

A. Soldati, A. Montenegro-Hernandez, L. Baqué, H. Troiani, L. Mogni, A. Schreiber, A. Serquis

Review on Ceramic Interphases by Transmission and Scanning Electron Microscopy

Bewertung keramischer Interphasen mittels Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie

Received: May 12, 2014
Accepted: May 27, 2014

Eingegangen: 12. Mai 2014
Angenommen: 27. Mai 2014
Übersetzung: Tilti Systems

Abstract

The Focused Ion Beam (FIB) technique was used to prepare site-specific samples from interfacial regions of different solid oxide fuel cells assemblies. Transmission and Scanning Electron Microscopy on the FIB foils combined with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) allowed the characterization of the electrode/electrolyte interphases and the determination of its influence on the cell performance after long-term operation conditions. This work reviews two cases: on one hand, $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+d}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) cathodes deposited on both $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ electro-

Kurzfassung

Die FIB-Technik (Focused Ion Beam; Ionenfeinstrahltechnik) wurde zur Präparation ortsspezifischer Proben von Grenzflächen verschiedener Festoxid-Brennstoffzellen-Aggregate verwendet. Transmissions- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der FIB-Folien in Verbindung mit elektrochemischer Impedanz-Spektroskopie (EIS) ermöglichten die Charakterisierung der Elektroden/Elektrolyt-Interphasen und die Bestimmung ihrer Einflüsse auf die Leistung der Zelle nach Langzeitbetrieb. Diese Arbeit bewertet zwei Fälle: Auf der einen Seite $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+d}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) Kathoden an sowohl $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$ als auch $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$

Authors:

Analía Soldati, Alejandra Montenegro-Hernandez, Laura Baqué, Horacio Troiani, Lilita Mogni, Adriana Serquis CONICET – Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET, Av. Bustillo 9500, S.C. de Bariloche (R8402AGP), Río Negro, Argentina.
Anja Schreiber Helmholtz-Zentrum Potsdam, Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Sektion 3.3, Chemie und Physik der Geomaterialien, Telegrafenberg, C 120, D-14473 Potsdam, Germany.

lytes, that react at 900 °C during the adhesion treatment and at temperatures higher than 650 °C during the EIS measurements. These samples present a reaction layer of 10 nm thickness, which contains elements of both phases and was found responsible of the cell performance degradation. On the other hand, $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes showed excellent performance on Ceria electrolytes, even after 1000 h at operation conditions. In that case, the microscopic analyses of FIB foils showed a semi-coherent interphase growth.

1. Introduction

The fuel cell (FC) is an energy converter device that transforms chemical energy from gas fuels into electricity. Contrary to combustion chambers, the contact between the fuel and the oxidant is avoided by the presence of an electrolyte layer. The oxygen reduction reaction takes place on the cathode side, in an oxidizing atmosphere; while the oxidation of the fuel occurs on the anode side, in the presence of a reducing atmosphere. The electrolyte promotes the

Elektrolyten, die während der Verklebung bei 900 °C und während der EIS-Messung bei Temperaturen über 650 °C reagieren. Diese Proben weisen eine 10 nm dicke Reaktionsschicht auf, die Elemente beider Phasen enthält und für den Leistungsabfall der Zellen verantwortlich gemacht wird. Auf der anderen Seite zeigten $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Kathoden an Ceroxid-Elektrolyten ausgezeichnete Leistung, auch nach 1000 h Betriebsdauer. In diesem Fall konnte in der mikroskopischen Analyse der FIB-Folien ein semi-kohärentes Interphasenwachstum nachgewiesen werden.

1. Einleitung

Die Brennstoffzelle (BZ) ist ein Gerät zur Umwandlung von Energie, das die chemische Energie von brennbaren Gasen in Elektrizität umwandelt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Brennkammern wird hier der Kontakt zwischen dem Brennstoff und dem Oxidationsmittel durch eine Elektrolytschicht verhindert. Die Sauerstoffreduktionsreaktion findet kathodenseitig in oxidierender Atmosphäre statt, während die Oxidation des Brennstoffs anodenseitig in reduzierender Atmosphäre

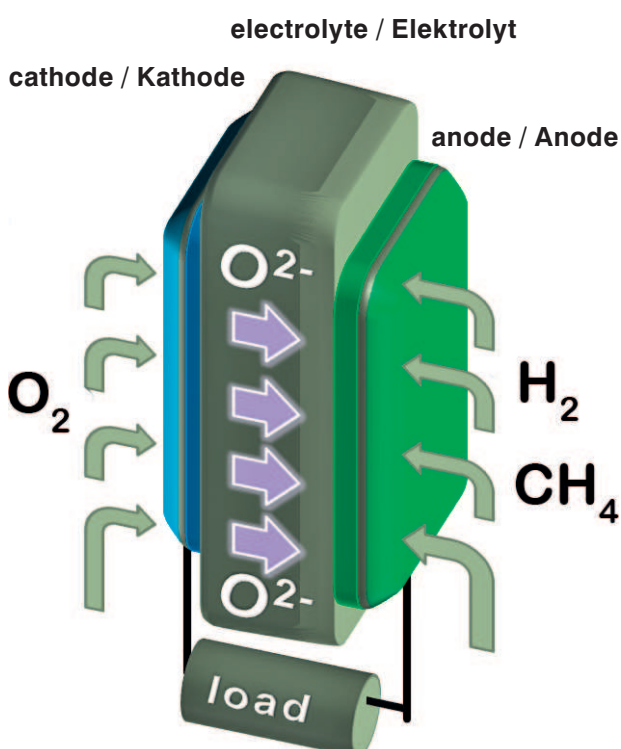


Fig. 1: Schematic draw of a SOFC, showing its three main components: cathode, electrolyte and anode.

Bild 1: Schematische Zeichnung einer Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) mit ihren drei Hauptkomponenten: Kathode, Elektrolyt und Anode.

selective diffusion of species, favouring the electrochemical reaction but avoiding direct combustion processes.

Among the different FCs that are being investigated, those made of solid oxides (SOFCs) assemblies are particularly interesting because they can generate electricity from intermediate to high power ranges (from 2 kW to several hundreds of MW) and are adequate for stationary and mobile applications [1]. However, a disadvantage of the SOFC technology is that the devices operate at high temperatures (between 800 and 1 000 °C) for long periods of time, conditions that challenge materials and interconnectors. The bottle neck is to shift operation temperatures to 500–700 °C without performance detriment by developing new ceramics with better material and electrochemical properties.

Mixed conductors (MIECs) with tailored micro/nano structure allowed optimizing both cathode and anode functions [2–6]. However, bulk material properties and interphase characteristics are decisive in the transfer of the oxygen ions and electrons through the cell and need to be investigated and optimized to increase the device performance and life time.

