

# Verunreinigungs- und Alterungseffekte in YSZ

*Corinna Vonau*<sup>1,2</sup>, *Rainer Ginzel*<sup>1</sup>, *Lothar Diehl*<sup>1</sup>; *Christian Ohly*<sup>1</sup>, *Sigrid Meyer*<sup>1</sup>, *Ulrich Guth*<sup>2</sup>  
*Robert Bosch GmbH, Wernerstraße 51, D-70469 Stuttgart, Germany*  
*Technische Universität Dresden, Fachbereich für Physikalische Chemie und Elektrochemie,*  
*Bergstraße 66b, D-01062 Dresden, Germany*

## Kurzzusammenfassung

Ein Ziel bei der Entwicklung von sauerstoffsensitiven Hochtemperatursensoren sind schnellere Ansprechzeiten bei niedrigeren Arbeitstemperaturen. Um vergleichbare Kenndaten bei tieferen Temperaturen zu erreichen, sind eine hohe Ionenleitfähigkeit des Festelektrolyten und geringe elektrochemische Durchtrittswiderstände notwendig. Der mit der Alterung zunehmende Widerstand des Festelektrolyten wird durch Verunreinigungen beeinflusst [1]. Bekannt ist, dass Siliziumdioxid SiO<sub>2</sub> die Dynamik von Platinelektroden/Festelektrolytelektroden (Pt/YSZ, Yttriumdioxid stabilisiertes Zirkondioxid), die Anwendung in SOFCs (*engl.* solid oxide fuel cell, Festoxidbrennstoffzellen) oder Lambdasonden finden, verschlechtert [1–4]. Der Einwirkung von SiO<sub>2</sub> steht in Diskussion, die Leistungsfähigkeit, die mechanische Festigkeit und die Alterungsstabilität solcher Elektrodensysteme zu vermindern [5].

Um den Einfluss solcher Verunreinigungen auf YSZ-Substrate zu untersuchen, wurde SiO<sub>2</sub> als Verunreinigung in Mengen von 50 ppm bis 10600 ppm zum Substrat gegeben und dieses vor und nach Alterung charakterisiert. Die Ergebnisse elektrochemischer Charakterisierung, rasterelektronenmikroskopischer (*engl.* scanning electron microscope, SEM) und rastertransmissionselektronenmikroskopischer (*engl.* scanning transmission electron microscope, STEM) Aufnahmen, sowie Kathodolumineszenzuntersuchungen (*engl.* cathodic luminescence, CL) liefern eine mögliche Erklärung für Schädigungen, die durch verstärkte Bildung von monoklinem ZrO<sub>2</sub> und sich an den Korngrenzen bildende Glasphasen hervorgerufen werden. Verschiedene Schädigungsmechanismen können daraufhin diskutiert werden.

**Schlüsselwörter:** Platin, stabilisiertes Zirkondioxid YSZ, Sauerstoffsensor, Siliziumdioxid SiO<sub>2</sub>, Glasphase, hydrothermale Alterung

## Einleitung

Die Suche nach neuen, leistungsfähigeren Materialien für Festelektrolyt-Sauerstoffelektroden, die in SOFCs (*engl.* solid oxide fuel cell, Festoxidbrennstoffzellen) oder Sauerstoffsensoren verwendet werden, wurde besonders in den letzten 15 Jahren vorangetrieben [6,7]. Das am besten untersuchte Sauerstoffsensorsystem ist dabei Platin auf dotierten Zirkondioxiden, wie Pt/YSZ (Yttriumoxid stabilisiertes Zirkondioxid) [8].

Die Oxidionenleitfähigkeit des YSZ ist in der kubischen und tetragonalen Kristallstruktur wesentlich größer als im monoklinen ZrO<sub>2</sub>. Die kubische Modifikation cYSZ, die ab einer Dotierung von 8 mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabil ist, ist leitfähiger als die teilstabilisierte, tetragonale Form tYSZ (z.B. mit nur 4,5 mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert). Die Umwandlung in die monokline Form durch hydrothermale Alterung geschieht offensichtlich

beim teilstabilisierte ZrO<sub>2</sub> (tYSZ) schneller als beim cYSZ [9,10]. Dabei sind die ablaufenden Mechanismen und Einfluss nehmenden Parameter wie Zusammensetzung oder äußeren Bedingungen für Alterung und Vergiftung noch wenig untersucht und weitgehend ungeklärt [11].

