmodul eines Materials ebenfalls von dessen Porosität abhängig (s. Abbildung 7.10). Für CGO mit einer Porosität zwischen 3-10 % kann beobachtet werden, dass E_{IET} an Luft mit steigendem Porenanteil etwas stärker abnimmt. Der Einfluss der Poren nimmt entsprechend etwas zu. Die Unterschiede zwischen beispielsweise den beiden Proben mit etwa 7 % Porosität werden durch die Auswertung der Schwingung verursacht. Durch die manuelle Bestimmung der Frequenz aus der aufgenommenen Schwingung kann es zu Ungenauigkeiten kommen, welche den Elastizitätsmodul beeinflussen. Unter reduzierenden Bedingungen ändert sich mit steigender Temperatur der Verlauf von Elastizitätsmodul mit der Porosität. Bis etwa 500 °C kommt es mit steigendem Porenanteil zu einer leicht stärkeren Abnahme von E_{IET}. Mit weiter steigender Temperatur wird die Abnahme zunächst annähernd linear, bevor sie bei 800 °C mit steigender Porosität leicht abnimmt. Diese Änderung bei hoher Temperatur kann auf die chemische Dehnung, welche in dem Temperaturbereich stattfindet, zurückzuführen sein.

Der auf dichtes Material extrapolierte Elastizitätsmodul zeigt mit steigender Temperatur an Luft und unter reduzierenden Bedingungen bis 600 °C eine lineare Abnahme.

$$E_{\mathrm{IET}} = -[(0{,}033 \pm 0{,}010)\mathrm{GPa\ °C^{-1}}]T + (208 \pm 5)\mathrm{GPa} \tag{7.5}$$

Stärkere Abweichungen einzelner Werte, welche an Luft bestimmt wurden, sowie die größere Standardabweichung sind zum einen auf Messungenauigkeiten der Schwingungsfrequenz während der Impulsanregung zurückzuführen. Zum anderen zeigt die Porosität der Proben, welche geometrisch ermittelt wurde, eine Messungenauigkeit zwischen 1,5-3 %. Beides sorgt für Fehler auf den Fit und damit auch auf die extrapolierten Werte. Die Form und Verteilung der Poren innerhalb der Proben kann den berechneten Elastizitätsmodul beeinflussen. Für die Beschreibung in Abhängigkeit der Porosität wird in der Literatur zur Vereinfachung meist eine sphärische Porenform angenommen. In einigen CGO-Pellets der Eindringprüfung wurden jedoch davon abweichende Formen beobachtet (s. Abbildung A10). Diese Beobachtung legt nahe, dass auch innerhalb der Pellets, an denen Impulsanregungsmessungen durchgeführt wurden, abweichende Porenformen vorliegen. Dies kann

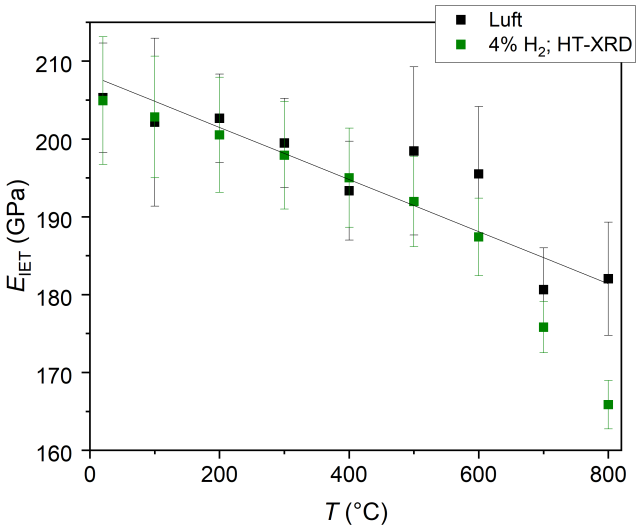
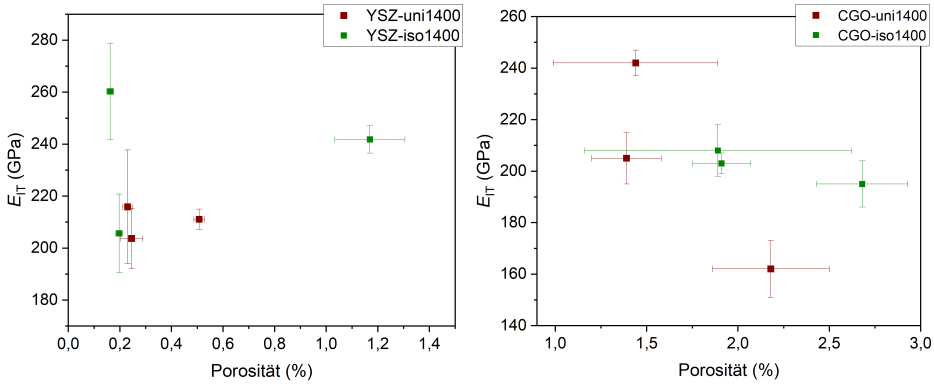


Abbildung 7.13: Auf $p = 0\,\%$ extrapolierter Elastizitätsmodul von CGO in Abhängigkeit von der Temperatur.

wiederum den aus der Schwingungsfrequenz berechneten Elastizitätsmodul zusätzlich beeinflussen.

Bei einer Eindringprüfung hat die lokale Mikrostruktur der Probe einen starken Einfluss auf den Elastizitätsmodul. Die verwendeten Proben, sowohl YSZ als auch CGO, zeigen teilweise eine inhomogene Porenverteilung, sodass es Bereiche mit erhöhter beziehungsweise verringerter Porendichte gibt. Dadurch hat die Platzierung der Spitze während der Messungen einen großen Einfluss auf den berechneten Elastizitätsmodul. In lokal dichteren Bereichen wird dieser höher sein als in Bereichen mit höherer Porosität. Des Weiteren beeinflusst die Größe der Poren den Elastizitätsmodul lokal. Besonders bei den CGO-Proben könnte der Einfluss stärker sein, da die Poren innerhalb dieser eine weitere Größenspanne als im YSZ aufweisen. Eine Auftragung des Elastizitätsmoduls gegen die Porosität der verschiedenen Proben (Abbildung 7.14) zeigt, dass Unterschiede nicht auf deren Gesamtporosität zurückzuführen sind. Ein Teil der Werte zeigt eine große Standardabweichung, was auf ein stärkeres Streuen der einzelnen Messwerte aufgrund lokaler Mikrostruktureffekte zurückzuführen ist.

Alle Messreihen zeigen eine Zunahme des Elastizitätsmoduls durch die thermische Auslagerung an Luft. Ein möglicher Grund dafür könnte ein Relaxieren von Eigenspannungen,



(a) (b)

Abbildung 7.14: Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Gesamtporosität der Proben bestimmt mittels registrierenden Eindringprüfung. Die CGO-Proben weisen eine deutlich höhere Porosität auf als die YSZ-Proben. (a) YSZ (b) CGO.

welche in folge des Sinterprozessen in die Pellets eingebracht wurden, durch das erneute Erhitzen sein.

Die Poren innerhalb der CGO-Proben sind nicht homogen verteilt, sodass Messungen in Bereichen mit lokal erhöhter oder verringerter Porosität stattfinden können. Der niedrige Elastizitätsmodul der Probe aus CGO-uni1400, welche bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-19} bar vorbehandelt wurde, ist auf die Mikrostruktur zurückzuführen. Größere Teile der Messpunkte wurden wahrscheinlich in Bereichen mit erhöhter Porosität an der Probenoberfläche aber auch unterhalb dieser gesetzt (vgl. Abbildung A8 im Anhang). Dies wird durch den Verlauf des Elastizitätsmoduls mit steigender Last (Abbildung A7 im Anhang) gestützt. Dass für die Probe bei einer Last von 1 N kein Plateau des Elastizitätsmoduls erreicht wird, deutet auf eine größere lokale Porosität in einigen Messbereichen hin.

Bei den YSZ-Proben zeigt lediglich der Batch YSZ-iso1400 eine Änderung des Elastizitätsmoduls mit der Atmosphäre während der thermischen Vorbehandlung. Es ist möglich, dass durch das isostatische Nachverdichten der Proben mehr Spannungen beim Sintern in das Material eingebracht werden, welche im Zuge der Auslagerung relaxieren.

Die Impulsanregung und Eindringprüfung liefern im Fall von nicht thermisch vorbehandelten Proben ähnliche Ergebnisse. Für CGO ergibt sich bei allen Pellets ein Elastizitätsmo-

dul von etwa 200 GPa. Bei YSZ stimmt der Wert aus der Eindringprüfung an der uniaxial gepressten Probe mit dem der Impulsanregungsmessung überein. Das isostatisch verdichtete Pellet zeigt eine deutliche Abweichung von etwa 40 GPa nach unten. Dies kann auf Eigenspannungen durch die Probenherstellung oder Mikrostruktureffekte zurückzuführen sein.

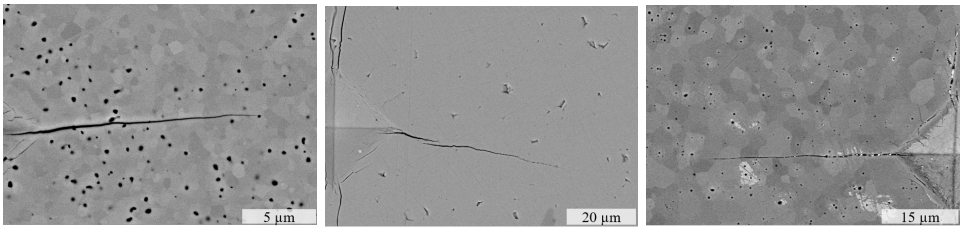
7.3 Bruchmechanik von CGO und YSZ

Im Folgenden wird das Bruchverhalten von YSZ und CGO anhand der Risszähigkeit K_{IC} und einer Betrachtung der Risswege untersucht. Messungen wurden vorwiegend an Pelletproben sowie nach Möglichkeit an Zellen durchgeführt. Es werden drei unterschiedliche Methoden zur Bestimmung von Risszähigkeit herangezogen und anschließend vergleichend diskutiert. Bei den Methoden handelt es sich um Vickershärteeindruck, Mikrosäulenspaltung und die Berechnung auf Basis des Elastizitätsmoduls.

7.3.1 Vickershärteeindruck

Zur Betrachtung der Rissausbreitung in YSZ und CGO wurden Messungen mittels Vickershärteeindruck an verschiedenen Proben durchgeführt. Abbildung 7.15 zeigt Risse, die sich in YSZ-Pellets ohne vorherige thermische Behandlung gebildet haben. Dabei handelt es sich um Proben, die unterschiedlich gepresst sowie gesintert wurden. Es ist zu erkennen, dass es keine Änderungen in der Art der Rissausbreitung zwischen den drei Proben gibt. Das Risswachstum findet unabhängig von der Probenherstellung transgranular statt, worauf der sehr gerade Verlauf der Risse schließen lässt.

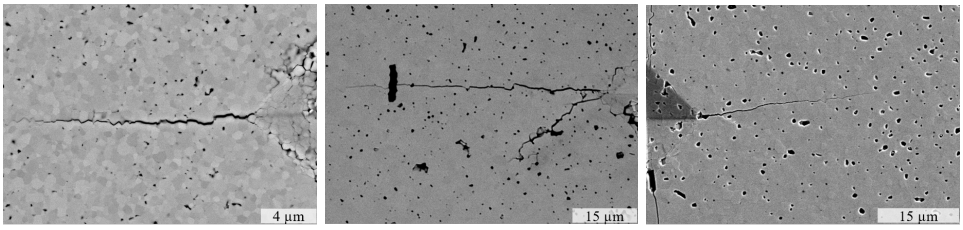
Im Gegensatz zu YSZ zeigt die Rissausbreitung in CGO eine Abhängigkeit von der Probenherstellung (vgl. Abbildung 7.16). Die uniaxial gepresste Probe, die bei 1300 °C für 5 h gesintert wurde, zeigt intergranulares Risswachstum (Abbildung 7.16a). Dies ändert sich, wenn ein CGO-Pellet isostatisch nachverdichtet wird. Bei gleichen Sinterbedingungen ist sowohl eine intergranulare als auch transgranulare Rissausbreitung anhand des Verlaufs der Risse zu erkennen (Abbildung 7.16b). Gerade Risswege lassen auf transgranulare Risse schließen, während intergranulare deutlich mehr Richtungsänderungen aufweisen. Eine



(a) (b) (c)

Abbildung 7.15: Rissausbreitung in YSZ in Folge von Vickers-Härteeindruck. Unabhängig von der Herstellung der Proben findet transgranulares Risswachstum statt. (a) Uniaxial gepresste Probe, T=1300 °C, t=5 h; (b) isostatisch nachverdichtete Probe, T=1300 °C, t=5 h; (c) uniaxial gepresste Probe, T=1400 °C, t=15 h.

Erhöhung der Sintertemperatur um 100 K sowie eine Verlängerung der Sinterzeit auf 15 h sorgt dafür, dass der Anteil an transgranularen Rissen den intergranularen überwiegt.



(a) (b) (c)

Abbildung 7.16: Rissausbreitung in Folge von Vickershärteeindruck in CGO-Pellets, welche unterschiedlich hergestellt wurden. Die Art des Risswachstums ändert sich mit den Herstellungsbedingungen, insbesondere der Sintertemperatur. (a) Uniaxial gepresste Probe, T=1300 °C, t=5 h; (b) Isostatisch nachverdichtete Probe, T=1300 °C, t=5 h; (c) Uniaxial gepresste Probe, T=1400 °C, t=15 h.

Bei den Rissen, welche sich in allen Proben beider Materialien von den Ecken der Abdrücke gebildet haben, handelt es sich aufgrund der Bedingung $c > 2{,}5a$ um Median-Risse. Diese Annahme wird durch die Querschnittsbilder in Abbildung 7.17 und 7.18 gestützt.

Abbildung 7.17 zeigt Querschnittsbilder eines Vickerseindrucks in einer Probe des Batches CGO-uni1400, die nicht vorbehandelt wurde. Neben den primären Rissen, ausgehend von jeder Ecke des Eindrucks, sind eine Reihe von sekundären Rissen zu sehen. Dies sind zum einen laterale Risse unter der Oberfläche und zum anderen zusätzliche kürzere Risse, die sich beginnend an den Eindruckecken (vgl. Abbildung A11 im Anhang) gebildet ha-

ben. Das Risswachstum findet unter der Oberfläche dieser Probe sowohl trans- als auch intergranular statt.

Bei YSZ (Abbildung 7.18) ist ebenfalls die Bildung sekundärer Risse zu erkennen, wenn auch weniger ausgeprägt als bei der vorher betrachteten CGO-Probe. Unter der Oberfläche sind einzelne laterale Risse zu sehen, während sich an der Probenoberfläche ausgehend von den Kanten und Ecken des Eindrucks mehrere Risse (vgl. Abbildung A12 im Anhang) gebildet haben. Letztere zeigen jedoch nur einen recht oberflächennahen Verlauf und sind innerhalb der Probe mit den primären Rissen verbunden.

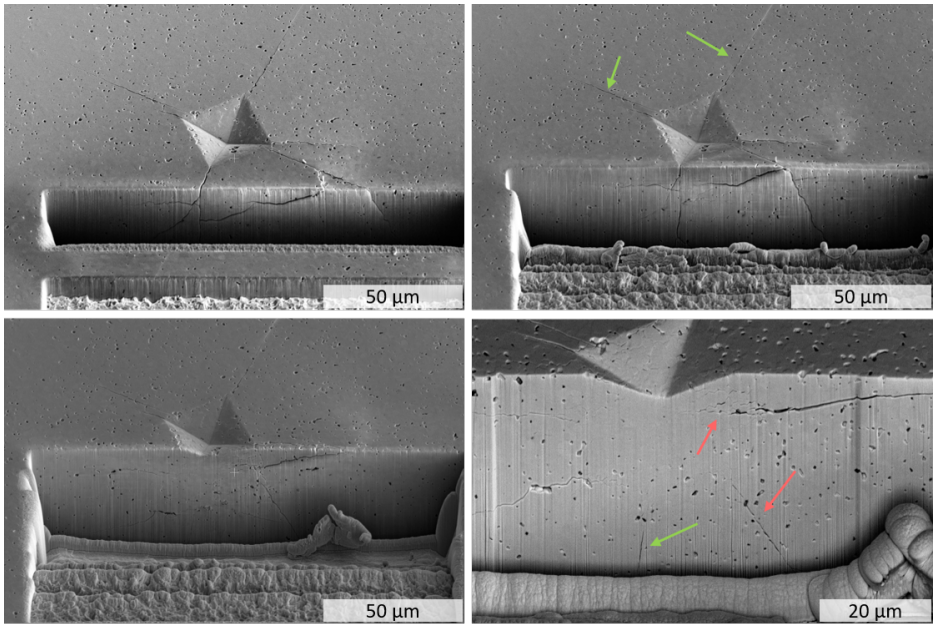


Abbildung 7.17: Sekundärelektronenbilder des Querschnitts einer nicht vorbehandelten CGO-Probe mit Vickerseindruck. Die Bilder wurden unter einem 38° Winkel aufgenommen. Die Rissverläufe unter der Probenoberfläche stützen die Annahme, dass es sich um das Median-Risssystem handelt. Neben den primären Rissen (grüne Pfeile) sind sekundäre Risse (rote Pfeile) zu erkennen.