Electrode/electrolyte interphases in SOFC assemblies present different phases of different composition, density, hardness and porosity in a submicrometer range. Therefore, preparation of microscopy samples of the interfacial zone is of greater importance. The Focused Ion Beam (FIB) technique uses Ga ions to release a sample foil of $15 \times 10 \mu\text{m}$ and around 100 nm thickness from a specific site of the sample. In this way, the ions affect both materials in the same form [7], becoming an excellent option to study the SOFC interphases.

erfolgt. Das Elektrolyt fördert die selektive Diffusion von Spezies, was die elektrochemische Reaktion begünstigt, gleichzeitig jedoch direkte Verbrennungsprozesse verhindert.

Unter den verschiedenen untersuchten Brennstoffzellen-Aggregaten sind die Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) besonders interessant, weil sie Strom im mittleren bis hohen Leistungsbereich erzeugen (ab 2 kW bis zu mehreren hundert MW) und sich sowohl für ortsfeste als auch für mobile Anwendungen eignen [1]. Ein Nachteil der SOFC-Technologie ist jedoch, dass diese Geräte über längere Zeiträume bei hohen Temperaturen arbeiten (zwischen 800 °C und 1 000 °C). Solche Bedingungen stellen eine große Herausforderung für Materialien und Verbindungsleitungen dar. Die Schwierigkeit besteht nun darin, die Betriebstemperaturen durch die Entwicklung neuer Keramik mit besseren Material- und elektrochemischen Eigenschaften ohne Leistungsverlust auf 500–700 °C zu senken.

Gemischte Leiter (MIEC) mit maßgeschneiderter Mikro-/Nanostruktur ermöglichen die Optimierung sowohl der Kathoden- als auch der Anodenfunktion [2–6]. Allerdings sind die Bulk-Eigenschaften und die Charakteristika der Interphase entscheidend für die Übertragung der Sauerstoffionen und Elektronen durch die Zelle und müssen daher untersucht und optimiert werden, um die Leistung und Lebensdauer des Geräts zu erhöhen.

Elektroden/Elektrolyt-Interphasen in SOFC-Aggregaten zeigen unterschiedliche Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung, Dichte, Härte und Porosität im Submikrometerbereich. Aus diesem Grund ist die Präparation von mikroskopischen Proben der Grenzflächenzone von größter Bedeutung. Die FIB-Technik schneidet mit einem Ga-Ionenstrahl eine Probenfolie mit den Maßen $15 \times 10 \mu\text{m}$ und einer Dicke von etwa 100 nm aus einer bestimmten Stelle der Probe heraus. Auf diese Weise wirken die Ionen in derselben Form auf beide Materialien ein [7], eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Untersuchung der SOFC-Interphasen.

This work reviews two cases of MIECs used as SOFC electrodes on Ceria and Zirconia electrolytes. In the first case, LnNi_2O_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) cathodes are studied assembled on the different electrolyte materials. Chemical reactivity is observed under operation conditions, with the consequent performance degradation. The second case comprises the interphase study between an optimum $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCFO) nanostructured cathode, deposited by spin coating on a Ceria electrolyte. No signs of degradation are observed, even after 1000 h operation.

2. Materials and Methods / Experimental Procedure

The electrode samples ($\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ and $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) were synthesized by HMTA (hexamethylenetetramine) method [6, 8]. The synthesis of electrode powders was performed by dissolving the precursors into a solution of acetic acid, HMTA and acetylacetone and by using a ligand to metal molar ratio of 3:1. Nickelate powders were synthesized from La_2O_3 or Nd_2O_3 and $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, while LSCFO powders were obtained from La_2O_3 , SrCO_3 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Each obtained solution was heated until forming a gel, which later was fired at 400°C and calcined afterwards. In the case of nickelate powders, the calcination was performed at 950°C for 12 h, while this procedure was carried out at 750°C during 6 h for the LSCFO powders.

Symmetric cell assemblies (cathode/electrolyte/cathode) were prepared by the spin coating technique. YSZ and CGO electrolyte pellets of 2–4 mm thickness were covered with a layer of slurry containing the electrode powders and organic additives [9]. The pellets were let dry at 100°C for 20 min and the treatment was repeated four times at each side, until reaching an electrode thickness

Diese Arbeit bewertet zwei Anordnungen mit gemischten Leitern, die als SOFC-Elektroden an Ceroxid- und Zirkonoxid-Elektrolyten eingesetzt werden. Im ersten Fall werden an unterschiedlichen Elektrolytmaterialien abgesetzte LnNi_2O_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) Kathoden geprüft. Unter Betriebsbedingungen ist chemische Reaktivität mit dem daraus resultierenden Leistungsabfall zu beobachten. Der zweite Fall umfasst die Untersuchung einer Interphase an einer optimal nanostrukturierten $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCFO) Kathode, die im Spin-Coating-Verfahren auf einem Ceroxid-Elektrolyt abgesetzt wurde. Es sind keinerlei Anzeichen eines Leistungsabfalls zu beobachten, auch nicht nach 1000 Betriebsstunden.

2. Materialien und Verfahren / Versuchsanordnung

Die Elektrodenproben ($\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ und $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) wurden im HMTA (Hexamethylentetramin) Verfahren mittels Synthese hergestellt [6, 8]. Die Synthese von Elektrodenpulver erfolgte durch Auflösen der Ausgangsstoffe in einer Lösung aus Essigsäure, HMTA und Acetylacetone mit einem Ligand/Metall Molverhältnis von 3:1. Die Nickelatpulver wurden aus La_2O_3 oder Nd_2O_3 und $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ synthetisiert, die LSCFO-Pulver wurden aus La_2O_3 , SrCO_3 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Jede so erhaltene Lösung wurde erhitzt, bis sie gelierte. Das Gel wurde später bei 400°C gebrannt und anschließend kalziniert. Die Nickelatpulver-Masse wurde 12 h bei 950°C kalziniert, die Kalzinierung der LSCFO-Pulver erfolgte 6 h bei 750°C .