Besonderen Einfluss auf Funktion und Leistungsfähigkeit von festelektrolytbasierten Elektrodensystemen nehmen Verunreinigungen, wobei auch deren Wirkung im Einzelnen bisher kaum bekannt ist [2–5,12].

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von Siliziumdioxid SiO<sub>2</sub> als Verunreinigung im Festelektrolyten systematisch, insbesondere hinsichtlich der Alterung zu untersuchen, um durch ein vertieftes Verständnis der Alterungsphänomene Elektrodensysteme hinsichtlich schnellerer Ansprechzeiten, niedrigerer Arbeits-

temperaturen sowie verbesserter Alterungsbeständigkeit zu optimieren.

### Experimentelles

Verschiedene tYSZ-Substrate, stabilisiert mit 4,5 mol-%  $Y_2O_3$  mit und ohne 1%  $SiO_2$ -Zusatz wurden zum Aufbau einfacher, symmetrischer Pt/YSZ-Elektrodensysteme verwendet (Abb. 1).

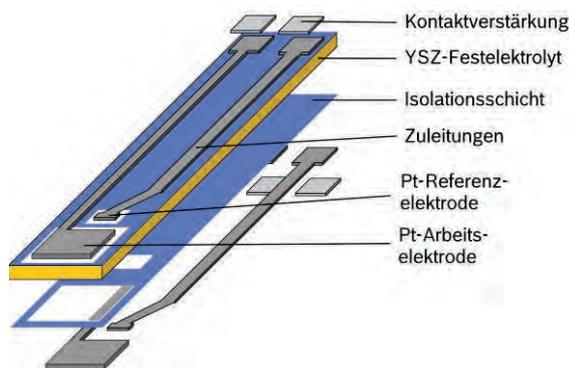


Abb. 1: Schematische Darstellung des genutzten Layouts mit vereinfachtem, symmetrischem Elektrodendesign.

Die Substrate wurden zur hydrothermalen Alterung 6h, 12h bzw. 18h bei 15 bar und 200 °C autoklaviert, wodurch der Betriebszustand des Elektrodensystems unter extremen Bedingungen nachgestellt und eine Schädigung beschleunigt werden soll. Die Substrate wurden vor und nach der Alterung mittels Rasterelektronenmikroskop (SEM), Kathodolumineszenz (CL), Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) und elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) charakterisiert.

### Ergebnisse

Monoklines YSZ kann mittels CL nachgewiesen werden, da dieses, im Gegensatz zu seiner tetragonalen oder kubischen Form, durch Auftreffen eines Elektronenstrahls angeregt wird und elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich emittiert. Nach Autoklavieren zeigen die Substrate monokline Umwandlungsschichten an den äußeren Rändern des YSZ, wobei die Dicke der Umwandlungsschichten abhängig von der Autoklavierzeit und dem  $SiO_2$ -Gehalt im YSZ-Substrat ist. Abbildung 2 zeigt eine solche Umwandlungsschicht an einem 18h autoklavierten,  $SiO_2$ -freien Substrat. Die monokline Umwandlungsschicht dringt 15  $\mu m$  in das YSZ-Substrat ein.  $SiO_2$ -haltige Substrate zeigen 2 - 3 mal größere monokline Umwandlungsschichten als  $SiO_2$ -freie.

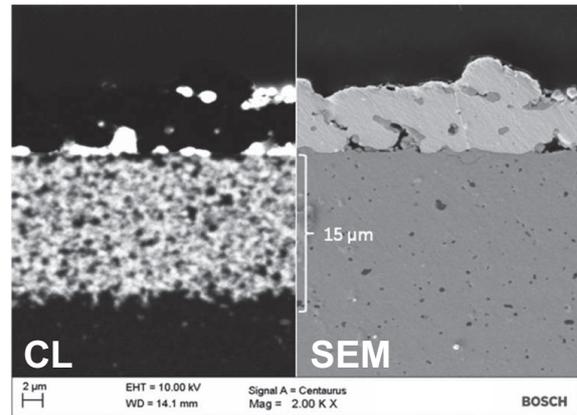


Abb. 2: REM/KL-Aufnahme eines 18h autoklavierten  $SiO_2$  freien Substrates. Eine 15  $\mu m$  monokline Schicht kann durch intensives Leuchten im CL-Bild sichtbar.