Zur Berechnung der Risszähigkeit auf Basis der Risslängen wird das Modell von Niihara [91] zur Beschreibung von Median-Risssystemen genutzt. In Tabelle 7.6 sind die Risszähigkeiten für eine Belastung von 200 g (CGO) und 500 g (YSZ) von gesinterten Pellets

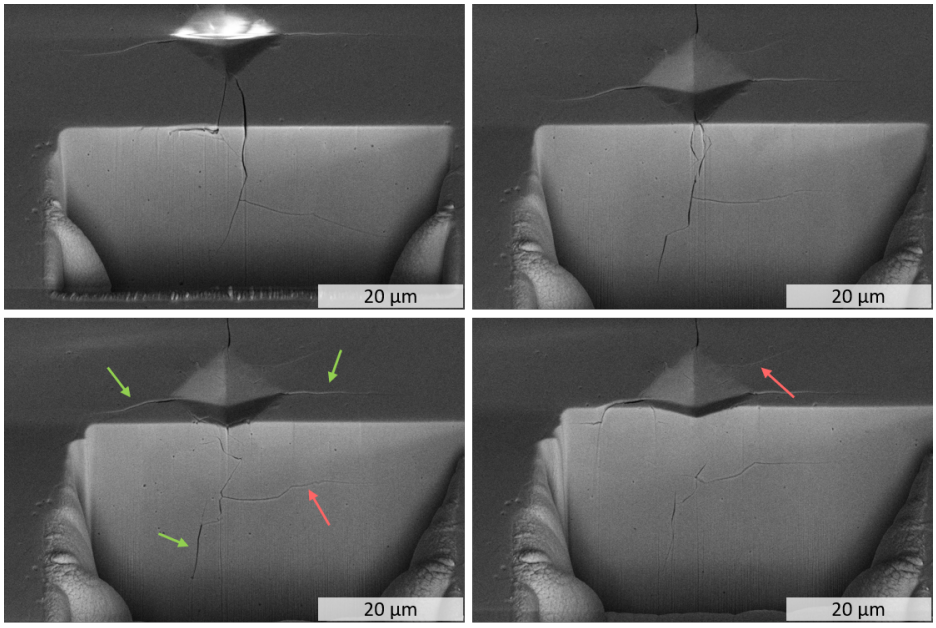


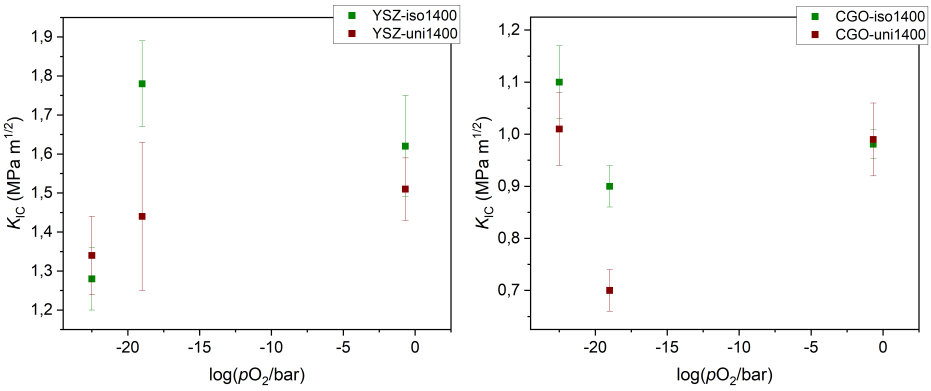
Abbildung 7.18: Sekundärelektronenbilder des Querschnitts einer nicht vorbehandelten YSZ-Probe mit Vickerseindruck. Die Bilder wurden unter einem 38° Winkel aufgenommen. Die Rissverläufe unter der Probenoberfläche stützen die Annahme, dass es sich um das Median-Risssystem handelt. Neben den primären Rissen (grüne Pfeile) sind sekundäre Risse (rote Pfeile) zu erkennen.

aufgeführt. Beide Materialien zeigen keinen signifikanten Einfluss des Pressvorgangs auf die Risszähigkeit.

Tabelle 7.6: Risszähigkeiten von nicht ausgelagertem CGO und YSZ nach Gleichung 5.6 [92].

Probe	K_{IC} (MPa m$^{1/2}$)
CGO-iso1400	1,00 ± 0,11
CGO-uni1400	0,89 ± 0,14
YSZ-iso1400	1,44 ± 0,13
YSZ-uni1400	1,53 ± 0,14

In Abbildung 7.19 sind die Risszähigkeiten von YSZ und CGO in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks während der Auslagerungsexperimente bei 700 °C für 2 h dargestellt. Die isostatisch nachverdichteten Proben zeigen eine Zunahme der Risszähigkeit durch die Auslagerung an Luft, die uniaxial gepresste Probe hingegen zeigt keine Änderung. Bei letzterer ist eine kontinuierliche Abnahme mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck zu beobachten. Für die isotatisch nachverdichteten Proben kann zwischen $\log(p\mathrm{O_2}/\mathrm{bar})$ = -0,68 und -19 eine Zunahme von Risszähigkeit beobachtet werden. Durch die thermische Vorbehandlung in angefeuchtetem H_2 kommt es zu einer Abnahme von 1,78 auf 1,28 MPa m$^{1/2}$. CGO (Abbildung 7.19b) zeigt einen anderen Trend. Durch die thermische Vorbehandlung an Luft nimmt die Risszähigkeit der uniaxial gepressten CGO-Probe auf etwa 1 MPa m$^{1/2}$ zu, während sie für die andere Probe unverändert bleibt. Durch die Auslagerung bei $p\mathrm{O_2} = 10^{-19}$ bar kommt es zu einer Verringerung der Risszähigkeit. Diese ist für CGO-uni1400 mit 0.3 MPa m$^{1/2}$ ausgeprägter im Vergleich zu CGO-iso1400. Bei den Proben, welche in angefeuchtetem H_2/Ar bei einem Sauerstoffpartialdruck von etwa $10^{-22,5}$ bar ausgelagert wurden, ist wieder eine Zunahme von Risszähigkeit zu erkennen.



(a) (b)

Abbildung 7.19: Risszähigkeiten mit Standardabweichung von (a) YSZ und (b) CGO. Die Proben wurden für 2 h bei 700 °C unter verschiedenen Atmosphären ausgelagert. Die Risszähigkeiten nicht thermisch vorbehandelter Pellets sind in Tabelle 7.6 zu finden.

7.3.2 Mikrosäulenspaltung

Das Bruchverhalten von CGO und YSZ wurde zusätzlich an ausgewählten Proben mittels Mikrosäulenspaltung betrachtet sowie die Risszähigkeit ermittelt. Neben Pelletproben, die zuvor teilweise unter reduzierenden Bedingungen ausgelagert wurden, kann durch das geringe Volumen der Mikrosäulen, deren Durchmesser unter 5 µm beträgt, Risszähigkeit auch in dünnen Elektrolytschichten anhand von Zellquerschliffen ermittelt werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7.7 aufgeführt. Die zugehörigen Werte für Elastizitätsmodul und Härte, welche zur Berechnung von Risszähigkeit verwendet wurden, sind in Tabelle A5 im Anhang zu finden. Für die Mikrosäulen in den Elektrolytschichten wurden die Werte der Pellets ohne beziehungsweise mit Vorbehandlung in H_2/H_2O verwendet, da aufgrund der geringen Schichtdicke keine Messung innerhalb dieser möglich war.

Die Risszähigkeit von CGO in der Pelletprobe ohne thermische Vorbehandlung beträgt 1,29 MPa m$^{1/2}$. Nach zweistündiger Auslagerung bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-19} bar (CO_2/H_2) wurde ein Wert von 1,39 MPa m$^{1/2}$ ermittelt. Nach der Auslagerung unter H_2/H_2O bei $10^{-22,5}$ bar steigt sie auf 1,49 MPa m$^{1/2}$. Im Vergleich zum gepressten Material ist Risszähigkeit im Elektrolyten der PVD-Zellen höher. Nach dem Stackbetrieb könnte es eine Zunahme der Risszähigkeit der Elektrolytschicht geben, jedoch liegen die

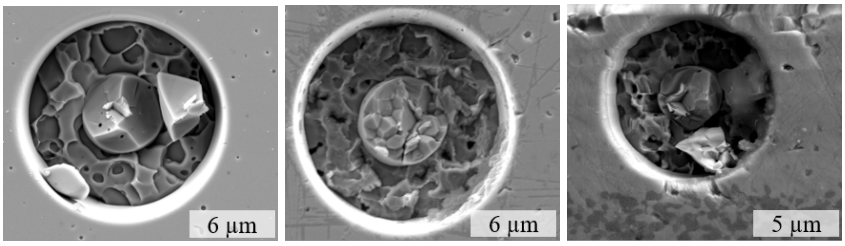
Tabelle 7.7: An Mikrosäulen ermittelte Risszähigkeiten ausgewählter Pellets und Zellen.

Probe	Material	Vorbehandlung	K_{IC} (MPa m$^{1/2}$)
Pellet	CGO	/	$1{,}29 \pm 0{,}07$
		10^{-19} bar, 700 °C	$1{,}39 \pm 0{,}13$
		$10^{-22{,}5}$ bar, 700 °C	$1{,}49 \pm 0{,}11$
PVD-as	CGO-Elektrolyt	/	$1{,}58 \pm 0{,}18$
PVD-Stack		Stackbetrieb	$1{,}73 \pm 0{,}22$
SD-as		/	$1{,}20 \pm 0{,}15$
Pellet	YSZ	/	$2{,}67 \pm 0{,}24$
		10^{-19} bar, 700 °C	$2{,}85 \pm 0{,}28$
		$10^{-22{,}5}$ bar, 700 °C	$2{,}90 \pm 0{,}18$
ST-as	YSZ-Elektrolyt	/	$2{,}80 \pm 0{,}19$

Werte jeweils innerhalb der Messungenauigkeit. Im Gegensatz dazu könnte die Risszähigkeit der vollständig siebgedruckten Zelle etwas geringer sein als in den Pellets. Wie in Abbildung 7.20 zu erkennen ist, unterscheiden sich Pellet und Elektrolytschicht ebenfalls in der Rissausbreitung innerhalb der Mikrosäulen. Während diese in einer nicht vorbehandelten Zelle rein transgranular stattfindet, zeigt das ebenfalls nicht vorbehandelte Pellet gemischtes trans- und intergranulares Risswachstum.

YSZ besitzt mit 2,67-2,90 MPa m$^{1/2}$ eine höhere Risszähigkeit als CGO. Die Werte zeigen keinen eindeutigen Trend mit der Probenvorbehandlung, da die Abweichungen im Rahmen der Messungenauigkeit liegen. Ebenfalls unterscheidet sich die YSZ-Elektrolytschicht diesbezüglich nicht von den Pellets. Das Risswachstum innerhalb der Mikrosäulen findet transgranular statt (vgl. Abbildung 7.20a).

Zur genaueren Betrachtung der Rissverläufe wird in Abbildung 7.21 das Volumen einer gespaltenen Mikrosäule in einer CGO-Probe betrachtet. Es sind Risse entlang jeder Kante der Spitze zu erkennen, die sich an der tiefsten Stelle treffen und dem Median-Risssystem folgen. Der Bruch findet intergranular statt, was an der eckigen Form der Risse erkennbar ist. Dies deckt sich mit den Beobachtungen des Vickershärteeindrucks (Kapitel 7.3.1). Es ist zu sehen, dass Poren innerhalb des Mikrosäulenvolumens liegen. In diesen Bereichen sind mehr Risse vorhanden. Dies entspricht nicht dem Idealfall, wie er für die Berechnung der Risszähigkeit angenommen wird, und kann somit zu Abweichungen in den Ergebnissen führen. Für die Visualisierung der Oberfläche in Avizo wurden die Risse geglättet, sodass



(a) (b) (c)

Abbildung 7.20: Sekundärelektronenbilder von gespaltene Mikrosäulen in (a) nicht ausgelagertem YSZ-Pellet mit transgranularem Bruch. (b) nicht ausgelagertem CGO-Pellet mit trans- und intergranularem Bruch. (c) CGO-Elektrolytschicht einer oxidierten Halbzelle mit transgranularem Bruch. Die Mikrosäule in der Zelle ist aufgrund der Schichtdicke kleiner als bei den beiden anderen Proben.

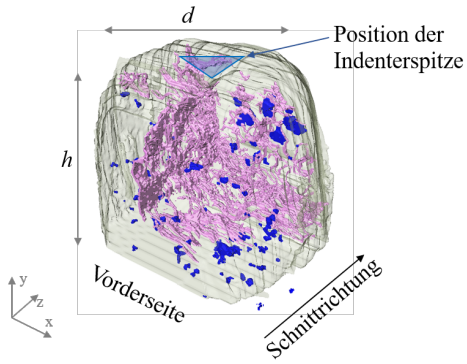


Abbildung 7.21: Darstellung der Risse ausgehend von der Diamantspitze im Mirkosäulenvolumen einer uniaxial gepressten Probe. Dei abgebildete Mikrosäule besitzt einen Durchmesser von ca. 5 µm und eine Höhe von ungefähr 6 µm. Rosa: Risse, blau: Poren.

diese in der Abbildung teilweise schmaler dargestellt werden beziehungsweise nicht mehr vollständig sichtbar sind (vgl. Abbildung A13 im Anhang).

7.3.3 Berechnung der Risszähigkeit auf Basis des Elastizitätsmoduls

Die Risszähigkeit lässt sich ebenfalls anhand elastischer sowie kristallografischer Eigenschaften nach Mazhnik und Oganov [64] ermitteln (s. Kapitel 4.2). Abbildung 7.22 zeigt Risszähigkeit von YSZ (p = 4,6 %) und CGO (p = 3,4 %) bei 20-800 °C an Luft sowie unter 4 % H_2/Ar. Für CGO wurden die Werte letzterer auf der Basis von XRD-Daten berechnet. Die Risszähigkeit von CGO zeigt an Luft eine lineare Abnahme mit der Tem-

peratur um 20 % von 1,60 MPa m$^{1/2}$ bei Raumtemperatur auf 1,28 MPa m$^{1/2}$ bei 800 °C.

$$K_{\mathrm{IC}} = -[(4{,}02 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-4}\,\mathrm{MPa\,m^{1/2}\,°C^{-1}}]T + (1{,}593 \pm 0{,}005)\,\mathrm{MPa\,m^{1/2}} \tag{7.6}$$

Bis 500 °C ist unter reduzierender Atmosphäre das gleiche Verhalten wie an Luft zu erkennen. Bei höheren Temperaturen nimmt die Risszähigkeit stärker ab. Zwischen 600 und 800 °C ist der Zusammenhang ebenfalls linear. Bis 800 °C sinkt Risszähigkeit um 37 % auf 1,00 MPa m$^{1/2}$ im Bezug auf den Wert bei Raumtemperatur.

$$K_{\mathrm{IC}} = -[(16{,}2 \pm 0{,}8) \cdot 10^{-4}\,\mathrm{MPa\,m^{1/2}\,°C^{-1}}]T + (2{,}28 \pm 0{,}05)\,\mathrm{MPa\,m^{1/2}} \tag{7.7}$$

YSZ zeigt ein nicht-lineares Verhalten der Risszähigkeit mit steigender Temperatur sowohl an Luft als auch unter reduzierenden Bedingungen. Bei Raumtemperatur beträgt sie 1,47 MPa m$^{1/2}$. Bis 150 °C findet nur eine leichte Abnahme auf 1,41 MPa m$^{1/2}$ statt. Ab 200 °C nimmt sie stärker ab, bis bei 550 °C mit 0,84 MPa m$^{1/2}$ ein Minimum erreicht ist. Dies entspricht einer Abnahme um 43 % bezogen auf die Risszähigkeit bei Raumtemperatur. Bei weiterem Temperaturanstieg nimmt die Risszähigkeit wieder zu, bis sie bei 900 °C 0,98 MPa m$^{1/2}$ beträgt.

In Abbildung 7.23a ist die Risszähigkeit von CGO in Abhängigkeit von der Porosität an Luft für verschiedene Temperaturen dargestellt. Mit zunehmendem Porenanteil sinkt die Risszähigkeit, bis bei $p \approx 9{,}3$ % eine Verringerung um 21-23 % im Vergleich zur Probe mit der niedrigsten Porosität erreicht ist.

Der Verlauf der Risszähigkeit mit steigendem Porenanteil unter reduzierenden Bedingungen ist ähnlich wie an Luft. Mit steigender Porosität nimmt die Risszähigkeit um insgesamt 20-22 %, bezogen auf die Probe mit $p = 3{,}4$ %, ab. Die Abnahme wird hierbei mit steigender Temperatur schwächer, sodass sie bei Raumtemperatur 22 % und bei 800 °C 20 % beträgt.

Durch Extrapolation ergibt sich Risszähigkeit für dichtes CGO (Tabelle 7.8). Da die Werte direkt aus dem Elastizitätsmodul ermittelt wurden, wird als Fitfunktion Gleichung 4.4 gewählt mit der Risszähigkeit anstelle des Elastizitätsmoduls. Die vollständigen Fit-Parameter sind in Tabelle A3 im Anhang zu finden.