Die symmetrischen Zellverbände (Kathode/Elektrolyt/Kathode) wurden mittels Spin-Coating-Verfahren hergestellt. YSZ- und CGO-Elektrolytpellets mit einer Stärke von 2–4 mm wurden mit einer Schlammschicht überzogen, in der sich die Elektrodenpulver und organischen Additive befanden [9]. Die Pellets wurden 20 Min. bei 100°C getrocknet und diese Behandlung wurde viermal auf

of 10–50 μm . After that, the assemblies were thermally treated to favor adhesion and sintering. Ln_2NiO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$)/electrolyte cells were heated at 900°C for 2 h, while LSCFO/CGO cells were heat treated at 800°C for 6 h. With the aim of studying the interphases behavior at the cathode side during long periods of time, the electrochemical performances were monitored by using EIS. The experiments were performed by simulating cathode operation conditions under synthetic air flow ($\text{Ar}_2-20\% \text{O}_2$). On one hand, La_2NiO_4 (LNO) and Nd_2NiO_4 (NNO) cathodes were tested in a temperature range from 500 to 800°C during 400 h. On the other hand, LSCFO cathodes were also tested at 500°C for 1 000 h.

After the EIS measurements the samples were analyzed by Transmission (TEM) and Scanning (SEM) Electron Microscopy. A Focused Ion Beam (FIB) device FEI-FIB 200 (Geo-Forschungs-Zentrum Potsdam, Germany) was used to prepare site-specific samples of the interphases. For that, the cells were broken in pieces and mounted in a SEM sample holder, with their interphases or their cathode side upwards. A layer of $15 \times 2 \mu\text{m}$ of Pt was deposited on their surfaces to avoid the material sputtering on the selected areas and a Ga ions gun (operated at 30 kV) was used to extract $10 \times 15 \times 0.2 \mu\text{m}$ slabs. The foils were lift-out with help of a micromanipulator, and the samples were mounted in a Cu holey Carbon TEM grid allowing easier manipulation. The FIB foils were studied at the Centro Atómico Bariloche (Argentina) with a NovaFEI Field Emission Gun (FEG) SEM and two TEM instruments: a Philips CM 200 UT and a TECNAI F20 FEG TEM-STEM microscope equipped with a High-Angle Annular Dark Field (HAADF) detector for STEM imaging. In addition, the three devices were coupled to Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) detectors of

jeder Seite wiederholt, bis man eine Elektrodendicke von 10–50 μm erreicht hatte. Anschließend wurden die Anordnungen thermisch behandelt, um die Adhäsion und Sinterung zu begünstigen. Ln_2NiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)/Elektrolyt-Zellen wurden 2 h auf 900°C erhitzt, während die LSCFO/CGO-Zellen 6 h bei 800°C wärmebehandelt wurden. Die elektrochemischen Abläufe wurden mittels EIS beobachtet, um das Verhalten der Interphasen an der Kathodenseite über einen längeren Zeitraum zu untersuchen. Die Versuche wurden mittels Simulation von Kathodenbetriebsbedingungen unter synthetischem Luftstrom ($\text{Ar}_2-20\% \text{O}_2$) durchgeführt. Die La_2NiO_4 (LNO) und Nd_2NiO_4 (NNO) Kathoden wurden 400 h in einem Temperaturbereich von 500 bis 800°C und die LSCFO-Kathoden wurden 1 000 h bei 500°C getestet.

Nach der EIS-Messung wurden die Proben mittels Transmissions (TEM)- und Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert. Zur Präparation ortsspezifischer Proben der Interphasen wurde eine Focused-Ion-Beam-Anlage FEI-FIB 200 (GeoForschungsZentrum Potsdam, Deutschland) verwendet. Dafür wurden die Zellen in Stücke zerteilt und an einem REM-Probenhalter montiert, jeweils mit den Interphasen oder ihren Kathodenseiten nach oben gerichtet. Eine Pt-Schicht mit den Abmessungen $15 \times 2 \mu\text{m}$ wurde auf den Oberflächen abgesetzt, um zu verhindern, dass das Material in den ausgewählten Bereichen zerstäubt, anschließend wurden mit einem Ga-Ionenstrahl (mit 30 kV) $10 \times 15 \times 0,2 \mu\text{m}$ große Scheiben herausgeschnitten. Diese Folienproben wurden dann mithilfe eines Mikromanipulators abgehoben und die Proben wurden zur einfacheren Handhabung an einem löchrigen Cu Kohlenstoff TEM-Gitter befestigt. Anschließend hat man die FIB-Folien im Centro Atómico Bariloche (Argentinien) mit einem NovaFEI Field Emission Gun (FEG) REM und zwei TEM-Instrumenten untersucht: einem Philips CM 200 UT und einem TECNAI F20 FEG TEM-STEM Mikroskop, ausgestattet mit einem HAADF-Detektor (High-Angle

the company EDAX, that allowed material identification and quantification.

3. Results and Discussion

3.1 Case 1: Interphases showing chemical reactivity

One problem associated with SOFC assemblies operation is the appearance of chemical reactivity between the cell components due to the intermediate (500 °C) to high (1 000 °C) temperatures necessary for their proper function. Diffusion, migration and new phases formation at the material's interphases, which degrade the cell integrity, are reported as consequence of long-term operation. These changes are often responsible of the cell life span reduction and their electrochemical performance detriment. The combination of FIB preparation and microscopy analyses at the interfacial areas help to evaluate the assembly evolution after specific operation conditions.

LNO and NNO nanostructured cathodes of Ruddlesden-Popper phase, deposited by spin coating on dense YSZ and CGO electrolytes, and operated at intermediate to high temperatures during 400 h, showed slight to very degraded interphases. Actually, the degradation was predicted by the EIS measurements reported previously [10, 11]. Those analyses demonstrated that the cell specific resistances increased with time in all cases, deteriorating the assemblies electrochemical properties. Thus FIB-TEM analysis appears as the key to understand these processes in the four cases studied.