Durch STEM-Aufnahmen lassen sich monoklin umgewandelte YSZ-Körner durch Zwillingsbildung darstellen (Abbildung 3). Bei  $SiO_2$ -haltigen Substraten zeigen die Aufnahmen außerdem segregierte Phasen entlang der Korngrenzen, in denen sich Si nachweisen lässt.

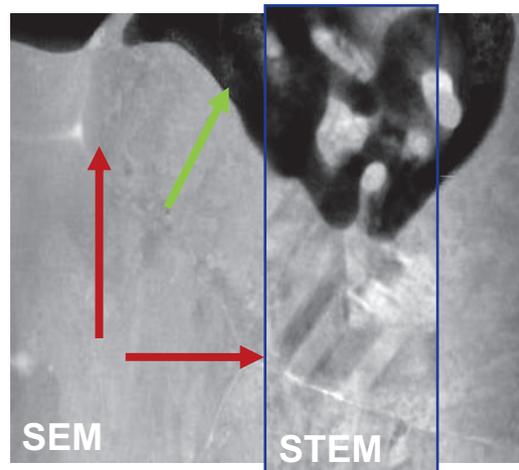


Abb. 3: REM/STEM Aufnahme eines  $SiO_2$ -haltigen, gealterten Pt/YSZ-Substrates. Eine Si-haltige Phase isoliert YSZ-Körner (rot), wodurch eine monokline Transformation durch Zwillingsbildung von tetragonalen  $ZrO_2$ -Körnern induziert wird. Am Pt/YSZ-Interface ist kein Si zu finden (grün).

Mittels EIS können Bulk- und Korngrenzwiderstand durch ihre unterschiedlichen frequenzabhängigen Relaxationszeiten bei einer Temperatur  $T = 350^\circ C$  voneinander trennen werden. Durch zwei in Reihe angeordnete RC-Glieder lassen sie sich einem Ersatzschaltbild zuordnen (Abbildung 4a und 5a). Bei kleineren Frequenzen werden die Relaxationszeiten

größer, sodass sich außer der Leitfähigkeit im Festkörper auch der Elektrodenprozess separierbar ist. Aus Impedanzmessungen bei verschiedenen Temperaturen lassen sich Aktivierungsenergien  $E_A$  für die Bulk- und Korn-

grenzleitfähigkeit abschätzen (Abb. 4b und 5b). Durch hydrothermale Alterung verändern sich diese, wobei momentan noch keine schlüssige Erklärung möglich ist.