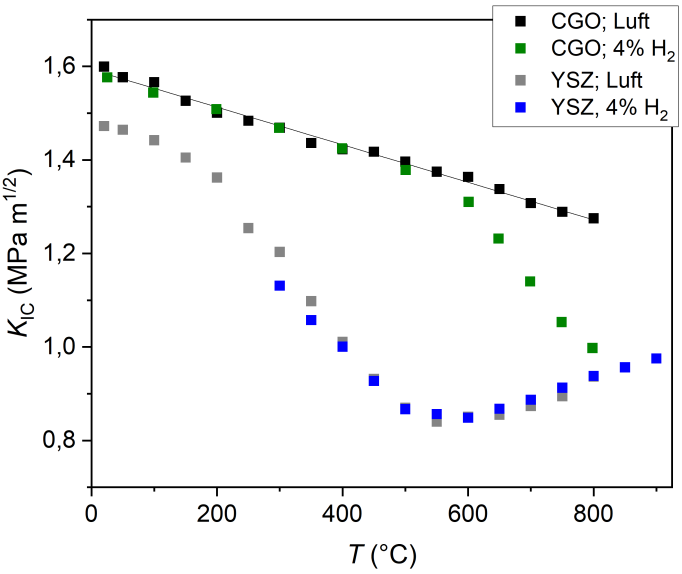


Abbildung 7.22: Risszähigkeit von CGO ($p = 3{,}4\,\%$) und YSZ ($p = 4{,}6\,\%$) an Luft und unter reduzierenden Bedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

$$K_{\mathrm{IC}} = K_{\mathrm{IC},0} \cdot \mathrm{e}^{-(b_1 p + b_2 p^2)} \tag{7.8}$$

Tabelle 7.8: Mittels Gleichung 7.8 berechnete Risszähigkeit von dichtem CGO mit Standardabweichung von Raumtemperatur bis 800 °C.

T (°C)	$K_{\mathrm{IC,0;Luft}}$ (MPa m$^{1/2}$)	$K_{\mathrm{IC,0;4\,\%H_2}}$ (MPa m$^{1/2}$)
20	1,65 ± 0,09	1,64 ± 0,10
100	1,61 ± 0,13	1,62 ± 0,10
200	1,61 ± 0,07	1,59 ± 0,09
300	1,58 ± 0,07	1,56 ± 0,09
400	1,51 ± 0,08	1,53 ± 0,08
500	1,57 ± 0,13	1,49 ± 0,07
600	1,53 ± 0,10	1,44 ± 0,06
700	1,36 ± 0,07	1,31 ± 0,04
800	1,38 ± 0,09	1,20 ± 0,04

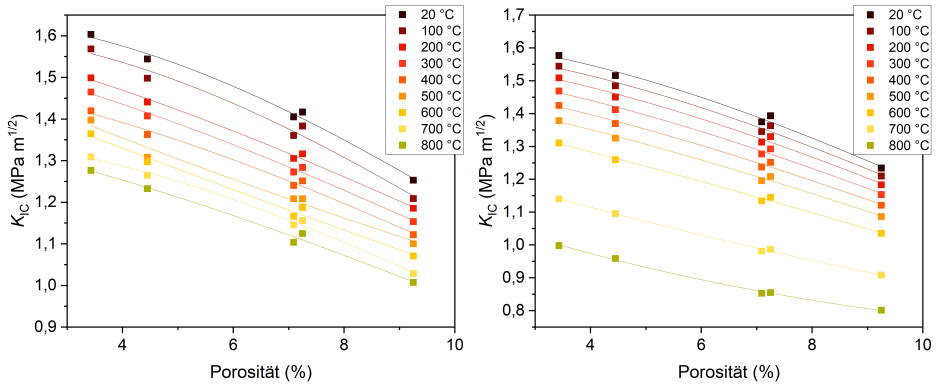


Abbildung 7.23: Risszähigkeit von CGO in Abhängigkeit von der Porosität von Raumtemperatur bis 800 °C: (a) Gemessen an Luft; (b) Berechnet auf Basis von XRD-Daten unter 4 % H_2/Ar.

7.3.4 Diskussion der Bruchmechanik

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Risszähigkeitsbestimmung mittels Vickershärteeindrucks, Mikrosäulenspaltung sowie Berechnung auf Basis des Elastizitätsmoduls diskutiert. Anhand ausgewählter Proben werden die Ergebnisse der Methoden miteinander verglichen und die Unterschiede diskutiert.

In Tabelle 7.9 sind anhand der drei Methoden ermittelte Risszähigkeiten von CGO und YSZ aufgeführt. Die Pellets wurden nicht thermisch vorbehandelt und die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Es fällt auf, dass die drei Methoden unterschiedliche Werte für die Materialien liefern.

Für CGO wird bei der Ermittlung der Risszähigkeit nach Niihara [92] aus Vickershärteeindruck eine leichte Zunahme um 0,1 MPa m$^{1/2}$ in Folge der thermischen Vorbehandlung bei $pO_2 = 10^{-22,5}$ bar und 700 °C für zwei Stunden beobachtet (s. Abbildung 7.19b). Die

Tabelle 7.9: Vergleich der Risszähigkeiten von YSZ und CGO aus Vickers-Härteeindruck, Mikrosäulenspaltung und Berechnung auf Basis des Elastizitätsmoduls. Die Proben wurden nicht thermisch vorbehandelt und die Werte bei Raumtemperatur bestimmt.

Material	K_{IC} (MPa m$^{1/2}$)		
	Vickers	Mikrosäulen	Berechnung
CGO	$1{,}00 \pm 0{,}11$	$1{,}29 \pm 0{,}07$	1,60
YSZ	$1{,}44 \pm 0{,}13$	$2{,}67 \pm 0{,}24$	1,47

Zunahme ist zwar nur gering, wird jedoch für beide Probenchargen beobachtet und liegt außerhalb der Standardabweichung. Bezüglich des Sinterverhaltens von CGO ist bekannt, dass sich dieses unter reduzierender Atmosphäre verbessert. Dies geschieht, da die Aktivierungsenergie zur Verdichtung des Materials sinkt. Der Effekt wird der partiellen Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+}-Ionen und dem damit erhöhten Ionentransport zugeschrieben [118]. Es ist möglich, dass die Proben durch die Auslagerung in kleinem Umfang nachverdichten. Die Änderung des Risswachstums von gemischt inter- und transgranular zu überwiegend transgranular spricht dafür, dass Veränderungen an den Korngrenzen stattfinden.

YSZ zeigt keine eindeutige Abhängigkeit der Risszähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei den verwendeten Bedingungen während der thermischen Vorbehandlung. Es kommt lediglich zu einer leichten Abnahme mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck für die uniaxial gepressten Proben. Ähnlich wie beim Elastizitätsmodul zeigen die isostatisch nachverdichteten Pellets größere Unterschiede in der Risszähigkeit, was hier auch auf Eigenspannungen aus dem Herstellungsprozess zurückzuführen sein könnte. Eine stärkere Änderung der Risszähigkeit aufgrund von Phasenumwandlungen durch thermische Behandlung wird erst bei höheren Temperaturen erwartet [119].

Es fällt auf, dass die Bestimmung von Risszähigkeit von CGO mittels Vickershärteeindruck niedrigere Werte im Vergleich zu den beiden anderen Methoden liefert (vgl. Tabelle 7.9). Bei YSZ liefern Vickershärteeindruck und die Berechnung auf Basis des Elastizitätsmoduls die gleiche Risszähigkeit. Beide liegen jedoch niedriger im Vergleich zum Ergebnis der Mikrosäulenspaltung. Für die Berechnung der Risszähigkeit mittels Vickershärteeindruck wird angenommen, dass von jeder Ecke des Eindrucks ein Riss ausgeht und deren Verlauf symmetrisch ist. Bei den hier untersuchten Proben können jedoch teils Rissverläufe und andere Effekte beobachtet werden, die vom Idealverhalten abweichen (Abbildung 7.17 und 7.18). Dazu zählen *chipping*, das Abplatzen von Probenmaterial an der Oberfläche zwischen zwei Rissen, und *bridging*, die Überbrückung zwischen unterbrochenen Rissen unterhalb der Probenoberfläche. Des weiteren kommt es teilweise zur Ausbildung von mehr als einem Riss an den Eindruckecken sowie sekundärer Risse an und unter der Probenoberfläche. Ein Teil der Energie, die während der Belastung auf die Probe aufgebracht wird, geht in die Bildung dieser Effekte. Infolgedessen ist die Energie, welche in

die Ausbildung der primären Risse geht, geringer, was die Risslänge beeinflusst. Dadurch wäre jedoch eine Verkürzung der Risse im Vergleich zum Idealverhalten zu erwarten und damit auch eine Vergrößerung oder Überschätzung der Risszähigkeit. Zu beobachten ist aber das Gegenteil. Die Risszähigkeit des Vickers-Härteeindrucks liegt für YSZ niedriger im Vergleich zur Mikrosäulenspaltung und für CGO unter den Werten der beiden anderen Methoden.

Die Risszähigkeit hängt stark von Defekten im Material ab, da die Spannung lokal um diese herum höher ist als in defektfreien Bereichen. Dadurch wird weniger Energie benötigt, um die kritische Spannung zur Rissausbreitung zu überschreiten und somit das Risswachstum voranzutreiben. Die Proben weisen eine Porosität von bis zu 0,5 % (YSZ) und 1-3 % (CGO) auf. Neben Poren, die innerhalb der plastischen Zone liegen, können auch Mikrorisse vorhanden sein. Beides sorgt für eine Unterschätzung der Risszähigkeit.

Bei der Mikrosäulenspaltung wird die Risszähigkeit lokal in einem sehr kleinen Volumen der Probe, welches bei einem Mikrosäulendurchmesser von 5 µm unter 100 µm^3 liegt, bestimmt. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit, dass innerhalb der Mikrosäulen Poren oder Mikrorisse vorliegen, die das Ergebnis beeinflussen, geringer. Das sorgt dafür, dass Risszähigkeit höher ist im Vergleich zur Risszähigkeit, welche über Vickershärteeindruck ermittelt wurde, bei dem diese Defekte eher mitgemessen werden. Wie auch bei den Ergebnissen des Vickershärteeindrucks, zeigt YSZ hier ebenfalls keine eindeutige Abhängigkeit von der Probenvorbehandlung. Im Rahmen der Messungenauigkeit stimmen die Werte aller vermessenen Mikrosäulen überein. Die Risszähigkeit der CGO-Proben zeigt den gleichen Trend wie beim Vickershärteeindruck. Auch hier ist eine leichte Zunahme durch die thermische Vorbehandlung bei $pO_2 = 10^{-22,5}$ bar zu erkennen. Dies stützt die Annahme, dass es zu einer Nachverdichtung der Korngrenzen kommt.

Die größere Risszähigkeit innerhalb der CGO-Elektrolytschichten der PVD-Zellen im Vergleich zu den Pellets kann auf die unterschiedliche Herstellung zurückgeführt werden. Die Zusammensetzung der Paste, welche zum Druck der Schichten genutzt wird, beeinflusst das Sinterverhalten von CGO und sorgt für eine stärkere Verbindung der Korngrenzen. Dies ist ebenfalls in den REM-Aufnahmen der gebrochenen Mikrosäulen zu erkennen. Während das nicht vorbehandelte CGO-Pellet gemischten inter- und transgranularen

Bruch zeigt, bricht die Elektrolytschicht rein transgranular. Die Erhöhung der Risszähigkeit nach dem Stackbetrieb ist auf die reduzierende Atmosphäre beziehungsweise das niedrige Sauerstoffpotential innerhalb der Schicht während des Elektrolysebetriebs zurückzuführen. Die Unterschiede zwischen den Zellen SD-as und PVD-as werden durch unterschiedliche Porosität hervorgerufen. Die vollständig siebgedruckte Zelle weist etwa die doppelte Porosität (PVD-red: 3,8 %; SD-red: 8 %) auf, was in einer kleineren Risszähigkeit resultiert, da aufgrund der lokalen Spannungsverteilung um die Poren herum die kritische Last zur Rissbildung lokal verringert wird.

Die Betrachtung des 3D-Volumens einer Mikrosäule zeigt, dass trotz der geringeren Wahrscheinlichkeit für Poren innerhalb des Volumens dennoch Poren vorhanden sind. Diese sorgen dafür, dass der Bruch vom Idealverhalten, welches für die Berechnung der Risszähigkeit angenommen wird, abweicht. Eine zusätzliche Fehlerquelle ist der geringe Durchmesser der Mikrosäulen. Zur Spaltung muss die Spitze des Eindringkörpers mittig auf dieser platziert werden mit einer maximalen Abweichung der Mittelposition von etwa 10 %. Bei größeren Abweichungen sinkt zum einen die gemessene kritische Last und damit die daraus ermittelte Risszähigkeit. Zum anderen würde es für eine Abweichung der Rissbildung vom Ideal sorgen. Je geringer der Durchmesser, desto genauer muss die Platzierung erfolgen. Dies sorgt besonders bei den YSZ-Proben für den größeren Messfehler. Aufgrund von Aufladung der Proben, trotz Ir-Beschichtung, wird die saubere Abbildung der Mikrosäulen im REM während der Messungen beeinträchtigt und so die präzise Positionierung der Spitze erschwert.

Die Risszähigkeit, welche mittels des Modells von Mazhnik und Oganov [64] auf Basis des Elastizitätsmoduls ermittelt wurde, folgt dem gleichen Trend wie der Elastizitätsmodul. Anders als bei den anderen beiden Methoden der Risszähigkeit-Bestimmung, ist die Risszähigkeit von YSZ bei Raumtemperatur nach dieser Methode geringer als von CGO.

Die starke Nichtlinearität, die die Risszähigkeit von YSZ mit steigender Temperatur zeigt, geht wie auch beim Elastizitätsmodul auf die Ordnung von Defekten zwischen 200 und 550 °C zurück. Da der Elastizitätsmodul direkt in die Risszähigkeit mit einer Potenz von 3/2 eingeht, ist sein Einfluss größer als der der thermischen Ausdehnung des Gitters. Bis

800 °C nimmt V_o etwa 2 % zu. Da V_o nur mit einer Potenz von 1/6 in die Risszähigkeit einfließt, trägt die Volumenänderung nur geringfügig zur Änderung der Risszähigkeit bei.

An Luft nimmt Risszähigkeit von CGO mit steigender Temperatur linear ab, da aufgrund der linearen Zunahme der Bindungslängen eine Verringerung des Elastizitätsmoduls durch die Abschwächung der Bindungen verursacht wird. Mit der Ausdehnung des Gitters erhöht sich das Volumen V_o, welches jedes Atom einnimmt. Die Volumenzunahme beträgt etwa 3 % von Raumtemperatur bis 800 °C und sorgt bis 800 °C für eine Verringerung der Abnahme um 0,4 %. Unter reduzierender Atmosphäre ist die Abnahme bis 500 °C ebenfalls linear. Bei höheren Temperaturen kommt es durch die partiellen Reduktion von Ce^{4+}-Ionen zu einer verstärkten Ausdehnung des Kristallgitters. Durch die stärker steigende Bindungslänge und der damit verbundenen Bindungsabschwächung nimmt der Elastizitätsmodul stärker ab (vgl. Kapitel 7.2.1), was direkt in die Risszähigkeit einfließt. Die Abschwächung der Bindungen, sowohl durch thermische als auch chemische Dehnung, sorgt dafür, dass sich Risse leichter im Material ausbreiten, da weniger Energie zum Bruch dieser nötig ist. Das Volumen, welches jedes Atom einnimmt, nimmt infolge der chemischen Dehnung im Vergleich zur Messung an Luft stärker zu. Die Zunahme von V_o beträgt etwa 5,5 % und schwächt die Abnahme von Risszähigkeit bis 800 °C um ca. 0,6 % ab.

Mit steigender Porosität sinkt die Risszähigkeit. Durch die lokal höheren Spannungen an Poren breiten sich Risse hier leichter aus, da weniger Energie für das Wachstum nötig ist. Mit steigender Porosität nimmt auch die Zahl der Bereiche zu, in denen lokal höhere mechanische Spannungen vorliegen und das Risswachstum erleichtert wird. Die kontinuierliche Änderung der Krümmung für reduzierende Bedingungen ist für erhöhte Temperatur ausgeprägter. Die verringerte Abnahme von Risszähigkeit mit steigender Temperatur wird durch die chemische Dehnung verursacht. Durch die Ausdehnung des Gitters kommt es zur Ausdehnung der gesamten Probe. Dies kann dafür sorgen, dass die Porosität der Probe abnimmt, wenn sich das Material in den Hohlraum der Poren hinein ausdehnt. Aufgrund des leicht verringerten Porenanteils sinkt die Risszähigkeit weniger stark im Vergleich zu niedrigeren Temperaturen.