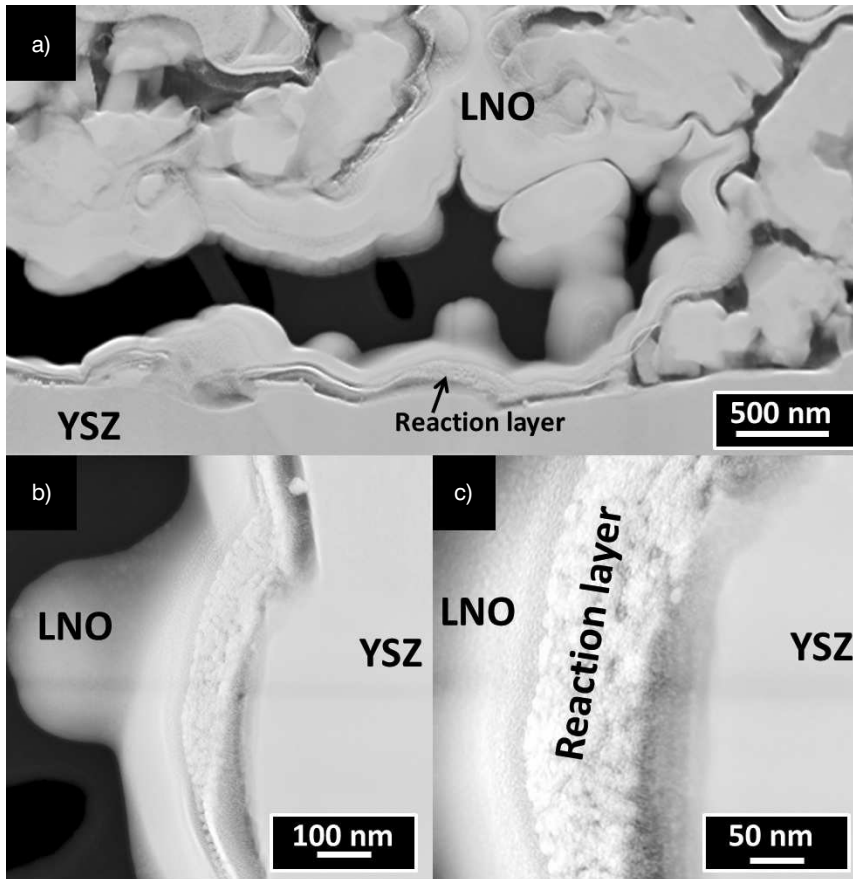
Annular Dark Field) für RTEM Darstellungen. Darüber hinaus wurden die drei Geräte mit EDS-Detektoren (Energy Dispersive Spectroscopy) der Firma EDAX gekoppelt, die eine Materialidentifizierung und -quantifizierung ermöglichten.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Fall 1: Interphasen zeigen chemische Reaktivität

Ein Problem in Zusammenhang mit dem Betrieb von SOFC-Aggregaten ist das Auftreten chemischer Reaktivität zwischen den Zellkomponenten aufgrund der für ihre richtige Funktion erforderlichen mittelhohen (500 °C) bis hohen (1 000 °C) Temperaturen. Diffusion, Migration und die Bildung neuer Phasen an den Materialgrenzschichten, welche die Zellintegrität beeinträchtigen, wurden als Folge des Langzeitbetriebs berichtet. Diese Veränderungen sind häufig für die Verringerung der Zell-Lebensdauer und eine Verschlechterung der elektrochemischen Leistung verantwortlich. Die Kombination aus FIB-Präparation und mikroskopischen Grenzflächenanalysen hilft dabei, den Zustand des Aggregats nach Anwendung spezifischer Betriebsbedingungen zu beurteilen.

Nanostrukturierte LNO- und NNO-Kathoden der Ruddlesden-Popper-Phase, durch Spin-Coating auf dichten YSZ- und CGO-Elektrolyten abgesetzt und bei mittelhohen bis hohen Temperaturen über einen Zeitraum von 400 h in Betrieb, zeigten leicht bis stark degradierte Interphasen. Tatsächlich wurde diese Verschlechterung durch die zuvor angeführten EIS-Messungen vorausgesagt [10, 11]. Diese Analysen zeigten, dass die zellspezifischen Widerstände mit der Zeit in allen Fällen anstiegen und zu einer Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften der Aggregate führten. Daher erscheint die FIB-TEM Analyse als Schlüssel, um die Prozesse in den vier untersuchten Fällen zu verstehen.



Figs. 2a to c: a) STEM image of the reaction zone in a LNO/YSZ assembly after 400 h at operation conditions in an oxidative atmosphere; b) and c) Magnified detail of the reaction zone observed between both materials. This reaction layer might be the cause of the degradation observed in the cell electrochemical properties [10].

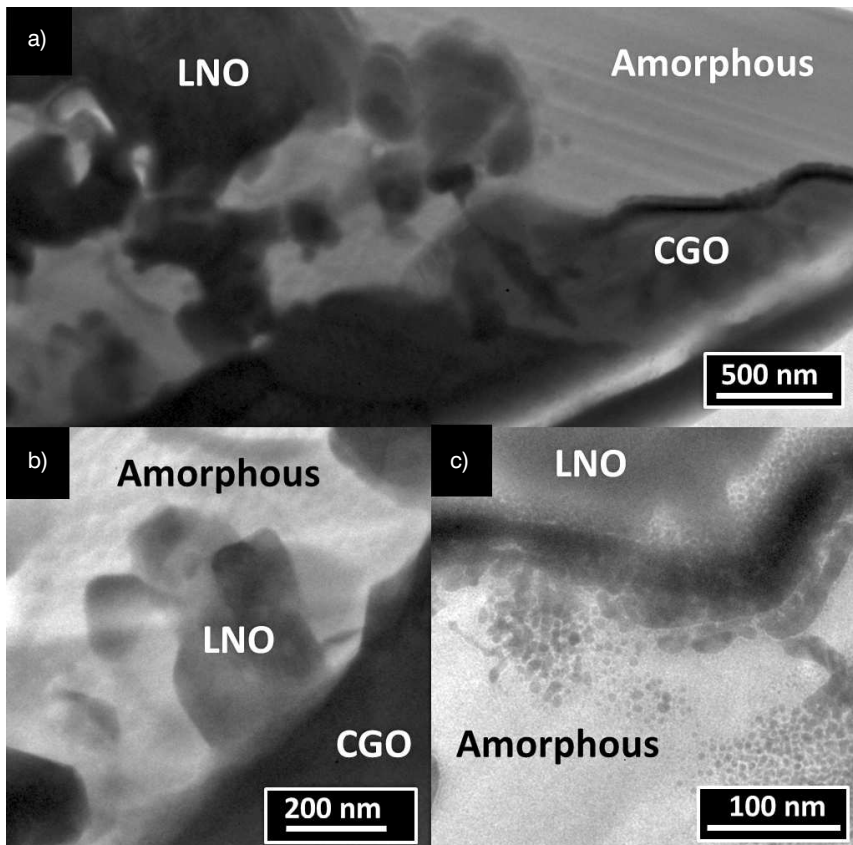
Bild 2a bis c: a) RTEM-Abbildung der Reaktionszone in einem LNO/YSZ-Aggregat nach 400 Betriebsstunden in oxidativer Atmosphäre; b) und c) Vergrößertes Detail der zwischen den beiden Materialien beobachteten Reaktionszone. Diese Reaktionsschicht ist möglicherweise die Ursache für die in den Zellen beobachtete Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften [10].