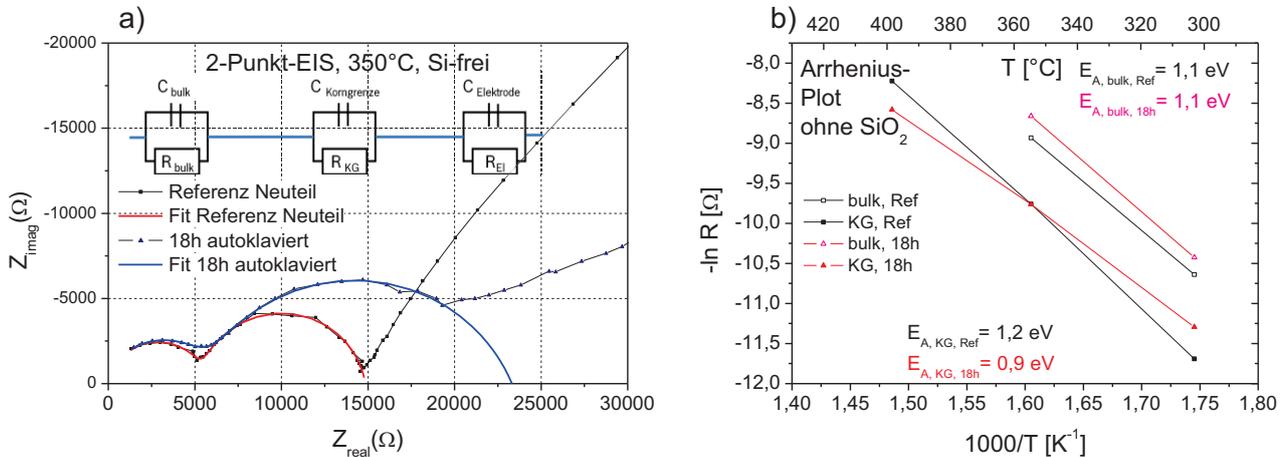


Abb. 4: Elektrochemische Charakterisierung  $\text{SiO}_2$ -freier Substrate nach 0h (Referenz, Ref) und 18h Autoklavierzeit.

a) 2-Punkt-Impedanzspektroskopie bei  $T=350^\circ\text{C}$  zur Trennung von bulk- und Korngrenz-Widerstand  $R_{\text{bulk}}$  und  $R_{\text{KG}}$  des tYSZ.

b) Aktivierungsenergien  $E_A$  für bulk und Korngrenz-widerstand KG bezogen auf Autoklavierzeit.

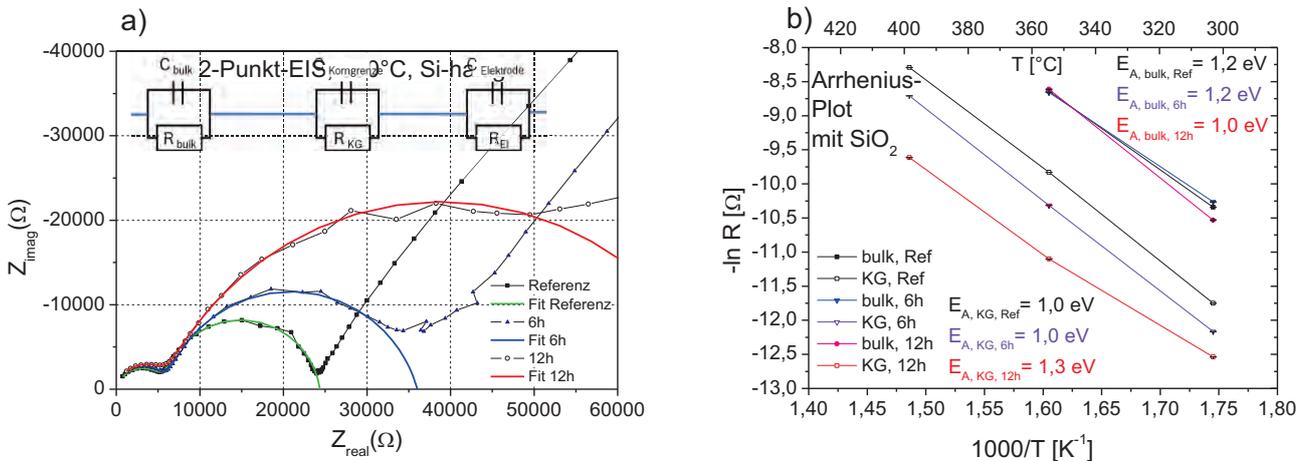


Abb. 5: Elektrochemische Charakterisierung  $\text{SiO}_2$ -haltiger Substrate nach 0h (Referenz, Ref), 6h und 12h Autoklavierzeit.

a) 2-Punkt-Impedanzspektroskopie bei  $T=350^\circ\text{C}$  zur Trennung von bulk- und Korngrenz-Widerstand  $R_{\text{bulk}}$  und  $R_{\text{KG}}$  des tYSZ.

b) Aktivierungsenergien  $E_A$  für bulk und Korngrenz-widerstand KG bezogen auf Autoklavierzeit.

Abbildung 6 und Tabelle 1 zeigen die Zunahme des Verhältnisses von neuem und gealtertem Widerstand in Abhängigkeit zur Autoklavierzeit.

