



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

VIENNA
UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY

DIPLOMARBEIT

Die Kinetik der O₂-Reduktion an mikrostrukturierten Platinschichten auf Yttrium-stabilisiertem ZrO₂

Ausgeführt am Institut für
Chemische Technologien und Analytik, Fachbereich Elektrochemie
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von Univ.Prof. Dipl.-Phys. Dr. Jürgen Fleig

durch

Alexander Karl Opitz

Saxen 110

4351 Saxen

29. März 2008

1 Vorwort

Ich muss gestehen, eine gewisse Erheiterung macht sich schon breit, wenn man sich, wie ich, in der glücklichen Lage befindet, die letzten Zeilen ...

Bevor sich jetzt beim Leser schon zu Beginn die ersten Anzeichen eines Verwirrungszustandes einstellen und er mit chronischem Kopfschütteln vergeblich zurück blättert und sucht, ob er vielleicht etwas überlesen hätte, sollte ich ein paar erklärende Worte darüber verlieren, warum das, was hier als „Vorwort“ betitelt wird, mit den absurden Worten „letzte Zeilen“ beginnt. Das groteske an so einem Vorwort ist ja gerade der Zeitpunkt seiner Entstehung. Mögen mich Generationen an Autoren steinigen, aber ich wage zu bezweifeln, dass es ihnen anders erging als mir, der ich erst jetzt, wo ich mich entspannt auf dem Stapel Papier des fertigen Dokuments ausruhen kann, Zeit und Muße für diese Zeilen finde. Nun ja, es mag schon einige Begnadete geben, die schon zu Beginn im Detail wissen, was sie zum Schluss schreiben werden. Die Alternative ist eben, sich in die Reihe derer einzureihen, die ihre letzten Zeilen als Vorwort verkaufen müssen. Natürlich kann man sich, wenn es zwei Möglichkeiten gibt, immer noch für die dritte entscheiden und das Vorwort, chronologisch korrekt, Nachwort nennen und an den Beginn der Arbeit stellen – aber wer macht denn schon so etwas Verrücktes?

Damit ich mich nicht endgültig in meinen eigenen Ausführungen verstricke, möchte ich endlich zum Kern dieses vorgereichten Nachworts..., oder nachgeschriebenen Vorworts..., was auch immer, vordringen und mich bei all jenen bedanken, die in irgendeiner Form Anteil an der Entstehung dieser Arbeit hatten.

Danke an meine Eltern, dass ihr mir dieses Studium ermöglich habt und mich während meines Studiums unterstützt habt, auch als es nicht danach aussah, dass ich es einmal beenden werde können. Schön langsam dürft ihr euch an den Gedanken einer sturmfreien Bude gewöhnen!

Aufgrund ihres ausdrücklichen Wunsches nicht namentlich genannt zu werden, möchte ich mich auch bei meiner Gudrun bedanken, dass sie in all den Jahren zu mir gehalten hat. Gerade wenn im Studium nicht immer alles so funktionierte, wie ich mir das vorgestellt hätte. Ich weiß, ich kann furchtbar sein ;-)

Ein herzlicher Dank geht auch an „meine“ Notärztin Dr. Hellinger sowie an das Unfallchirurgen-Team Dr. Springer, Dr. Ivancic, Dr. Pöll und alle anderen im LKH Kirchdorf, ohne deren Einsatz ich nicht mehr im Labor stehen könnte.

Herzlich bedanken möchte ich mich natürlich auch bei meinem Betreuer Jürgen Fleig für die engagierte Betreuung, die Freiheit, die Richtung meiner Forschungen mitzubestimmen und dafür dass du immer ein offenes Ohr für meine Fragen hast. Danke an alle Leute meiner Arbeitsgruppe Arno, David, Elmar, Judith, Martin und Matthias für das tolle Arbeitsklima, eure Antworten auf meine zahlreichen Fragen und die lustigen Stunden in denen es einmal nicht um die Arbeit ging.

Vielen Dank auch an alle anderen Personen, die mir in irgendeiner Form bei meiner Diplomarbeit helfend zur Seite standen. Prof. Kubels Team von der Strukturchemie, allen voran Prof. Halwax für die Messung und Unterstützung bei der Auswertung meiner Diffraktogramme. Elisabeth Eitenberger, die für mich sämtliche REM-Bilder aufgenommen hat. Und an Prof. Hutter und Arno von der SIMS-Gruppe, die mir die Möglichkeit verschafften 3D-Bilder meiner Mikroelektroden aufzunehmen.

Grüße, Dank, Respekt, Blumen und Konfekt gehen außerdem an Kurt und Udo, dass sie dafür sorgen, dass Schokolade und Kaffee nie ausgehen.

Schöne Grüße und vielen Dank auch an meinen „kleinen“ Bruder Michael für die hervorragende Versorgung mit cineastischem Material.

Sollte ich noch irgendjemand vergessen haben, lasst Milde walten und tragt euch hier ein: _____

Um zum Schluss nochmals zur Erheiterung beim Verfassen der letzten Zeile zu kommen, Jubelschrei Hilfsausdruck! ^[29]

Wien, 29.März 2008

PS: Hey Beneedict, glaubst du wirklich ich hätte dich vergessen? Ich wollte nur deinem Motto des späten Auftritts treu bleiben ;-) Für den Fall dass du dich bereits selbst eingetragen hast und doppelt Erwähnung findest: Du hast es dir durch deine zahlreichen Lebkuchenspenden (danke auch an deine Mutter!) wahrlich verdient!

2 Abstract

Beim Betrieb von Hochtemperaturbrennstoffzellen kommt es durch Überspannungen zu erheblichen Verlusten, wobei die relativ schlechte Kinetik der elektrochemischen O_2 -Reduktion als eine der Hauptursachen angesehen wird. Eine Klärung des entsprechenden Reaktionsmechanismus ist daher von großer Bedeutung. Poröse Elektroden, wie sie auch in realen Systemen eingesetzt werden, sind hierfür nur bedingt geeignet, da sie keine definierte Geometrie aufweisen. Mikrostrukturierte Dünnschichtelektroden definierter Geometrie dagegen ermöglichen vielfältige Aussagen zur Elektrodenkinetik.

In dieser Arbeit werden Experimente zur O_2 -Reduktionskinetik an Platin-Modellelektroden vorgestellt. Die Präparation von dichten Platinschichten auf Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 (YSZ) erfolgte durch Magnetronspattern auf $700^\circ C$ heißes Substrat. Aus diesen Schichten wurden mittels Fotolithografie wohldefinierte Mikroelektroden mit verschiedener Form und Größe hergestellt und impedanzspektroskopisch im Temperaturbereich von 700 bis $900^\circ C$ charakterisiert.

Durch die Variation der Elektrodengeometrie konnte die Dreiphasengrenze – d.h. der Bereich Gasphase/Elektrode/YSZ – als der Ort des ratenbestimmenden Schrittes identifiziert werden. Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglichten die Ermittlung der Aktivierungsenergie von 1.40eV dieses kinetisch langsamsten Teilprozesses.

The kinetics of O₂-reduction at micro-structured platinum films on yttria-stabilised ZrO₂

The actual performance of solid oxide fuel cells (SOFCs) is still unsatisfactory due to the high polarisation caused by relatively slow O₂-reduction kinetics. A clarification of the corresponding reaction mechanism therefore stands in worldwide interest. In such studies porous electrodes – as they are used in common SOFCs – suffer from the disadvantage of an ill-defined geometry. Micro-structured thin-film-electrodes in contrast offer the possibility of manifold information in terms of electrode kinetics.

In this work experiments on the O₂-reduction reaction on Pt model electrodes will be presented. The preparation of dense platinum films on yttria-stabilised zirconia (YSZ) was carried out by magnetron sputtering on 700°C hot substrate. From these layers well-defined microelectrodes of different shape and size were made by photolithography and characterised by impedance spectroscopy in a temperature range of 700 to 900°C.

Through variation of the geometry of the microelectrodes the triple-phase-boundary (TPB) – i.e. the area where gaseous phase, electrode and YSZ meet – could be identified as the site of the rate determining step. Measurements at different temperatures enabled the evaluation of 1.40eV being the activation energy of this kinetically slow-going step.

3 Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort.....	3
2	Abstract.....	6
3	Inhaltsverzeichnis	8
4	Einleitung.....	11
5	Problemstellung	14
5.1	Herstellung dichter Edelmetallschichten auf YSZ.....	14
5.2	Mikrostrukturierung der Schichten.....	15
5.3	Impedanzspektroskopie.....	15
5.4	Auswertung der Impedanzspektren.....	15
5.5	Zusammenfassung	16
6	Theoretische Grundlagen.....	17
6.1	Ladungstransport in ionischen Festkörpern	17
6.1.1	Defekte und ihre Ursachen	17
6.1.2	Masse- und Ladungstransport	23
6.2	Elektrochemische Grundlagen	27
6.2.1	Reaktionen an Elektroden	29
6.2.2	Kinetische Aspekte von Elektrodenreaktionen in der Festkörperelektrochemie	31
6.2.3	Platin als Modellelektrode.....	32
6.2.4	Warum Mikroelektroden?.....	34
6.2.5	Ersatzschaltbild des Elektrodenprozesses	41

6.3	Impedanzspektroskopie.....	43
6.3.1	Impedanz von RC-Gliedern	43
6.3.2	Nicht ideale Kapazitäten	44
6.4	Eigenschaften der verwendeten Materialien	46
6.4.1	ZrO ₂	46
6.4.2	Platin.....	47
6.4.3	Silber	47
6.4.4	Gold	47
7	Experimentelles.....	48
7.1	Probenherstellung	48
7.1.1	Dichte Edelmetallschichten auf YSZ.....	48
7.1.2	Mikrostrukturierung durch Fotolithografie	85
7.1.3	Die Gegenelektrode.....	90
7.2	Impedanzspektroskopie.....	91
7.2.1	Versuchsaufbau.....	91
7.2.2	Einflüsse des Elektrodenmaterials.....	95
7.2.3	Drifteffekte	99
7.2.4	Einfluss der Nadeln	101
7.2.5	Temperatureffekte	104
7.2.6	Durchführung einer typischen Messung	107
8	Ergebnisse und Interpretation	108
8.1	Tatsächliche Elektrodendurchmesser	108
8.2	Impedanzspektren	109
8.3	Parametrisierung der Impedanzdaten	110
8.4	Arrhenius-Plot.....	113
8.4.1	Berechnung der tatsächlichen Messtemperatur	113
8.4.2	Widerstände	114

8.4.3	Kapazitäten.....	116
8.4.4	Berechnung der Aktivierungsenergie.....	118
8.5	Geometrieabhängigkeit	119
8.5.1	Kreisförmige Elektroden	119
8.5.2	Elektroden komplexer Geometrie	131
9	Zusammenfassung	137
10	Ausblick	140
10.1	¹⁸ O-Tracer Einbau unter Strom.....	140
10.2	Physikalisch sinnvolles Ersatzschaltbild und mechanistische Interpretation.....	141
11	Literaturverzeichnis	144

4 Einleitung

Hochtemperatur-Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) werden als mögliche Systeme, die in Zukunft die heute übliche stationäre Stromerzeugung revolutionieren könnten, betrachtet. Die Art der Stromgewinnung unterscheidet sich dabei radikal von den zurzeit üblichen, auf dem Carnot-Prozess basierenden, Systemen wie kalorische Kraftwerke oder Gasturbinen. Eine Brennstoffzelle im Allgemeinen gewinnt elektrischen Strom durch elektrochemische Reaktion eines Brennstoffes mit einem Oxidationsmittel. Die Halbreaktionen Oxidation des Brennstoffs und Reduktion des Oxidants laufen dabei in getrennten Halbzellen ab. Die beiden Elektroden (Anode: Oxidation und Kathode: Reduktion) sind elektrisch leitend über einen äußeren Stromkreis verbunden, über den die an der Reaktion beteiligten Elektronen fließen. Diese Elektronen, welche sich von der Anode zur Kathode bewegen, stellen den gewünschten Stromfluss dar. Der elektrische Strom wird somit direkt aus der elektrochemischen Reaktion des Brennstoffes mit dem Oxidationsmittel gewonnen. Der große Vorteil dabei ist ein wesentlich höherer theoretischer Wirkungsgrad der Energieumwandlung als das beim klassischen Carnot-Prozess der Fall ist. ^[1]

Der maximal mögliche Wirkungsgrad einer Carnot'schen Wärmekraftmaschine ist wie folgt definiert: ^[2]

$$\varepsilon = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{Gleichung 1}$$

Mit $T_1 > T_2$ liegt der maximal erreichbare Wirkungsgrad dabei immer bei Werten kleiner als eins, d.h. unter 100%. Die höchsten derzeit realisierten Wirkungsgrade von Dieselmotoren oder Gasturbinen liegen bei etwa 0.4 (40%).

Der theoretische Wirkungsgrad eines galvanischen Elementes ist dagegen definiert als das Verhältnis von maximal erhältlicher elektrischer Energie $\Delta G = -nFE_0$ zur Reaktionsenthalpie ΔH der Zellreaktion: ^[3]

$$\varepsilon_{\text{th}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad \text{Gleichung 2}$$

Sind bei einer Reaktion ΔG und ΔH negativ (Grundvoraussetzung für eine freiwillig ablaufende exotherme Reaktion), ΔS ist jedoch >0 , erhält man für ε Werte größer eins. Bei derartigen Systemen mit Wirkungsgraden über 100% wird jedoch der

Betrag $T\Delta S$ der Umgebung als Wärme entzogen. Gerade bei Brennstoffzellen wäre durch geeignete Wahl des Brennstoffes ein Wirkungsgrad $>100\%$ denkbar. Bei der Umsetzung von Wasserstoff ist dies jedoch aus entropischen Gründen nicht möglich. Trotzdem sind hohe Wirkungsgrade bei der Verwendung von H_2 als Brennstoff erreichbar. Für die typische SOFC-Reaktion $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ bei $500^\circ C$ beträgt $\varepsilon=0.83$ was etwas das Doppelte von üblichen Carnot-Wirkungsgraden ist.^[4] Dabei ist aus eben genannten entropischen Gründen der Wirkungsgrad bei niedriger Temperatur größer; $T\Delta S$ nimmt mit sinkender Temperatur ab. Demgegenüber stehen Kinetik und Leitfähigkeit des Festelektrolyten, welche möglichst hohe Temperaturen erfordern, um nur als geringe Verlustwiderstände in der Energiebilanz aufzuscheinen.^[5]

$$E_{\text{eff}} = E_0 - I \cdot R_{\text{Elektrolyt}} - \sum_i \eta_i \quad \text{Gleichung 3}$$

Der Widerstand des Elektrolyten ist dabei durch konstruktive Maßnahmen (dünne Schichten) oder den Einsatz entsprechender Materialien relativ gut minimierbar. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Beschleunigung der Reaktionskinetik, was sich in einer niedrigeren Gesamtüberspannung η bemerkbar macht. Beide Schritte haben die angestrebte höhere effektiv nutzbare Spannung E_{eff} der gesamten Zelle zur Folge.

Da bei SOFCs die Kathode für den weitaus größten Teil der Elektrodenüberspannung verantwortlich ist, würde die Kenntnis des Mechanismus der O_2 -Reduktion in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle eine gezielte Beeinflussung von $\eta_{\text{Elektrode}}$ ermöglichen. Dadurch könnte eine Absenkung der Betriebstemperatur – derzeit üblich sind 800 bis $1000^\circ C$ – erreicht werden, was einen höheren theoretischen Wirkungsgrad und außerdem niedrigere Produktionskosten durch Verwendung billigerer Materialien zur Folge hätte. Aus diesem Grund wurde in den vergangenen Jahren intensive Forschung auf diesem Gebiet betrieben. Dabei wurden einerseits die in realen Systemen als Kathoden eingesetzten Perovskite wie $LaMnO_{3-\delta}$ (LSM) und analoge Oxide bezüglich ihrer Sauerstoffreduktionskinetik untersucht.^[4, 6] Die Untersuchungen an Metallen beschränkten sich dabei meist auf poröse Edelmetalle, da diese Form der Kathode eine mögliche Alternative zu den vorhin genannten gemischten Leitern darstellt und auch in SOFCs zu Forschungszwecken eingesetzt wird. Eine poröse Elektrode stellt jedoch aufgrund ihrer undefinierten Geometrie ein relativ schlechtes Werkzeug zur Trennung der einzelnen Teilschritte dar. Aufgrund der unbekannten Elektrodengeometrie kann bei porösen Elektroden nur schlecht zwischen Teilreaktionen an der Edelmetalloberfläche und Schritten, welche an der Dreiphasengrenze Gas/Metall/Elektrolyt ablaufen, unterschieden werden. Versuche mit dichten Elektroden definierter Geometrie, welche diesen Nachteil nicht

aufweisen, sind in der Literatur nur wenige zu finden.^[6-9] So ist durch Messungen an porösen Edelmetallelektroden zwar wohlbekannt, dass Platin-Kathoden auf YSZ als Elektrolyt moderate bis hohe Überspannungen aufweisen, die Ursachen hierfür wurden jedoch nur teilweise geklärt. Es gibt freilich theoretische Modelle, die im Einbauwiderstand der O^{2-} -Ionen an der Dreiphasengrenze (Triple Phase Boundary, TPB) den größten Anteil an der gesamten Kathoden-Überspannung sehen^[8], die entsprechenden Messresultate sind jedoch oft unbefriedigend.^[10]

Dieses Fehlen eindeutiger Messresultate unterstreicht die Notwendigkeit der weiteren Untersuchung der O_2 -Reduktionskinetik an Edelmetallelektroden auf YSZ. Eine Klärung der elektrochemischen Vorgänge würde nicht nur den Wissenstand im Bereich der Festoxidbrennstoffzellen verbessern, sondern hätte auch Einfluss auf die Sensorik und weiters auf Bereiche der Katalysatoren-Forschung. Gerade im Bereich der Katalyse beschrieben Vayenas und Mitarbeiter eine enorme Verbesserung der katalytischen Aktivität von Platin, wenn dieses elektrisch polarisiert wurde.^[11, 12] Dieses von den genannten Autoren als NEMCA-Effekt (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) bezeichnete Verhalten, bewirkt teilweise eine bis zu 200fache Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen mit nicht polarisierten Pt-Katalysatoren. Ein Teilschritt dieser Promotion von Heterogen-Katalysatoren besteht in der Bedeckung des Edelmetalls mit Sauerstoff aus einem Sauerstoffionenleiter. Dieser sogenannte Spillover-Effekt ist genau der inverse, da in die Gegenrichtung ablaufende, Prozess wie bei der Kathodenreaktion in der Hochtemperaturbrennstoffzelle.^[13, 14] Da man von einer reversiblen Reaktion ausgehen kann, basieren die Hin- sowie die Rückreaktion auf den gleichen Phänomenen und Teilprozessen.

Gerade diese interdisziplinäre Bedeutung der Klärung der Kinetik der elektrochemischen O_2 -Reduktion an Platin auf YSZ macht dieses Thema zu einem äußerst interessanten Forschungsgebiet. In der vorliegenden Arbeit wird anhand dichter mikrostrukturierter Platinschichten auf YSZ die kathodische Sauerstoffreduktion mit Hilfe von Impedanzspektroskopie untersucht. Die nach Parametrisierung der Messdaten erhaltenen Ergebnisse werden anhand derzeit gängiger Modelle dargelegt und abschließend die physikalische Sinnhaftigkeit der erhaltenen Resultate diskutiert.

5 Problemstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Reaktionskinetik der elektrochemischen O_2 -Reduktion an Platin sowie der Einbau der hierbei gebildeten O^{2-} -Ionen in den Festelektrolyten Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 (YSZ). Zur Erreichung dieser Zielsetzung sind einige Vorarbeiten und Untersuchungen notwendig, die im Folgenden genannt werden sollen.

5.1 Herstellung dichter Edelmetallschichten auf YSZ

Um die Teilschritte der Reaktion vom gasförmigen Sauerstoff bis zum Oxidion an bestimmte Orte der Elektrode festmachen zu können, ist die exakte Kenntnis der Geometrie der verwendeten Edelmetallelektrode notwendig. Dies bedeutet die Fläche sowie die Dreiphasengrenze der Elektrode möglichst genau bestimmen zu können. Beim Einsatz sehr dünner Schichten als Elektroden – deren Durchmesser etwa das 100 bis 1000fache der Dicke betragen – kann die Oberfläche sehr gut durch Verwendung der projizierten Fläche angenähert werden. Die Länge der Dreiphasengrenze Gas/Metall/YSZ ist durch den Umfang der verwendeten Struktur gegeben. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung absolut dichter Metallschichten. Das Auftreten von Poren würde die Fläche nur marginal beeinflussen, die Dreiphasengrenze jedoch radikal erhöhen. Bei steigender Porosität tritt die vom Umfang gebildete Dreiphasengrenze (Triple Phase Boundary, TPB) alsbald in den Hintergrund und die gleichmäßig über die Fläche verteilten Poren stellen den Hauptanteil an dieser mechanistisch sehr interessanten Zone dar. Eine eindeutige Unterscheidung von flächegebundenen Teilschritten und TPB-gebundenen ist somit nicht mehr möglich, da in diesem Fall beide Typen flächenabhängig wären.

Zur Vermeidung derartiger Artefakte können daher zur Untersuchung nur absolut dichte Elektroden eingesetzt werden. Als Elektrodenmaterialien sollen die Edelmetalle Silber, Gold und Platin und deren elektrochemisches Verhalten auf Y-stabilisiertem ZrO_2 untersucht werden. Zur Herstellung von geeigneten Elektroden sind dichte Schichten aus diesen Metallen mit Dicken im Bereich 100-500nm auf (100)-orientierten YSZ-Einkristallen herzustellen. Da die geplanten impedanzspektroskopischen Messungen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden sollen, ist die Beständigkeit der Schichten bis zu den gewünschten Temperaturen ($>500^\circ C$) zu testen. Die Dichtigkeit ist dabei mit Hilfe von Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) zu überprüfen.

5.2 Mikrostrukturierung der Schichten

Um die in der Einleitung angesprochene exakte Kenntnis der Elektrodengeometrie zu gewährleisten, muss den dichten Edelmetallschichten eine exakte Geometrie aufgeprägt werden. Dies erfolgt mit Hilfe von Fotolithografie. Die dabei hergestellten Mikrostrukturen sind zum einen Kreise unterschiedlicher Durchmesser, welche eine relativ einfache Normierung der erhaltenen Messgrößen auf Umfang oder Fläche erlauben. Weiters sollen Strukturen hergestellt werden, welche zwar die gleiche Fläche, aber eine deutlich unterschiedliche Dreiphasenlänge aufweisen. Dies schließt zwar die Möglichkeit der Normierung auf geometrische Größen aus, erlaubt jedoch den direkten Vergleich der gemessenen Werte.