S-TEM imaging (Fig. 2) revealed the accumulation of some material between the cathode nano-particles and the dense electrolyte, covering a high percentage of the LNO/YSZ interphase, this material is named reaction layer. A magnified detail of this layer is shown in Figs. 2b and 2c. EDS analyses showed that this material was composed of Ni, La and Zr, and electron diffraction studies were in accordance with a polycrystalline structure. These results are in agreement with previously reported X-Ray Diffraction (XRD) data, that allowed the identification of the insulating phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [12]. In consequence, FIB-TEM analyses resulted in precise information about the location and extent of this new phase and its composition.

On the other side, the LNO/CGO interphase (Fig. 3) showed much higher chemical reactivity than the LNO/YSZ assembly. The reaction product, named as amorphous in

R-TEM Bildgebung (Bild 2) zeigte eine geringfügige Materialansammlung zwischen den Kathoden-Nanopartikeln und dem dichten Elektrolyt, das einen großen Teil der LNO/YSZ-Interphase bedeckt. Dieses Material wird als Reaktionsschicht bezeichnet. Eine vergrößerte Detailansicht dieser Schicht ist in den Bildern 2b und 2c zu sehen. EDS-Analysen zeigten, dass sich dieses Material aus Ni, La und Zr zusammensetzt und laut Elektronenbeugungsuntersuchungen eine polykristalline Struktur aufweist. Diese Ergebnisse stimmen mit früher ausgewerteten Röntgenbeugungsdaten (XRD) überein, die eine Identifikation der isolierenden Phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ermöglichten [12]. Folglich lieferten die FIB-TEM-Analysen präzise Informationen über die Lage und Ausdehnung dieser neuen Phase und ihre Zusammensetzung.

Andererseits zeigte die LNO/CGO-Interphase (Bild 3) eine viel höhere chemische Reaktivität als das LNO/YSZ-Aggregat. Das Reaktionsprodukt, in Bild 3 als „amorphous“ (amorph)



Figs. 3a to c: Bright field TEM images of the reaction zone in a LNO/CGO assembly after 400 h at oxidative operation conditions; b) enlarged images showing of the LNO/CGO interface and c) a LNO grain boundary in the cathode region.

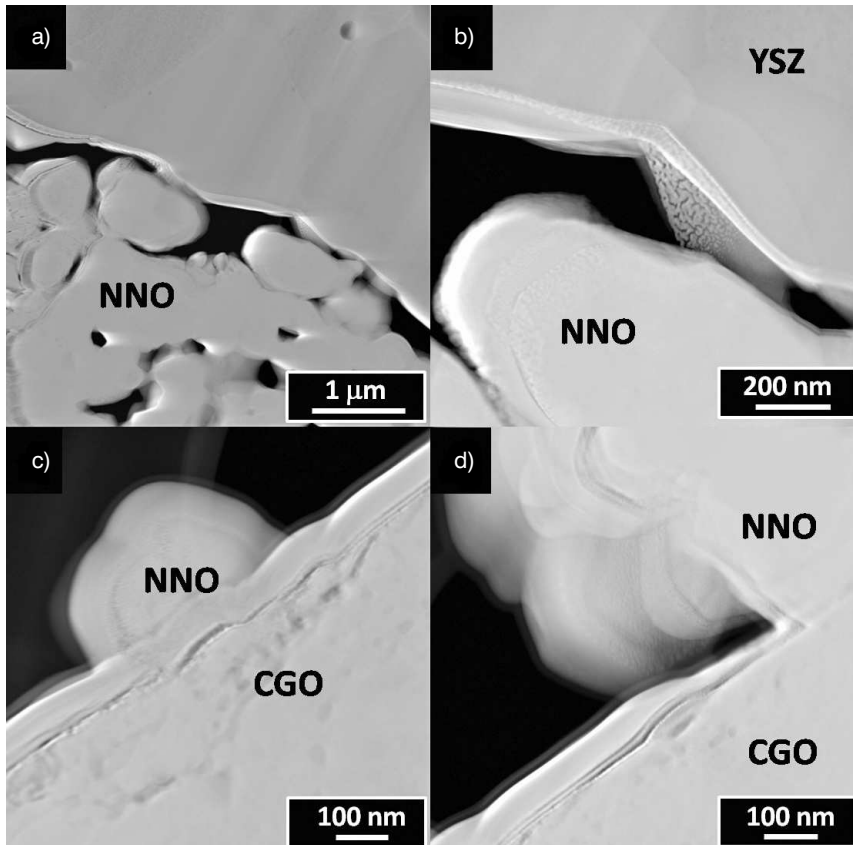
Bilder 3a bis c: TEM-Hellfeldabbildung der Reaktionszone in einem LNO/CGO-Aggregat nach 400 Betriebsstunden in oxidativer Atmosphäre; b) Vergrößerung der LNO/CGO-Grenzfläche und c) einer LNO-Korngrenze in der Kathodenregion.

Fig. 3, was observed not only at the interphase (Fig. 3b), but also surrounding all LNO grains (Fig. 3c). This clearly contrasts with the LNO/YSZ cell, which showed reactivity only at the cathode/electrolyte interphase. EIS analyses demonstrated that the specific resistance values for the LNO/CGO assembly were 20 times higher than those of the LNO/YSZ cell [11], thus, supporting a greater degradation in that assembly.

For the NNO/YSZ and the NNO/CGO interphases (Fig. 4) the presence of chemical reactivity is less evident than for the LNO cathode. This observation was also supported by EIS measurements, which detected slower electrochemical degradation in NNO cathodes operated at 700°C as compared with the observed for LNO cathodes [11, 13]. Again, TEM and STEM on the FIB foils helped to find the predicted degradation zone.

bezeichnet, war nicht nur in der Interphase (Bild 3b) zu beobachten, sondern auch rund um alle LNO-Körner (Bild 3c). Das steht im deutlichen Gegensatz zur LNO/YSZ-Zelle, die nur an der Kathoden/Elektrolyt-Interphase Reaktivität zeigte. EIS-Analysen zeigten, dass die spezifischen Widerstandswerte für das LNO/CGO-Aggregat 20-mal höher als diejenigen der LNO/YSZ-Zelle waren [11] und dadurch eine stärkere Schädigung in diesem Aggregat förderten.

Bei den NNO/YSZ- und NNO/CGO-Interphasen (Bild 4) ist das Vorhandensein von chemischer Reaktivität weniger offensichtlich als an der LNO-Kathode. Diese Beobachtung wurde auch durch EIS-Messungen unterstützt, die im Vergleich zu den untersuchten LNO-Kathoden eine langsamere elektrochemische Verschlechterung an den bei 700°C betriebenen NNO-Kathoden feststellten [11, 13]. Auch hier halfen TEM- und RTEM-Analysen der FIB-Folien dabei, die vorhergesagte Degradationszone zu finden.