Die auf $p = 0\,\%$ extrapolierten Risszähigkeit an Luft zeigen stärkere Abweichungen von der linearen Abnahme mit steigender Temperatur im Vergleich zu den Werten, welche für

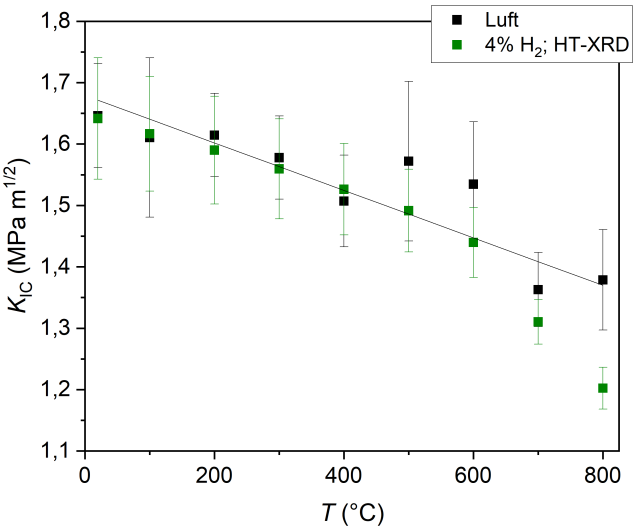


Abbildung 7.24: Risszähigkeit mit Standardabweichung von dichtem CGO and Luft sowie unter reduzierender Atmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte wurden mittels Gleichung 7.8 bestimmt.

reduzierende Atmosphäre berechnet wurden. Diese sind bereits auf Messungenauigkeiten bei der Bestimmung des Elastizitätsmoduls zurückzuführen (vgl. Kapitel 7.2.4).

$$K_{\mathrm{IC}} = -[(3{,}9 \pm 1{,}1) \cdot 10^{-4}\,\mathrm{MPa\,m^{1/2}\,°C^{-1}}]T + (1{,}68 \pm 0{,}05)\,\mathrm{MPa\,m^{1/2}} \qquad (7.9)$$

7.4 Mechanische Eigenschaften im Betriebsfenster der Elektrolysezelle

Die hier untersuchten Zellen wurden für den Betrieb in einem Temperaturbereich zwischen 650 und 800 °C entwickelt. Während des Betriebs liegt im Elektrolyten ein Gradient des Sauerstoffpotentials vor. Auf der Seite der Brenngaselektrode liegt der Sauerstoffpartialdruck bei einer Stromdichte von 2 A $\mathrm{cm^{-2}}$ je nach Betriebstemperatur bei $10^{-21}-10^{-24}$ bar [4]. An der Luftelektrode beträgt er hingegen $10^{-0{,}68}$ bar.

Anhand der Ergebnisse der Impulsanregung werden Elastizitätsmodul sowie Risszähigkeit innerhalb der Elektrolytschicht abgeschätzt. Im Anschluss wird auf Basis des Sauerstoff-

partialdrucks über die Zelle während des Betriebs mittels eines Modells von Bishop *et al.* [31] (Gleichung 7.10) die thermochemische Dehnung ermittelt. Aus dieser werden im Kombination mit den Ergebnissen der Impulsanregung (s. Kapitel 7.2.1) der Elastizitätsmodul und Risszähigkeit über den Zellquerschnitt ermittelt.

Die mechanischen Eigenschaften von CGO wurden auf Basis einer Atmosphäre mit 4 % H_2 in Ar ermittelt. Unter den Bedingungen wurde ein Sauerstoffpartialdruck von $10^{-21,5}$ bar (700 °C), $10^{-20,2}$ bar (750 °C) und 10^{-19} bar (800 °C) angenommen. Da der Partialdruck an der Brenngaselektrode je nach Elektrolysestrom niedrigere Werte annehmen kann, können die hier ermittelten Risszähigkeiten und Elastizitätsmodule in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen an unterschiedlichen Stellen im Elektrolyten vorliegen. Der Gradient des Sauerstoffpartialdrucks sorgt dafür, dass der Elastizitätsmodul von CGO innerhalb der PVD-Zellen zwischen 146-169 GPa in der dicken Elektrolytschicht und 173-179 GPa auf der Seite der Luftelektrode beträgt.

In den SD-Zelle liegt der Elastizitätsmodul aufgrund der höheren Porosität der Elektrolytschicht eher in einem Bereich zwischen 132-153 GPa auf der Seite der Ni-CGO-Elektrode und 157-163 GPa an der Luftelektrode. Aufgrund der heterogenen Porenverteilung innerhalb der CGO-Schicht (vgl. Abbildung 7.4) ist es wahrscheinlich, dass der Elastizitätsmodul über die Elektrolytdicke deutlich stärker variiert als allein durch den Gradienten des Sauerstoffpartialdrucks angenommen. Nahe der Grenzfläche der CGO-Schichten zum YSZ ist die Porosität höher im Vergleich zum Rest der Schichten (s. Kapitel 7.1). Daher ist zu erwarten, dass der Elastizitätsmodul dort niedriger ist.

Innerhalb der YSZ-Schicht liegt der Elastizitätsmodul unabhängig vom Sauerstoffpotential in der Größenordnung zwischen 135 und 143 GPa. Aufgrund der höheren Porosität im YSZ-Pellet im Vergleich zu den YSZ-Schichten in den Zellen ist zu erwarten, dass der Elastizitätsmodul in letzteren etwas höher ist als die angegeben Werte.

Analog zum Elastizitätsmodul beeinflusst der pO_2-Gradient auch die Risszähigkeit innerhalb der Elektrolytschicht. Für die komplett siebgedruckten Zellen liegt die Risszähigkeit von CGO auf Seite der LSC-Elektrode, welche aus Impulsanregungsmessungen abgeschätzt wurde, je nach Betriebstemperatur zwischen 1,16 MPa $m^{1/2}$ (650 °C) und 1,10 MPa $m^{1/2}$ (800 °C). Die PVD-Zellen weisen an der Luftelektrode Risszähigkeiten von

Tabelle 7.10: Elastizitätsmodul von CGO und YSZ im Betriebsfenster der Elektrolysezellen auf Basis von Impulsanregungsmessungen und HT-XRD.

T (°C)	$E_{\mathrm{IET,CGO}}$ (GPa) $p = 7{,}1\,\%$		$E_{\mathrm{IET,CGO}}$ (GPa) $p = 3{,}4\,\%$		$E_{\mathrm{IET,YSZ}}$ (GPa) $p = 4{,}6\,\%$
	Luft	4 % H_2/Ar	Luft	4 % H_2/Ar	Luft; 4 % H_2/Ar
650	163	153	179	169	135
700	161	145	176	160	137
750	158	137	174	152	139
800	157	132	173	146	143

1,34 MPa $m^{1/2}$ (650 °C) bis 1,27 MPa $m^{1/2}$ (800 °C) auf. Mit sinkendem Sauerstoffpotential in Richtung der Brenngaselektrode nimmt die Risszähigkeit zwischen 9 % (650 °C) und 22 % (800 °C) ab. Innerhalb der YSZ-Barriereschicht liegt Risszähigkeit in einer Größenordnung von 0,85 MPa $m^{1/2}$ (650 °C) beziehungsweise 0,94 MPa $m^{1/2}$ (800 °C), auch wenn die Werte innerhalb der Zelle aufgrund der etwas niedrigeren Porosität leicht abweichen können.

Tabelle 7.11: Risszähigkeit von CGO und YSZ im Betriebsfenster der Elektrolysezellen auf Basis von Impulsanregungsmessungen und HT-XRD.

T (°C)	$K_{\mathrm{IC,CGO}}$ (MPa $m^{1/2}$) $p = 7{,}1\,\%$		$K_{\mathrm{IC,CGO}}$ (MPa $m^{1/2}$) $p = 3{,}4\,\%$		$K_{\mathrm{IC,YSZ}}$ (MPa $m^{1/2}$) $p = 4{,}6\,\%$
	Luft	4 % H_2/Ar	Luft	4 % H_2/Ar	Luft; 4 % H_2/Ar
650	1,16	1,06	1,34	1,23	0,85
700	1,14	0,98	1,30	1,14	0,87
750	1,11	0,90	1,28	1,05	0,89
800	1,10	0,85	1,27	1,00	0,94

Der Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Zelle wird je nach angelegtem Elektrolysestrom, Betriebstemperatur sowie Position im Elektrolyten niedriger sein als mit 4 % H_2/Ar ($10^{-21{,}5}$ (700 °C) - 10^{-19} bar (800 °C)) erreicht werden kann. Zur Bestimmung von Elastizitätsmodul und Risszähigkeit über den Zellquerschnitt unter verschiedenen Betriebsbedingungen wird ein Ansatz gewählt, welcher zunächst die chemische Dehnung von CGO bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken bestimmt. Anschließend wird der Elastizitätsmodul aus dem Gitterparameter und auf dessen Basis die Risszähigkeit berechnet. Bishop *et al.* [31] haben zur Berechnung der thermochemischen Dehnung von CGO bei 800 °C in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck das folgende Modell aufgestellt:

$$\frac{l - l_o}{l_o} = 0{,}0099 + 3{,}2 \cdot 10^{-30}\left(7{,}5 \cdot 10^{35}\, pO_2^{-1/4} + 4{,}5 \cdot 10^{40}\right)^{2/3} \tag{7.10}$$

Hierbei ist l der Gitterparameter bei 800 °C sowie dem entsprechenden Sauerstoffpartialdruck und l_o der Gitterparameter unter Normalbedingungen. Auf Basis dessen werden für den Sauerstoffpartialdruck pO_2 im Bereich von $10^{-21} - 10^{-24}$ bar Elastizitätsmodul sowie Risszähigkeit für CGO mit 3,4 % Porosität bei 800 °C berechnet. Anhand der Werte bei 800 °C in Kombination mit der chemischen Dehnung bei den entsprechenden Sauerstoffpartialdrücken [33] werden außerdem Elastizitätsmodul sowie Risszähigkeit für 750 und 700 °C abgeschätzt. Mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck zeigt die chemische Dehnung von CGO einen exponentiellen Anstieg. Im Bereich von Dehnungen bis 1 % ist der Verlauf bei 700, 750 und 800 °C näherungsweise gleich. Mit abnehmender Temperatur beginnt die partielle Reduktion und damit die Ausdehnung des Gitters bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken. Dadurch sind die Kurven ($\frac{l-l_o}{l_o}$ gegen $\log(pO_2)$) bei 700 und 750 °C im Bezug auf 800 °C um vier beziehungsweise 2,5 Größenordnungen verschoben. Auf Basis dieser Annahme wurde die thermochemische Dehnung aus Gleichung 7.10 auf 750 und 700 °C umgerechnet und anschließend um die thermische Dehnung korrigiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.12 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass sowohl der Elastizitätsmodul als auch die Risszähigkeit bei 700 °C bei gleichem pO_2 höher liegen als bei 750 °C. Bei 800 °C, nehmen beide noch weiter verringerte Werte an.

In Abbildung 7.25 sind Sauerstoffpartialdruck über den Zellquerschnitt, die Risszähigkeit sowie Elastizitätsmodul der Elektrolytschicht während des Elektrolysebetriebs von 700 bis 800 °C bei der jeweils höchsten Stromdichte dargestellt. Im Ni-YSZ-Substrat ist der Sauerstoffpartialdruck konstant. Innerhalb der Brenngaselektrodenfunktionsschicht nimmt dieser in Richtung des Elektrolyten ab und erreicht an der Grenzfläche ein Minimum ($2{,}2 \cdot 10^{-24}$ - $4{,}5 \cdot 10^{-22}$ bar). In Richtung der Luftelektrode nimmt der Sauerstoffpartialdruck über die Elektrolytschicht wieder zu, sodass ein Gradient über den Zellquerschnitt vorliegt. Dieser ist nahe der Luftelektrode stärker ausgeprägt. Der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks über den Zellquerschnitt ist für alle drei Temperaturen gleich. Sinkt die Temperatur bei gleichbleibender Stromdichte, sinkt der Sauerstoffpartialdruck, sodass die

Kurve zu niedrigeren Werten verschoben wird. Es ist zu beachten, dass der Sauerstoffpartialdruck bei 700 °C höhere Werte annimmt als bei 750 °C, da die Stromdichte mit 1.68 A cm^{-2} aufgrund des Zellversagens geringer ist. Bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} wäre er bei 700 °C niedriger als bei 750 und 800 °C. Temperatur sowie Sauerstoffpartialdruck bestimmen die mechanischen Eigenschaften über den Zellquerschnitt.

Elastizitätsmodul und Risszähigkeit von CGO wurden auf Basis einer Probe mit 3,4 % Porosität berechnet. Dieser Anteil stimmt mit der Porosität überein, welche in der dicken CGO-Schicht der PVD-Zellen vorliegt. Für YSZ wurden die Werte einer Probe mit 4,6 % Poren genutzt. Da die YSZ-Barriereschichten eine höhere Dichte aufweisen (s. Kapitel 7.1), werden die Risszähigkeit sowie der Elastizitätsmodul in der Zelle etwas höher liegen. Risszähigkeit und der Elastizitätsmodul von YSZ bleiben über die Dicke der Schicht konstant, da die mechanischen Eigenschaften unter den Bedingungen nicht vom Sauerstoffpartialdruck abhängen. Der Elastizitätsmodul beträgt bei 700 °C 137 GPa, bei 750 °C 139 GPa und bei 800 °C 143 GPa. Die Risszähigkeiten liegen bei 0,87 MPa $m^{1/2}$ (700 °C), 0,89 MPa $m^{1/2}$ (750 °C) und 0,94 MPa $m^{1/2}$ (800 °C). CGO hingegen zeigt eine Zunahme der Werte von der Brenngaselektrode zur Luftelektrode mit steigendem Sauerstoffpartialdruck. Dieser Gradient wird ausgeprägter, je höher die Betriebstemperatur ist. Zusätzlich nehmen Risszähigkeit und Elastizitätsmodul mit steigender Temperatur ab. Der Elastizitätsmodul von CGO nimmt über die Elektrolytschicht von der Brenngaselektrode zur Luftelektrode von 155 nach 162 GPa (700 °C), 140 nach 160 GPa (750 °C) und 137 auf 158 GPa (800 °C) zu. Die Risszähigkeit steigt von 1,09 auf 1,16 MPa $m^{1/2}$ (700 °C), 0,94 auf 1,14 MPa $m^{1/2}$ (750 °C) und 0,90 auf 1,12 MPa $m^{1/2}$ (800 °C). Die Werte, die für den Elastizitätsmodul und die Risszähigkeit von CGO für 4 %H_2 berechnet wurden (Tabelle 7.10 und 7.11), passen zu den Werten, welche auf Basis des Modells von Bishop *et al.* [31] ermittelt wurden. Der Elastizitätsmodul und die Risszähigkeit, welche mittels des Modells für die Seite der Luftelektrode bestimmt wurden, stimmen nicht mit den Werten überein, die aus den Impulsanregungsmessungen an Luft bestimmt wurden. Letztere liegen um etwa 12 % höher. Das Modell zur Berechnung der thermochemischen Dehnung von CGO wurde zwar für einen weiten Sauerstoffpartialdruck Bereich aufgestellt. Bei Sauerstoffpartialdrücken über 10^{-15} bar wie sie nahe der Luftelektrode innerhalb der CGO-

Barriereschicht vorliegen und bei denen nur thermische Ausdehnung stattfindet, kommt das Modell jedoch an seine Grenzen [33], [120].

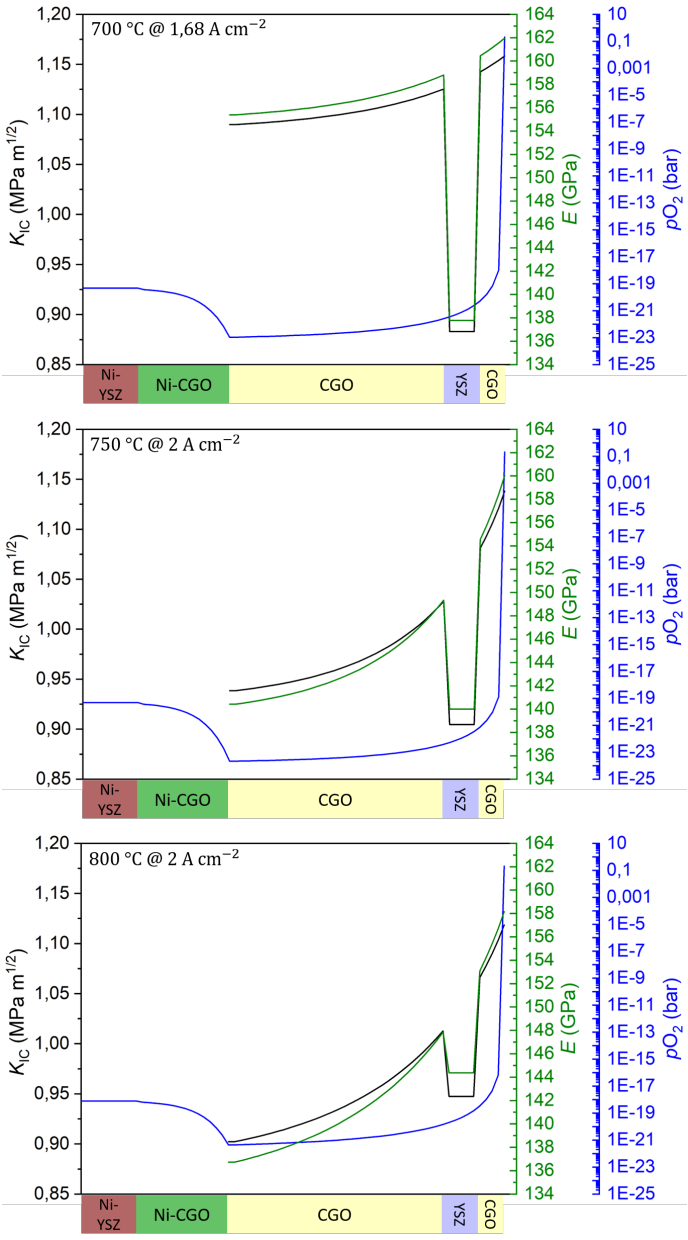


Abbildung 7.25: Risszähigkeit, Elastizitätsmodul und Sauerstoffpartialdruck[a] über den Zellquerschnitt während des Elektrolysebetriebs bei 700, 750 und 800 °C bei der jeweils höchsten Stromdichte. Werte für CGO wurden auf Basis der Impulsanregungsmessung einer Probe mit p = 3,4 %, für YSZ mit p = 4,6 % berechnet.