Die Qualität der so erhaltenen Mikroelektroden ist sowohl vor als auch nach der durchgeführten Impedanzspektroskopie mittels REM-Untersuchung zu überprüfen.

5.3 Impedanzspektroskopie

Da die Impedanzspektroskopie bei elektrochemischen Prozessen alleine aufgrund des Messprinzips eine Unterscheidung von Elementarschritten ermöglicht^[6], wird diese als Methode der Wahl zur Klärung der O₂-Reduktionskinetik eingesetzt. Die Messungen werden bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, um die Kinetik der untersuchten Reaktion so weit als möglich zu verbessern und so möglichst kurze Messzyklen zu erreichen.

5.4 Auswertung der Impedanzspektren

Anhand der aufgenommenen Impedanzspektren werden mit Hilfe eines Fit-Programms ausgehend von einem elektrischen Ersatzschaltbild Kenngrößen ermittelt, die eine Beschreibung des zugrunde liegenden Prozesses ermöglichen. Das für den CNLS-Fit (Complex Nonlinear Least Squares Fit) verwendete Ersatzschaltbild sollte die physikalischen Vorgänge bestmöglich beschreiben. Sind die Impedanzspektren nicht mit einem, anhand eines theoretischen Modells entwickelten, dem zugrunde liegenden Mechanismus entsprechenden, Ersatzschaltbild in Einklang zu bringen, kann auch lediglich eine Parametrisierung der Impedanzdaten erfolgen. Die dabei erhaltenen Parameter beschreiben jedoch nicht immer die zugrunde liegenden chemischen und physikalischen Vorgänge.

Hauptaugenmerk bei einer Parametrisierung der Impedanzspektren liegt auf der möglichst exakten Wiedergabe der einzelnen Beiträge zum resistiven Teil des Spektrums. Diese entsprechen den beim Betrieb einer Hochtemperatur-

Brennstoffzelle auftretenden Überspannungen. Die komplexen Anteile im Spektrum sind dabei nicht von Relevanz, da eine Brennstoffzelle, wie jedes galvanische Element, Gleichstrom liefert. Widerstände mit Imaginäranteil – in der Physik als Impedanzen bezeichnet – treten hingegen nur bei Wechselstrombeteiligung auf.

In weiterer Folge werden die erhaltenen Parameter auf ihre Geometrieabhängigkeiten hin untersucht. Die einfachste Methode ist bei der Verwendung der im Punkt 5.2 angesprochenen Strukturen mit gleichen Flächen aber unterschiedlichen TPB-Längen gegeben. Hier reicht – gleiche Messtemperatur vorausgesetzt – ein simpler Vergleich der Impedanzspektren bzw. der ermittelten Parameter aus, um Flächen- oder Dreiphasenlängenabhängigkeiten abschätzen zu können. Eine exaktere Methode ist der Einsatz von kreisförmigen Mikroelektroden mit unterschiedlichen Durchmessern. Hier können aufgrund der definierten Geometrie die Fläche sowie der Umfang berechnet werden. Die aus der Parametrisierung der Impedanzspektren erhaltenen Größen können durch Normierung – d.h. durch Bezug auf die Fläche der Elektrode oder deren Dreiphasenlänge – in geometrieunabhängige Größen transformiert werden. Diese sind nun miteinander vergleichbar. Durch die Gegenüberstellung von geometrieunabhängigen Widerständen, welche jedoch an unterschiedlich großen Elektroden gemessen wurden, ist eine Beurteilung des beteiligten Ortes der zugrunde liegenden Teilreaktion möglich. Nehmen bei gleicher Messtemperatur normierte Widerstände den gleichen Wert an, so bedeutet dies, dass der betrachtete Teilschritt an dem zur Normierung verwendeten geometrischen Merkmal – Fläche oder TPB – abläuft. Somit können durch Vergleich normierter Kenngrößen Aussagen über den Ort einzelner Elementarschritte getroffen werden.

5.5 Zusammenfassung

Zusammenstellung der erforderlichen Arbeitsschritte in Kurzform:

- Herstellung dichter, hochtemperaturbeständiger Edelmetallschichten aus Ag, Au und Pt auf YSZ.
- Mikrostrukturierung der Schichten durch Fotolithografie.
- Elektrochemische Untersuchung der Elektrodenkinetik an den hergestellten Mikroelektroden mit Impedanzspektroskopie bei Temperaturen $>500^{\circ}\text{C}$.
- Parametrisierung der Impedanzspektren durch CNLS-Fit-Programm.
- Untersuchung der Geometrieabhängigkeiten der Elementarschritte der Reaktion.

6 Theoretische Grundlagen

6.1 Ladungstransport in ionischen Festkörpern

6.1.1 Defekte und ihre Ursachen

Die Struktur eines idealen Kristalls ist die dreidimensionale unendlich ausgedehnte Anordnung von Atomen oder Ionen im Raum, die alle auf identische Art und Weise von ihren Nachbarn umgeben sind.^[2, 15] Diese als Fernordnung bezeichnete Struktur ist jedoch nur ein theoretisches, künstlich geschaffenes Hilfsmittel zur mathematischen Beschreibung von kristallinen Systemen. Jeder reale Kristall weicht von dieser Idealvorstellung ab, alleine durch seine endliche Ausdehnung und die damit verbundene Existenz von Oberflächen. Jede Grenzfläche stellt dabei einen riesigen Defekt dar, da sich Teilchen an der Oberfläche in einer anderen Umgebung befinden als jene im Volumen. Zusätzlich zu diesem „Mindestmaß an Fehler“ enthalten reale Kristalle eine ganze Reihe von weiteren Defekten. Diese lassen sich aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung in zweidimensionale (Korngrenzen, Stapelfehler), eindimensionale (Versetzungen) und nulldimensionale Defekte klassifizieren.^[15] Die nulldimensionalen Defekte werden auch als Punktdefekte bezeichnet. In ionischen Materialien sind es sie, die fast ausschließlich für den Transport von Ionen verantwortlich sind.^[6]

6.1.1.1 Punktdefekte und deren Notation

Erst durch die Existenz von Punktdefekten in realen Kristallen und der damit verbundenen Beweglichkeit von Teilchen werden viele interessante Phänomene und Eigenschaften von ionischen Festkörpern ermöglicht. So zum Beispiel Festphasenreaktionen, Sintervorgänge, Ionenleitfähigkeit oder Gaspermeation durch dichte Festkörper.^[6]

Zur einheitlichen Bezeichnung von Defekten in ionischen Festkörpern wurde die sogenannte **Kröger-Vink-Notation** als Standard eingeführt. Allgemein folgt dabei die Schreibweise diesem Schema:

$$\text{Teilchen}_{\text{Platz}}^{\text{Relativladung}}$$

Das Teilchen kann dabei ein Ion (z.B. Na^+ in NaCl) oder eine unbesetzte Stelle („V“ vom englischen „vacancy“) sein. Die Relativladung bezieht sich immer auf die Ladung im perfekten Gitter. Ein Cd^{2+} Ion auf einem Ag^+ -Platz in AgCl ist somit relativ betrachtet einfach positiv geladen. Relativ positive Ladungen werden in der

Kröger-Vink-Notation als hochgestellte Punkte ($\cdot$), relativ negative Ladungen als Striche ($^{\prime}$) und Elektroneutralität als hochgestelltes x dargestellt. Der Platz auf dem das bezeichnete Teilchen sitzt, kann ein regulärer Gitterplatz sein oder ein Zwischengitterplatz (symbolisiert als „i“ vom englischen „interstitial“).^[6, 16] In Tabelle 1 ist die Anwendung der aufgeführten Regeln für eine korrekte Notation nach Kröger-Vink anhand von unterschiedlichen Beispielen zusammengestellt.

Tabelle 1: Beispiele für Kröger-Vink-Notation von Teilchen und Defekten in ionischen Festkörpern:

Teilchen	Kröger-Vink-Notation
Na ⁺ -Ion auf einem korrekten Natrium-Gitterplatz in NaCl	Na _{Na} ^x
Ag ⁺ -Ion auf einem Zwischengitterplatz in AgCl	Ag _i [·]
Sauerstoffleerstelle in ZrO ₂	V _O ^{••}
Yttrium-Dotierung in ZrO ₂	Y _{Zr} ^l

6.1.1.2 Intrinsische Defekte

Betrachtet man einen reinen ionischen Festkörper, so gibt es für diesen praktisch nur zwei Möglichkeiten zur Ausbildung von Punktdefekten: Frenkel Defekte und Schottky Defekte. Beim Frenkel Defekt sitzt ein (Kat)ion anstelle des regulären Gitterplatzes auf einem Zwischengitterplatz. Im Falle von Anionen ist auch die Bezeichnung Anti-Frenkel üblich. Ein Schottky Defekt liegt vor, wenn sowohl ein regulärer Kationen- als auch ein Anionenplatz unbesetzt sind.^[6, 15] Die Illustration hierzu ist in Abbildung 1 dargestellt.

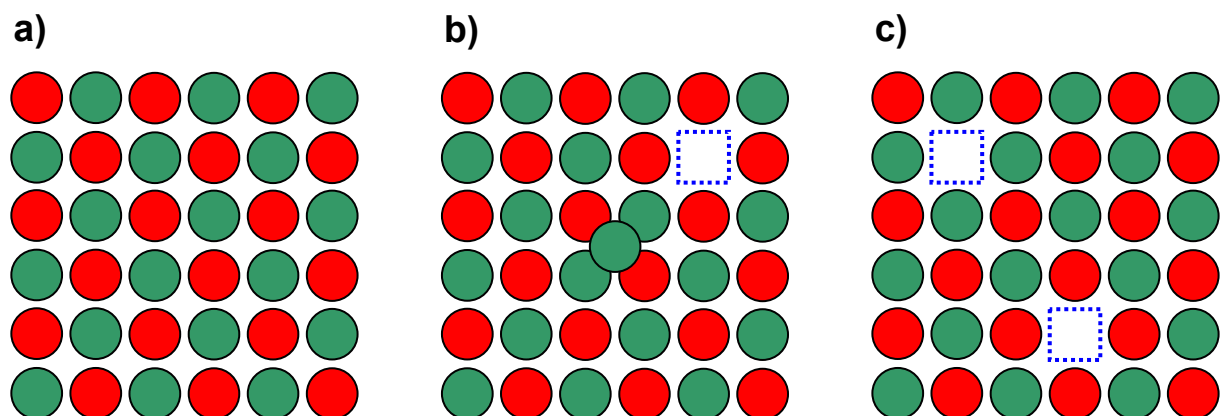


Abbildung 1: a) idealer Kristall - b) Frenkel Defekt - c) Schottky Defekt

Aus Gründen der Elektroneutralität treten intrinsische Defekte immer als Defektpaare mit entgegengesetzter Ladung auf. In Kröger-Vink-Notation lässt sich die Bildung eines Frenkel-Paares – beispielsweise in AgCl – folgendermaßen anschreiben:



Wie in Gleichung 4 bereits angedeutet, ist die Erhöhung der Temperatur die wesentliche Triebkraft zur Bildung intrinsischer Defekte. Die Gründe dafür sind entropischer Natur. Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Defektkonzentration herleiten:^[2, 6]

$$c_A \cdot c_B \propto e^{-\frac{\Delta_{\text{DG}}}{kT}} \quad \text{Gleichung 5}$$

Dabei sind c_A und c_B die Konzentrationen der beiden entgegengesetzt geladenen Defekte A und B. Δ_{DG} ist die freie Bildungsenthalpie eines Defektpaares.

6.1.1.3 Extrinsische Defekte

Werden die Defektkonzentrationen in ionischen Festkörpern durch Dotierung mit aliovalenten Ionen künstlich verändert, so spricht man von extrinsischen Defekten. Ein typisches Beispiel ist die Dotierung von ZrO_2 mit Y_2O_3 . Die durch den Einbau von dreiwertigem Yttrium ins Zr-Gitter fehlende positive Ladung wird durch die Ausbildung von Sauerstoffleerstellen kompensiert:



Dies bewirkt einerseits die Stabilisierung der kubischen Modifikation von ZrO_2 – daher die Bezeichnung Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 – andererseits wird erst durch die Bildung der Leerstellen eine Sauerstoffionenleitfähigkeit ermöglicht. Die Einführung extrinsischer Defekte durch gezielte Dotierung ist die Grundlage eines großen Gebietes der Festkörperelektrochemie, da erst so, die für viele Phänomene verantwortlichen Leerstellen in den jeweiligen Festkörper eingebracht werden. Die Veränderung der Eigenschaften durch Variation des Dopanden oder der Dotierungskonzentration ist dabei ein wichtiges Hilfsmittel für viele technische Anwendungen.^[6]

6.1.1.4 Nichtstöchiometrie

Abgesehen von den eben genannten intrinsischen und extrinsischen Defekten gibt es bei Festkörpern eine weitere Möglichkeit zur Abweichung von deren stöchiometrischer Idealzusammensetzung – die Wechselwirkung mit der umgebenden Gasatmosphäre. Die mit dieser Wechselwirkung verbundene Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes äußert sich bei Oxiden in einem Ein- bzw. Ausbau von Sauerstoff. So tritt zum Beispiel bei ZnO, SnO₂ oder CeO₂ bei Atmosphärendruck eine Sauerstoff-Unterstöchiometrie auf. Diese lässt sich als ZnO_{1-δ}, SnO_{2-δ} oder CeO_{2-δ} symbolisieren. Bei FeO oder CoO tritt der entgegengesetzte Effekt auf. Hier weicht der Metallanteil im Oxid von der Idealzusammensetzung ab, folglich lauten die korrekten Summenformeln Fe_{1-δ}O und Co_{1-δ}O. In beiden Fällen hängt der Wert für δ vom Sauerstoffpartialdruck ab.

Nichtstöchiometrische Oxide vom Typ MO_{x-δ} haben zwei Möglichkeiten zur Realisierung des Mangels an Sauerstoff: Metallionen auf Zwischengitterplätzen oder Bildung von Sauerstoffleerstellen. Die Bildung einer Leerstelle hat aus Gründen der Elektronegativität auch die Bildung von elektronischen Defekten zur Folge.



Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes lässt sich zeigen, dass die Konzentrationen von Elektronen und Fehlstellen abhängig von $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ sind.^[6]

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[\text{e}^{\text{l}}] = \sqrt[3]{\frac{K_\delta}{4}} \cdot (p_{\text{O}_2})^{-\frac{1}{6}} \quad \text{Gleichung 8}$$

K_δ ist dabei die Gleichgewichtskonstante der Reaktion aus Gleichung 7. Ein derartiger Zusammenhang lässt sich auch in Experimenten nachweisen. Die Diskussion über den Verbleib der gebildeten Elektronen kommt, je nachdem ob sie von Physikern oder Chemikern geführt wird, zu einem, auf den ersten Blick, unterschiedlichen Ergebnis. Die physikalische Interpretation sieht diese Elektronen im Leitungsband, was auch die gesteigerte elektronische Leitfähigkeit erklärt. Der Chemiker deutet den Vorgang mit einer Reduktion (d.h. einer Elektronenaufnahme) der Kationen. Demnach existieren in SnO_{2-δ} neben den „normalen“ Sn⁴⁺ auch 2δ Sn³⁺. Berücksichtigt man dabei, dass das Leitungsband zum größten Teil aus Orbitalen der Kationen gebildet wird, gehen diese auf den ersten Blick widersprüchlichen Aussagen ineinander über.

Als Faustregel kann man die Reduzierbarkeit oder Oxidierbarkeit der Kationen im ionischen Festkörper zur Abschätzung der Nichtstöchiometrie heranziehen. Leicht reduzierbare Kationen führen zu relativ großer Sauerstoff-Defizienz. Derartige Oxide neigen zur Bildung vieler Leerstellen und Elektronen (z.B. $\text{SnO}_{2-\delta}$ oder $\text{CeO}_{2-\delta}$). Besitzt das Kation nur einen stabilen Oxidationszustand, so hat das Material so gut wie keine Möglichkeit zur Ausbildung einer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung. Die Werte für δ sind praktisch null. Typische Vertreter dieser Gruppe sind MgO oder Al_2O_3 . Leicht oxidierbare Kationen hingegen führen durch Sauerstoffaufnahme zu Metallfehlstellen und Löchern (z.B. in $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ und $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$). Die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck folgt in diesem Regime einem $p^{+1/6}$ -Gesetz.^[6]

$$[V_M^{\parallel}] = \frac{1}{2}[h^{\bullet}] = \sqrt[3]{\frac{K'_6}{4}} \cdot (p_{\text{O}_2})^{+\frac{1}{6}} \quad \text{Gleichung 9}$$

Diese durch Begriffe wie „leicht reduzierbar“ oder „leicht oxidierbar“ sehr flapsig definierten Faustregeln, sind natürlich nur in einem bestimmten Partialdruckbereich gültig. Selbstverständlich würde auch beispielsweise MgO bei Einstellung entsprechend tiefer Sauerstoffpartialdrücke das durch Gleichung 8 charakterisierte Regime erreichen und eine dem Partialdruck entsprechende Sauerstoffleerstellen- sowie Elektronenkonzentration ausbilden. Die hierfür notwendigen O_2 -Partialdrücke liegen jedoch in Bereichen, die nur mehr theoretisch existieren und praktisch nicht erreichbar sind.^[6]

6.1.1.5 Brouwer-Diagramme

Bis jetzt wurden die Ursachen für Defekte in ionischen Festkörpern getrennt abgehandelt. Es gibt jedoch auch Oxide deren Existenzbereich sich über mehrere der aufgeführten Bereiche erstreckt. Je nach Sauerstoffpartialdruck ist in derartigen Materialien ein Ladungsträger die konzentrationsmäßig dominierende Spezies. Die Fusion dieser zuvor getrennt diskutierten Regime und Darstellung der Konzentration in Abhängigkeit vom Partialdruck führt zu den sogenannten Brouwer-Diagrammen. Vorteil dieser Darstellungsweise ist die gute Erkennbarkeit der durch die unterschiedlichen Majoritätsladungsträger charakterisierten Partialdruckbereiche.^[6, 16]

In Abbildung 2 ist das Brouwerdiagramm eines reinen sauerstoff-defizienten Oxids $\text{MO}_{1-\delta}$ dargestellt. Wird das Oxid außerdem dotiert, so verkomplizieren sich die Zusammenhänge zusehends, was sich durch das Hinzukommen neuer Regime im Brouwer-Diagramm ausdrückt (siehe Abbildung 3).

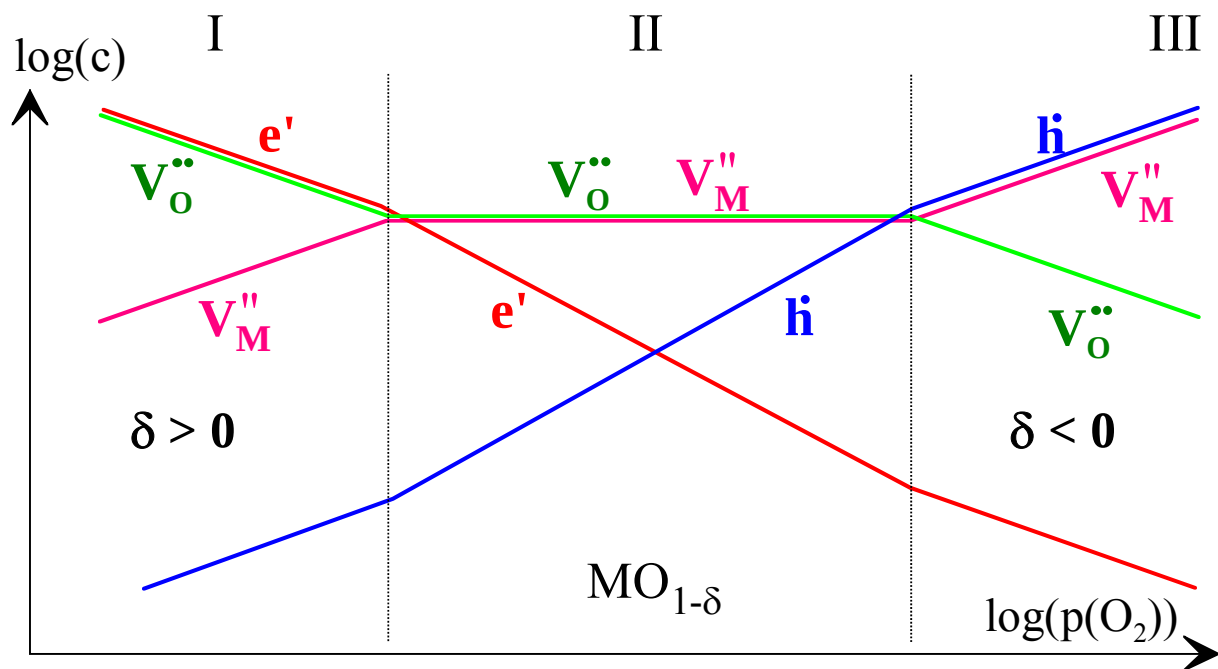


Abbildung 2: Brouwer-Diagramm eines reinen Oxids vom Typ $MO_{1-\delta}$ – Abhängigkeit der Konzentrationen der verschiedenen Ladungsträger vom Sauerstoffpartialdruck. In den Regimen I und III werden die Konzentrationen durch Nichtstöchiometrie festgelegt. Im Regime II dominieren Schottky-Defekte. (Quelle: [6])

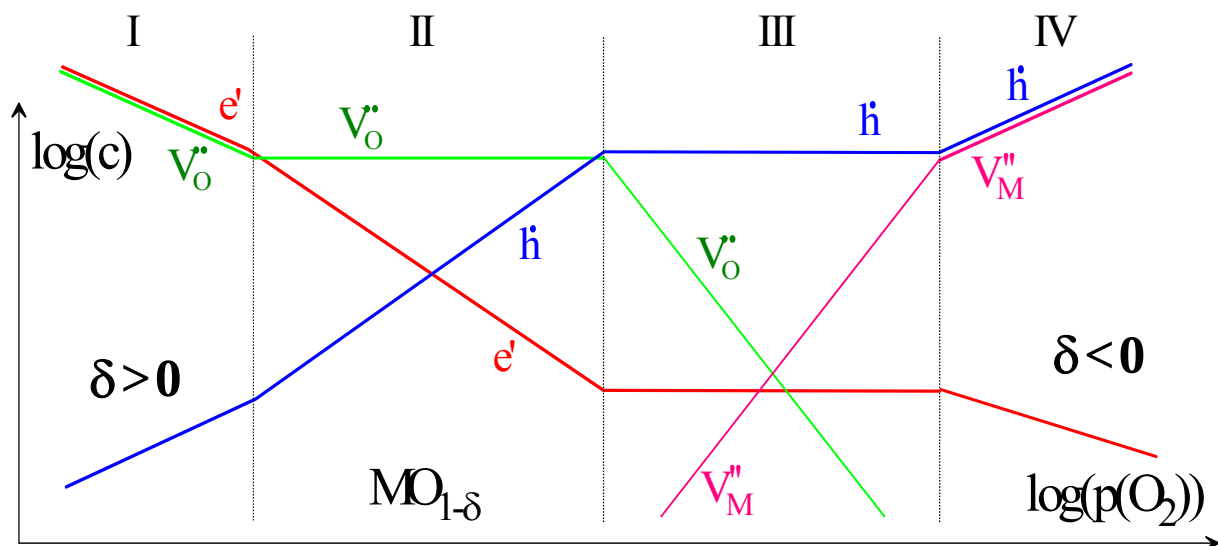


Abbildung 3: Brouwer-Diagramm eines negativ dotierten Oxids $MO_{1-\delta}$ – Die Ladungsträgerkonzentrationen in Regime I und IV werden durch Nichtstöchiometrie bestimmt. Die Bereiche II und III sind extrinsische Regime. (Quelle: [6])

6.1.2 Masse- und Ladungstransport

6.1.2.1 Treibende Kraft

Befindet sich ein ionischer Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung, so ist das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}$ eines beliebigen Teilchens in diesem Festkörper konstant. Unter diesen Bedingungen existieren keine gerichteten Teilchenströme. Stört man das eingestellte Gleichgewicht, d.h. ändert man das elektrochemische Potential des Teilchens, führt dies zu einer Teilchenstromdichte J die dem Gradienten in $\tilde{\mu}$ entgegen gerichtet ist und zum Ausgleich der Störung führt. Diese Beziehung lässt sich durch die fundamentale Transportgleichung ^[6, 16]

$$J = -\frac{\sigma}{z^2 \cdot e^2} \cdot \nabla \tilde{\mu} \quad \text{Gleichung 10}$$

beschreiben. Darin bedeutet σ die elektrische Leitfähigkeit, z die Ladung des sich bewegenden Teilchens und e die Elementarladung. Die Teilchenstromdichte J ist somit abhängig von der treibenden Kraft $\nabla \tilde{\mu}$ und einem „Effektivitätsterm“ der von materialabhängigen Parametern bestimmt wird.