Figs. 4a to d: a) and b) STEM images of the reaction zone in the NNO/YSZ assembly after 400 h at oxidative operation conditions; c) and d) STEM images of the NNO/CGO reacted interphase.

Bilder 4a bis d: a) und b) RTEM-Abbildungen der Reaktionszone im NNO/YSZ-Aggregat nach 400 Betriebsstunden unter oxidativen Bedingungen; c) und d) RTEM-Abbildungen der reagierten NNO/CGO-Interphase.

3.2 Case 2: A Semi-Coherent interphase

Contrary to the reaction layer described in the former section with the LNO and NNO cathodes deposited on YSZ and CGO electrolytes, there are other materials that do not show chemical reactivity when working at typical SOFC operation conditions. An interesting example of this type is obtained when an ink done with nano-sized LSCFO powder is deposited on a CGO dense pellet by the spin coating method.

This case is worth to mention because of two reasons: first, despite of the simplicity of the deposition method, the interphase obtained presented an atomic order, close to that observed in samples deposited by complicated and expensive methods, such as Pulsed Laser Deposition [2]; and second, because the assembly tolerated intermediate (500°C) temperatures under long periods of time (1000 h) without evidence of mechanical degradation or growth of a reaction layer [7].

3.2 Fall 2: Eine semi-kohärente Interphase

Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Reaktionsschicht mit LNO- und NNO-Kathoden an YSZ- und XGO-Elektrolyten gibt es andere Materialien, die unter typischen SOFC-Betriebsbedingungen keine chemische Reaktivität aufweisen. Ein interessantes Beispiel für diese Art von Materialien erhält man, wenn man mit LSCFO-Pulver in Nanogröße versetzte Tinte per Spin-Coating-Verfahren auf einem dichten CGO-Pellet absetzt.

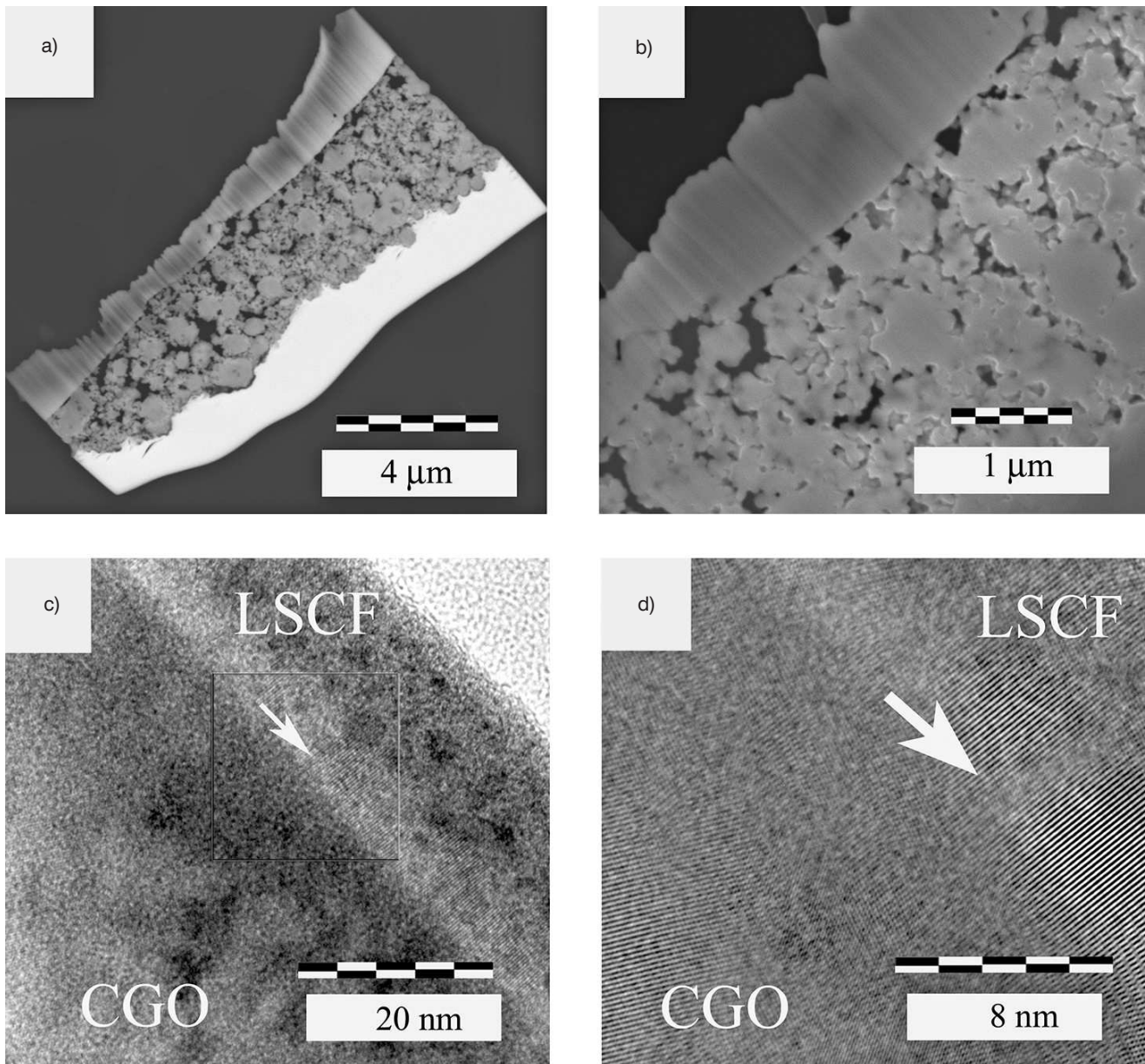
Dieser Fall ist aus zwei Gründen erwähnenswert: erstens zeigte die erzeugte Interphase trotz der Einfachheit des Abscheidungsverfahrens eine Atomanordnung, die der in den mit komplizierten und teuren Verfahren, wie der Pulsed Laser Deposition [2], beschichteten Proben sehr ähnlich ist; und zweitens tolerierte das Aggregat über einen langen Zeitraum (1000 h) mittelhohe Temperaturen (500°C), ohne Anzeichen einer mechanischen Verschlechterung oder des Aufbaus einer Reaktionsschicht [7].

Coherent SOFC interphases are especially interesting when using mixed conductors (MIECs) as electrodes such as LSCFO. These materials conduce both electrons and ions, thus improving the whole cell performance. The SOFC function involves the transfer of oxygen ions (O^{2-}) from the electrode to the electrolyte through the interphase, by an oxygen vacancy diffusion process. Because the cathode material itself is a MIEC, it can transport oxygen ions through its bulk towards the electrolyte. In consequence, it is enough to have good connection between the cathode grains and a large cathode/electrolyte interphase, thus avoiding the need of a triple phase boundary (TPB). Clearly, under these conditions diffusion is favored when the electrode and the electrolyte atoms are semi-coherently oriented and both cell parameters coincide, as is the case observed for LSCFO and CGO.