[a]Die Daten zum Sauerstoffpartialdruck über die Zelle wurde von Christian Lenser (IMD-2) zur Verfügung gestellt.

Tabelle 7.12: Elastizitätsmodul und Risszähigkeit für den pO_2-Bereich, der an der Brenngaselektrode im Elektrolysebetrieb herrschen kann [4]. Die Werte für 800 °C wurden auf Basis von Gleichung 7.10 ermittelt. Basierend darauf sowie basierend auf der chemischen Dehnung [33] wurden Elastizitätsmodul und Risszähigkeit für 700 sowie 750 °C abgeschätzt.

	700 °C		750 °C		800 °C	
$\log(pO_2/\text{bar})$	E (GPa)	K_{IC} (MPa m$^{1/2}$)	E (GPa)	K_{IC} (MPa m$^{1/2}$)	E (GPa)	K_{IC} (MPa m$^{1/2}$)
-18,0					154	1,08
-18,5					153	1,07
-19,0	161	1,15	158	1,12	151	1,05
-19,5	161	1,15	158	1,11	150	1,03
-20,0	161	1,14	157	1,11	147	1,00
-20,5	160	1,14	156	1,10	144	0,97
-21,0	160	1,13	155	1,08	140	0,93
-21,5	159	1,13	153	1,07	135	0,89
-22,0	158	1,12	151	1,05		
-22,5	157	1,10	149	1,02		
-23,0	155	1,09	146	0,99		
-23,5	153	1,07	142	0,95		
-24,0	151	1,04	137	0,91		

8 Fazit

Die mechanische und mikrostrukturelle Charakterisierung von Elektrolysezellen sowie der Elektrolytmaterialen erlaubt einen Einblick in das Versagen der Zelle während des Elektrolysebetriebs. Die Herstellungsmethode des Dreischichtelektrolyten, insbesondere der Barriereschichten, hat einen starken Einfluss auf dessen Mikrostruktur. Zellen, bei denen die Brenngaselektrode und die dicke CGO-Schicht mittels Siebdruck und die Barriereschichten über physikalische Gasphasenabscheidung im Anschluss an das Co-Sintern aufgebracht wurden, zeigen mit etwa 4 % eine geringe Porosität im Vergleich zu Zellen, die vollständig über Siebdruck und Co-Sintern hergestellt wurden. Die Poren liegen größtenteils isoliert voneinander vor und weisen meist einen Durchmesser von bis zu 700 nm auf. Es kommt jedoch auch zur Bildung von vereinzelten größeren Poren, deren Durchmesser oder Länge bei über 1,5 µm liegt, unmittelbar unter den Barriereschichten. Sind diese Poren zu groß, kann es zu Undichtigkeiten der darüber liegenden dünnen Barriereschichten kommen. Durch den Siebdruck der Barriereschichten und das Co-Sintern der Halbzelle kommt es zur Interdiffusion zwischen CGO und YSZ auf beiden Seiten der YSZ-Barrierschicht sowie einer ausgeprägten Grenzflächenporosität. Diese Poren zeigen eine starke Vernetzung, zum einen direkt an der Grenzfläche, zum Teil aber auch mehr Verbindungen über die Dicke der CGO-Elektrolytschicht. Besonders die durch den Siebdruck hergestellte dickere YSZ-Schicht ist von Vorteil, da sie Poren und Defekte in der dicken CGO-Schicht besser abdecken kann als eine sehr dünne PVD-Schicht. Gaslecks und elektrische Kurzschlüsse sind daher bei siebgedruckten Zellen weniger wahrscheinlich als bei Zellen, welche mittels PVD abgeschiedene Barriereschichten besitzen.

Anhand von Messungen sowie Berechnungen des mechanischen Verhaltens von CGO- und YSZ-Pellets unter verschiedenen Bedingungen konnte das Verhalten der Materialien innerhalb von Zellen abgeschätzt werden. YSZ zeigt keine Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der umgebenden Atmosphäre und deren Sauerstoffpotential. Aufgrund der Betriebstemperatur von 700-800 °C nehmen sowohl Elastizitätsmodul als auch die Risszähigkeit im Betrieb stark ab im Vergleich zu den Werten bei Raumtemperatur. Der Elastizitätsmodul und die Risszähigkeit von CGO hingegen zeigen aufgrund der chemi-

schen Dehnung oberhalb von 600 °C unter reduzierender Atmosphäre eine starke Verringerung. Besonders die Abnahme der Risszähigkeit mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck kann für die Zelle und deren Versagen ausschlaggebend sein.

In vorangegangenen Untersuchungen von Lenser *et al.* [4] kam es bei 700 °C und einer Stromdichte von 1,68 A cm^{-2} zum Versagen der Zelle. Unter den Betriebsbedingungen liegt innerhalb der Elektrolytschicht ein Gradient des Sauerstoffpartialdrucks vor, welcher in Richtung der Luftelektrode zunimmt und somit innerhalb der Barriereschichten die größte Ausprägung zeigt. Es konnte gezeigt werden, dass die Änderung der mechanischen Eigenschaften über die Zelle stärker ist, je höher die Temperatur. Ebenfalls nehmen E-Modul und Risszähigkeit mit steigender Betriebstemperatur ab.

Neben mikrostrukturellen Veränderungen der Zelle bedingt durch das Versagen gefolgt von der Reoxidation von Teilen des Nickels, konnten weitere Degradationsmechanismen beobachtet werden. Nach 3000 h bei 700 °C und 0,5 A cm^{-2} im Brennstoffzellbetrieb, mit anschließender elektrochemischer Charakterisierung unter Elektrolysebedingungen, konnte trotz Reoxidation eine Verarmung an Nickel in der Elektrode beobachtet werden.

Die Untersuchung einer Zelle nach dem Betrieb und Versagen im Stack konnte zeigen, dass Defekte an der Grenzfläche der dicken CGO-Elektrolytschicht zur YSZ-Schicht Ausgangspunkte für Risse sein können. Besonders, wenn diese in Richtung der Luftelektrode liegen. Hier nehmen der Sauerstoffpartialdruck und die Risszähigkeit zwar zu, jedoch beginnen sich die mechanischen Spannungen von Druck- (an der Brenngaselektrode) in leichte Zugspannungen zu ändern [4]. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass sich die Risse von dort ausgehend bilden und nicht von Poren an der Brenngaselektrode. In unmittelbarer Umgebung von Poren sind die mechanischen Parameter der Materialien aufgrund der Spannungskonzentration geringer. Durch undichte Barriereschichten an diesen Stellen, kann es außerdem zu Leckströmen kommen, welche das Material zusätzlich belasten können. Aufgrund der Abnahme der Risszähigkeit zur Brenngaselektrode hin, kommt es zu einer leichten Ausbreitung von Rissen, wenn diese einmal initiiert wurden. Das Wachstum kommt in der Substratschicht schließlich zum Erliegen. Durch Defekte wie Poren oder Mikrorisse sinkt die Risszähigkeit lokal stark und eine Rissausbreitung wird begünstigt. Unter Betriebsbedingungen der Elektrolysezelle nimmt die Risszähigkeit im

beobachteten Porositätsbereich des Elektrolyten näherungsweise linear mit steigender Porosität ab. Abhängig von der Herstellung des Elektrolyten ändert sich die Porosität sowie die Porenverteilung innerhalb der Schicht. Neben der Auftragung der Barriereschichten (physikalische Gasphasenabscheidung und Siebdruck) könnten Vorbehandlung der Pulver, Pasteneigenschaften sowie Änderungen im Sinterprozess die Porenstruktur und somit die Gesamtrisszähigkeit der Schicht beeinflussen. Eine Optimierung der Mikrostruktur des Elektrolyten, besonders die Verringerung der Gesamtporosität, durch den Herstellungsprozess kann mögliche Ausgangspunkte für Rissbildung verringern. Zusätzlich zu Defekten in der dicken CGO-Schicht könnten Risse ebenfalls in der YSZ-Barriereschicht initiiert werden. Durch die chemische Dehnung der CGO-Schichten, steht das YSZ unter Zugspannungen, welche durch die starke Verringerung der Risszähigkeit des Materials im Betrieb leicht zur Rissbildung führen können.

Literatur

[1] Met Office, *Climate Dashboard*, 3.02.2025. Adresse: https://climate.metoffice.cloud/temperature.html#datasets

[2] M. NI, M. LEUNG und D. LEUNG, „Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 33, Nr. 9, S. 2337–2354, 2008, ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.048

[3] International Energy Agency, *Global Hydrogen Review 2024*, 2024. Adresse: https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024

[4] C. Lenser, J. Zhang, N. Russner, A. Weber, O. Guillon und N. H. Menzler, „Electro-chemo-mechanical analysis of a solid oxide cell based on doped ceria“, *Journal of Power Sources*, Jg. 541, S. 231 505, 2022, ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231505

[5] Y. Chen, X. Wu, H. Hu und J. Zhang, „System level performance analysis and parameter optimization of hydrogen production based on solid oxide electrolytic cell“, *Applied Energy*, Jg. 347, S. 121 329, 2023, ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2023.121329

[6] Hydrogen Tech World, *World's largest SOEC electrolyzer achieves record efficiency*, 19.04.2022. Adresse: https://hydrogentechworld.com/worlds-largest-soec-electrolyzer-achieves-record-efficiency

[7] J. Zhang, C. Lenser, N. Russner, A. Weber, N. H. Menzler und O. Guillon, „Boosting intermediate temperature performance of solid oxide fuel cells via a tri–layer ceria–zirconia–ceria electrolyte“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 106, Nr. 1, S. 93–99, 2022, ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/jace.18482

[8] A. Nenning, C. Bischof, J. Fleig, M. Bram und A. K. Opitz, „The Relation of Microstructure, Materials Properties and Impedance of SOFC Electrodes: A Case Study of Ni/GDC Anodes“, *Energies*, Jg. 13, Nr. 4, S. 987, 2020. DOI: 10.3390/en13040987

[9] S. J. Kim, K. J. Kim und G. M. Choi, „A novel solid oxide electrolysis cell (SOEC) to separate anodic from cathodic polarization under high electrolysis current“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 40, Nr. 30, S. 9032–9038, 2015, ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.143

[10] S. Harboe, A. Schreiber, Margaritis N., L. Blum, O. Guillon und N. H. Menzler, „Manufacturing Cost Model for Planar 5 kWel SOFC Stacks at Forschungszentrum Jülich“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 45, S. 8015–8030, 2020, ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.082

[11] H. Uchida, S.-i. Arisaka und M. Watanabe, „High Performance Electrode for Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cells La(Sr)CoO3 Cathode with Ceria Interlayer on Zirconia Electrolyte“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Jg. 2, Nr. 9, S. 428–430, 1999. DOI: 10.1149/1.1390860

[12] V. Vibhu, S. Yildiz, I. C. Vinkke, R.-A. Eichel, J.-M. Bassat und L. G. J. de Haart, „High Performance LSC Infiltrated LSCF Oxygen Electrode for High Temperature Steam Electrolysis Application“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 166, Nr. 2, F102–F108, 2019, ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0741902jes

[13] F. Zhao, R. Peng und C. Xia, „LSC-based electrode with high durability for IT-SOFCs“, *Fuel Cells Bulletin*, Jg. 2008, Nr. 2, S. 12–16, 2008. DOI: 10.1016/S1464-2859(08)70106-8

[14] G. Delette u. a., „Thermo-elastic properties of SOFC/SOEC electrode materials determined from three-dimensional microstructural reconstructions“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 38, Nr. 28, S. 12 379–12 391, 2013, ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.027

[15] W. Sitte, E. Bucher und W. Preis, „Nonstoichiometry and transport properties of strontium-substituted lanthanum cobaltites“, *Solid State Ionics*, Jg. 154-155, S. 517–522, 2002. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00503-9

[16] M. Søgaard, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, F. H. Poulsen und E. Soku, „Oxygen nonstoichiometry and transport properties of substituted lanthanum cobaltite“, *Solid State Ionics*, Jg. 177, S. 3285–3596, 2006. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.09.005

[17] A. Petric, P. Huang und F. Tietz, „Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes“, *Solid State Ionics*, Jg. 135, S. 719–725, 2000. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00394-5

[18] M. Mogensen, N. M. Sammes und G. A. Tompsett, „Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria“, *Solid State Ionics*, Jg. 129, Nr. 1, S. 63–94, 2000. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00318-5

[19] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*, 2. Aufl. Wiesbaden, Germany: Springer Vieweg, 2018. DOI: 10.1007/978-3-658-21829-4

[20] L. E. Smart und E. A. Moore, *Solid State Chemistry*, 3. Aufl. Florida, USA: Taylor & Francis Group, LLc, 2005.

[21] S. Giraud und J. Canel, „Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature“, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 28, S. 77–83, 2008, ISSN: 09552219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.009

[22] K. Prabhakaran, M. O. Beigh, J. Lakra, N. M. Gokhale und S. C. Sharam, „Characteristics of 8 mol% yttria stabilized zirconia powder prepared by spray drying process“, *Journal of Materials Processing Technology*, Jg. 189, S. 178–181, 2007. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.01.019

[23] X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan und L. G. Yu, „Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 335, S. 246–252, 2002. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01935-9

[24] D. Szymczewska, J. Karczewski, A. Chrzan und P. Jasinski, „CGO as a barrier layer between LSCF electrodes and YSZ electrolyte fabricated by spray pyrolysis for solid oxide fuel cells“, *Solid State Ionics*, Jg. 302, S. 113–117, 2017. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.11.008

[25] M. Riegraf, F. Han, N. Sata und R. Costa, „Intercalation of Thin-Film Gd-Doped Ceria Barrier Layers in Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells: Physicochemical Aspects“, *ACS applied materials & interfaces*, Jg. 13, Nr. 31, S. 37 239–37 251, 2021. DOI: 10.1021/acsami.1c11175

[26] J. Szász u. a., „Nature and Functionality of La0.58Sr0.4Co0.2Fe0.8O3-d / Gd0.2Ce0.8O2-d / Y0.16Zr0.84O2-d Interfaces in SOFCs“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 165, Nr. 10, F898–F906, 2018, ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.0031811jes

[27] H. Uchida, S.-i. Arisaka und M. Watanabe, „High performance electrodes for medium-temperature solid oxide fuel cells: Activation of La(Sr)CoO3 cathode with highly dispersed Pt metal electrocatalysts“, *Solid State Ionics*, Jg. 135, S. 347–351, 2000. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00465-3

[28] B. C. H. Steele, „Appraisal of Ce1-yGdyO2-y/2 electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C“, *Solid State Ionics*, Jg. 129, S. 95–110, 2000. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00319-7

[29] S. Wang, T. Kobayashi, M. Dokiya und T. Hashimoto, „Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 147, Nr. 10, S. 3606–3609, 2000. DOI: 10.1149/1.1393946

[30] J. Zhang, C. Lenser, N. H. Menzler und O. Guillon, „Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 °C“, *Solid State Ionics*, Jg. 344, S. 115 138, 2020. DOI: 10.1016/j.ssi.2019.115138

[31] S. R. Bishop, K. L. Duncan und E. D. Wachsman, „Thermo-Chemical Expansion of SOFC Materials“, *ECS Transactions*, Jg. 1, Nr. 7, S. 13–21, 2006, ISSN: 1938-6737. DOI: 10.1149/1.2215539

[32] S. Omar und J. C. Nino, „Consistency in the chemical expansion of fluorites: A thermal revision of the doped ceria“, *Acta Materialia*, Jg. 61, Nr. 14, S. 5406–5413, 2013, ISSN: 1359-6454. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.05.029

[33] S. R. Bishop, K. L. Duncan und E. D. Wachsman, „Defect equilibria and chemical expansion in non-stoichiometric undoped and gadolinium-doped cerium oxide“, *Electrochimica Acta*, Jg. 54, Nr. 5, S. 1436–1443, 2009. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.09.026

[34] X.-D. Zhou, B. Scarfino und H. U. Anderson, „Electrical conductivity and stability of Gd-doped ceria/Y-doped zircornia ceramics and thin films“, *Solid State Ionics*, Jg. 175, S. 19–22, 2004. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.09.040

[35] K. L. Duncan, Y. Wang, S. R. Bishop, F. Ebrahimi und E. D. Wachsman, „The role of point defects in the physical properties of nonstoichiometric ceria“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 101, Nr. 4, S. 044 906, 2007, ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.2559601

[36] M. Morales, J. J. Roa, X. G. Capdevila, M. Segarra und S. Piñol, „Mechanical properties at the nanometer scale of GDC and YSZ used as electrolytes for solid oxide fuel cells“, *Acta Materialia*, Jg. 58, S. 2504–2509, 2010, ISSN: 1359-6454. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.12.036

[37] M. Liang, B. Yu, M. Wen, J. Chen, J. Xu und Y. Zhai, „Preparation of NiO–YSZ composite powder by a combustion method and its application for cathode of SOEC“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 35, Nr. 7, S. 2852–2857, 2010, ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.006

[38] M. A. Laguna-Bercero, „Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review“, *Journal of Power Sources*, Jg. 203, S. 4–16, 2012, ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.019