Da sich das elektrochemische Potential aus dem chemischen Potential μ und dem elektrostatischen Potential φ zusammensetzt, kann man zwei Grenzfälle unterscheiden.

$$\nabla \tilde{\mu} = \nabla \mu + z \cdot e \cdot \nabla \varphi \quad \text{Gleichung 11}$$

Im ersten Fall existiert nur ein elektrisches Feld (d.h. $\nabla \mu = 0$). Mit der Definition der elektrischen Stromdichte $j = z \cdot e \cdot J$ erhält man das Ohm'sche Gesetz:

$$j = -\sigma \cdot \nabla \varphi \quad \text{Gleichung 12}$$

Im zweiten Fall stellt nur ein Konzentrationsgradient die Abweichung vom Gleichgewichtszustand dar, hier gilt: $\nabla \varphi = 0$. Für die Teilchenstromdichte J bedeutet dies:

$$J = -\frac{\sigma}{z^2 \cdot e^2} \cdot \nabla \mu = -\frac{\sigma}{z^2 \cdot e^2} \cdot (\nabla \mu_0 + kT \cdot \nabla \ln c) \quad \text{Gleichung 13}$$

Bedenkt man dabei, dass ein Gradient in μ_0 per definitionem gleich null ist und formt man $\nabla \ln c = \frac{\nabla c}{c}$ um, dann erhält man das erste Fick'sche Gesetz der Diffusion

$$J = -D \cdot \nabla c \quad \text{Gleichung 14}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten $D = \frac{k \cdot T}{z^2 \cdot e^2} \cdot \frac{\sigma}{c}$

Vergleicht man Gleichung 14 mit Gleichung 12, so erkennt man, dass das Ohm'sche Gesetz und die Diffusion für eine Teilchenspezies über die Leitfähigkeit σ zusammenhängen. Dieser Zusammenhang ist als **Nernst-Einstein Gleichung** bekannt.^[6, 16]

$$\frac{D}{k \cdot T} = \frac{\sigma}{c \cdot z^2 \cdot e^2} \quad \text{Gleichung 15}$$

Berücksichtigt man, dass die Leitfähigkeit über $\sigma = z \cdot e \cdot c \cdot u$ mit der Beweglichkeit u des betrachteten Teilchens zusammenhängt, lässt sich Gleichung 15 weiter vereinfachen:

$$\frac{D}{k \cdot T} = \frac{u}{z \cdot e} \quad \text{Gleichung 16}$$

6.1.2.2 Ionische Leitfähigkeit

Wie eben erwähnt, hängt die Leitfähigkeit einer bestimmten Teilchenspezies von der Konzentration c und der Beweglichkeit u ab. Dabei kann das betrachtete Teilchen auch ein Defekt, wie z.B. eine Sauerstoffleerstelle sein. Da die Beweglichkeit von Teilchen oder Defekten in einem ionischen Festkörper stark temperaturabhängig ist, gilt dies auch für die Leitfähigkeit. Die Temperaturabhängigkeit ist dabei exponentieller Natur.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k \cdot T}} \quad \text{Gleichung 17}$$

Geht man von thermisch aktivierten Sprüngen als Ursache für die Temperaturabhängigkeit aus, so ist σ_0 die Leitfähigkeit, wenn jeder „Sprungversuch“

eines Teilchens erfolgreich wäre. Der e-Term lässt sich als Erfolgsfaktor beschreiben; E_a ist darin die Aktivierungsenergie des zugrunde liegenden Prozesses. Modifiziert man die in 6.1.1.5 eingeführten Brouwerdiagramme, so erhält man die Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Spezies. Berücksichtigt man bei dem in Abbildung 3 gezeigten Brouwer-Diagramm die unterschiedlichen Beweglichkeiten der verschiedenen Ladungsträger, so erhält man Abbildung 4. In Abbildung 5 ist die Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeiten von Löchern, Elektronen und Sauerstoffleerstellen in YSZ dargestellt.

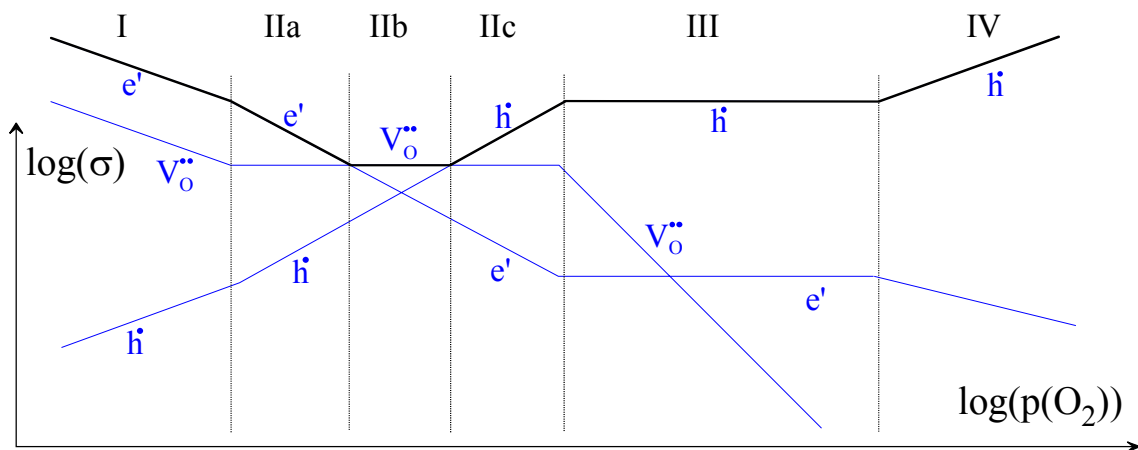


Abbildung 4: Abhängigkeit der Leitfähigkeiten vom O_2 -Partialdruck; aus Abbildung 3 nach Berücksichtigung der Beweglichkeiten der einzelnen Spezies. (Quelle: [6])

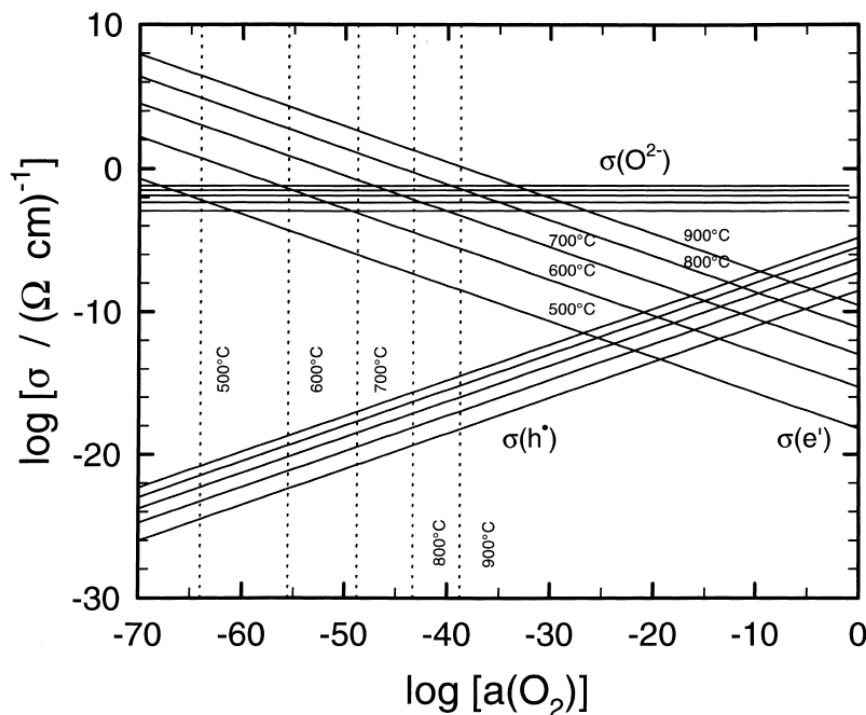


Abbildung 5: Leitfähigkeit von YSZ in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes und der Temperatur (aus [17] nach Daten von [18])

Die Aktivierungsenergie E_a aus Gleichung 17 ist ein Maß für die Temperaturabhängigkeit und somit ein Kennwert für den Vergleich unterschiedlicher Materialien. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wird Gleichung 17 logarithmiert:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{k \cdot T} \quad \text{Gleichung 18}$$

Durch Auftragen von $\ln(\sigma)$ gegen $1/T$ lässt sich aus der Steigung der erhaltenen Geraden dieses sogenannten „**Arrhenius-Plots**“ die Aktivierungsenergie sehr einfach berechnen. Dies ist schematisch in der folgenden Abbildung dargestellt.

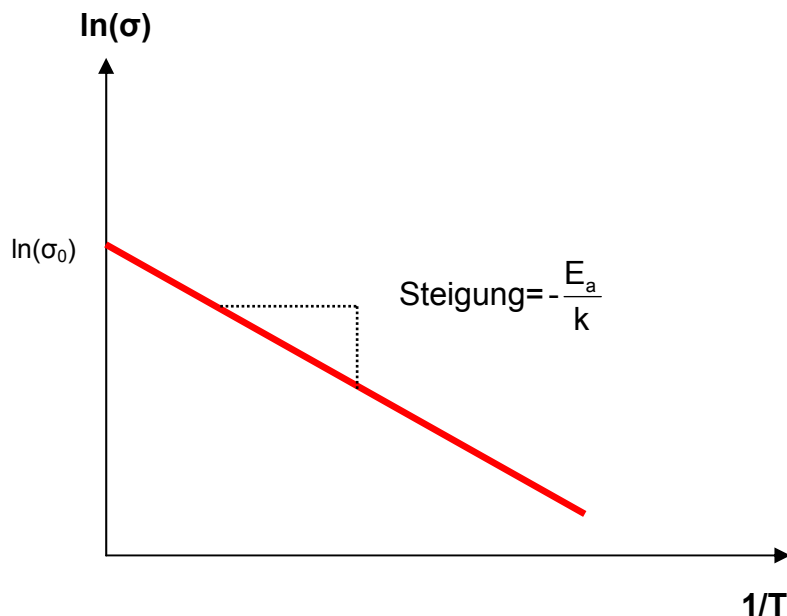


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Auswertung der Aktivierungsenergie aus einem Arrhenius-Plot

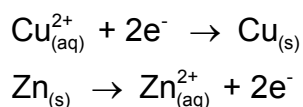
Da die Aktivierungsenergie allgemein ein Maß für die Temperaturabhängigkeit und damit auch eine Größe zur Charakterisierung der Kinetik einer Reaktion ist, ist deren Angabe nicht nur auf Ionenleitfähigkeiten beschränkt. Beispielsweise sind auch Widerstände aufgrund von Elektrodenprozessen thermisch aktiviert, wodurch die Angabe einer Aktivierungsenergie natürlich ebenfalls Sinn macht. Im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit werden daher die Aktivierungsenergien von Teilprozessen der Elektrodenreaktion als wichtige Kenngröße der Temperaturabhängigkeit dieser Elementarschritte ermittelt.

6.2 Elektrochemische Grundlagen

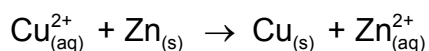
Der prinzipielle Aufbau einer elektrochemischen Zelle besteht aus zwei Elektroden, die je mit einem oder gemeinsam mit demselben Elektrolyten in Verbindung stehen. In der klassischen Flüssig-Elektrochemie sind dies beispielsweise Metallstäbe, die in Lösungen ihres eigenen Salzes getaucht sind. Prinzipiell kann man dabei zwischen zwei grundlegenden Typen von elektrochemischen Zellen unterscheiden. In der galvanischen Zelle wird eine freiwillig ablaufende Reaktion zur Erzeugung eines elektrischen Stromes genutzt. Bei einer elektrolytischen Zelle wird eine Reaktion, die freiwillig nicht in die gewünschte Richtung laufen würde, durch anlegen eines äußeren Stromes erzwungen.

Das Prinzip der Reaktionsführung in elektrochemischen Zellen beruht in einer Auftrennung der ablaufenden Redoxreaktion in zwei räumlich voneinander getrennte Halbreaktionen. Bei einer Redoxreaktion kommt es immer zu einer Elektronenübertragung von einem Reduktionsmittel – das daher auch als Elektronendonator bezeichnet wird – auf das Oxidationsmittel, den Elektronenakzeptor. Durch die räumliche Trennung der Halbreaktionen Oxidation und Reduktion, schafft man es, den Effekt der Elektronenübertragung kontrolliert ablaufen zu lassen und in Form eines elektrischen Stromes zu nutzen.

Eine der ältesten Formen eines galvanischen Elements ist das Daniell-Element (siehe nebenstehende Abbildung). Dabei läuft in einer Halbzelle die Reduktion des Kupfers, in der anderen die Oxidation des Zinks ab.



Die beteiligten Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis abgeleitet. In Summe läuft folgende Reaktion ab:



Die Zellspannung ergibt sich aus der Differenz der beiden Halbpotentiale. Arbeitet die galvanische Zelle reversibel, d.h. das System muss keine Arbeit

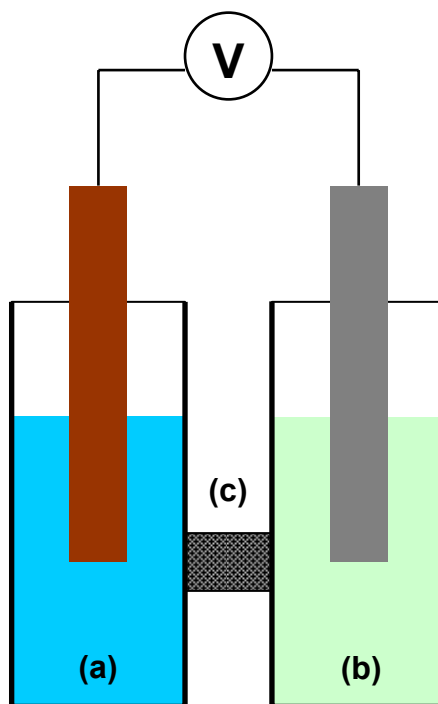


Abbildung 7: Daniell-Element: Ein Kupferstab taucht in eine Cu^{2+} -Lösung (a); Ein Zinkstab in eine Zn^{2+} -Lösung (b); Die beiden Halbzellen sind über eine Salzbrücke (c) verbunden.

verrichten, dann misst man die Gleichgewichtszellspannung. Früher wurde diese auch als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet. Praktisch lässt sich die Gleichgewichtszellspannung messen, wenn das eingesetzte Voltmeter über einen sehr großen Innenwiderstand verfügt oder das Zellpotential über eine externe Spannungsquelle genau kompensiert wird, sodass kein Strom fließt. Das Gesamtsystem ist dabei jedoch nicht im Gleichgewicht. Erst durch Schließen des Stromkreises wird ihm die Möglichkeit zur Gleichgewichtseinstellung gegeben. Dann verrichtet das System solange elektrische Arbeit, bis die Zellspannung den Wert null erreicht.

Die Gleichgewichtszellspannung E für zwei definierte Halbzellen hängt nur von den Aktivitäten a_i der Ionen in den Lösungen ab. Beschrieben wird dieser Zusammenhang durch die **Nernst'sche Gleichung**.

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln(Q) \quad \text{Gleichung 19}$$

Dabei ist E_0 das Standardzellpotential (bei Standardbedingungen und Aktivitäten der beteiligten Spezies = 1), R die Gaskonstante, T die Temperatur, z die Zahl der übertragenen Elektronen pro Formelumsatz und F die Faraday-Konstante (Produkt aus Elementarladung und Avogadro-Konstante; $F=96485 \text{ C/mol}$). Q ist der Reaktionsquotient – für eine Reaktion der Form



$$\text{ist } Q = \frac{a_{\text{red.Spezies}}^{n_3} \cdot a_{\text{ox.Spezies}}^{n_4}}{a_{\text{Ox.mittel}}^{n_1} \cdot a_{\text{Red.mittel}}^{n_2}} ; \quad (\text{bei Gasen wird anstelle der Aktivität } a \text{ der Partialdruck } p \text{ eingesetzt})$$

Die Gleichgewichtszellspannung hängt mit der freien Enthalpie der betrachteten Reaktion über folgende Beziehung zusammen:

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot E \quad \text{Gleichung 20}$$

Diese Beziehungen gelten sowohl für flüssige als auch für feste Elektrolyte gleichermaßen! Das sich einstellende Potential E ist in beiden Fällen ein Resultat von unterschiedlichen chemischen Potentialen der beiden Halbzellen.^[2, 3, 6]

6.2.1 Reaktionen an Elektroden

Bisher wurden nur Gleichgewichtszustände betrachtet. Möchte man ein galvanisches Element jedoch als Stromquelle nutzen, wird das eingestellte Gleichgewicht durch den Stromfluss fortwährend gestört. Dabei müssen ständig Reaktionen an den beiden Elektroden ablaufen, die den Ionenstrom im Elektrolyten in einen Elektronenstrom umwandeln. Durch kinetische Effekte können Elektrodenreaktionen, bzw. Teile davon gehemmt sein, was sich in einem Absinken der Zellspannung im Belastungsfall bemerkbar macht (siehe Gleichung 3). Die Ursachen dieser, auch als Überspannungen bezeichneten, kinetischen Einflüsse auf das Gesamtpotential einer elektrochemischen Zelle sind bei der klassischen Flüssigelektrochemie und der Elektrochemie fester ionenleitender Elektrolyte grundsätzlich verschieden. Betrachtet man die Abscheidung von Kupfer aus wässriger Lösung (siehe Abbildung 7, Halbzelle a), so passiert der Übertritt der Kupferionen aus der Lösung und der Ladungsübergang am gleichen Ort – nämlich der Oberfläche der Cu-Stabes. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dabei wesentlich von der zur Verfügung gestellten Elektrodenoberfläche ab. Dieser Zusammenhang gilt für sehr viele Reaktionen in der Flüssigelektrochemie.^[3]

In der Festkörperelektrochemie bestehen einige Unterschiede zur Elektrochemie in flüssiger Phase, welche einen wesentlichen Einfluss auf die Elektrodenreaktionen haben. Eine dieser Verschiedenheiten liegt in der Nichtbeteiligung von Oxidations- und Reduktionsmittel am Ladungstransport. In einer Hochtemperaturbrennstoffzelle haben die beiden zugeführten Gase O_2 und H_2 keinen Anteil an der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Beim Daniell-Element jedoch tragen Cu^{2+} und Zn^{2+} wesentlich zur Leitfähigkeit des flüssigen Elektrolyten bei. Damit verbunden ist auch der Umstand, dass in der Festkörperelektrochemie die Reaktandenzuführung nicht über den Elektrolyten erfolgen kann. In der Flüssigelektrochemie erfolgt der Transport der Reaktanden – auch bei Gaselektroden – letzten Endes immer über den Elektrolyten. Außerdem werden in flüssiger Phase in vielen Fällen Überspannungen von zusätzlich vorhandenen Ionen beeinflusst. Bei einem Festkörperionenleiter spielt die Bewegung der Dotierungsionen bezüglich Elektrodenkinetik keine Rolle. Hier hat nur die mobile Ionenspezies (O^{2-} in YSZ beispielsweise) einen Einfluss auf die Vorgänge an der Elektrode.

Aufgrund dieser Charakteristika unterscheiden sich Elektrodenprozesse bei Festelektrolyten grundsätzlich von denen der Flüssigelektrochemie. Für die in der vorliegenden Arbeit zu untersuchende Reaktion – der Reduktion von O_2 an Pt auf Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 – hat dies eine wesentliche Konsequenz. Es existieren mindestens zwei mögliche Wege vom Sauerstoff in der Gasphase über die Elektrode in den Elektrolyten, deren Teilschritte jeweils an verschiedenen Orten ablaufen.

Ist die Elektrode für keine beteiligte Sauerstoffspezies durchlässig, so ist die einzige Möglichkeit der Weg über die Oberfläche. Dieser Oberflächenpfad besteht aus Adsorption von gasförmigem Sauerstoff an die Elektrodenoberfläche, Diffusion einer möglicherweise dissoziierten und teilweise ionisierten Sauerstoffspezies entlang der Oberfläche an die Dreiphasengrenze wo der Ladungsübergang erfolgt und schließlich dem Einbau von O^{2-} -Ionen in den Elektrolyten.