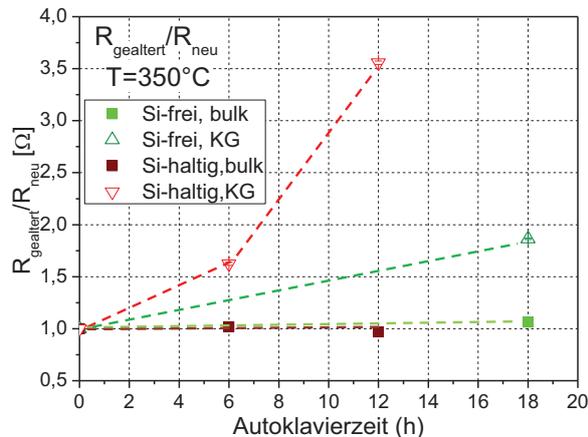


Abb. 6: grafische Darstellung des Verhältnisses gealterter/Referenz Widerstand.

Tab. 1: Verhältnis gealterter/Referenz Widerstand

		Faktor
SiO <sub>2</sub> -frei	$R_{\text{bulk},18\text{h}} / R_{\text{bulk, Ref}}$	1,0
	$R_{\text{KG},18\text{h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	2,0
SiO <sub>2</sub> -haltig	$R_{\text{bulk},6\text{h}} / R_{\text{bulk, Ref}}$	1,0
	$R_{\text{KG},6\text{h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	1,6
	$R_{\text{bulk},12\text{h}} / R_{\text{bulk, Ref}}$	1,0
	$R_{\text{KG},12\text{h}} / R_{\text{KG, Ref}}$	3,6

Die Zunahme des Korngrenzwiderstandes eines 6h autoklavierten, SiO<sub>2</sub>-haltigen Substrates um einen Faktor 4 zeigt den stärkeren Alterungseffekt durch die Verunreinigung im Gegensatz zu einem nur um Faktor 2 gestiegenen Korngrenzwiderstand eines SiO<sub>2</sub>-freien Substrates nach 18h hydrothormaler Alterung.

## Diskussion

Die hydrothermale Alterung beschleunigt die monokline Umwandlung der tetragonalen Kristallstruktur des ZrO<sub>2</sub> durch einen forcierten Einbau von OH<sup>-</sup>-Ionen auf freie Leerstellen im Kristallgitter [10,11]. Die monokline Struktur behindert eine Oxidionenleitfähigkeit des Festelektrolyten und damit die elektrochemische Aktivität des gesamten Elektrodensystems.

Es konnte gezeigt werden, dass durch tiefer in den Festelektrolyten eindringende, monokline Umwandlungsschichten und durch SiO<sub>2</sub> Verunreinigung die hydrothermale Beständigkeit des Festelektrolyten vermindert wird.

Ursache für diese stärkere monokline Umwandlung des Kristallgitters sind die in Abbildung 2 gezeigten Si-haltigen Phasen, die sich entlang der Korngrenzen segregieren.

SiO<sub>2</sub> als Verunreinigung ist in der Lage eine Natrium- und Aluminium-haltige Glasphase auszubilden [2–4,13]. In solchen Glasphasen kann sich außerdem Yttrium lösen, das den YSZ-Körnern entzogen wird und damit die Phasenstabilität der tetragonalen oder kubische Kristallstruktur herabsetzt und zusätzlich eine monoklinen Transformation begünstigt [14].

Der Bulkanteil des Festelektrolytwiderstands im tYSZ wird weder durch die Zugabe von SiO<sub>2</sub> noch durch hydrothermale Alterung beeinflusst. Anders ist dagegen der Einfluss auf den Korngrenzanteil. Durch Zugabe von SiO<sub>2</sub> und damit verbundenen segregierenden Glasphasen entlang der Korngrenzen wird die Korngrenzleitfähigkeit verkleinert, was durch die höheren Korngrenzwiderstände in den Referenzimpedanzen ersichtlich wird (Abbildung 4a und 5a). Nach hydrothormaler Alterung wird der Unterschied im Korngrenzwiderstand von SiO<sub>2</sub>-haltigen zu SiO<sub>2</sub>-freien noch deutlicher. Auch damit wird der Einfluss destabilisierender Si-haltiger Glasphasen bestätigt.

## Schlussfolgerung

SiO<sub>2</sub> als Verunreinigung in Pt/YSZ- Elektroden führt zu einem größeren Festelektrolytwiderstand und durch hydrothermale Alterung zu einer stärkeren monoklinen Umwandlung des Festelektrolytkristallgitters als bei SiO<sub>2</sub>-freien Substraten. Die Zugabe von SiO<sub>2</sub> hat keinen Einfluss auf den Bulkwiderstand der YSZ-Körner, wie anhand von elektrochemischen Impedanzspektren des Festelektrolyten, sowie deren unveränderten Aktivierungsenergien gezeigt werden konnte.