[39] S. E. Wolf u. a., „Solid oxide electrolysis cells – current material development and industrial application“, *Journal of Materials Chemistry A*, Jg. 11, Nr. 34, S. 17 977–18 028, 2023, ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/D3TA02161K

[40] C. Grosselindemann, N. Russner, S. Dierickx, F. Wankmüller und A. Weber, „Deconvolution of Gas Diffusion Polarization in Ni/Gadolinium-Doped Ceria Fuel Electrodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 168, Nr. 12, S. 124 506, 2021, ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1945-7111/ac3d02

[41] C. Lenser, H. Jeong, Y. J. Sohn, N. Russner, O. Guillon und N. H. Menzler, „Interaction of a ceria-based anode functional layer with a stabilized zirconia electrolyte: Considerations from a materials perspective“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 101, Nr. 2, S. 739–748, 2018, ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/jace.15214

[42] A. SCIAZKO, T. SHIMURA, Y. KOMATSU und N. Shikazono, „Ni-GDC and Ni-YSZ electrodes operated in solid oxide electrolysis and fuel cell modes“, *Journal of*

Thermal Science and Technology, Jg. 16, Nr. 1, JTST0013–JTST0013, 2021. DOI: 10.1299/jtst.2021jtst0013

[43] H. Uchida, M. E. Brito und H. Nishino, „Depth-direction analysis of nickel depletion in a Ni–gadolinia-doped ceria hydrogen electrode after steam electrolysis operation“, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Jg. 129, Nr. 2, S. 111–117, 2021. DOI: 10.2109/jcersj2.20189

[44] A. Zerki, K. Herbrig, M. Knipper, J. Parisi und T. Plaggenborg, „Nickel Depletion and Agglomeration in SOFC Anodes During Long–Term Operation“, *FUEL CELLS*, Jg. 17, Nr. 3, S. 359–366, 2017. DOI: 10.1002/fuce.201600220

[45] S. Zhu, Y. Wang, Y. Rao, Z. Zhan und C. Xia, „Chemically-induced mechanical unstability of samaria-doped ceria electrolyte for solid oxide electrolysis cells“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 39, Nr. 24, S. 12 440–12 447, 2014, ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.051

[46] J. B. Wachtman, W. R. Cannon und M. J. Matthewson, *Mechanical properties of ceramics*, 2. Aufl. NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009. DOI: 10.1002/9780470451519

[47] Gijsbertus de With, *Structure, Deformation, and Integrity of Materials*. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. DOI: 10.1002/9783527612031

[48] C. B. Carter und M. B. Norton, *Ceramic Materials*. New York, USA: Springer Science+Buisness Media, 2013. DOI: 10.1007/978-1-4614-3523-5

[49] K. Amezawa, T. Kushi, K. Sato, A. Unemoto, S.-i. Hashimoto und T. Kawada, „Elastic moduli of Ce0.9Gd0.1O2-d at high temperatures under controlled atmospheres“, *Solid State Ionics*, Jg. 198, S. 32–38, 2011. DOI: 10.1016/j.ssi.2011.07.009

[50] Z. Chen, X. Wang, V. Bhakhri, F. Giuliani und A. Atkinson, „Nanoindentation of porous bulk and thin films of La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3−d“, *Acta Materialia*, Jg. 61, Nr. 15, S. 5720–5734, 2013, ISSN: 1359-6454. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.016

[51] J. C. Wang, „Young's modulus of porous materials: Part 1 Theoretical derivation of modulus-porosity correlation“, *Journal of Materials Science*, Jg. 19, S. 801–808, 1984, ISSN: 0022-2461. DOI: 10.1007/BF00540451

[52] K. K. Phani und S. K. Niyogi, „Young's modulus of porous brittle solids“, *Journal of Materials Science*, Jg. 22, S. 257–263, 1987, ISSN: 0022-2461. DOI: 10.1007/BF01160581

[53] R. E. Fryxell und B. A. Chandler, „Creep, Strength, Expansion, and Elastic Moduli of Sintered BeO As a Function of Grain Size, Porosity, and Grain Orientation“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 47, Nr. 6, S. 283–291, 1964, ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb14417.x

[54] Y. Wang, K. L. Duncan, E. D. Wachsman und F. Ebrahimi, „The effect of oxygen vacancy concentration on the elastic modulus of fluorite-structured oxides“, *Solid State Ionics*, Jg. 178, Nr. 1-2, S. 53–58, 2007. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.11.003

[55] T. Taguchi, S. Watanabe, K. Sato und T. Hashida, „High Temperature Strength and Elastic Properties of Doped Ceria under Various Oxygen Partial Pressures“, *ECS Transactions*, Jg. 68, Nr. 1, S. 375–385, 2015, ISSN: 1938-6737. DOI: 10.1149/06801.0375ecst

[56] P. Gao, A. Bolon, M. Taneja, X. Zhilin, N. Orlovskaya und M. Radovic, „Thermal expansion and elastic moduli of electrolyte materials for high and intermediate temperature solid oxide fuel cell“, *Solid State Ionics*, Jg. 300, S. 1–9, 2017. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.11.015

[57] P. Boch und J.-C. Niepce, Hrsg., *Ceramic Materials : Processes, Properties and Applications*. London, UK: ISTE Ltd., 2007. DOI: 10.1002/9780470612415

[58] H. Czichos, T. Saito und L. Smith, Hrsg., *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Germany: Springer Science+Buisness Media, 2006. DOI: 10.1007/978-3-540-30300-8

[59] B. R. Lawn, „Physics of Fracture“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 66, Nr. 2, S. 83–91, 1983, ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb09980.x

[60] V. Gulizzi, C. H. Rycroft und I. Benedetti, „Modelling intergranular and transgranular micro-cracking in polycrystalline materials“, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Jg. 329, S. 168–194, 2018, ISSN: 00457825. DOI: 10.1016/j.cma.2017.10.005

[61] R. H. Kraft und J. F. Molinari, „A statistical investigation of the effect of grain boundary properties on transgranular fracture“, *Acta Materialia*, Jg. 56, S. 4739–4749, 2008, ISSN: 1359-6454. DOI: 10.1016/j.actamat.2008.05.036

[62] A. S. Wagh, J. P. Singh und R. B. Poeppel, „Dependence of ceramic fracture properties on porosity“, *Journal of Materials Science*, Jg. 28, S. 3589–3593, 1993, ISSN: 0022-2461. DOI: 10.1007/BF01159841

[63] H. Jelitto und G. A. Schneider, „Fracture toughness of porous materials - Experimental methods and data“, *Data in brief*, Jg. 23, S. 103 709, 2019. DOI: 10.1016/j.dib.2019.103709

[64] E. Mazhnik und A. R. Oganov, „A model of hardness and fracture toughness of solids“, *Journal of Applied Physics*, Jg. 126, S. 125 109, 2019, ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.5113622

[65] K. Sato, H. Yugami und T. Hashida, „Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics“, *Journal of Materials Science*, Jg. 39, S. 5765–5770, 2004. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000040087.37727.cd

[66] R. Huang, Y. Sun und Z. Yang, „Multi-scale numerical simulation of fracture behavior for the gadolinia-doped ceria (GDC) under mechano-electrochemical coupling fields at high temperature“, *International Journal of Solids and Structures*, Jg. 286-287, S. 112 564, 2024. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2023.112564

[67] R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, K. Uma, R. M. Jiménez, M. López und C. P. Camurri, „Microhardness and fracture toughness of Ce0.9Gd0.1O1.95 for manufacturing solid oxide electrolytes“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 517, S. 91–96, 2009. DOI: 10.1016/j.msea.2009.03.046

[68] A. Selçuk und A. Atkinson, „Strength and Toughness of Tape-Cast Yttria-Stabilized Zirconia“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 83, Nr. 8, S. 2029–2035, 2000, ISSN: 00027820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01507.x

[69] J. Wan u. a., „Fracture characteristics of freestanding 8 wt% Y2O3-ZrO2 coatings by single edge notched beam and Vickers indentation tests“, *Materials Science and Engineering A*, Jg. 581, S. 140–144, 2013. DOI: 10.1016/j.msea.2013.05.086

[70] A. Macwan, M. Marr, O. Kesler und D. L. Chen, „Microstructure, hardness, and fracture toughness od suspension plasma sprayed yttria-stabilized zirconia electrolytes on stainless steel substrates“, *Thin Solid Films*, Jg. 584, S. 23–28, 2015. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.11.052

[71] J. Joos, T. Carraro, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, „Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling“, *Journal of Power Sources*, Jg. 196, Nr. 17, S. 7302–7307, 2011, ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.006

[72] B. Rüger, J. Joos, A. Weber, T. Carraro und E. Ivers-Tiffée, „3D Electrode Microstructure Reconstruction and Modelling“, *ECS Transactions*, Jg. 25, Nr. 2, S. 1211–1220, 2009, ISSN: 1938-6737. DOI: 10.1149/1.3205650

[73] J. Joos, M. Ender, T. Carraro, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, „Representative volume element size for accurate solid oxide fuel cell cathode reconstructions from focused ion beam tomography data“, *Electrochimica Acta*, Jg. 82, S. 268–276, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.133

[74] W. M. Harris und W. K. Chiu, „Determining the representative volume element size for three-dimensional microstructural material characterization. Part 1: Predictive models“, *Journal of Power Sources*, Jg. 282, S. 552–561, 2015, ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.035

[75] J. Joos, M. Ender, I. Rotscholl, N. H. Menzler und E. Ivers-Tiffée, „Quantification of double-layer Ni/YSZ fuel cell anodes from focused ion beam tomography data“, *Journal of Power Sources*, Jg. 246, S. 819–830, 2014, ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.021

[76] M. Ender, J. Joos, T. Carraro und E. Ivers-Tiffée, „Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells“, *Electrochemistry Communications*, Jg. 13, Nr. 2, S. 166–168, 2011, ISSN: 13882481. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.12.004

[77] M. Ender, J. Joos, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, „Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography“, *Journal of Power Sources*, Jg. 269, S. 912–919, 2014, ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.070

[78] J. Serra und L. Vincent, „An overview of morphological filtering“, *Circuits Systems Signal Process*, Jg. 11, Nr. 1, S. 47–108, 1992. DOI: 10.1007/BF01189221

[79] S. Lou, L. Pagani, W. Zeng, X. Jiang und P. J. Scott, „Watershed segmentation of topographical features on freeform surfaces and its application to additively manufactured surfaces“, *Precision Engineering*, Jg. 63, S. 177–186, 2020, ISSN: 01416359. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2020.02.005

[80] Roerdink, J. B. T. M. und A. Meijster, „The Watershed Transformation: Definitions, Algorithms and Parallelization Strategies“, *Fundamenta Informaticae*, Jg. 41, S. 187–228, 2000. DOI: 10.3233/FI-2000-411207

[81] G. Hamarneh und X. Li, „Watershed segmentation using prior shape and appearance knowledge“, *Image and Vision Computing*, Jg. 27, Nr. 1-2, S. 59–68, 2009, ISSN: 02628856. DOI: 10.1016/j.imavis.2006.10.009

[82] Y. Feng und T. Zhang, „Determination of fracture toughness of brittle materials by indentation“, *Acta Mechanica Solida Sinica*, Jg. 28, Nr. 3, S. 221–234, 2015, ISSN: 08949166. DOI: 10.1016/S0894-9166(15)30010-0

[83] P. Clément, S. Meille, J. Chevalier und C. Olagnon, „Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation“, *Acta Materialia*, Jg. 61, Nr. 18, S. 6649–6660, 2013, ISSN: 1359-6454. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.07.005

[84] X. Li und B. Bhushan, „A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications“, *Materials Characterization*, Jg. 48, S. 11–36, 2002. DOI: 10.1016/S1044-5803(02)00192-4

[85] D. A. Lucca, K. Herrmann und M. J. Klopfstein, „Nanoindentation: Measuring methods and applications“, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, Jg. 59, S. 803–819, 2010. DOI: 10.1016/j.cirp.2010.05.009

[86] W. C. Oliver und G. M. Pharr, „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments“, *J. Mater. Res. (Journal of Materials Research)*, Jg. 7, Nr. 6, S. 1564–1583, 1992. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564

[87] E. E. Gdoutos, *Fracture Mechanics: An Introduction*, 3. Aufl. Cham, Switzerland: Springer Cham, 2020, ISBN: 978-3-030-35098-7. DOI: 10.1007/978-3-030-35098-7

[88] H. Biermann und L. Krüger, Hrsg., *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. DOI: 10.1002/9783527670673

[89] G. Yan u. a., „Influence of sintering temperature on conductivity and mechanical behavior of the solid electrolyte LATP“, *Ceramics International*, Jg. 45, S. 14 697–14 703, 2019, ISSN: 0272-8842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.04.191

[90] B. R. Lawn, G. A. Evans und D. B. Marshall, „Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 63, Nr. 9-10, S. 574–581, 1980, ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1980.tb10768.x

[91] K. Niihara, „A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics“, *Journal of Materials Science Letters*, Jg. 2, S. 221–223, 1983. DOI: 10.1007/BF00725625

[92] K. Niihara, R. Morena und D. P. H. Hasselman, „Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios“, *Journal of Materials Science Letters*, Jg. 1, S. 13–16, 1982. DOI: 10.1007/BF00724706

[93] J. Ast, M. Ghidelli, K. Durst, M. Göken, M. Sebastiani und A. M. Korsunsky, „A review of experimental approaches to fracture toughness evaluation at the microscale“, *Materials and Design*, Jg. 173, S. 107 762, 2019. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107762

[94] A. Moradkhani, V. Panahizadeh und M. Hoseinpour, „Indentation fracture resistance of brittle materials using irregular cracks: A review“, *Heliyon*, Jg. 9, Nr. 9, e19361, 2023, ISSN: 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e19361

[95] G. A. Evans und T. R. Wilshaw, „Quasi-static solid particle damage in brittle solids - I. Observations, analysis and implications“, *Acta Metallurgica*, Jg. 24, Nr. 10, S. 939–956, 1976. DOI: 10.1016/0001-6160(76)90042-0

[96] B. R. Lawn und E. R. Fuller, „Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture“, *Journal of Materials Science*, Jg. 10, S. 2016–2024, 1975, ISSN: 0022-2461. DOI: 10.1007/BF00557479

[97] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn und D. B. Marshall, „A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 64, Nr. 9, S. 533–538, 1981, ISSN: 00027820.

[98] G. A. Evans und E. A. Charles, „Fracture Toughness Determinations by Indentation“, *Journal of the American Ceramic Society - Discussion and Notes*, Jg. 59, Nr. 7-8, S. 371–372, 1976. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x

[99] M. Sebastiani, K. E. Johanns, E. G. Herbert, F. Carassiti und G. M. Pharr, „A novel pillar indentation splitting test for measuring fracture toughness of thin ceramic coatings“, *Philosophical Magazine*, Jg. 95, Nr. 16-18, S. 1928–1944, 2015, ISSN: 1478-6435. DOI: 10.1080/14786435.2014.913110

[100] M. Sebastiani, K. E. Johanns, E. G. Herbert und G. M. Pharr, „Measurement of fracture toughness by nanoindentation methods: Recent advances and future challenges“, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Jg. 19, Nr. 6, S. 324–333, 2015, ISSN: 13590286. DOI: 10.1016/j.cossms.2015.04.003

[101] M. Ghidelli, M. Sebastiani, K. E. Johanns und G. M. Pharr, „Effects of indenter angle on micro–scale fracture toughness measurement by pillar splitting“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 100, S. 5731–5738, 2017, ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/jace.15093

[102] *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration*, Mar 2022.

[103] M. Radovic, E. Lara-Curzio und L. Riester, „Comparison of different experimental techniques for determination of elastic properties of solids“, *Materials Science and Engineering: A*, Jg. 368, Nr. 1-2, S. 56–70, 2004, ISSN: 09215093. DOI: 10.1016/j.msea.2003.09.080

[104] I. I. Popov und M. V. Shitikova, „Impulse excitation technique and its application for identification of material damping: an overview“, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Jg. 962, Nr. 2, S. 022 025, 2020, ISSN: 1757-8981. DOI: 10.1088/1757-899X/962/2/022025

[105] G. Roebben, B. Bollen, A. Brebels, J. van Humbeeck und O. van der Biest, „Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli, and internal friction at room temperature and high temperatures“, *Rev. Sci. Instrum.*, Jg. 68, S. 4511–4515, 1997. DOI: 10.1063/1.1148422

[106] T. Hashida, K. Sato, Y. Takeyama, T. Kawada und J. Mizusaki, „Deformation and Fracture Characteristics of Zirconia and Ceria-Based Electrolytes for SOFCs under Reducing Atmospheres“, *ECS Transactions*, Jg. 25, Nr. 2, S. 1565–1572, 2009, ISSN: 1938-6737. DOI: 10.1149/1.3205692

[107] J. Schindelin u. a., „Fiji: an open-source platform for biological-image analysis“, *Nature methods*, Jg. 9, Nr. 7, S. 676–682, 2012. DOI: 10.1038/nmeth.2019

[108] H. Xu, K. Cheng, M. Chen, L. Zhang, K. Brodersen und Y. Du, „Interdiffusion between gadolinia doped ceria and yttria stabilized zirconia in solid oxide fuel cells: Experimental investigation and kinetic modeling“, *Journal of Power Sources*, Jg. 441, S. 227 152, 2019, ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227152

[109] A. Schwiers, C. Lenser, O. Guillon und N. H. Menzler, „Interdiffusion at electrochemical interfaces between yttria-stabilized zirconia and doped ceria“, *Journal of the European Ceramic Society*, Jg. 43, Nr. 14, S. 6189–6199, 2023, ISSN: 09552219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.015

[110] A. Tsoga, A. Naoumidis und D. Stöver, „Total electrical conductivity and defect structure of ZrO2–CeO2–Y2O3–Gd2O3 solid solutions“, *Solid State Ionics*, Jg. 135, S. 403–409, 2000. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00477-X

[111] J. Malzbender, E. Wessel und R. W. Steinbrech, „Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells“, *Solid State Ionics*, Jg. 176, S. 2201–2203, 2005. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.06.014

[112] A. Atkinson, „Chemically-induced stresses in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes“, *Solid State Ionics*, Jg. 95, S. 249–258, 1997.