Der zweite Grenzfall ist die vollständige Durchlässigkeit der Elektrode für eine Sauerstoffspezies. Dabei kann zum Beispiel der Ladungsübertritt an der gesamten Oberfläche erfolgen. Die gebildeten O^{2-} -Ionen bewegen sich durch das Elektrodenvolumen und treten an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Festelektrolyt in den Ionenleiter über.

Diese beiden theoretischen Reaktionspfade (siehe Abbildung 8) stellen die wahrscheinlichsten und in der Literatur am meisten diskutierten Möglichkeiten für die Kathodenreaktion in einer SOFC dar. Jedoch ist auch die Kombination beider, im Sinne zweier paralleler, miteinander konkurrierender Wege denkbar. Weiters sind noch Modifikationen der beiden vorgestellten Pfade möglich. So könnte beim etwa Oberflächenpfad bei stark gehemmter Diffusion an der Oberfläche eine direkte Adsorption an der Dreiphasengrenze erfolgen. Eine weitere Möglichkeit, welche bei Elektrolyten mit relativ hoher elektronischer Leitfähigkeit auftreten könnte, ist die Ionisation an der Elektrolytoberfläche, gefolgt von einem direkten Einbau in den Elektrolyten. Bei YSZ, ist dieser Pfad aufgrund der geringen elektronischen Leitfähigkeit praktisch auszuschließen.^[6]

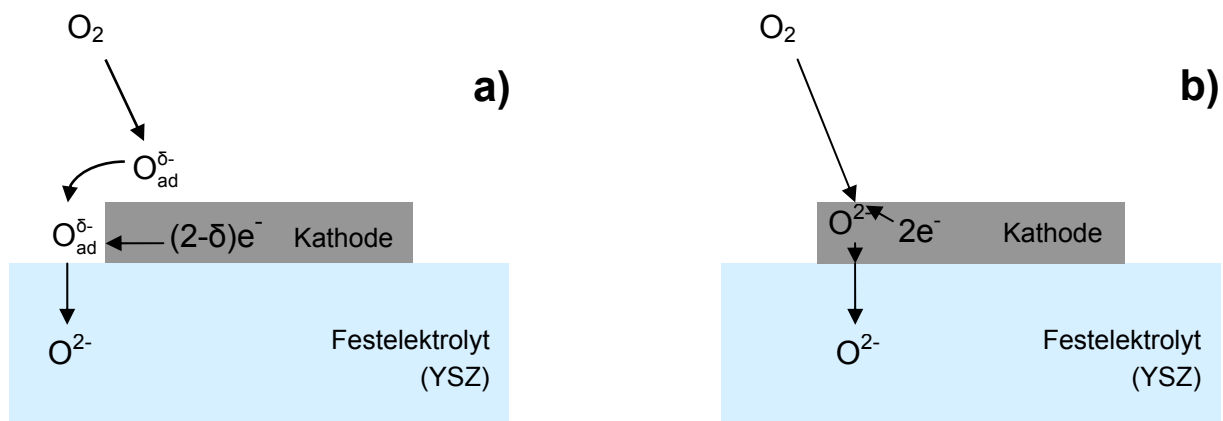


Abbildung 8: Zwei theoretisch denkbare Wege von Sauerstoff aus der Gasphase in den Elektrolyten
a) Oberflächenpfad – Die Elektrode ist weder für gasförmigen Sauerstoff noch für adsorbierte oder ionische Sauerstoffspezies durchlässig. Der Pfad des Sauerstoffs führt also entlang der Oberfläche an die Dreiphasengrenze, wo der Einbau ins Kristallgitter des Elektrolyten erfolgt.
b) Volumenpfad – Der Sauerstoff wird bereits als Ion in die Elektrode eingebaut und tritt in dieser Form über die gesamte Grenzfläche in den Elektrolyten über.^[6]

6.2.2 Kinetische Aspekte von Elektrodenreaktionen in der Festkörperelektrochemie

Wie bereits im vorangestellten Punkt kurz erwähnt, stellen Überspannungen einen wesentlichen Faktor, was die Einschränkung der Effizienz von Hochtemperaturbrennstoffzellen betrifft, dar. Betrachtet man die Strom-Spannungs-Kennlinie einer derartigen Zelle (Abbildung 9), so erkennt man, dass bereits bei Entnahme geringer Ströme, die Zellspannung deutlich einbricht. Dieser Spannungsabfall wird durch Überspannungen an den Elektroden verursacht. In der Kennlinie der gesamten Zelle treten natürlich die Überspannungen von beiden Halbzellen auf. Da bei SOFCs die H_2 -Oxidation über eine wesentlich bessere Kinetik verfügt als die O_2 -Reduktion, ist die Gesamtüberspannung hauptsächlich der Sauerstoffseite der Zelle zuzuschreiben.

Die Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode erfolgt, wie schon in 6.2.1 erläutert, in mehreren Teilschritten. Entsprechend der jeweiligen Geschwindigkeit der Einzelschritte tragen diese in unterschiedlichem Ausmaß zur Überspannung der Kathode und in weiterer Folge zur Gesamtüberspannung bei. Der langsamste Teilschritt hat dabei den größten Anteil und wird – vereinfacht betrachtet – als der limitierende Faktor der gesamten Zelle angesehen. Er wird auch als ratenbestimmender Schritt bezeichnet, da er die maximal mögliche Reaktionsrate des gesamten Prozesses festlegt. Obwohl die Vereinfachung, dass die Überspannung praktisch nur von einem Teilschritt abhängt und alle anderen Schritte sich quasi im Gleichgewicht befinden, ein sehr „radikales Zurechtstutzen“ des gesamten Problems darstellt, stimmt dieses Modell in vielen Fällen mit den praktisch beobachteten Phänomenen überein. Treten jedoch zwei Teilprozesse mit annähernd gleicher Geschwindigkeitskonstante auf, so stellt es klarerweise eine zu starke Vereinfachung dar.

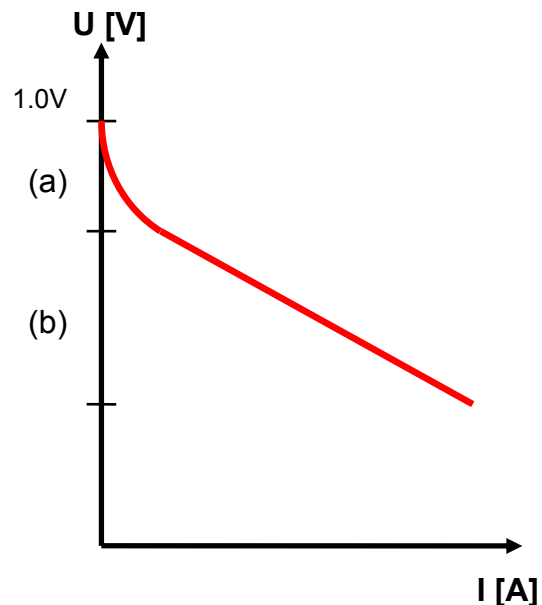


Abbildung 9: Strom-Spannungskennlinie einer SOFC. Unbelastet entspricht die Spannung dem Ruhepotential von 1.0V. Im Bereich (a) fällt die Zellspannung durch Überspannungen an den Elektroden ab; (b) ist der Bereich ohmscher Verluste.

6.2.3 Platin als Modellelektrode

Platin hat sich als Elektrodenmaterial in der Elektrochemie bereits über einen langen Zeitraum bewährt. In der Flüssigelektrochemie wurde und wird Platin zum Beispiel als Bestandteil der Normalwasserstoffelektrode verwendet. Aber auch in der Festkörperelektrochemie hat Platin eine fast ebenso lange Tradition. Schon in den Versuchen zur Ionenleitung in Festkörpern von Walther Nernst 1899 ^[19] diente Platin als Elektrodenmaterial. Grund für den häufigen Einsatz von Pt in der Elektrochemie sind die günstigen Eigenschaften dieses Edelmetalls. Es sind dies die guten katalytischen Eigenschaften, der hohe Schmelzpunkt und die hohe Oxidationsbeständigkeit des Metalls. Die beiden letzteren machen Platin zu einem prädestinierten Elektrodenmaterial im Bereich der Festkörperionenleiter, da hier die elektrochemischen Untersuchungen oft bei hohen Temperaturen und in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt werden. Somit zählt Platin zu einem der meistuntersuchten Elektrodenmaterialien in der Festkörperelektrochemie, speziell in punkto O₂-Reduktion.

Was den Mechanismus dieser Reaktion an Platin betrifft, so wird generell angenommen, dass der Weg des Sauerstoffs über die Oberfläche der Pt-Elektrode an die Dreiphasengrenze führt, wo schließlich die Reduktion und der Einbau der O²⁻-Ionen in den Sauerstoffionenleiter (meistens YSZ) erfolgt.^[6, 8, 10] Die Kinetik der Teilschritte dieses Wegs – im Kapitel 6.2.1 als Oberflächenpfad bezeichnet (siehe Abbildung 8a) – wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. Trotz großer Fortschritte in diesem Bereich sind immer noch viele Fragen offen, wobei erwähnt werden sollte, dass noch immer nicht gesichert ist, ob der in dieser Form allgemein akzeptierte Mechanismus überhaupt gültig ist.

6.2.3.1 Chemische Reaktionsschritte

Als rein chemische Reaktionsschritte können die Adsorption von molekularem Sauerstoff an die Platinoberfläche und die Dissoziation in eine atomare Spezies betrachtet werden. Die Bezeichnung trägt dabei der Tatsache Rechnung, dass diese Teilschritte unabhängig von einem elektrischen Stromfluss ablaufen. Wesentlich für die Kinetik von Adsorption und Bindungsspaltung ist dabei das verwendete Elektrodenmaterial. Ein weiterer Einfluss, der keinesfalls vernachlässigt werden sollte, ist der von Vayenas und Mitarbeitern beschriebene Einfluss eines angelegten Potentials auf die katalytische Aktivität eines Metalls.^[11, 12] Dieser als NEMCA-Effekt bezeichnete Vorgang, könnte gerade bei elektrochemischen Anwendungen einen Einfluss auf die Kinetik der Sauerstoffspaltung ausüben. Was die Kinetik der Adsorption betrifft, so kann eine Beteiligung an der Ausbildung der kathodischen Überspannung nicht ausgeschlossen werden.^[10]

6.2.3.2 Massentransport durch Diffusion

Bei der betrachteten Reaktion treten zumindest zwei Diffusionsschritte an der Elektrode auf. Der erste findet in der Gasphase statt und ist für den Transport von molekularem Sauerstoff zur Elektrode verantwortlich. Im Fall von flächigen, dichten Elektroden kann diese Form der Transporthemmung praktisch ausgeschlossen werden. Bei porösen Elektroden mit kleinen Poren und/oder großer Dicke – z.B. in realen SOFCs – spielt sie sehr wohl eine Rolle. Der zweite durch Diffusion bestimmte Schritt ist der Transport der dissoziierten Sauerstoffspezies von der Oberfläche der Elektrode an die Dreiphasengrenze. Hier konnten J. Janek, B. Luerßen u.a. bereits zeigen, dass im Falle von Pt auf YSZ enorm hohe Diffusionsgeschwindigkeiten der adsorbierten Spezies auftreten.^[13, 14] Bei 400°C wurden an Pt-Elektroden auf YSZ Geschwindigkeiten von etwa 25µm/s gemessen. Somit kann die Diffusion an der Platinoberfläche als ratenbestimmender Schritt nahezu ausgeschlossen werden.

6.2.3.3 Kinetik der Elektrochemie an der Dreiphasengrenze

In der Vergangenheit wurden viele Untersuchungen an porösen Elektroden, welche in realen Systemen wie SOFCs oder Sensoren eingesetzt werden, durchgeführt. Der große Nachteil dieser Elektrodenform ist die nicht eindeutig definierte Geometrie, wodurch die Länge der Dreiphasengrenze nicht sicher bestimmt werden kann. Der Einsatz von dichten geometrisch definierten Elektroden wird daher als ein Ausweg aus der Misere poröser Elektroden betrachtet. Viele Untersuchungen beschäftigten sich dabei auch mit Elektroden aus LaSrMnO₃ (LSM) wobei eine Übertragung der Ergebnisse auf metallische Elektroden problematisch erscheint, da LSM zu einem geringen Anteil auch Ionenleitung durch das Elektrodenvolumen zeigt.^[6, 10]

Radhakrishnan et.al.^[8] führten impedanzspektroskopische Untersuchungen an streifenförmigen Pt-Elektroden durch. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen eine deutliche Tendenz auf, dass der ratenbestimmende Schritt von der Länge der Dreiphasengrenze abhängen dürfte. Jedoch trat dabei das Problem auf, dass die Platinelektroden durch die Messungen bei 800°C eine beträchtliche Zahl an Poren ausbildeten. Die exakt definierte Geometrie der Elektroden war damit nicht mehr gegeben.

Gerade was die Vorgänge an der Dreiphasengrenze betrifft, so sind hier noch viele Fragen zu klären. Zwar wird aufgrund der Indizienlage die zu beweisende Theorie, dass der ratenbestimmende Schritt der O₂-Reduktion an der TPB abläuft, oft schon als feststehend betrachtet, der entscheidende Beweis wurde bis jetzt jedoch noch nicht geliefert.^[10]

6.2.4 Warum Mikroelektroden?

Eine berechnete Frage bezüglich der Durchführung der Impedanzspektroskopie ist, warum die Messungen überhaupt an Mikroelektroden bewerkstelligt werden sollen. Eine definierte Geometrie sollte ja auch mit makroskopischen Elektroden einstellbar sein. Diese Frage ist durchaus berechnete, jedoch weisen Messungen an Mikroelektroden einige sehr attraktive Vorteile auf.

6.2.4.1 Einfluss auf die Impedanzspektroskopie

Der größte Vorteil von Impedanzspektroskopie an Mikroelektroden ist, dass sie in Form von 2-Punkt-Messungen durchgeführt werden kann. Grund dafür ist, dass aufgrund des Größenunterschieds von Mikroelektrode und Gegenelektrode die Gegenelektrode praktisch keinen Beitrag zur Gesamtimpedanz leistet. Anders gesagt, wird nur die Impedanz der Mikroelektrode gemessen, wodurch die erhaltenen Ergebnisse sehr einfach mit den Eigenschaften der Mikroelektrode verknüpft werden können. So sind zum Beispiel orts aufgelöste Leitfähigkeitsmessungen an Festkörperionenleitern durchführbar oder die in der vorliegenden Arbeit verwendete Möglichkeit Messgrößen auf Geometriemerkmale der Mikroelektroden zu beziehen.

Ein weiteres Argument für Mikroelektroden-Experimente stellt zwar einen Vorgriff auf die Theorie zur Impedanzspektroskopie (siehe Punkt 6.3) dar, sollte jedoch aufgrund seiner Wichtigkeit an dieser Stelle aufgeführt werden. Geht man von dem in Abbildung 8a gezeigten Oberflächenpfad aus und stellt den Prozess in einem stark vereinfachten Ersatzschaltbild dar (siehe Abbildung 10), dann besitzt jede der beiden RC-Glieder eine charakteristische Frequenz. Dieser, auch als Relaxationsfrequenz bezeichnete Wert, ist ein Maß dafür, wie weit das entsprechende Impedanzspektrum in einem gegebenen Frequenzbereich abgebildet werden kann und ist für ein RC-Glied folgendermaßen definiert:^[6]

$$\omega_r = \frac{1}{R \cdot C} \quad \text{Gleichung 21}$$

Möchte man die charakteristische Frequenz der dargestellten Elektrodenreaktion berechnen, so ist R der elektrochemische Widerstand an der Dreiphasengrenze (R_{echem}) und C die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht (C_{DS}). Berücksichtigt man weiters, dass R_{echem} proportional zu $1/d_{\text{ME}}$ und C_{DS} proportional

zu d_{ME}^2 ist, dann erhält man für die charakteristische Frequenz von kreisförmigen Elektroden eine Abhängigkeit vom reziproken Elektrodendurchmesser:

$$\omega_{r, \text{Elektrode}} \propto \frac{1}{d_{ME}} \quad \text{Gleichung 22}$$

Je kleiner die Elektrode, desto größer ist damit der Wert für die Relaxationsfrequenz. Das bedeutet, dass das gleiche Spektrum bereits bei höheren Frequenzen vollständig abgebildet werden kann. Die Vorteile dabei sind eine deutlich kürzere Messzeit (ein Messpunkt bei 1mHz dauert 1000s, bei 10mHz nur noch 100s), ein verbessertes Signal-Rauschverhältnis und ein geringeres Risiko von Probenveränderungen während der Messung.

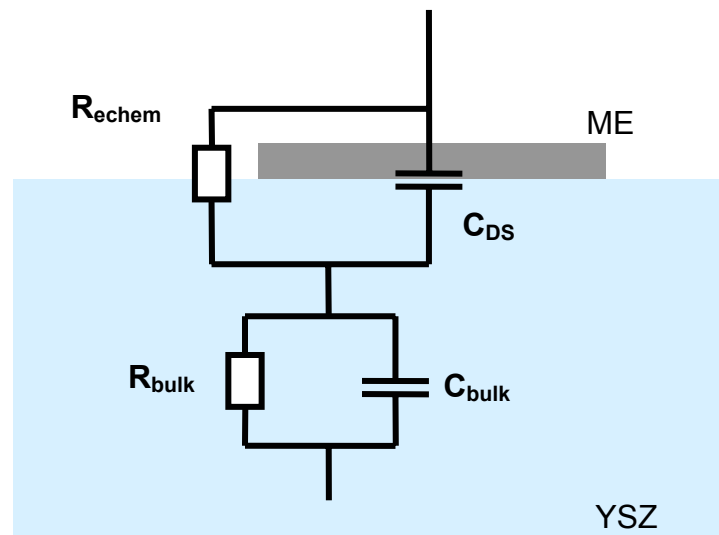


Abbildung 10: Stark vereinfachtes Ersatzschaltbild für den Oberflächenpfad.

6.2.4.2 Praktische Aspekte

Der Einsatz von Mikroelektroden weist eine Reihe weiterer Vorteile auf, was die praktische Handhabung der Proben und die Durchführung der Messung betrifft. So steht mit der Fotolithografie eine sehr effiziente Methode zur Herstellung definierter Strukturen zur Verfügung, mit der beinahe jede beliebige Elektrodengeometrie zugänglich ist. Weiters ist die Kontaktierung von Mikroelektroden mit Hilfe von Manipulatoren unter dem Mikroskop einfacher und vor allem zeitsparender durchzuführen. Ein sehr wichtiger Punkt ist die gleichzeitige Herstellung einer Vielzahl von Elektroden auf einer Probe. Dies erhöht die Effizienz

der Durchführung erheblich und hat eine enorme Zeitersparnis zur Folge, da zum Wechseln der untersuchten Elektrode nur ein Umkontaktieren notwendig ist und kein vollständiger Ausbau der Probe aus der Messvorrichtung. Die große Zahl an Elektroden pro Probe hat auch geringere Materialkosten zur Folge, da für die gleiche Zahl an Messungen deutlich weniger YSZ-Einkristalle und Elektrodenmaterial benötigt wird, wie das bei makroskopischen Proben der Fall wäre.

6.2.4.3 Messung von Ionenleitfähigkeiten mit Mikroelektroden

Durch die exakte Geometrie von Mikroelektroden, welche über Fotolithografie hergestellt wurden, ist neben der Elektrodenreaktion auch die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten bestimmbar. Bei kreisförmigen Elektroden besteht zudem ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen gemessenem Volumen-Widerstand und Ionenleitfähigkeit:^[6]

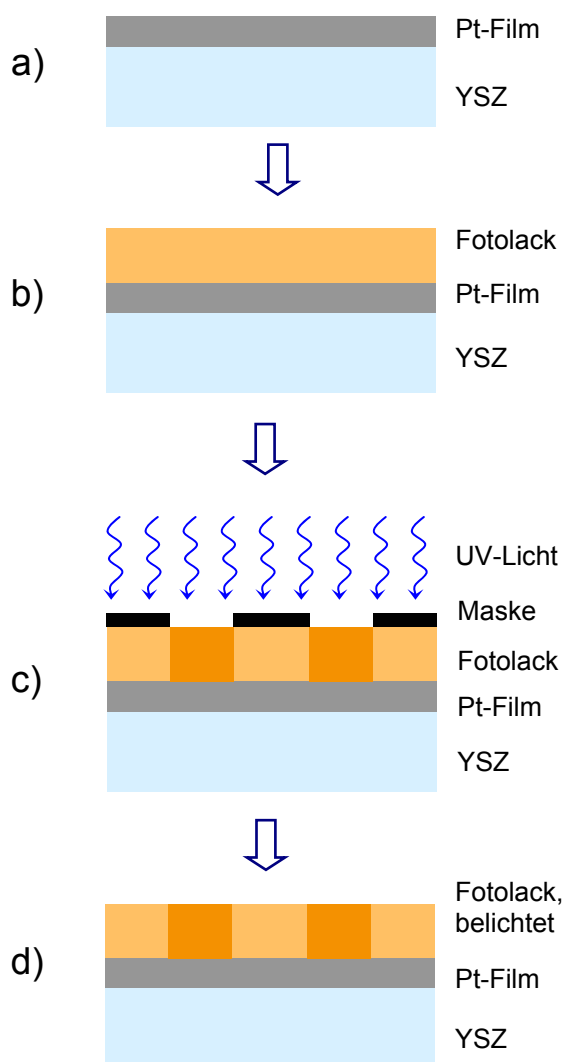
$$R_{\text{bulk}} = \frac{1}{2 \cdot d_{\text{ME}} \cdot \sigma_{\text{ion}}} \quad \text{Gleichung 23}$$

Da bei YSZ die Ionenleitfähigkeit durch die Dotierung über einen sehr weiten Partialdruckbereich nur von der Temperatur abhängt (siehe Abbildung 5), ist bei Kenntnis der Ionenleitfähigkeit eine Berechnung der Temperatur mittels Gleichung 17 möglich. Diese Option ist insofern interessant, da durch die geringen Abmessungen der Elektroden die Bestimmung der exakten Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wurde, keine triviale Aufgabe darstellt.