Durch SiO<sub>2</sub> im Festelektrolyten wird der Korngrenzwiderstand des Substrates erhöht, was durch isolierende Glasphasen, die sich entlang der Korngrenzen segregieren und die einzelnen YSZ-Körner voneinander isolieren, begründet werden kann. SiO<sub>2</sub> führt einerseits zu einer stärkeren monoklinen Umwandlung des ZrO<sub>2</sub>-Kristallgitters während hydrothormaler Alterung, erniedrigt andererseits aber auch die Aktivierungsenergie der Korngrenzleitfähigkeit. Das Eindringen von OH<sup>-</sup> in den Festelektrolyten kann eine Reaktion mit SiO<sub>2</sub> bewirken, die zum Herauslösen und Abtransportieren von SiO<sub>2</sub> aus dem Elektrodensystem beitragen kann. Dadurch werden die Korngrenzen aufgelockert und Platz für eine monokline Transformation des ZrO<sub>2</sub>-Kristallgitters ermöglicht, dessen Vo-

lumentzunahme 3% beträgt. Auch durch die hydrothermale Alterung wird die Aktivierungsenergie der Korngrenzleitfähigkeit abgesenkt, allerdings gibt es dafür momentan keine schlüssige Begründung.

Zusammenfassend senkt  $\text{SiO}_2$  als Verunreinigung in Elektrodensystemen nicht nur die Ionenleitfähigkeit des Festelektrolyten, sondern führt auch zu einer verstärkten Alterung unter hydrothermalen Bedingungen.

Ungeklärt ist bisher der Einfluss von  $\text{SiO}_2$  auf die Elektrodenprozesse.

1494–1500 (2010), 10.1111/j.1551-2916.2010.03612.x

- [14] X. Guo, J. Maier, J. Electrochem. Soc. 148, E121-E126 (2001), 10.1149/1.1348267

## Referenzen

- [1] M. Mogensen, Solid State Ionics, 123-129 150 (2002), 10.1016/S0167-2738(02)00269-2
- [2] A. Hughes, S. Badwal, Solid State Ionics 46, 265–274 (1991), 10.1016/0167-2738(91)90225-Z
- [3] S.P.S. Badwal, J. Drennan, International Workshop on Interfaces of Ceramic Materials, Science of Ceramic Interfaces II, Elsevier, Amsterdam ; New York, p. 71 (1994), 0444816666
- [4] E. Mutoro, B. Luerßen, S. Günther, J. Janek, Solid State Ionics 180 1019–1033 (2009), 10.1016/j.ssi.2009.04.012
- [5] M. Lankin, Y. Du, C. Finnerty, Journal of Fuel Cell Science and Technology 8, 054001-1 - 054001-7 (2011), 10.1115/1.4003980
- [6] S.C. Singhal in: J.T.S. Irvine, P. Connor (Eds.), Solid Oxide Fuels Cells Facts and Figures, Springer London, London, 1–23 (2013), 978-1-4471-4455-7, 978-1-4471-4456-4
- [7] S.J. Skinner, S. Cook, J.A. Kilner, in: J.T.S. Irvine, P. Connor (Eds.), Solid Oxide Fuels Cells Facts and Figures, Springer London, London, 181–201 (2013), 978-1-4471-4455-7, 978-1-4471-4456-4
- [8] S.B. Adler, Chem. Rev. 104, 4791–4844 (2004), 10.1021/cr020724o
- [9] X. Guo, Chem. Mater. 16, 3988–3994 (2004), 10.1021/cm040167h
- [10] J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc. 92, 1901–1920 (2009), 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x
- [11] X. Guo, J. Phys. Chem. Solids 60, 539–546 (1999), 10.1016/S0022-3697(98)00301-1
- [12] J.W. Fergus, J. Power Sources 162, 30–40 (2006), 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062
- [13] R. Knibbe, G.J. Auchterlonie, T. Mori, A. Lashtabeg, J. Drennan, J. Am. Ceram. Soc.