[113] A. Muan und E. F. Osborn, *Phase equilibria among oxides in steel making*. Reading, Massachusetts, USA: Reading, Mass., Addison-Wesley Pub. Co, 1965.

[114] E. Lara–Curzio u. a., „On the nonlinear temperature dependence of residual stresses in solid oxide fuel cells“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 104, Nr. 2, S. 1014–1022, 2021, ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/jace.17488

[115] P. Gao, E. Lara-Curzio, R. Trejo und M. Radovic, „Dynamic Mechanical Analysis of Phase Transformations and Anelastic Relaxation in Stabilized Zirconias“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 162, Nr. 1, F14–F22, 2015. DOI: 10.1149/2.0941414jes

[116] T. Kushi, K. Sato, A. Unemoto, S. Hashimoto, K. Amezawa und T. Kawada, „Elastic modulus and internal friction of SOFC electrolytes at high temperatures under controlled atmospheres“, *Journal of Power Sources*, Jg. 196, Nr. 19, S. 7989–7993, 2011, ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.040

[117] M. Radovic, E. Lara-Curzio, R. M. Trejo, H. Wang und W. D. Porter, „Thermophysical Properties of YSZ and Ni-YSZ as a Function of Temperature and Porosity“, in *Advances in Solid Oxide Fuel Cells II*, N. P. Bansal, Hrsg., Hoboken, New Jersey, USA, 2007, S. 79–85. DOI: 10.1002/9780470291337.ch8

[118] Z. He u. a., „Densification and grain growth during early-stage sintering of Ce0.9 Gd0.1O1.95−d in a reducing atmosphere“, *Acta Materialia*, Jg. 58, S. 3860–3866, 2010, ISSN: 1359-6454. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.03.046

[119] A. Loganathan und A. S. Gandhi, „Effect of phase transformations on the fracture toughness of t′ yttria stabilized zirconia“, *Materials Science and Engineering: A*, Jg. 556, S. 927–935, 2012, ISSN: 09215093. DOI: 10.1016/j.msea.2012.07.095

[120] S. Wang, M. Katsuki, T. Hashimoto und M. Dokiya, „Expansion Behavior of Ce1-yGdyO2.0-0.5y-d under Various Oxygen Partial Pressures Evaluated by HTXRD“, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 150, Nr. 7, A952–A958, 2003, ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/1.1580133

Anhang

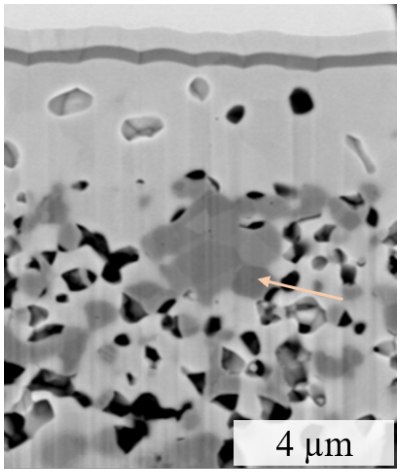


Abbildung A1: Ausschnitt eines Schnittbildes der Zelle PVD-red. In der Ni-CGO-Elektrode ist ein dichter Bereich zu erkennen, in dem einige dunkler gefärbte Körner vorliegen, was dafür sprechen könnte, dass es sich hier um NiO handelt.

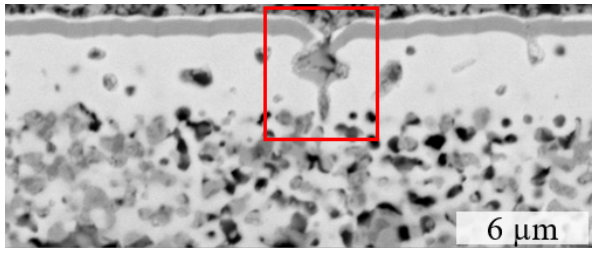


Abbildung A2: Herstellungsdefekt im Elektrolyten. Durch die Pore in der dicken CGO-Schicht sind die beiden Barriereschichten ebenfalls nicht dicht.

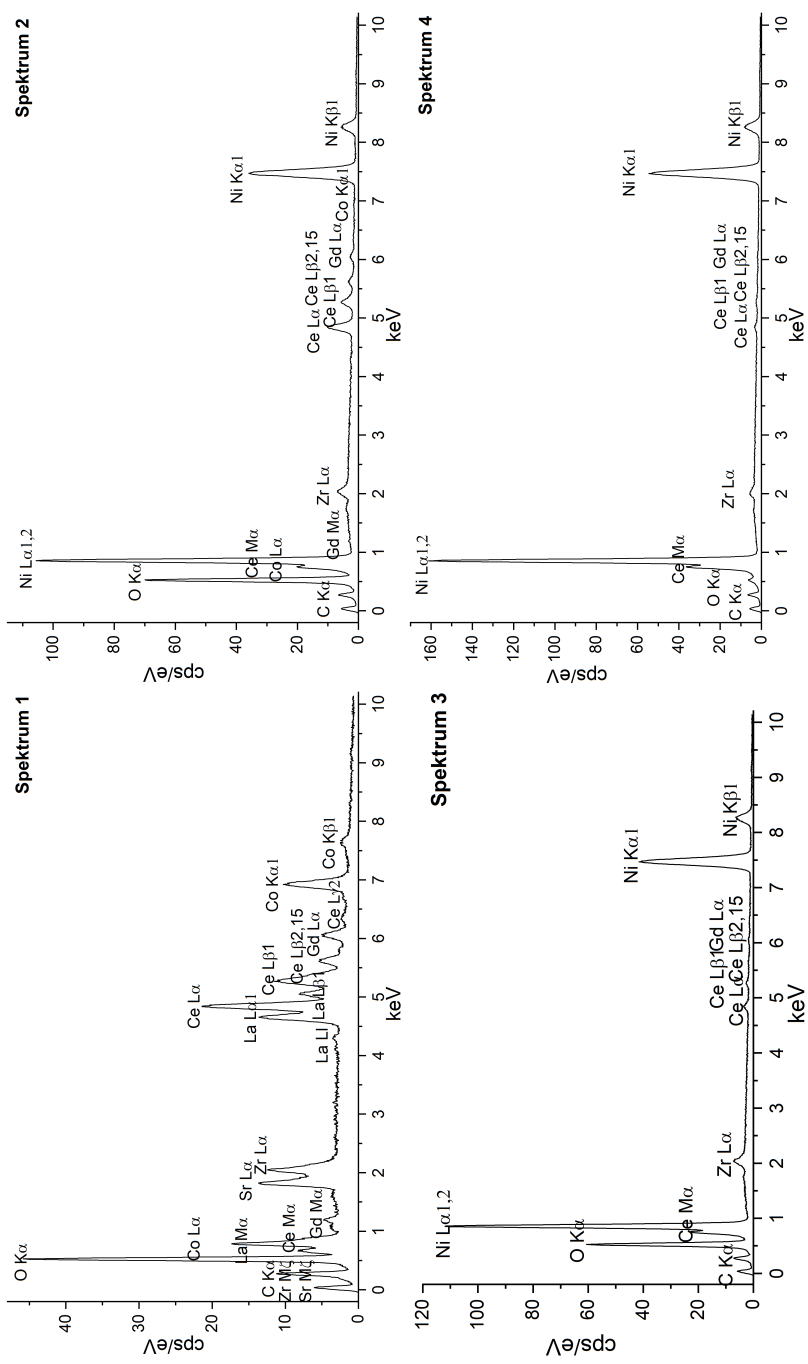


Abbildung A3: EDX-Spektren zu den Punktmessungen in der Umgebung von Defekten im Dreischichtelektrolyten (Abbildung 7.8 und Tabelle 7.2).

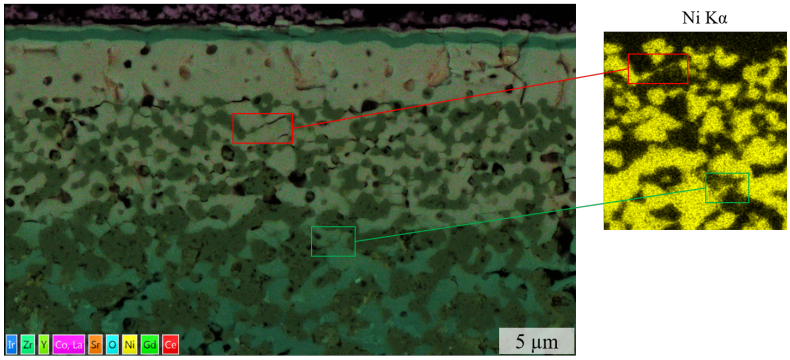
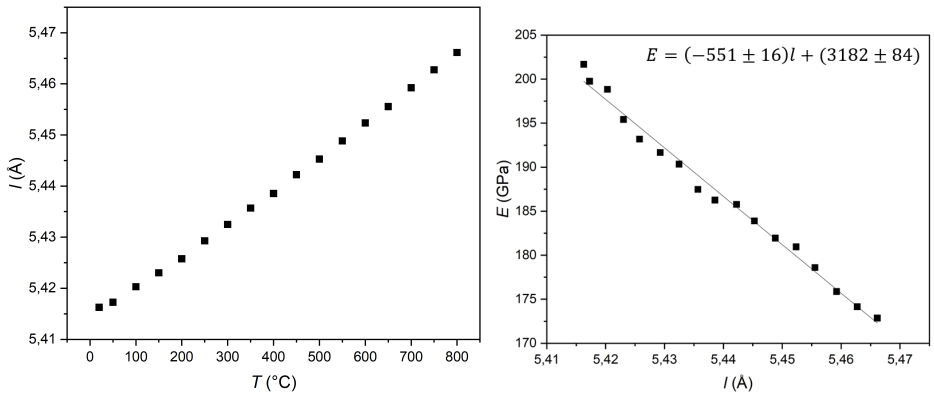


Abbildung A4: Elementverteilung im Querschnitt einer Zelle nach Stackbetrieb. Es sind Risse sowohl in der Elektrolytschicht als auch in der Brenngaselektrode zu erkennen. In einigen der Risse in der Elektrode ist Nickel zu finden, was dafür spricht, dass NiO während der Reoxidation in diese hineingewachsen ist und sich die Risse vor der Reoxidation gebildet haben.

Tabelle A1: Abmessungen, Porosität und zweiter natürlicher Geometriefaktor der YSZ- und CGO-Proben für die Impulsanregungsmessungen

	CGO					YSZ
	1	2	3	4	5	
d (mm)	28,35	28,265	29,12	29,15	29,1325	29,71
h (mm)	3,51	3,5175	3,23225	2,90	3,29	2,57
m (g)	15,27	15,389	14,1049	12,96	14,7112	10,14
ρ(g cm^{-3})	6,90	6,972499	6,55228	6,70	6,708212	5,68
ρ_{rel} (%)	95,55	96,572	90,7518	92,75	92,91153	95,38
p (%)	4,45	3,427998	9,2482	7,25	7,08847	4,62
K_2	8,296317	8,288412	8,413785	8,514585	8,396233	8,619041



(a) (b)

Abbildung A5: (a) Gitterparameter von CGO in Abhängigkeit von der Temperatur.[a] (b) Elastizitätsmodul von CGO ($p = 3.4\,\%$) an Luft in Abhängigkeit vom Gitterparameter.

Tabelle A2: Änderung des Gitterparameters von CGO an Luft sowie in 4 % H_2/Ar in Abhängigkeit von der Temperatur.[a]

	Luft		4 % H_2/Ar	
T (°C)	l (Å)	Δl (%)	l (Å)	Δl (%)
25	5,41628	0	5,41628	0
50	5,41727	0,018278		
100	5,42031	0,074405	5,42141	0,094714
150	5,42303	0,124624		
200	5,42576	0,175028	5,42703	0,198476
250	5,42928	0,240017		
300	5,43248	0,299098	5,43343	0,316638
350	5,43568	0,358179		
400	5,43856	0,411352	5,4405	0,44717
450	5,44224	0,479296		
500	5,44528	0,535423	5,448	0,585642
550	5,44883	0,600966		
600	5,45235	0,665955	5,45923	0,79298
650	5,45555	0,725036	5,47238	1,035766
700	5,45923	0,79298	5,48807	1,325448
750	5,46274	0,857784	5,50332	1,607007
800	5,46614	0,920558	5,51323	1,789974

[a]Die Gitterparameter wurden mittels XRD-Messung von Mikro Ziegner bestimmt.

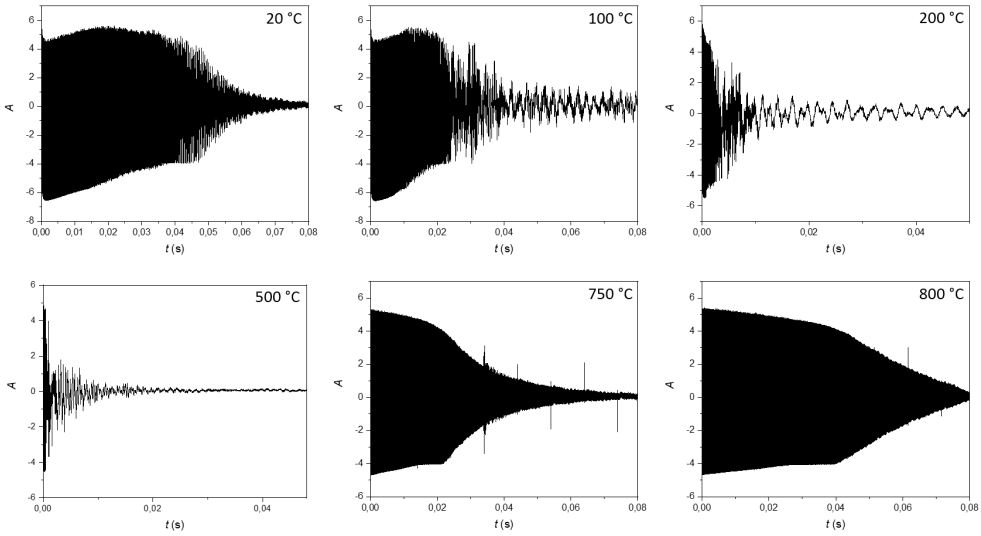
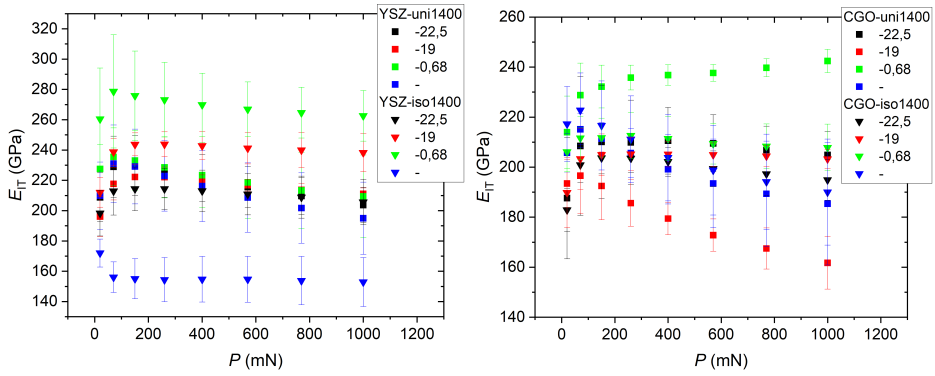


Abbildung A6: Schwingung der YSZ-Probe bei verschiedenen Temperaturen. Es ist zu erkennen, dass die Dämpfung der Schwingung ab 100 °C ausgeprägter wird, bis bei 500 °C ein Maximum erreicht ist. Bis 800 °C nimmt die Stärke der Dämpfung wieder ab.

Tabelle A3: Fit-Parameter aus der Regression der Gleichungen 4.4 und 7.8 an den Elastizitätsmodul sowie die Risszähigkeit von CGO in Abhängigkeit von der Porosität (Abbildung 7.10 und 7.23).