6.2.4.4 Herstellung von Mikroelektroden durch Fotolithografie

Fotolithografie ist ein Verfahren bei dem durch Belichtung Strukturen von einer Maske auf Materialien übertragen werden und ist eine Weiterentwicklung der Lithografie, einem Verfahren aus der Drucktechnik. Sie stellt in der Halbleitertechnologie das Standardverfahren dar, um die gewünschten Strukturen auf Substrate wie zum Beispiel Siliziumwafer aufzubringen.^[20]

i. Standard-Prozess



In der nebenstehenden Grafik (Abbildung 11) sind die Einzelschritte für einen (Einschicht-) Standardprozess dargestellt. Dabei wird auf die zu strukturierende Metallschicht ein lichtempfindlicher Lack durch Rotationsbeschichtung (Spin-coating) aufgebracht. Der dabei in flüssiger Form aufgebraachte Lack wird anschließend ausgebacken um das Lösungsmittel zu verdampfen. Resultat ist eine gleichmäßige Lackschicht (Teilbild b). Im nächsten Schritt erfolgt die Belichtung des Fotolacks durch die Maske hindurch, wobei die Strukturinformation der Maske als latentes Bild auf den Fotolack übertragen wird. Bei der Verwendung eines Negativlacks, der bei Belichtung aushärtet, erhält man das Negativ der Maske. Dieser Vorgang ist im Teilbild c als Kontaktbelichtung dargestellt, welche aufgrund der einfachen Durchführbarkeit auch bei der Probenherstellung im

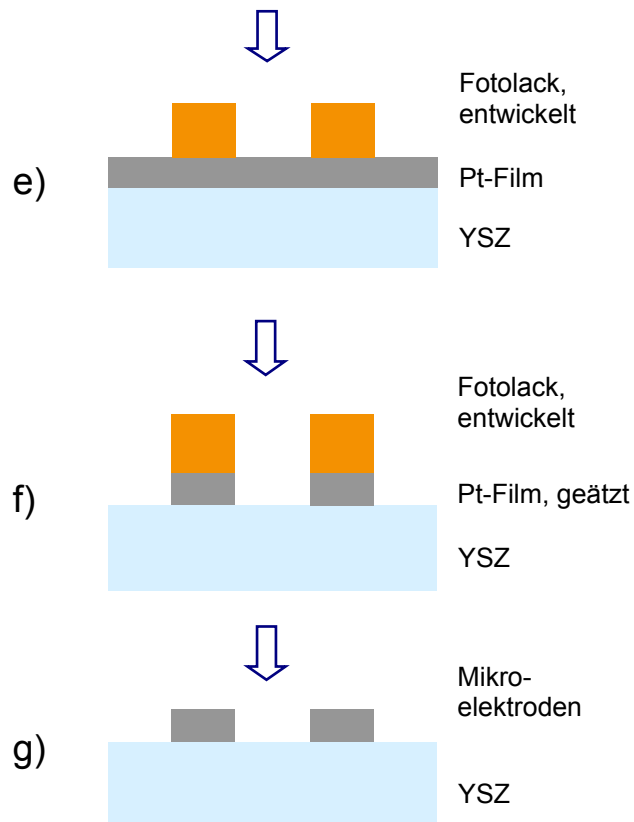
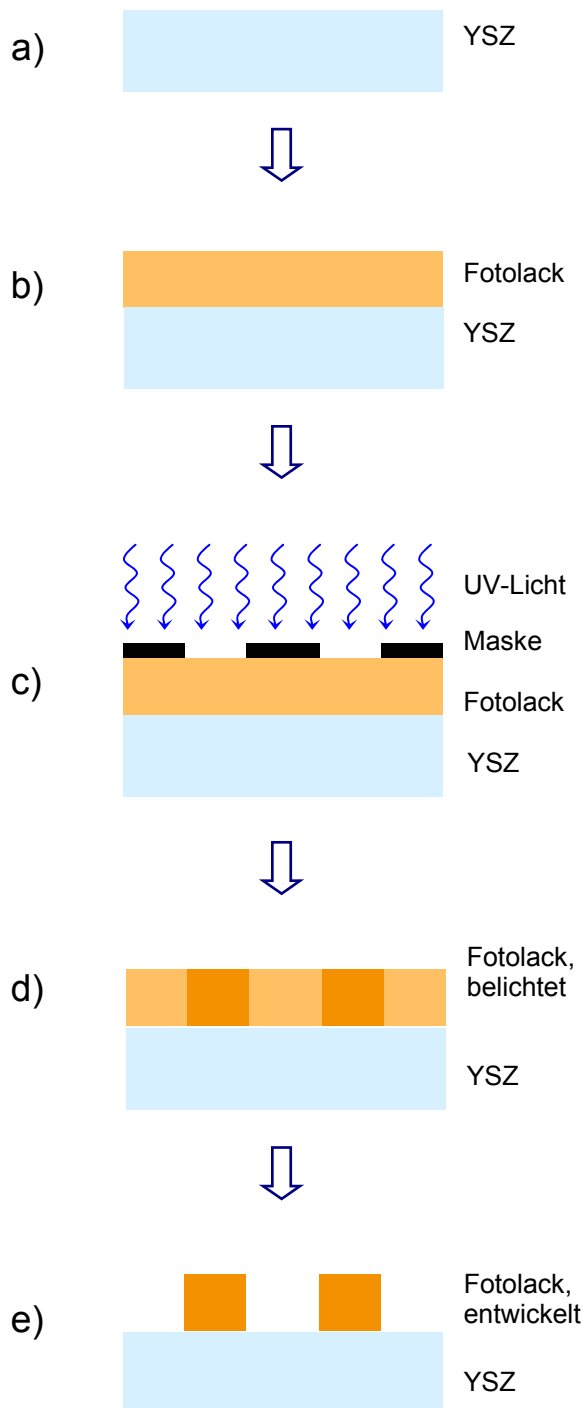


Abbildung 11: Schema des Standardlithografieprozesses mit anschließender Ätzung

Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde. Um die unbelichteten Lackbereiche zu entfernen wird der Lack anschließend der sogenannten Entwicklung unterzogen. Dabei wird die Lackschicht mit einem Agens behandelt, welches selektiv die unbelichteten Regionen auflöst, die belichteten Bereiche jedoch (fast) unangetastet zurücklässt (von Schritt d nach e). Der Lack enthält nun die gewünschte Strukturinformation, diese muss nun noch auf die darunter befindliche Edelmetallschicht übertragen werden. Im vorliegenden Beispiel (Teilbild f) wird dies durch Ätzung bewerkstelligt. Die Ätzlösung ist dabei auf das entsprechende Edelmetall abgestimmt (z.B. HNO_3 für Ag, Königswasser für Pt). Mit dem Ätzprozess ist die Strukturierung des Edelmetallfilms erfolgt. Als letzter Schritt muss nur

noch der Lack entfernt werden. Dieser Vorgang wird auch als Strippen bezeichnet und wird üblicherweise mit organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Aceton bewerkstelligt. Als Resultat des beschriebenen Prozesses liegt eine mikrostrukturierte Metallschicht vor, deren Struktur das Negativ der verwendeten Maske darstellt.

ii. Lift-Off Prozess



Beim Lift-Off-Prozess wird von einem unbeschichteten YSZ-Substrat (a) ausgegangen. Wie auch beim Standardverfahren wird der Fotolack durch Spin-Coating aufgebracht. Auch bei diesem Prozess wird nach der Belackung des Substrats und Ausbacken des Fotolacks (b) die Übertragung der Strukturinformation der Maske auf den Lack mittels UV-Belichtung durchgeführt. Auch beim Lift-Off-Prozess kann dieser Schritt als Kontaktbelichtung realisiert werden (c). Nach Entwicklung des latenten Bildes (d) stellt bei Verwendung eines Negativlacks die entwickelte Schicht das Negativ der Maske dar (e). Auf den entwickelten Lack kann im nächsten Schritt die gewünschte Schicht z.B. durch Sputtern aufgebracht werden (f). Im letzten Schritt wird der Lack mit einem organischen Lösungsmittel entfernt (g). Das darauf befindliche Material wird dabei einfach abgehoben – daher der Name „Lift-Off“.

Diese Lithografiemethode hat gegenüber der Standardmethode gewisse Vorteile aufzuweisen. So können mittels Lift-Off-Lithografie kleinere und exaktere Strukturen hergestellt werden, als dies mit dem Standardprozess möglich ist.

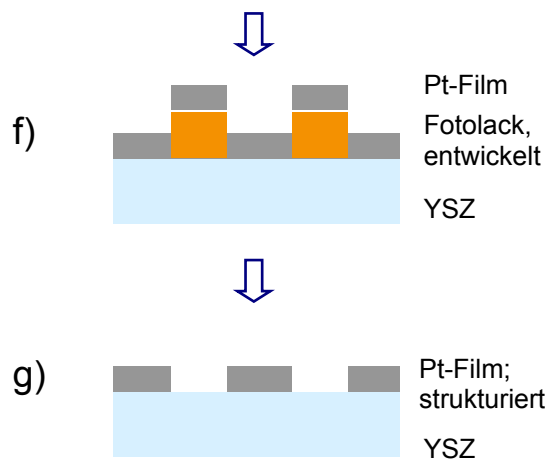


Abbildung 12: Schema des Lift-Off Prozesses

Der Grund dafür ist der fehlende Ätzprozess, der beim Standardverfahren für die Limitierung der Randschärfe verantwortlich ist. Beim Lift-Off-Prozess ist hierfür die Schärfe der Lackstrukturen nach dem Entwickeln entscheidend. Weiterer Vorteil der Methode ist, dass damit auch Materialien mikrostrukturiert werden können, für die nicht die Möglichkeit der Ätzung besteht (z.B. Oxide oder Nitride). Entscheidender Nachteil von Lift-Off-Lithografie ist die Tatsache, dass die Abscheidung des gewünschten Materials praktisch nur bei Raumtemperatur

erfolgen kann, da der organische Lack bei hoher Temperatur abbrennen würde. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Methoden ist, dass bei Verwendung von Negativlack beim Lift-Off-Prozess das Ergebnis das Positiv der Maske darstellt. Dies ist bereits bei der Maskenwahl für die Belichtung zu berücksichtigen.

6.2.5 Ersatzschaltbild des Elektrodenprozesses

In Abbildung 10 wurde bereits ein stark vereinfachtes Ersatzschaltbild für den Prozess an der Elektrode vorgestellt. Dieses Modell reduziert die der Überspannung zugrunde liegenden Teilschritte auf den Einbau von O^{2-} an der Dreiphasengrenze. Diese Beschreibung ist zwar sehr anschaulich, stellt jedoch eine etwas ungenaue Näherung dar. Daher soll anhand theoretischer Überlegungen ein Ersatzschaltbild konstruiert werden, das aufgrund praktisch festgestellter Effekte angepasst wird, sodass es schließlich ein ausreichend exaktes Bild der Vorgänge an der Elektrode darstellt. So sollten alle am Gesamtprozess beteiligten Teilschritte wie Adsorption von O_2 , Diffusion an der Pt-Oberfläche, Ladungsübertragung, Einbau von O^{2-} -Ionen sowie Ionenleitung in YSZ durch das gewählte Ersatzschaltbild in physikalisch sinnvoller Weise beschrieben werden. In Abbildung 13 ist eine denkbare Schaltskizze dargestellt. Die Schritte Adsorption und Diffusion sind dabei abhängig voneinander und können gemeinsam durch ein so genanntes Gerischer-Element^[21] zusammengefasst werden (siehe Abbildung 14). Dies ermöglicht die mathematische Beschreibung der beiden Prozesse durch drei Parameter. Die Kapazität C_{echem} die in Abbildung 10 vernachlässigt wurde, trägt der Tatsache Rechnung, dass sich aufgrund des gehemmten Einbaus von O^{2-} -Ionen eine Ansammlung von Ladungen an der Dreiphasengrenze ausbildet oder sich Konzentrationsvariationen chemischer Prozesse an der Dreiphasengrenze kapazitiv auswirken.

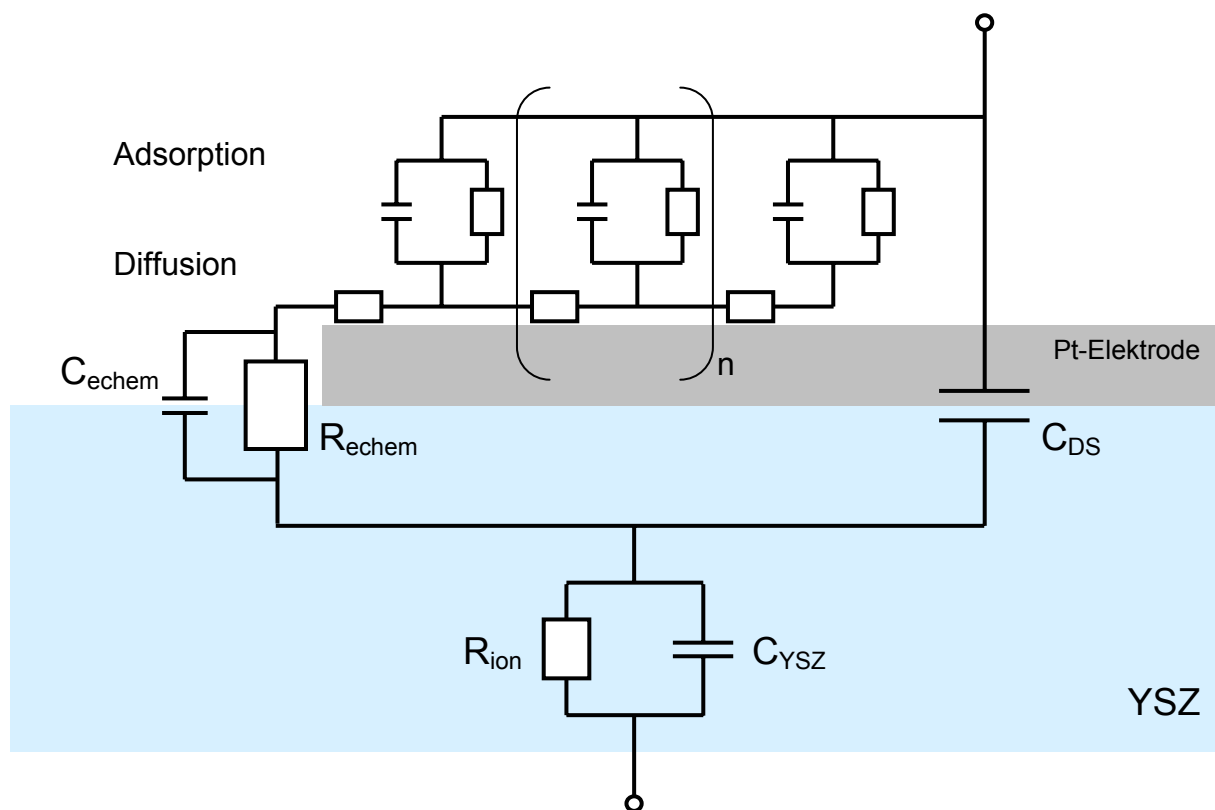


Abbildung 13: Schaltbild des Gesamtprozesses

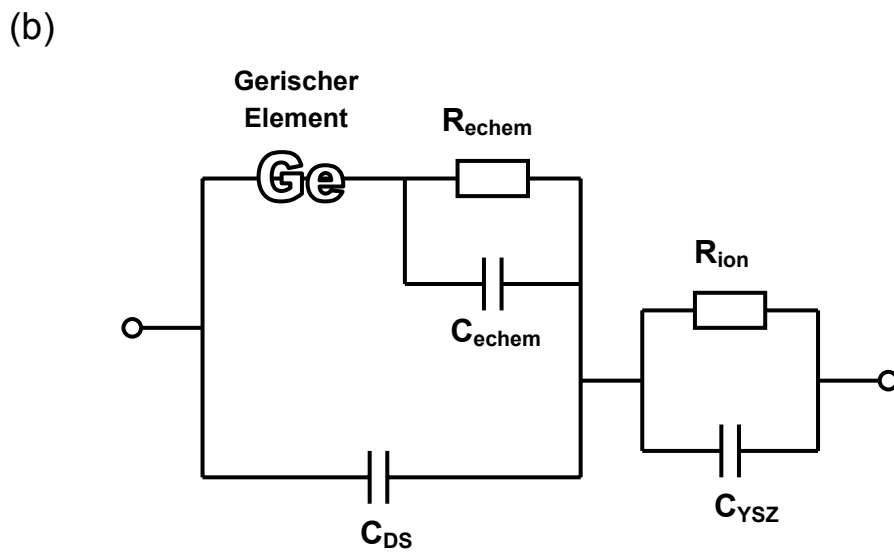
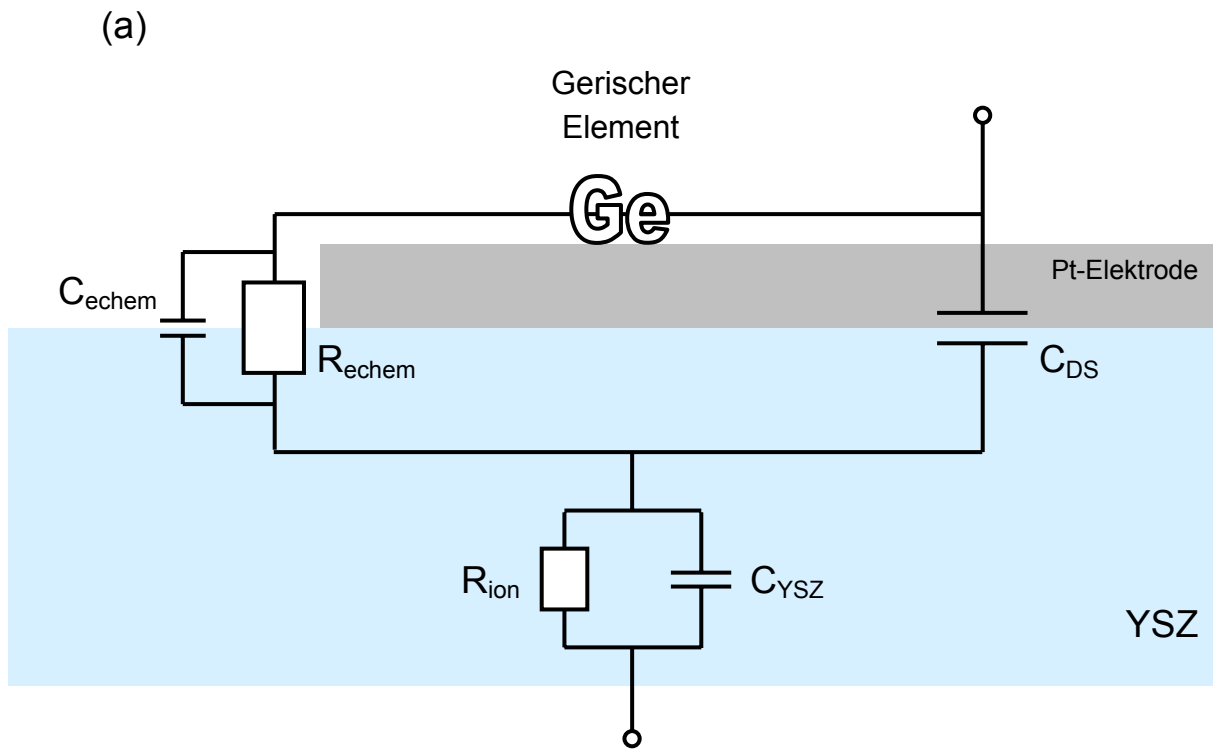


Abbildung 14: (a) Vereinfachung von Abbildung 13: Adsorption und Diffusion zu einem Gerischer-Element^[21] zusammengefasst. (b) Gleiches Schaltbild wie in a, jedoch in übersichtlicher Darstellung.

6.3 Impedanzspektroskopie

Das zentrale Werkzeug der Festkörperelektrochemie ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (= frequenzabhängige Messung von Wechselstrom-Widerständen). Im Gegensatz zu konventionellen 2-Punkt DC-Messungen liefert diese Messmethode nicht nur Information über Gesamtleitfähigkeiten, sondern erlaubt auch eine Unterscheidung der Leitfähigkeiten aufgrund deren zugrunde liegender Ursachen. So kann bei polykristallinem YSZ etwa zwischen Bulkwiderstand und Korngrenz-widerstand unterschieden werden.

6.3.1 Impedanz von RC-Gliedern

In der Elektrotechnik wird eine Schaltung eines ohmschen Widerstandes parallel zu einem Kondensator als RC-Glied bezeichnet. Die Impedanz Z_{RC} einer derartigen Schaltung ist abhängig von der Frequenz der anliegenden Spannung. Die Impedanzen eines ohmschen Widerstandes R , eines Kondensators C und eines RC-Glieds sind wie folgt definiert:

$$Z_R = R \quad \text{Gleichung 24}$$

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad \text{Gleichung 25}$$

$$Z_{RC} = \left(\frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \right)^{-1} = \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad \text{Gleichung 26}$$

Dabei sind R und C der Widerstand und die Kapazität der verwendeten Elemente, ω ist die Kreisfrequenz. Wie man anhand von Gleichung 26 sieht, besteht die Impedanz eines RC-Gliedes aus einem Realteil und einem Imaginärteil. In der komplexen Impedanzebene – d.h. in der Auftragung Imaginär gegen Realteil – erhält man bei Durchlaufen aller Frequenzen einen Halbkreis (siehe Abbildung 15). Der Durchmesser des Halbkreises ist dabei der Wert des ohmschen Widerstandes R aus Gleichung 26.

Sind zwei RC-Glieder seriell verschaltet, so ergeben sich in der komplexen Ebene zwei Halbkreise. Ein Beispiel für ein derartiges Impedanzspektrum sowie zugehöriges Ersatzschaltbild ist in Abbildung 16 gegeben. Die beiden Widerstände R_1 und R_2 bestimmen jeweils einen Durchmesser der beiden Halbkreise.

Voraussetzung dafür ist, dass die charakteristischen Frequenzen ω_r (siehe Gleichung 21) der beiden RC-Elemente deutlich verschieden sind. Bei zu geringen Unterschieden in ω_r beginnen die Halbkreise zu verschmelzen. Sind die Relaxationsfrequenzen identisch, erhält man ebenfalls nur einen Halbkreis, dessen Durchmesser die Summe der beiden Einzelwiderstände darstellt.