On one hand, electrode/electrolyte interphases can be tailored to fulfill these conditions. A useful technique to accommodate layers of atoms is the Pulsed Laser Deposition (PLD). In this case, a cathode dense core of desired composition is ablated by Laser pulses at controlled energy and frequency. The sputtered material is deposited on the electrolyte pellet, layer by layer, promoting a coherent growth. Moreover, it allows shaping the cathode with special nano-structured morphologies, which can improve the assembly performance. An example are the vertically aligned nano-pores (VANP), which enhances oxygen reduction reaction kinetics [2, 14]. The drawback of this technique is that it requires complicated and expensive instrumentation. On the other hand, cheaper and less complicated methods are often preferred to assemble SOFCs. Wet methods based on inks, for example, are the most extended ones. However, the interphases obtained in these cases are very dependent on the electrode and the

Kohärente SOFC-Interphasen sind besonders interessant, wenn gemischte Leiter (MIEC) als Elektroden genutzt werden, wie LSCFO. Diese Materialien leiten sowohl Elektronen als auch Ionen und verbessern so die gesamte Zellenleistung. Die SOFC-Funktion beinhaltet die Übertragung von Sauerstoffionen (O^{2-}) von der Elektrode zum Elektrolyt durch die Interphase mittels eines Sauerstoffleerstellen-Diffusionsprozesses. Da das Kathodenmaterial selbst ein gemischter Leiter ist, kann es Sauerstoffionen durch seine Masse zum Elektrolyt transportieren. Folglich ist eine gute Verbindung zwischen den Kathodenkörnern und einer großen Kathoden/Elektroden-Interphase ausreichend, es besteht daher keine Notwendigkeit für eine Dreiphasengrenze (TPB). Unter diesen Bedingungen wird die Diffusion ganz klar begünstigt, wenn die Elektroden- und Elektrolytatom semi-koherent ausgerichtet sind und beide Zellparameter übereinstimmen, wie das bei LSCFO und CGO der Fall ist.

Einerseits ist es möglich, die Elektroden/Elektrolyt-Interphase entsprechend auszulegen, um diese Bedingungen zu erfüllen. Eine nützliche Technik zur Aufnahme von Atomschichten ist die Pulsed Laser Deposition (gepulste Laserabscheidung; PLD). In diesem Fall wird ein dichter Kathodenkern in der gewünschten Zusammensetzung durch Laserimpulse mit kontrollierter Energie und Frequenz abgetragen. Das zerstäubte Material wird Schicht für Schicht auf dem Elektrolytpellet aufgebracht, und fördert so ein kohärentes Wachstum. Darüber hinaus ermöglicht dieses Verfahren die Formung der Kathode mit speziellen nanostrukturierten Morphologien, was wiederum die Aggregatleistung verbessern kann. Ein Beispiel dafür sind die vertikal angeordneten Nanoporen (VANP), welche die Reaktionskinetik der Sauerstoffreaktion verstärken [2, 14]. Der Nachteil dieser Technik ist, dass dazu komplizierte und teure Instrumente nötig sind. Andererseits werden oft günstigere und weniger komplizierte Verfahren für den Bau von Festoxid-Brennstoffzellen bevorzugt. Nassverfahren auf Tintenbasis sind beispielsweise weit verbreitet. Allerdings sind



Figs. 5a to d: a) FEG-SEM image of a LSCFO/CGO FIB foil, showing the interface. The brighter layer on the right side corresponds to the Pt deposited to avoid sputtering in the cut process; b) Magnified zone of the interphase; c) and d) High Resolution images at the LSCFO/CGO interphase, after 1000 h at oxidative operation conditions. The arrows show the interface, where LSCF atoms are semi-coherently oriented with the CGO substrate.

Bilder 5a bis d: a) FEG-REM Abbildung einer LSCFO/CGO FIB-Folie mit Darstellung der Interphase. Die hellere Schicht an der rechten Seite entspricht der Pt Ablagerung, die Zerstäubung während des Schneidens verhindern soll; b) vergrößerter Abschnitt der Interphase; c) und d) hochauflösende Bilder der LSDFO/CGO-Interphase nach 1000 Betriebsstunden unter oxidativen Bedingungen. Die Pfeile zeigen die Grenzfläche, in der die LSCF-Atome semi-kohärent mit dem CGO-Substrat ausgerichtet sind.

substrate characteristics, involving factors such as ink composition and viscosity, electrolyte texture and surface characteristics, grain sizes, deposition speed, and subsequent thermal treatments [9]. Un-

die in diesen Fällen erzielten Interphasen extrem abhängig von der Elektrode und den Substrateigenschaften – unter anderem Faktoren wie Tintenzusammensetzung und Viskosität, Textur und Oberflächeneigenschaften des Elektrolyts,

like the PLD technique, the big advantage of these methods is that they are simple, cheap and industrially scalable.

Fig. 5 (a) shows a FEG-SEM image of the FIB foil obtained in this sample. The LSCFO nanostructured cathode can be observed well stacked at the dense CGO grains. The Pt used to protect the material from the Ga-ions sputtering is observed as a brighter dense zone on the right side, as a product of the enhanced Z-contrast. Fig. 4 b) shows a magnified image of the interphase. Some zones of poor adhesion can be detected; however, their presence did not affect the assembly mechanical integrity [6, 7]. TEM bright field images (Fig. 5c) were obtained from places where the LSCFO grains were well adhered to the substrate. The interphase there appears totally covered and smooth. A High-Resolution image (Fig. 5d) showed that LSCFO atoms are semi-coherently oriented with CGO atoms. Indeed, this is possible because the CGO crystals have cell parameters close to those of the LSCFO material.

Regarding the possible chemical reaction between LSCFO and CGO, the fact that the atoms of both materials are in close contact could facilitate species migration and reaction. However, no chemical reaction or mechanical degradation of the interphase was detected, even after 1000 h at operation conditions in a cathode-side atmosphere (synthetic air at 500 °C).

4. Summary

The FIB technique has demonstrated to be adequate as a preparation method for investigating the interfacial properties of SOFC assemblies by electron microscopy. With help of a SEM the electrode/electrolyte interphases can be carefully selected with

Korngrößen, Abscheidungsgeschwindigkeit und anschließende thermische Behandlungen [9]. Der große Vorteil dieser Verfahren im Gegensatz zur PLD-Technik ist, dass sie einfach, billig und industriell anpassbar sind.