T (°C)	Luft			4 % H_2/Ar		
	$E_{\mathrm{IET},p=0\,\%}$ (GPa)	b_1	b_2	$E_{\mathrm{IET},p=0\,\%}$ (GPa)	b_1	b_2
20	205 ± 8	-0,002 ± 0,013	0,0023 ± 0,0010	204 ± 9	0,001 ± 0,015	0,0020 ± 0,0012
100	202 ± 11	-0,002 ± 0,019	0,0024 ± 0,0016	203 ± 8	0,003 ± 0,014	0,0019 ± 0,0011
200	203 ± 6	0,011 ± 0,010	0,0012 ± 0,0008	201 ± 8	0,005 ± 0,014	0,0018 ± 0,0011
300	199 ± 6	0,010 ± 0,011	0,0013 ± 0,0009	198 ± 7	0,007 ± 0,013	0,0016 ± 0,0010
400	193 ± 7	0,007 ± 0,012	0,0015 ± 0,0010	195 ± 7	0,009 ± 0,016	0,0014 ± 0,0010
500	198 ± 11	0,024 ± 0,020	0,00016 ± 0,0016	192 ± 6	0,011 ± 0,011	0,0012 ± 0,0009
600	196 ± 9	0,011 ± 0,016	0,0004 ± 0,0013	187 ± 5	0,016 ± 0,010	0,0009 ± 0,0008
700	181 ± 6	0,001 ± 0,011	0,0020 ± 0,0009	176 ± 4	0,027 ± 0,007	-0,0001 ± 0,0006
800	182 ± 8	0,011 ± 0,015	0,0013 ± 0,0012	166 ± 4	0,040 ± 0,007	-0,0011 ± 0,0006
T (°C)	$K_{\mathrm{IC},p=0\,\%}$ (MPa m$^{1/2}$)	b_1	b_2	$K_{\mathrm{IC},p=0\,\%}$ (MPa m$^{1/2}$)	b_1	b_2
20	1,65 ± 0,09	-0,003 ± 0,019	0,0035 ± 0,0015	1,64 ± 0,10	0,003 ± 0,022	0,0030 ± 0,0018
100	1,61 ± 0,13	-0,002 ± 0,029	0,0035 ± 0,0024	1,62 ± 0,10	0,005 ± 0,021	0,0028 ± 0,0017
200	1,61 ± 0,07	0,016 ± 0,015	0,0018 ± 0,0013	1,59 ± 0,09	0,008 ± 0,020	0,0026 ± 0,0016
300	1,58 ± 0,07	0,016 ± 0,016	0,0019 ± 0,0013	1,56 ± 0,09	0,011 ± 0,019	0,0023 ± 0,0016
400	1,51 ± 0,08	0,011 ± 0,018	0,0022 ± 0,0015	1,53 ± 0,08	0,014 ± 0,018	0,0021 ± 0,0015
500	1,57 ± 0,13	0,04 ± 0,03	0,0001 ± 0,0023	1,49 ± 0,07	0,018 ± 0,017	0,0018 ± 0,0013
600	1,53 ± 0,10	0,034 ± 0,024	0,0006 ± 0,0020	1,44 ± 0,06	0,024 ± 0,015	0,0013 ± 0,0012
700	1,36 ± 0,07	0,002 ± 0,016	0,0030 ± 0,0013	1,31 ± 0,04	0,041 ± 0,010	-0,0001 ± 0,0008
800	1,38 ± 0,09	0,016 ± 0,022	0,0019 ± 0,0018	1,20 ± 0,04	0,059 ± 0,010	-0,0016 ± 0,0009



(a) (b)

Abbildung A7: Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Last. (a) YSZ (b) CGO. Bei einigen Proben (CGO-uni1400 $\log(p\mathrm{O}_2\ /\mathrm{bar}) = -19$, nicht ausgelagertes CGO) ist zu erkennen, dass der Elastizitätsmodul kein Plateau erreicht.

Tabelle A4: Härte H_{IT} von gesinterten sowie ausgelagerten CGO- und YSZ-Proben bei $P = 1\,\mathrm{N}$.

$\log(p\mathrm{O}_2/\mathrm{bar})$	H_{IT} (GPa)			
	YSZ-iso14	YSZ-uni14	CGO-iso14	CGO-uni14
/	$9{,}3 \pm 1{,}6$	$17{,}1 \pm 1{,}9$	$10{,}5 \pm 1{,}3$	$10{,}4 \pm 0{,}8$
-0,68	$19{,}3 \pm 1{,}2$	$17{,}6 \pm 0{,}6$	$9{,}7 \pm 0{,}5$	$10{,}3 \pm 0{,}4$
-19	$17{,}7 \pm 1{,}4$	$15{,}2 \pm 4{,}1$	$11{,}3 \pm 1{,}3$	$11{,}0 \pm 1{,}7$
-22,5	$14{,}9 \pm 2{,}4$	$17{,}9 \pm 1{,}8$	$9{,}6 \pm 1{,}0$	$10{,}5 \pm 1{,}2$

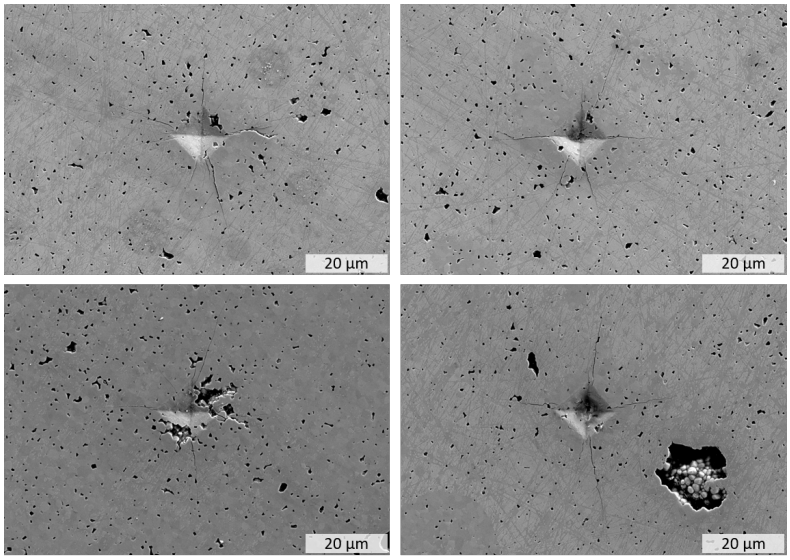


Abbildung A8: Rückstreuelektronenbilder der Vickerseindrücke auf einer Probe der Charge CGO-iso1400. Die Probe wurde unter $CO_2/H_2/Ar$ bei 10^{-19} bar thermisch vorbehandelt.

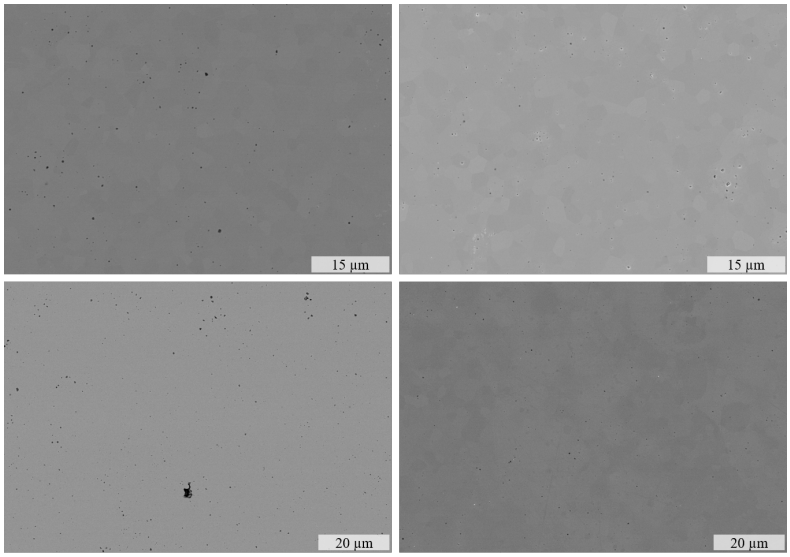


Abbildung A9: Rückstreuelektronenbilder der Oberfläche von YSZ-Proben für die Eindringprüfung.

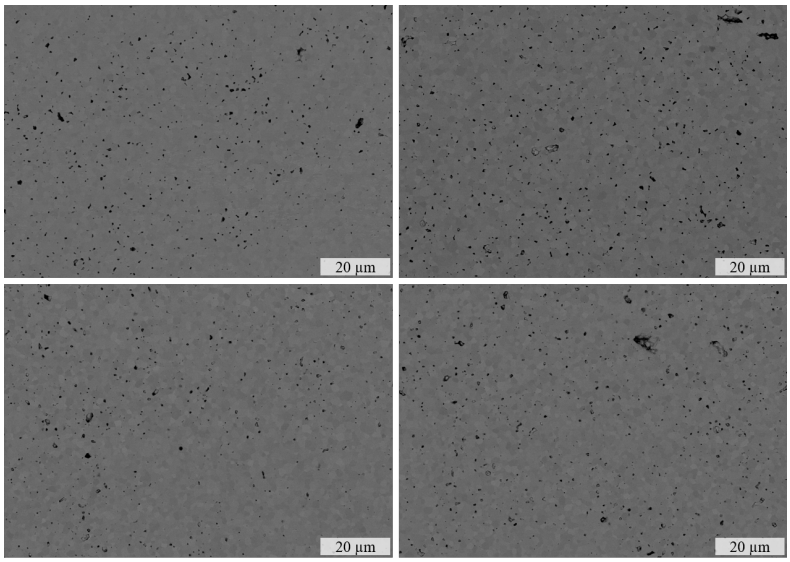


Abbildung A10: Rückstreuelektronenbilder der Oberfläche von CGO-Proben für die Eindringprüfung.

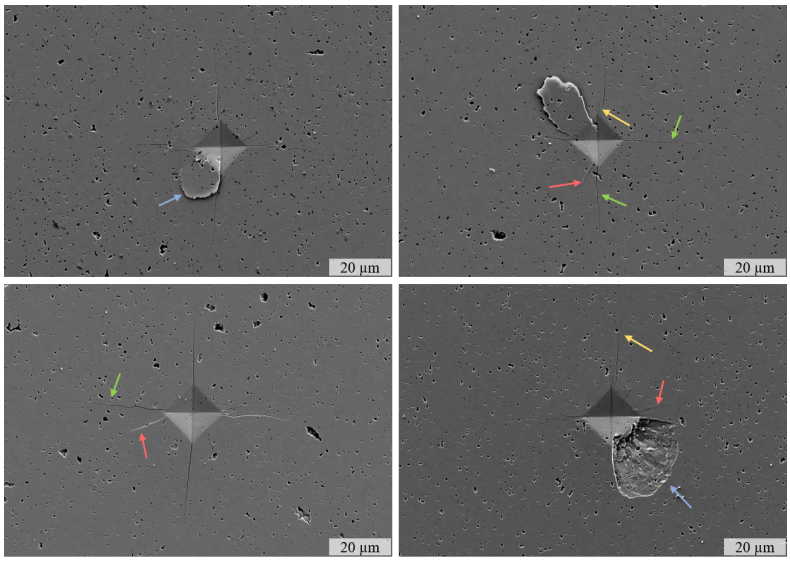


Abbildung A11: Vickerseindrücke in CGO-Proben. Neben den primären Rissen (grün) ausgehend von jeder Ecke sind sekundäre Risse (rot), *chipping* (blau) und *bridging* (gelb) zu erkennen.

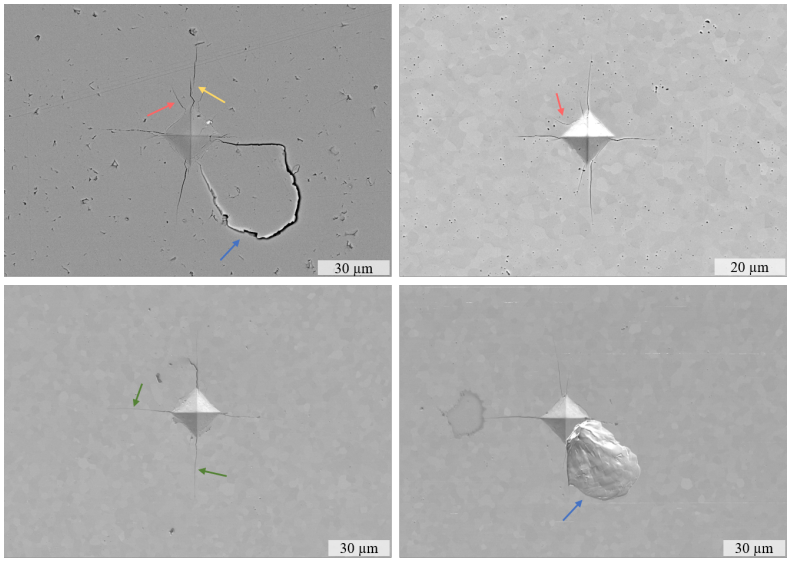


Abbildung A12: Vickerseindrücke in YSZ-Proben. Neben den primären Rissen (grün) ausgehend von jeder Ecke sind sekundäre Risse (rot), *chipping* (blau) und *bridging* (gelb) zu erkennen.

Tabelle A5: Elastizitätsmodul und Härte von YSZ und CGO zur Berechnung der Risszähigkeit über Mikrosäulenspaltung.

	YSZ			CGO		
$\log(pO_2/\text{bar})$	P (mN)	E (GPa)	H (GPa)	P (mN)	E (GPa)	H (GPa)
/	13,9	246 ± 7	$19{,}6 \pm 0{,}7$	6,1	218 ± 17	$11{,}3 \pm 0{,}6$
-19	14,1	248 ± 21	$20{,}0 \pm 2{,}6$	6,2	237 ± 14	$13{,}4 \pm 0{,}8$
-22,5	15,3	210 ± 4	$20{,}3 \pm 0{,}8$	7,4	204 ± 23	$10{,}7 \pm 1{,}4$

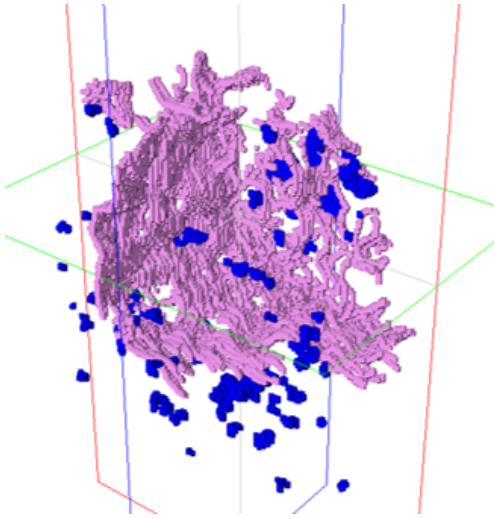


Abbildung A13: Darstellung der Risse und Poren innerhalb der Mikrosäule 7.21 ohne Glättung durch die Erstellung der Oberfläche.

Band / Volume 703
Hot-Spot Formation in Cu(In,Ga)Se_2 Thin Film Solar Cells
S. Nofal (2026), xvii, 131 pp
ISBN: 978-3-95806-903-9

Band / Volume 704
Machine Learning Guidance of Manufacturing Process of Solid Oxide Cells
T. Le Dinh (2026), xxi, 122 pp
ISBN: 978-3-95806-904-6

Band / Volume 705
Drivers of spatiotemporal variability of European terrestrial ecosystem processes
C. Poppe Téran (2026), 254 pp
ISBN: 978-3-95806-905-3

Band / Volume 706
Characterization of Nitrogen Reduction Reaction Catalysts for the electrochemical Ammonia Synthesis
D. Sachse (2026), xi, 235, 6 pp
ISBN: 978-3-95806-907-7

Band / Volume 707
Autonomous Image Analysis to Accelerate the Discovery and Integration of Energy Materials
A. Colliard Granero (2026), xiv, 156 pp
ISBN: 978-3-95806-910-7 (Print)
ISBN: 978-3-95806-911-4 (E-Book)

Band / Volume 708
Effect of Soil Mechanical Properties, Root Tip Geometry, and Mucilage on Penetration Restistance to Root Growth
R. K. Janakiram (2026), xxviii, 98 pp
ISBN: 978-3-95806-914-5 (Print)
ISBN: 978-3-95806-915-2 (E-Book)

Band / Volume 709
European Energy Transition – Germany in the Heart of Europe
T. Klütz, P. Dunkel, T. Busch, J. Linssen, D. Stolten (2026), V, 54 pp
ISBN: 978-3-95806-916-9 (Print)
ISBN: 978-3-95806-917-6 (E-Book)

Band / Volume 710
Development of High-Efficiency Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells
Q. Yang (2026), 264 pp
ISBN: 978-3-95806-920-6 (Print)
ISBN: 978-3-95806-921-3 (E-Book)

Band / Volume 711
No-Regret-Maßnahmen der integrierten Netzplanung mit Fokus auf Wasserstoff
T. G. Busch (2026), xx, 325 pp
ISBN: 978-3-95806-922-0 (Print)
ISBN: 978-3-95806-923-7 (E-Book)

Band / Volume 712
Data-Driven Modeling for Digital Representations in Energy Systems
M. C. Zimmer (2026), xv, 166 pp
ISBN: 978-3-95806-926-8 (Print)
ISBN: 978-3-95806-927-5 (E-Book)

Band / Volume 713
Towards integrated PV applications: development of lightweight silicon heterojunction solar modules and their damp-heat and UV stability
K. Zhang (2026), iii, 179 pp
ISBN: 978-3-95806-928-2 (Print)
ISBN: 978-3-95806-929-9 (E-Book)

Band / Volume 714
Zinc-Based Catalysts for the Electrochemical CO_2 Reduction
I. Stamatelos (2026), vii, 136 pp
ISBN: 978-3-95806-932-9 (Print)
ISBN: 978-3-95806-933-6 (E-Book)

Band / Volume 715
Charakterisierung innovativer keramischer Materialien für Elektrolysezellen
L. P. Wehner (2026), xiv, 110 pp
ISBN: 978-3-95806-936-7 (Print)
ISBN: 978-3-95806-937-4 (E-Book)

Weitere ***Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich*** unter
http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 715
ISBN 978-3-95806-937-4

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH
Forschungszentrum