6.3.2 Nicht ideale Kapazitäten

Da in realen Systemen nur in wenigen Fällen ideale Kapazitäten auftreten, ist anstatt des Kondensators C in den erwähnten RC-Gliedern ein sogenanntes Konstant-Phasen-Element zur Auswertung der Spektren einzusetzen. Dieses unterscheidet sich vom idealen Kondensator durch einen zusätzlichen Parameter n , welcher der Nichtidealität Rechnung trägt.

$$Z_Q = \frac{1}{(i\omega)^n \cdot Q} \quad \text{Gleichung 27}$$

Für $n=1$ geht das Konstant-Phasen-Element in einen idealen Kondensator mit $C=Q$ über. Liegt jedoch ein Fall mit $n<1$ vor, so repräsentiert Q nicht die Kapazität des entsprechenden nicht idealen Kondensators. Für einfache RQ-Glieder lässt sich eine sinnvolle Kapazität jedoch relativ einfach berechnen.^[22]

$$C = \left(R^{1-n} \cdot Q \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Gleichung 28}$$

Gleichung 28 ist jedoch nur für den Fall eines einfachen RQ-Gliedes gültig. Bei verschachtelten Ersatzschaltbildern, welche Konstant-Phasen-Elemente enthalten, lässt sich diese Formel nicht anwenden.

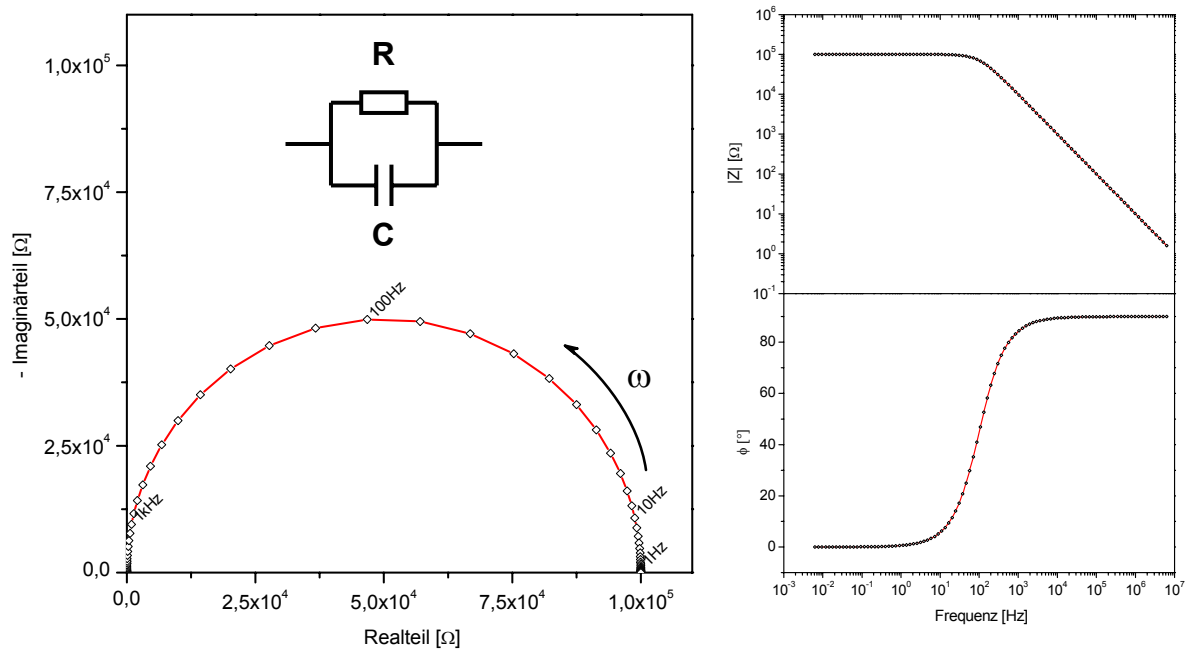


Abbildung 15: Impedanzspektrum eines RC-Gliedes; Links: Halbkreis in der komplexen Impedanzebene (Ortskurve) mit dem entsprechenden Ersatzschaltbild; Rechts: Bode-Plot.

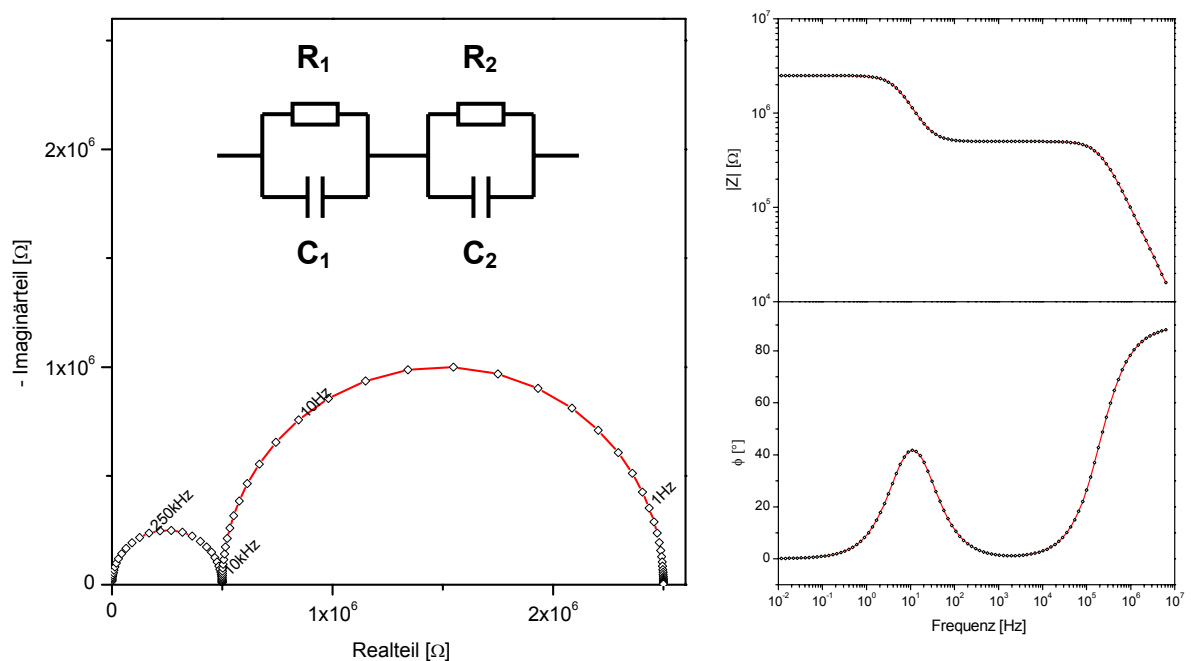


Abbildung 16: Impedanzspektrum von 2 RC-Gliedern, zwei Halbkreise in der Ortskurve

6.4 Eigenschaften der verwendeten Materialien

6.4.1 ZrO_2

Reines Zirkoniumdioxid ist eine farblose, chemisch, thermisch sowie mechanisch stabile Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 2700°C . Es kommt in drei unterschiedlichen Modifikationen vor. Bei Raumtemperatur ist es monoklin (Baddeleyit). Oberhalb von 1100°C wandelt sich die monokline innerhalb eines 100°C -Bereiches in die tetragonale Modifikation um. Diese Umwandlung geht mit einer relativ starken Volumsminderung einher. Bei Temperaturen über 2370°C geht ZrO_2 in die kubische Fluorit-Struktur über. Durch den Einbau von Y_2O_3 (oder auch CaO) gelingt es, die Hochtemperaturmodifikation zu stabilisieren – daher der Name Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 (YSZ). Durch die Dotierung mit niedrigervalenten Ionen werden außerdem Anionenleerstellen erzeugt, die für die Sauerstoffionenleitfähigkeit von YSZ verantwortlich sind (siehe 6.1.1.3). Je nach Yttriumkonzentration ändert sich dabei die Leitfähigkeit. Sie zeigt ein Maximum bei einem Anteil von 9.5mol% Y_2O_3 .^[23] Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien (Y^{3+} : 90pm; Zr^{4+} : 72pm) zeigt die Gitterkonstante von YSZ bis zu einem Anteil von 35mol% Y_2O_3 eine lineare Abhängigkeit von der Yttrium-Konzentration. Daher kann man in diesem Konzentrationsbereich von einer festen Lösung von Y_2O_3 in ZrO_2 sprechen.^[15, 18] Die Gitterkonstante des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten YSZ mit 9.5mol% Y_2O_3 beträgt laut Herstellerangaben (Crystec, Berlin) 0.512nm; dessen Dichte $5,9 \text{ g/cm}^3$.

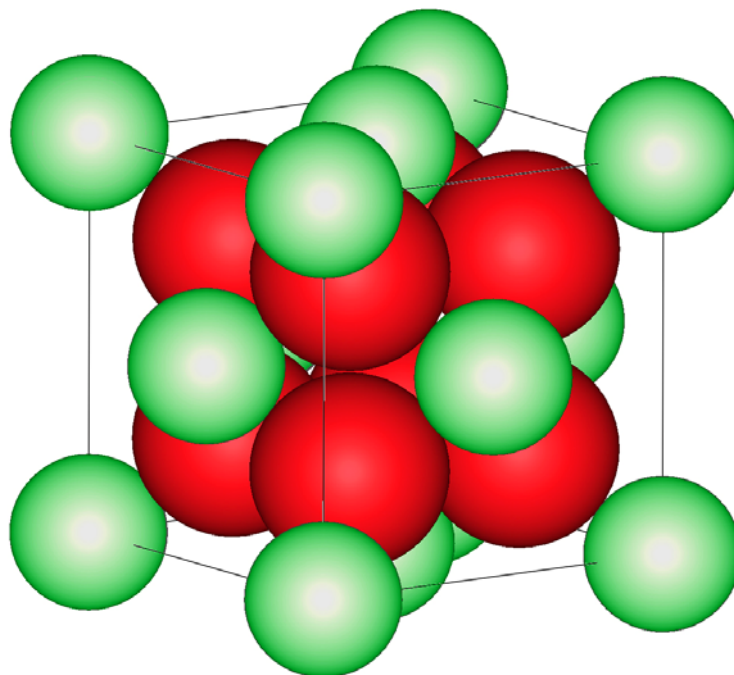


Abbildung 17: Elementarzelle von ZrO_2 in kubischer Modifikation (Fluorit-Struktur): Zr (grün, kleiner) bildet flächenzentriertes Gitter, O (rot, größer) besetzt alle Tetradederlücken. (Quelle: [24], Farben geändert)

6.4.2 Platin

Platin (OZ 78) ist ein duktiles, silbergrau glänzendes Metall, das in kubisch dichtester Kugelpackung kristallisiert. Der Schmelzpunkt von Pt liegt bei 1769°C, seine Dichte beträgt 21.45g/cm³. Platin ist das am häufigsten vorkommende und auch am häufigsten technisch eingesetzte aller Platin-Gruppen Metalle. Es wird von reiner Salzsäure oder reinen oxidierenden Säuren wie HNO₃ oder H₂SO₄ nicht angegriffen, löst sich jedoch in Königswasser. Die elektrische Leitfähigkeit von Pt beträgt 1.02•10⁵ S/cm bei 0°C.

Wegen seines hohen Schmelzpunktes und der chemischen Resistenz findet Platin beispielsweise für die Herstellung von Laborgeräten oder Thermoelementen Anwendung. Aufgrund seiner katalytischen Eigenschaften wird es oft als Katalysator für großtechnische Synthesen oder als Entgiftungskatalysator für Autoabgase verwendet. Dabei wird es jedoch oft in Form von Legierungen mit anderen Platingruppenmetallen eingesetzt.^[15, 25]

6.4.3 Silber

Silber (OZ 47) ist ein weißglänzendes, weiches und sehr duktiles Metall. Es hat bei 0°C die höchste thermische (419 W/m) und elektrische Leitfähigkeit (5.65•10⁵ S/cm) aller Metalle. Der Schmelzpunkt von Ag beträgt 961°C, seine Dichte 10.49g/cm³. Silber wird nur von oxidierenden Säuren oder von Cyanidlösungen in Gegenwart von Sauerstoff gelöst.

Verwendung findet Silber in der Elektronikindustrie, zur Herstellung von Spiegeln, als Katalysator in der technischen Synthese und auch als Bestandteil von Silberamalgam zur Herstellung von Zahnfüllungen. Früher wurden große Mengen Silber für die Produktion fotografischer Filme verwendet.^[15, 25]

6.4.4 Gold

Gold (OZ 79) ist charakteristisch „goldgelb“. Es ist das dehnbarste aller Metalle. Seine elektrische Leitfähigkeit beträgt bei 0°C etwa 75% der von Silber (4.55•10⁵ S/cm). Der Schmelzpunkt von Au beträgt 1064°C, die Dichte liegt bei 19.32g/cm³. Es ist chemisch sehr inert und löst sich nicht in reinen oxidierenden Säuren. Gold löst sich jedoch in Königswasser und in cyanidischen Lösungen in Gegenwart von O₂.

Gold ist ein klassisches Münzmetall. Darüber hinaus findet es Anwendung in der Schmuckherstellung sowie in der Elektronikindustrie zur Vergoldung elektrischer Kontakte.^[15, 25]

7 Experimentelles

7.1 Probenherstellung

7.1.1 Dichte Edelmetallschichten auf YSZ

Als Substrat für die Beschichtung mit Edelmetallen wurden einseitig polierte YSZ-Einkristalle (CrysTec, Berlin) mit 10mm x 10mm x 0.5mm Größe eingesetzt. Die polierte Seite war parallel zur kristallografischen (100)-Ebene geschnitten. Die durchschnittliche Oberflächenrauigkeit R_a der Einkristalle betrug laut Herstellerdatenblatt 0,095nm. Die Root-mean-square-roughness war mit 0,145nm angegeben. Um die gewünschte Probengröße von 5mm x 5mm zu erhalten, wurden die YSZ-Einkristalle an der Rückseite mit einem Diamanten eingeritzt und durch brechen auf das gewünschte Format gebracht.

Die Metallschichten wurden durch Kathodenzerstäubung auf dem oxidischen Substrat abgeschieden. Hierzu wurde die mit Ethanol entfettete und mit Hilfe von ölfreier Druckluft gesäuberte Probe in den Rezipienten der Magnetron-Sputteranlage (MCS 020, BAL-TEC AG, Deutschland) eingelegt. Dieser wurde nun in den Bereich 10^{-5} mbar evakuiert und anschließend mit einem definierten Argondruck wiederbefüllt. Während der folgenden Arbeitsschritte wurde die Probenkammer ständig von Argon durchströmt. Die Dicke der hergestellten Schicht konnte durch Variation der Parameter Sputterzeit, Sputterstrom und Entfernung der Probe vom Target kontrolliert werden. In Tabelle 2 sind typische Parameter für die Edelmetalle Ag, Au und Pt aufgeführt, wie sie auch bei der Probenpräparation verwendet wurden. Zur Herstellung dickerer Schichten wurde der Prozess einfach auf ein entsprechend Vielfaches der Sputterzeit verlängert.

Tabelle 2: Typische Sputterparameter bei konstanter Probenstandhöhe von 2.5cm

Metall	Schichtdicke [nm]	Ar-Druck [mbar]	Zeit [s]
Ag	100	$5 \cdot 10^{-2}$	140
Au	100	$5 \cdot 10^{-2}$	85
Pt	100	$5 \cdot 10^{-2}$	145

Da für die folgende Verwendung als Elektroden bei Temperaturen von 700-900°C eine Dichtigkeit des Edelmetallfilms unabdingbar war, wurden die Proben nach ihrer Herstellung einer Temperaturbehandlung unterzogen um die Stabilität der Schichten zu überprüfen. Dabei wurden die Schichten während des

Aufheizprozesses (Rate ca. 10°C pro Minute) unter dem Mikroskop (Mitutoyo, Japan) beobachtet.



Abbildung 18: Sputteranlage

7.1.1.1 Abscheidung bei Raumtemperatur

i. Silber

Die Silberschichten (Target: 99.95% Ag, ÖGUSSA) von 100nm sowie 200nm Dicke zeigten bereits ab 150°C eine einsetzende Trübung, welche sich bis 180°C deutlich verstärkte. Ab etwa 200°C war makroskopisch – im Licht des Mikroskops – eine Transparenz der Schicht zu erkennen, was eindeutig auf ein Aufreißen der Schicht schließen ließ. Der Aufheizprozess wurde noch bis 500°C weitergeführt, die wichtigsten Beobachtungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Eine Untersuchung der Probe nach dieser Temperaturbehandlung am Rasterelektronenmikroskop/REM (Quanta 200, FEI, Holland) zeigte auch deutlich den Grund für das Transparentwerden der Metallschicht sowie für den Verlust der

Leitfähigkeit. Wie man in Abbildung 19 erkennen kann, hatte sich die Schicht komplett in kleine, nicht mehr zusammenhängende Metallkugeln umgewandelt. (Anmerkung: Die Streifen zwischen den Kugeln sind auf Aufladungseffekte durch den Elektronenstrahl im REM zurückzuführen.)

Durch diese extrem ausgeprägte Neigung zur Agglomeration sind reine Silberschichten für elektrochemische Untersuchungen an Festkörpern bei Temperaturen über 200°C nicht geeignet.

Tabelle 3: Veränderungen einer 100nm Silberschicht auf YSZ

Temperatur [°C]	Beobachtung
150	Erste erkennbare Trübung
180	Deutliche Verstärkung der Veränderung
200	Weitere Verstärkung, erste Transparenz der Schicht tritt auf
250	Erhöhung der Transparenz, keine Leitfähigkeit mehr messbar
300	Silberschicht voll agglomeriert, erscheint im Mikroskop griesig
500	Nur mehr geringes gröber werden der griesigen Struktur

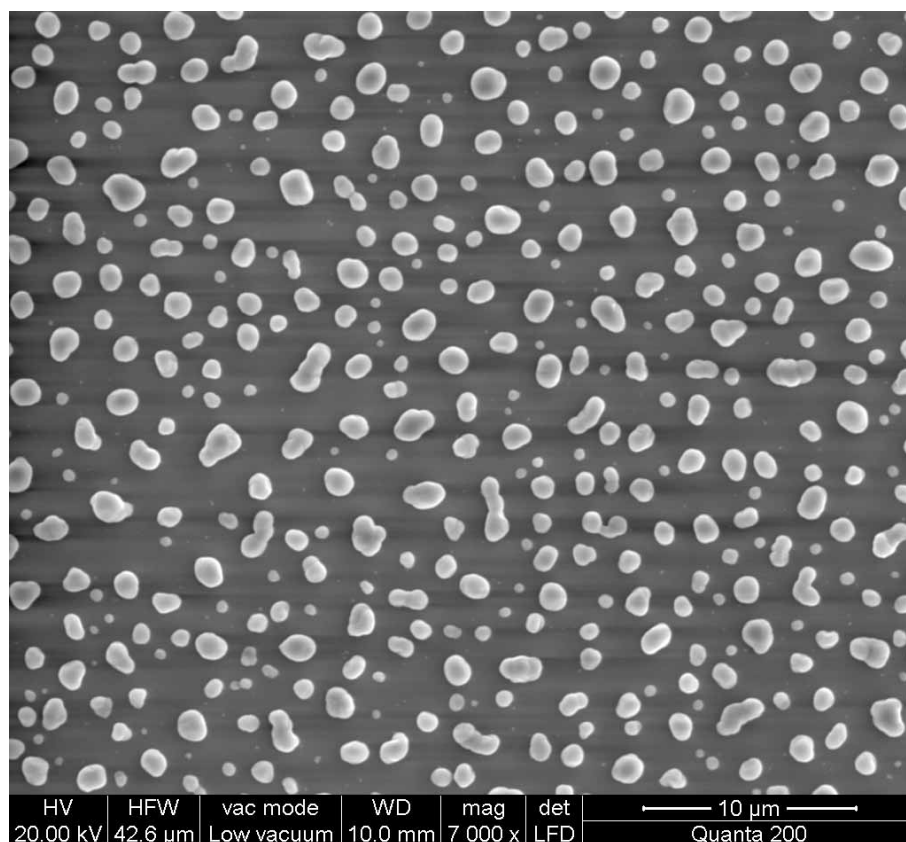


Abbildung 19: Silber auf YSZ nach 500°C

ii. Platin

Die Herstellung von Platinschichten (Target: 99.95% Pt, ÖGUSSA) verlief ebenfalls nach dem eingangs geschilderten Procedere. Jedoch trat beim Platin bei Schichtdicken über 200nm die unangenehme Begleiterscheinung auf, dass sich einzelne Fetzen der aufgesputterten Schicht unter minimaler Krafteinwirkung wieder ablösten, weshalb von der Herstellung von dickeren Schichten abgesehen wurde.

Bei der Temperaturbehandlung der 100nm dicken Pt-Schichten zeigten sich erst ab 400°C erste Veränderungen in Form von leichter Schlierenbildung. Diese ersten Schlieren verstärkten sich bei weiterem Aufheizen und waren ab 500°C im Mikroskop als trübe, inhomogene Bereiche sichtbar. Bei dieser Temperatur konnte man auch makroskopisch inhomogene Zonen auf der Pt-Oberfläche erkennen. Eine Temperatursteigerung auf 600°C war mit einem Anwachsen der trüben Bereiche verbunden. Makroskopisch waren nun kaum mehr Unterschiede zwischen den einzelnen inhomogenen Bereichen auszumachen. Einige Proben zeigten je nach Betrachtungswinkel eine konzentrische Änderung der Trübung, wobei diese beim Verkippen des Plättchens verschwand und die Oberfläche dann metallisch glänzend erschien. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich bei den beschriebenen Inhomogenitäten mehr um optische als um morphologische Effekte handeln könnte.