Bild 5 (a) zeigt eine FEG-REM-Abbildung der in dieser Probe gewonnenen FIB-Folie. Es ist zu beobachten, dass die nanostrukturierte LSCFO-Kathode eng an den dichten CGO-Körnern geschichtet ist. Das zum Schutz des Materials vor Zerstäubung durch Ga-Ionen verwendete Pt ist infolge des erhöhten Z-Kontrasts als hellere dichte Zone an der rechten Seite zu sehen. Bild 4 b) zeigt ein vergrößertes Bild der Interphase. Es sind einige Bereiche mit schlechter Adhäsion zu erkennen; allerdings haben diese die mechanische Integrität des Aggregats nicht beeinträchtigt [6, 7]. TEM Hellfeldabbildungen (Bild 5c) wurden an Stellen aufgenommen, wo die LSCFO-Körner gut am Substrat hafteten. Die Interphase erscheint dort vollständig bedeckt und weich. Ein hochauflösendes Bild (Bild 5d) zeigt, dass die LSCFO-Atome semi-kohärent mit den CGO-Atomen ausgerichtet sind. Tatsächlich ist das möglich, weil die Zellparameter der CGO-Kristalle den Parametern des LSCFO-Materials sehr ähnlich sind.

In Bezug auf die mögliche chemische Reaktion zwischen LSCFO und CGO könnte die Tatsache, dass die Atome beider Materialien in engem Kontakt stehen, die Migration und Reaktion von Spezies fördern. Allerdings konnte auch nach 1000 Betriebsstunden in kathodenseitiger Atmosphäre (synthetische Luft bei 500 °C) keine chemische Reaktion oder mechanische Verschlechterung der Interphase nachgewiesen werden.

4. Zusammenfassung

Die FIB-Technik hat sich als geeignetes Präparationsverfahren zur Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften von SOFC-Aggregaten mittels Elektronenmikroskopie erwiesen. Mithilfe eines REM lässt sich die Elektroden/Elektrolyt-Interphase sorgfältig mit submikrometri-

sub-micrometric resolution and a Ga-ion beam can be used to cut thin slabs suitable for detailed SEM and TEM analyses. It is worth to mention that even a heterogeneous zone as is the electrode/electrolyte interphase can be successfully prepared in this way, despite of the different compositions, textures, microstructures, densities and hardnesses that are present at both sides.

SEM and TEM imaging and the use of complementary techniques (EDS, STEM) allows the complete identification of interfacial characteristics and signals of deterioration after long-term operation conditions, even when minor phases are in such low concentrations that could not be detected by other usual techniques such as X-ray diffractometry.

Acknowledgments

This work was financed by Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo).

References / Literatur

- [1] Eg&G Technical Services, Fuel Cell Handbook. 7th ed. 2004: U.S. Department of Energy.
- [2] Yoon, J.; Cho, S.; Kim, J-H. et al.: *Advance Functional Materials*, 2009. 19: p. 1–6.
- [3] Stevich, C.; Mogni, L.: *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 37: p. 14895–14401.
- [4] Zimicz, G.; Lamas, D.: *Catalysis Communication*, 2011. 15: p. 68–73.
DOI: 10.1016/j.catcom.2011.07.029
- [5] Bellino M. G.; Sacanell, J.: *Journal of the American Chemical Society*, 2007. 129: p. 3066–3067.
DOI: 10.1021/ja068115b
- [6] Baqué, L.; Caneiro, A.; Moreno, M. et al.: *Electrochemical Communication*, 2008. 10: p. 1905–1908.
- [7] Soldati, A.; Baqué, L.; Troiani, H.: et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(15): p. 9180–9188
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.121
- [8] Montenegro-Hernandez, A.; Vega-Castillo, J.; Mogni, L. et al.: *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(24): p. 15704–15714.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.08.105
- [9] Baqué, L.; Serquis, A.: *Applied Surface Science*, 2007. 254: p. 213–218.
DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.07.033

scher Auflösung auswählen und mithilfe eines Ga-Ionenstrahls können dünne Scheiben für detaillierte REM- und TEM-Analysen herausgeschnitten werden. Erwähnenswert ist, dass sogar ein heterogener Abschnitt wie die Elektroden/Elektrolyt-Interphase auf diese Weise erfolgreich präpariert werden kann, trotz der an beiden Seiten vorhandenen unterschiedlichen Zusammensetzungen, Texturen, Mikrostrukturen, Dichten und Härtegraden.

REM und TEM Bildgebung und der Einsatz von komplementären Techniken (EDS, RTEM) ermöglichen die vollständige Identifizierung der Grenzflächeneigenschaften und Anzeichen von Verschlechterung nach Langzeitbetrieb, auch wenn die Nebenphasen nur in so geringen Konzentrationen vorkommen, dass sie durch andere gängige Techniken, wie die Röntgenbeugung, nicht nachweisbar sind.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA; Nationale Atomenergiekommission), dem Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET; Nationaler Rat für wissenschaftliche und technologische Forschung) und der Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo) finanziert.

- [10] Montenegro-Hernandez, A.; Mogni L.; Caneiro, A.: *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(11): p. 6031–6036.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.077
- [11] Montenegro-Hernández, A.; Soldati, A.; Mogni, L. et al.: *Journal of powers sources*, 2014. Accepted for publication.
- [12] Montenegro-Hernández, Mogni and Caneiro. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37: p. 18290–18301.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.071
- [13] Yoon, J.; Araujo, R.; Grunbaum, N. et al.: *Applied Surface Science*, 2007. 254(1): p. 266–269.
DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.07.053

Bibliography

DOI 10.3139/147.110306

Pract. Metallogr. 51 (2014) 9; page 675–688

© Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG

ISSN 0032–678X

Analía L. Soldati



Was born in 1978, graduated in Nuclear Engineering at the Balseiro Institute, University of Cuyo, Argentina (2002). PhD in Physical Chemistry at the Johannes Gutenberg University of Mainz, Germany (2006).

Post Doctoral position of "Geocycles" at the Biomineralization Group, Mainz, Germany (2006-2010). Currently CONICET researcher at the Material Characterization Group, Bariloche Atomic Centre, Argentina.

Alejandra Montenegro Hernandez



Colombian nationality, graduated in Physics engineering in Universidad del Cauca, Colombia (2006). PhD in Physics at the Instituto Balseiro-Universidad de Cuyo, Argentina (2013). Currently is Post Doctoral fellow CONICET

at Departamento de caracterización de materiales, Centro Atómico Bariloche, Argentina.