Tabelle 4: Veränderungen einer 100nm Pt-Schicht auf YSZ

Temperatur [°C]	Beobachtung
400	Schlierenbildung
500	Schlieren werden zu trüben inhomogenen Bereichen
600	Anwachsen der trüben Bereiche
700	Pt-Schicht großflächig trübe

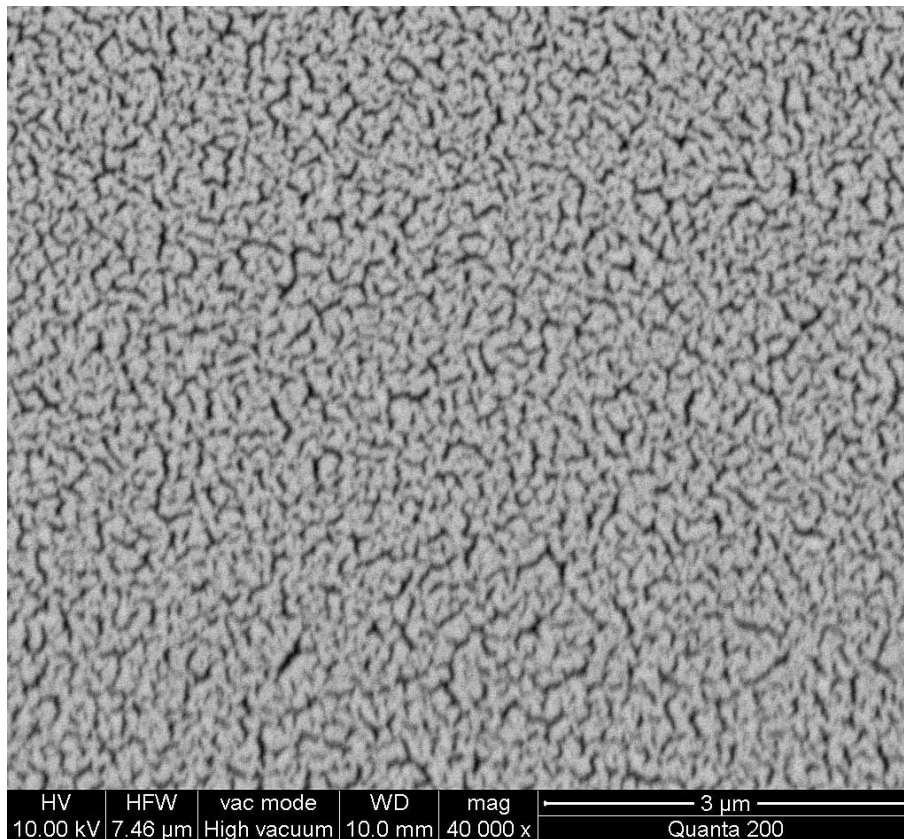


Abbildung 20: 100nm Pt auf YSZ nach 500°C

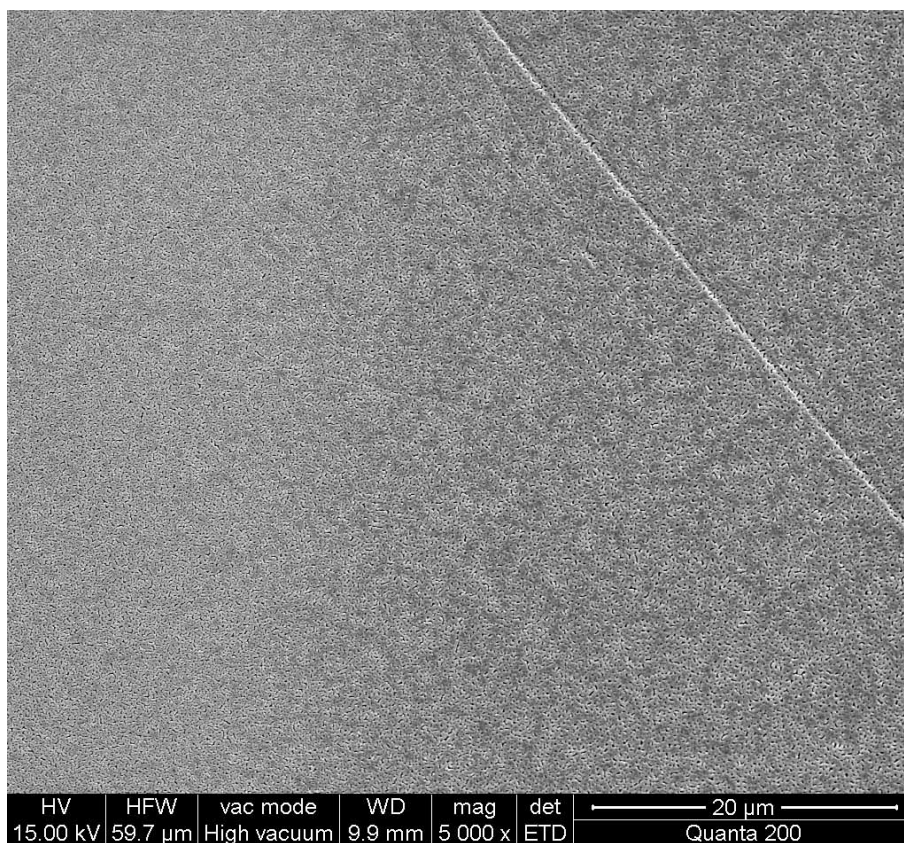


Abbildung 21: 100nm Pt auf YSZ nach 600°C, trüber Bereich

Die REM-Untersuchung der Schichten nach der Temperaturbehandlung machte die Vorgänge bei der Schlierenbildung deutlich. Es kam zu einem Aufreißen der Platin-Schicht – die dabei gebildeten Strukturen bewegten sich im Größenordnungsbereich unter $1\mu\text{m}$ und waren daher nur mit sehr starken Vergrößerungen zu erkennen (siehe Abbildung 20). Die bei 700°C getemperte Probe zeigte hingegen ein deutlich verändertes Bild, was in Abbildung 21 gezeigt ist. In den trüben Bereichen war die Schicht praktisch gleichmäßig mit Löchern durchsetzt. Dieses Verhalten bei Temperaturerhöhung machte auch die 100nm Pt-Schicht zu einem ungeeigneten Kandidaten für die angestrebten Versuche.

Ein möglicher Ansatz um das eben beschriebene Aufreißen der Metallschichten zu verhindern, wäre eine Steigerung der Schichtdicken sowohl beim Silber als auch beim Platin gewesen. Beim Silber erschien dieser Ansatz jedoch so gut wie nicht durchführbar, da eine enorme Steigerung der Dicke vonnöten gewesen wäre. Abgesehen von einem horrenden Targetverbrauch wäre durch die Präparation von sehr dicken Schichten die elegante Methode des Sputterns praktisch ad absurdum geführt worden. Beim Platin wäre eine Steigerung der Filmdicke ein durchaus denkbarer Ansatz zur Verhinderung der Löcherbildung. Jedoch würde man sich hier mit dem eingangs erwähnten Wiederablösen der Pt-Schichten bei erhöhter Schichtdicke ein zusätzliches schlecht reproduzierbares Problem einhandeln.

Aus diesen Gründen werden in weiterer Folge alternative Strategien mit dem Ziel der Präparation dichter Edelmetallschichten auf YSZ vorgestellt.

7.1.1.2 Titan und Chrom als Bufferlayer

Eine Methode um die Haftung von Edelmetallfilmen auf keramischen Substraten zu erhöhen, ist der Einsatz von dünnen Zwischenschichten aus Metallen wie Chrom oder Titan. Diese werden – wie der Name bereits andeutet – zwischen keramischem Substrat und Edelmetallschicht eingeführt um die großen Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Materialien abzupuffern. Das Wirkungsprinzip von Bufferlayern lässt sich mit der guten Oxidierbarkeit dieser Metalle begründen. Beim Aufbringen der dünnen Zwischenschicht kommt es zur Reaktion mit dem oxidischen Untergrund, wodurch eine Verbindung zwischen Metallschicht und Substrat hergestellt wird. Da das Edelmetall in weiterer Folge ohne eine Unterbrechung des Vakuums auf die Zwischenschicht aufgesputtert wird, kommt es bei dieser Kontaktfläche zu einem rein intermetallischen Kontakt, welcher eine wesentlich bessere Haftung des Edelmetallfilms ermöglicht.

Ein möglicher Nachteil der zusätzlichen Schicht liegt – in Hinblick auf die geplante Verwendung als Elektrode – in einer Beeinflussung des Reaktionsmechanismus der O_2 -Reduktion.

i. Silber auf Chrom

Es wurden Proben mit jeweils 100nm Silber auf 10nm sowie auf 20nm Chrom (Target: BAL-TEC AG, Deutschland) als Bufferlayer hergestellt. Die thermischen Belastungstests wurden analog zu den reinen Edelmetallschichten durchgeführt. Das Einführen der Zwischenschicht aus Chrom führte zwar zu einer gesteigerten Beständigkeit der Schicht, jedoch fielen die Effekte geringer aus als erwartet. Die erste Veränderung in Form einer Trübung trat bei einer um etwa 40°C höheren Temperatur auf, als bei der Probe ohne Bufferlayer. Insgesamt verlief die Deformation der Silberschicht langsamer. Beim Erhöhen der Temperatur bis auf 500°C verstärkte sich die auftretende Trübung anfangs nur mäßig. Nach einer Haltezeit von einer Stunde bei 500°C hatte sich die Silberschicht vollständig in eine Tröpfchenstruktur umgewandelt.

ii. Silber auf Titan

Der Schichtaufbau Silber auf Titan (Target: BAL-TEC, Deutschland) wurde mit folgenden Filmdicken realisiert:

100nm Ag auf 10nm Ti
100nm Ag auf 20nm Ti
200nm Ag auf 10nm Ti
200nm Ag auf 20nm Ti
300nm Ag auf 10nm Ti
400nm Ag auf 10nm Ti

Das Verhalten der so präparierten Proben bezüglich hoher Temperatur wurde mit der gleichen Methode wie die vorangegangenen Edelmetallfilme charakterisiert. Die ersten vier Proben mit 100 bzw. 200nm dicker Silberschicht verhielten sich beim Aufheizen praktisch gleich. Ab etwa 200°C war ein rasches trübe werden der Schicht zu beobachten, welches sich bis 500°C fast kontinuierlich verstärkte. Nach einer einstündigen Haltedauer bei 500°C war lediglich eine Vergleichmäßigung der anfangs inhomogen aufgetretenen Trübung zu beobachten und keine weitere Verstärkung. Im Unterschied zur Probe mit Chrom als Zwischenschicht verblieb bei allen vier Proben das Reflexionsvermögen bei schräg einfallendem Licht. Ein weiterer markanter Unterschied war die noch vorhandene gute Leitfähigkeit, was auf ein Intaktbleiben des Metallfilms hindeutete.

Eine Untersuchung mittels REM (siehe Abbildung 22 bis Abbildung 25) zeigte, dass die Schichten zwar eine Vielzahl an Löchern aufwiesen, jedoch keine vollständige Agglomeration oder „Inselbildung“ wie in Abbildung 19 stattgefunden hatte.

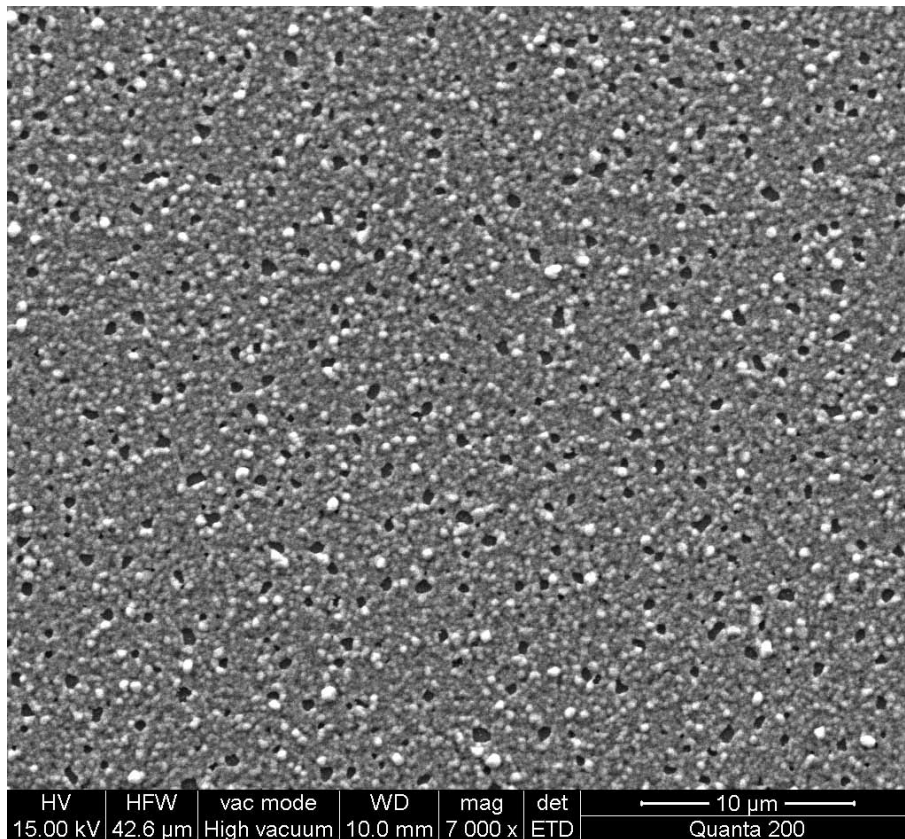


Abbildung 22: 100nm Ag auf 10nm Ti nach 500°C

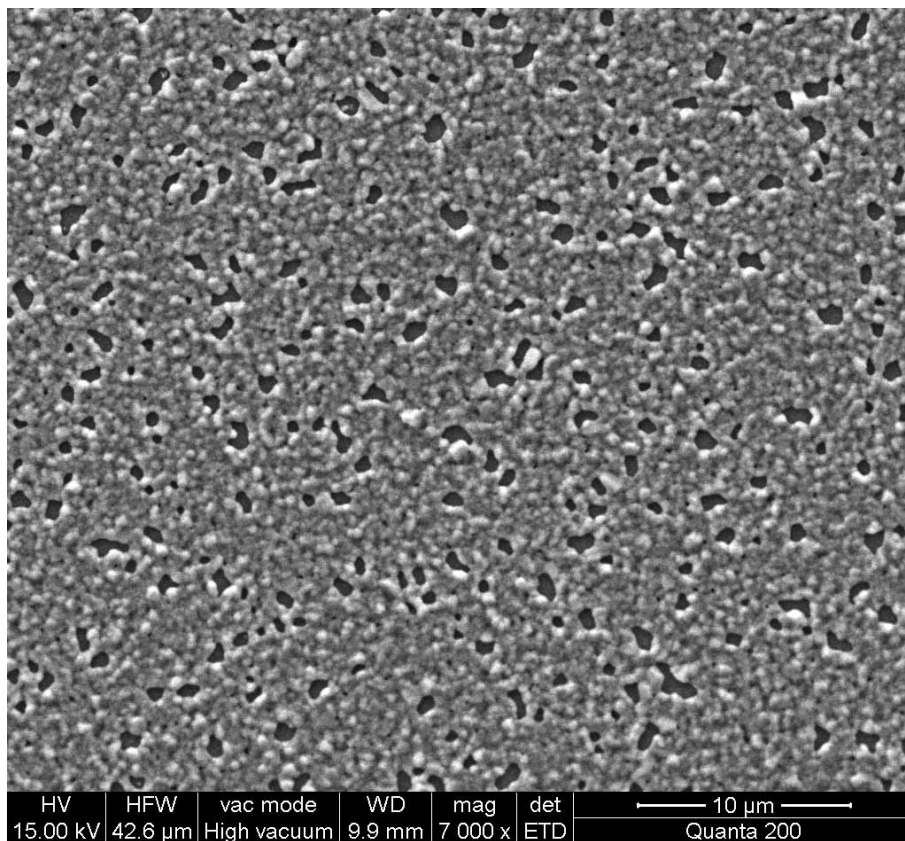


Abbildung 23: 100nm Ag auf 20nm Ti nach 500°C

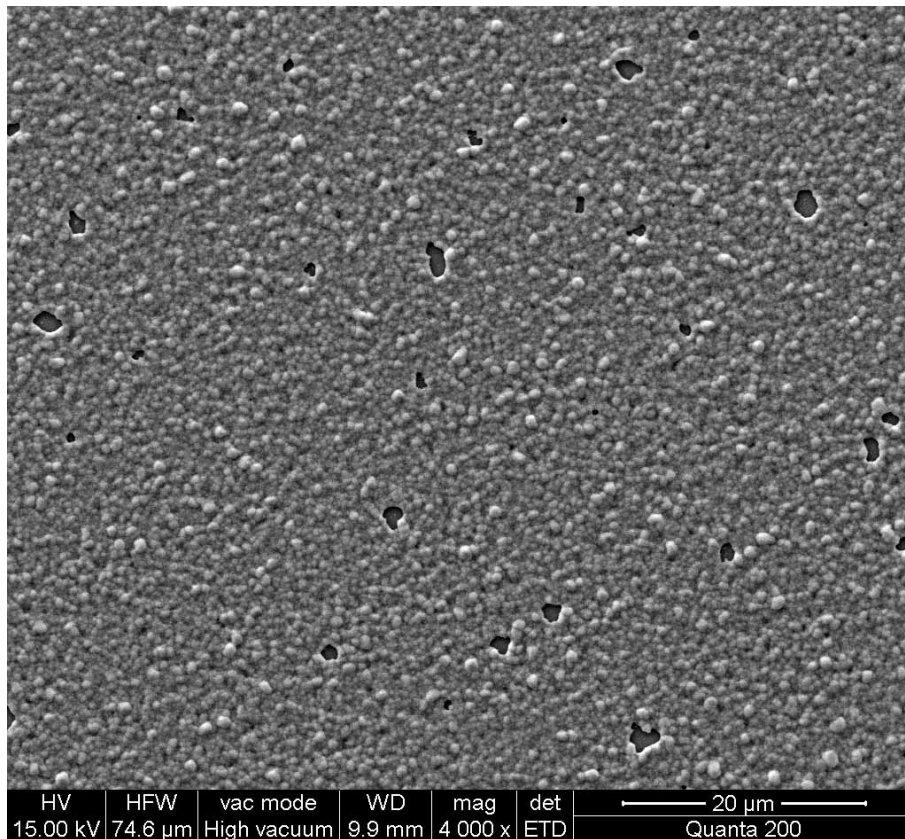


Abbildung 24: 200nm Ag auf 10nm Ti nach 500°C

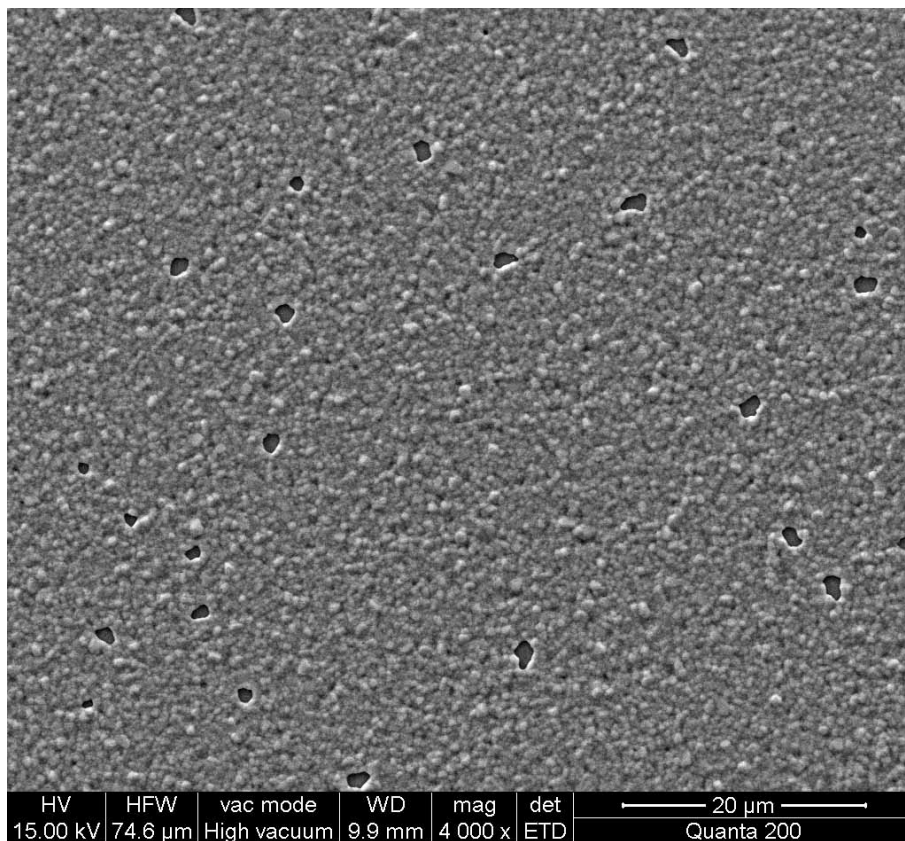


Abbildung 25: 200nm Ag auf 20nm Ti nach 500°C

Die Dicke der Titanschicht hatte einen geringen Einfluss auf das Verhalten der 100nm Silberschichten. Jene mit 20nm Ti-Unterlage zeigte zwar insgesamt weniger Löcher, diese waren jedoch größer als dies bei der Probe mit 100nm Ag auf 10nm Ti der Fall war. Außerdem war das Gefüge der Probe mit dünner Bufferlayer feiner. (vergleiche Abbildung 22 mit Abbildung 23)

Bei den beiden 200nm Silberfilmen konnten keine Unterschiede aufgrund der Dicke der Ti-Schicht erkannt werden. Verglichen mit den 100nm Ag-Proben hatten sie aber deutlich weniger Poren aufzuweisen. (siehe Abbildung 24 und Abbildung 25) Dieser Befund stellte einen wichtigen Schritt in die gewünschte Richtung dar. Daher wurden in weiterer Folge die beiden Proben mit 300nm bzw. 400nm Silber auf jeweils 10nm Titan präpariert und analog charakterisiert.

Die Anzahl an Poren pro Flächeneinheit nahm bei dicker werdenden Ag-Schichten weiter ab, was man auf den beiden REM-Aufnahmen Abbildung 26 und Abbildung 27 sehr gut erkennen kann. Die Größe der Löcher zeigte einen entgegengesetzten Trend: Je dicker die Silberschicht, desto größer die Poren. Dieses Ergebnis machte, trotz des Auftretens vereinzelter Löcher bei thermischer Belastung, die 10nmTi/400nmAg-Kombination zu einem bedingt geeigneten Kandidaten für die nachfolgenden Schritte Mikrostrukturierung und Impedanzspektroskopie. Der Grund für den geringen Störfaktor der vereinzelter Löcher, liegt darin, dass einige wenige große Löcher die Länge der Dreiphasengrenze deutlich weniger beeinflussen als viele kleine Poren dies tun würden.

Dass das eingangs beschriebene trübe werden der Probe nicht eine Folge des Aufreißens der Silberschicht war, sondern mit den morphologischen Änderungen der Oberfläche zu tun hatte, zeigen Abbildung 28 und Abbildung 29 sehr eindrucksvoll. Durch das Kristallitwachstum und der damit einhergehenden Topografieänderung erfolgte offenbar eine nicht parallele Reflexion des einfallenden Lichts, wodurch der Effekt einer glatt spiegelnden Oberfläche verloren ging.

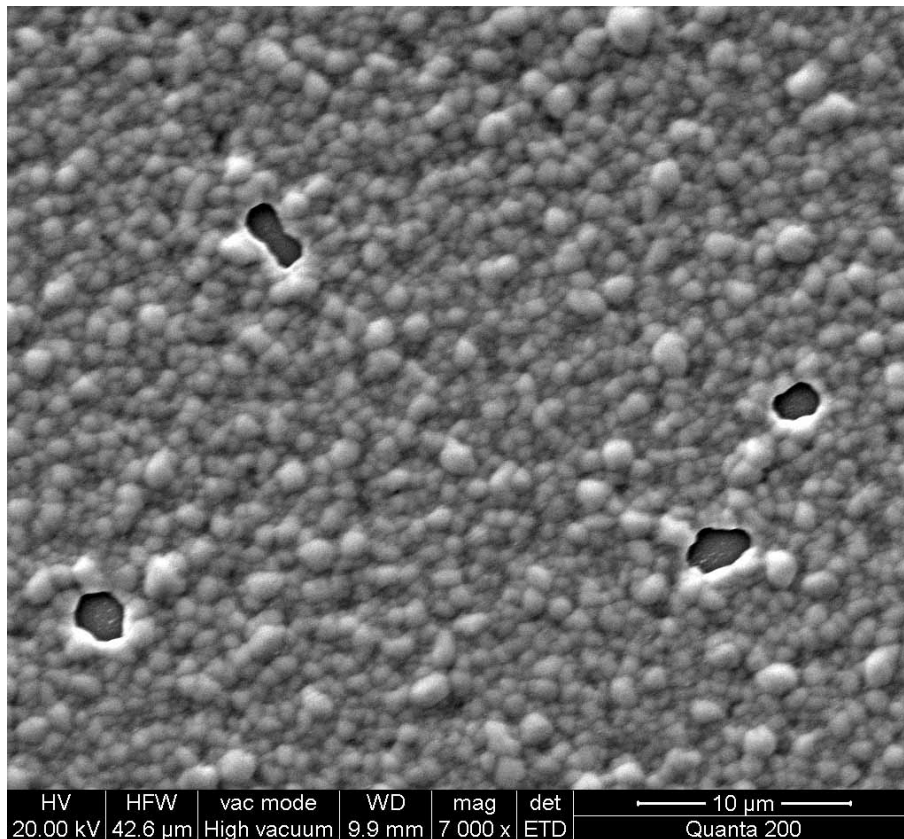


Abbildung 26: 300nm Ag auf 10nm Ti nach 500°C

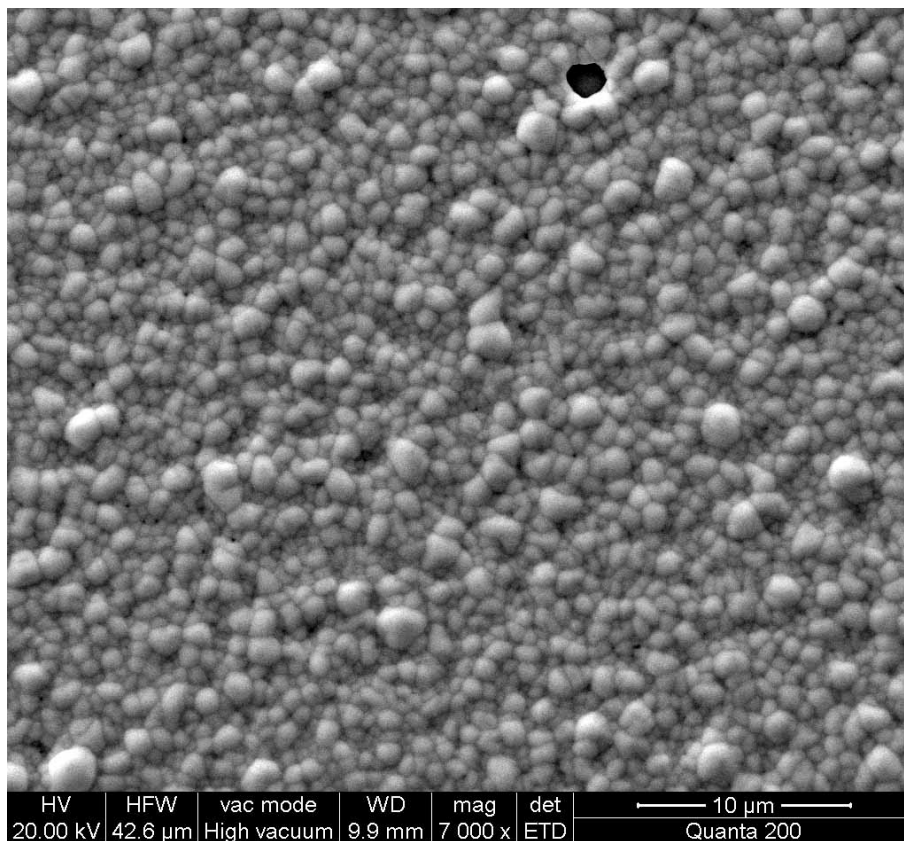


Abbildung 27: 400nm Ag auf 10nm Ti nach 500°C

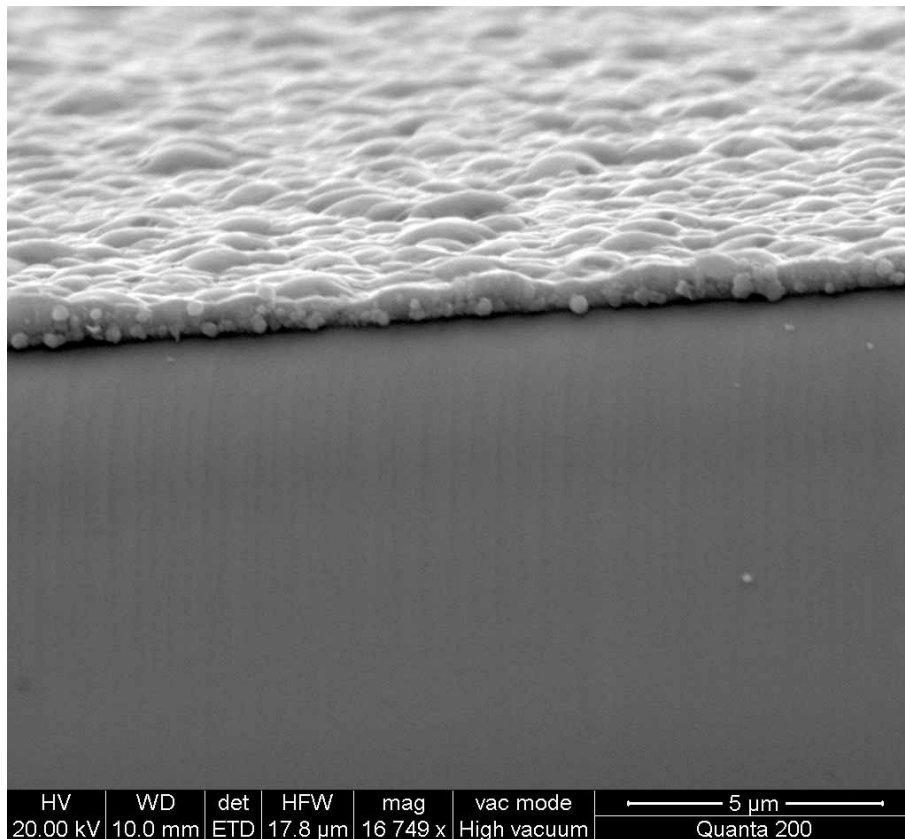


Abbildung 28: 400nm Ag/10nm Ti nach 500°C, Schrägansicht Bruchfläche

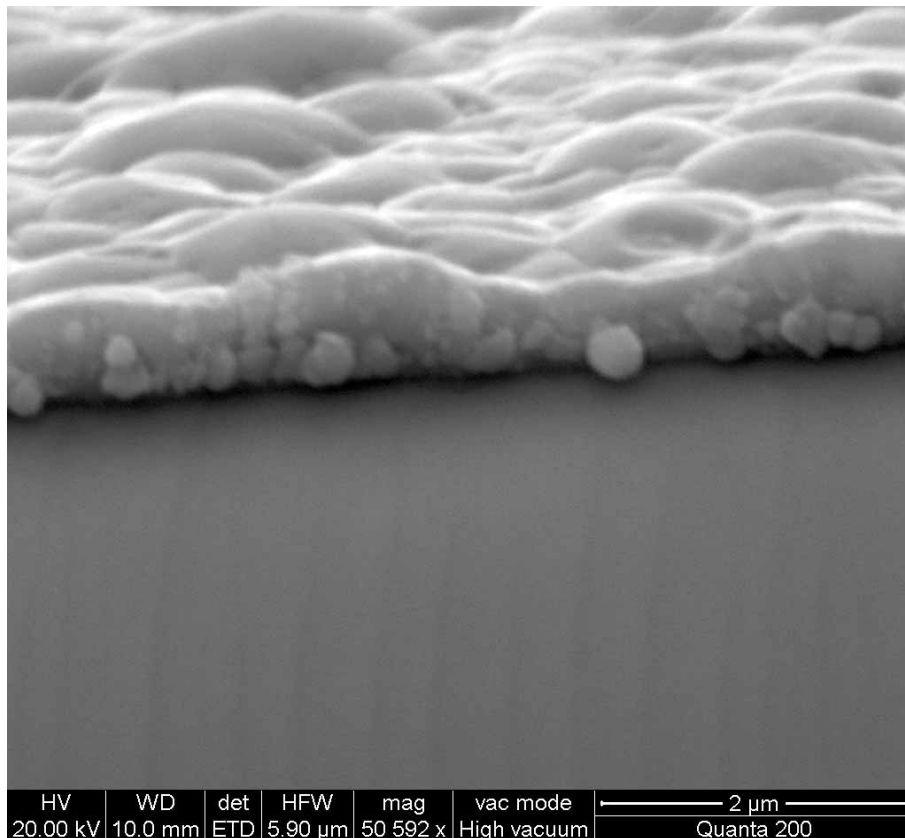


Abbildung 29: 400nm Ag/10nm Ti nach 500°C, Schrägansicht Bruchfläche stärker vergrößert

iii. *Platin auf Titan*

Die Platinschichten mit Titanunterlage verhielten sich praktisch gleich wie jene ohne Bufferlayer. Das beim Sputtern der reinen Platinschicht aufgetretene teilweise Ablösen von dickeren Schichten (siehe 7.1.1.1, ii) war auch hier zu beobachten. Für die Temperaturbeständigkeitstests wurden diese Schichtfolgen eingesetzt:

100nm Pt auf 10nm Ti
100nm Pt auf 20nm Ti
200nm Pt auf 10nm Ti

Bezüglich des Verhaltens bis 500°C waren ebenfalls keine Unterschiede zwischen reinen Platinschichten und jenen mit Titan-Bufferlayer zu erkennen, was ein Vergleich von Abbildung 20 mit den folgenden REM-Aufnahmen (Abbildung 30 bis Abbildung 33) deutlich macht. Lediglich beim weiteren Erhitzen auf 600°C gingen die Veränderungen an der Schicht mit Ti-Unterlage etwas langsamer vor sich als bei jener ohne Bufferlayer.

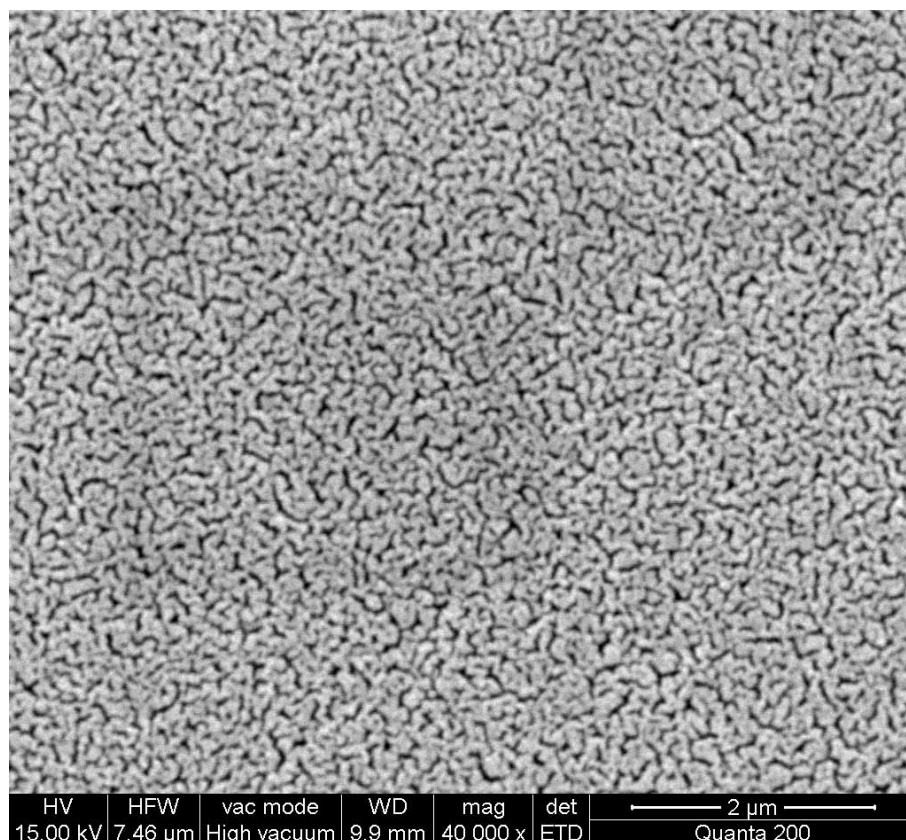


Abbildung 30: 100nm Pt auf 10nm Ti nach 500°C

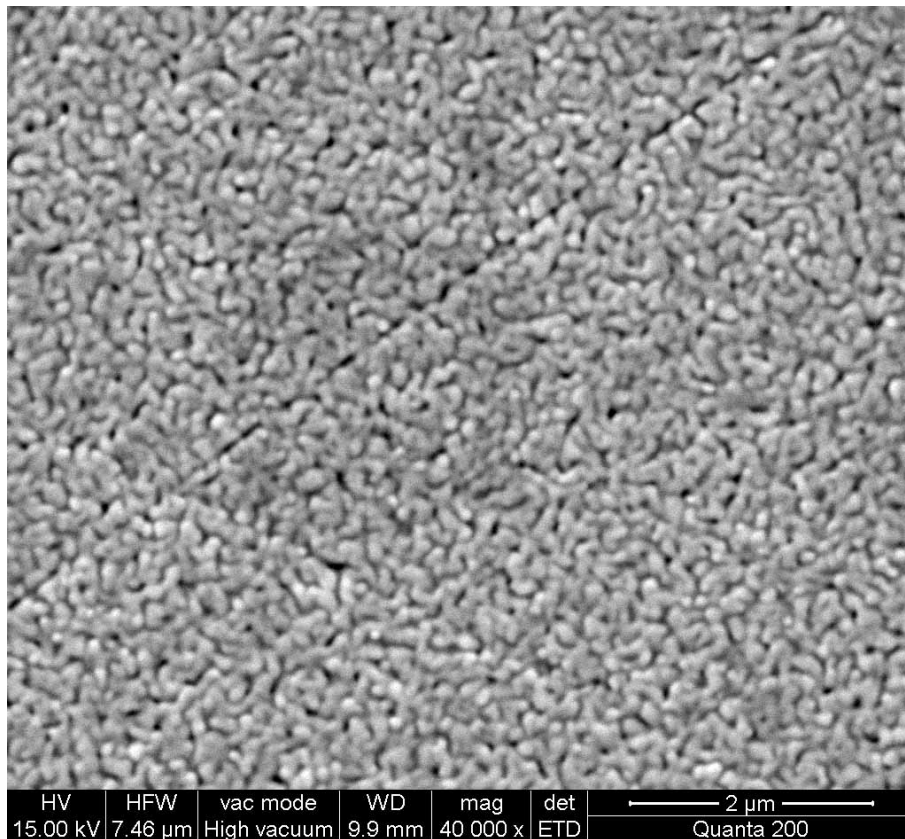


Abbildung 31: 100nm Pt auf 10nm Ti nach 600°C

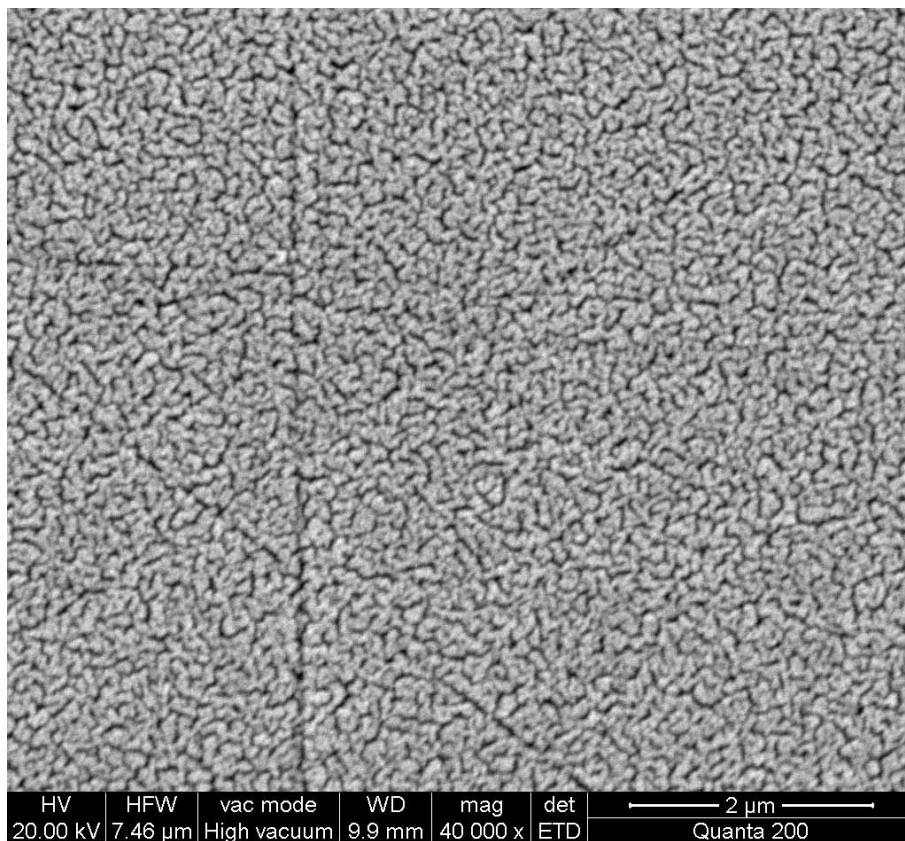


Abbildung 32: 100nm auf 20nm Ti nach 500°C

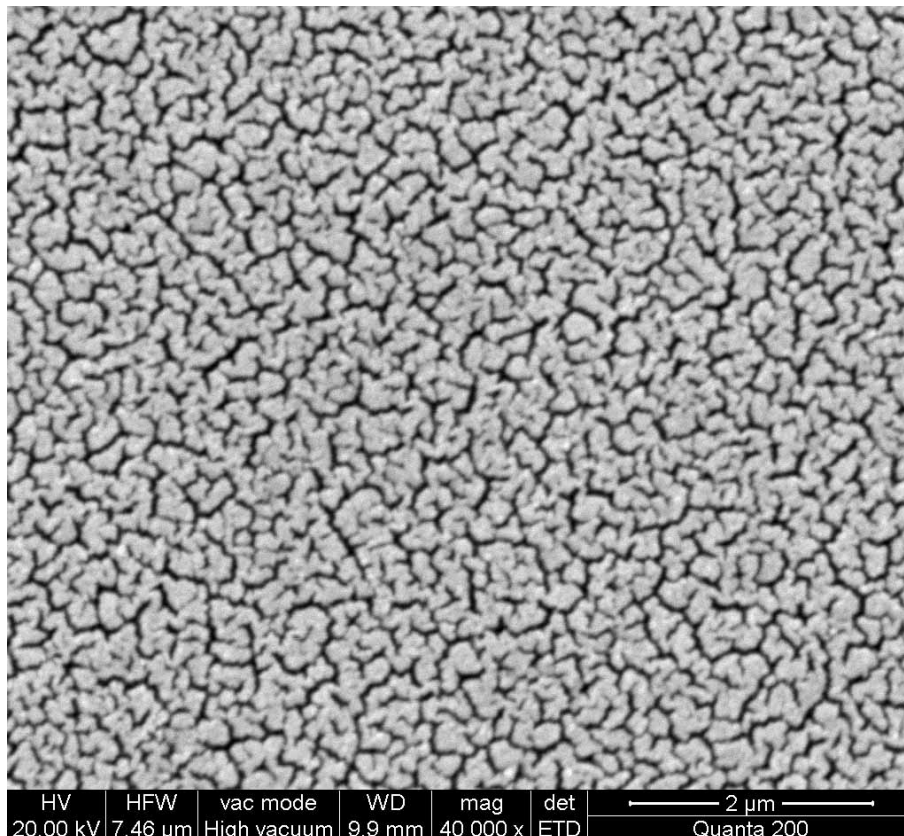


Abbildung 33: 200nm Pt auf 10nm Ti nach 500°C

7.1.1.3 Sputtern auf heißes Substrat

Da die beiden vorgestellten Techniken nur ein mäßig zufrieden stellendes Ergebnis lieferten und die Methode der Stabilisierung der Edelmetallschicht mit Ti-Bufferlayer in Hinblick auf die angestrebte Verwendung als Elektrode gewisse Probleme mit sich bringen könnte, wurde nach einer Methode gesucht, die es ermöglichen würde, dichte und hochtemperaturbeständige Edelmetallschichten direkt auf YSZ aufzubringen.

G. Beck et. al.^[26] berichteten von der Möglichkeit Platin mittels Pulsed Laser Deposition epitaktisch auf YSZ aufwachsen zu lassen. Voraussetzung dafür war eine Substrat-Temperatur von 700°C. Die Autoren beschrieben die so hergestellten Pt-Schichten als dicht und (111)-orientiert. Die Filme auf (100)-orientiertem YSZ als Substrat unterschieden sich von jenen auf (111)-YSZ durch ihre Polykristallinität. Die Kristallite waren zwar ebenfalls alle (111)-orientiert, jedoch existierten vier unterschiedliche Orientierungen, die sich nur durch eine 90°-Verdrehung um ihre Flächennormale unterschieden.

Die Autoren beschrieben die Methode des Sputterns in ersten Versuchen als ungeeignet zur Herstellung derartiger Schichten, die Gründe dafür wurden von ihnen jedoch nicht genannt. Da diese Aussage, dass Sputtern für die Herstellung dichter

(111)-orientierter Platinschichten nicht geeignet sei, nicht begründet wurde und auch intuitiv nicht logisch erschien, wurde versucht diese Idee trotzdem umzusetzen. Hierzu wurde ein Miniatur-Ofen in den Rezipienten der Sputteranlage eingebaut, mit dem ein Heizen des Substrates auf bis zu 800°C ermöglicht werden sollte.

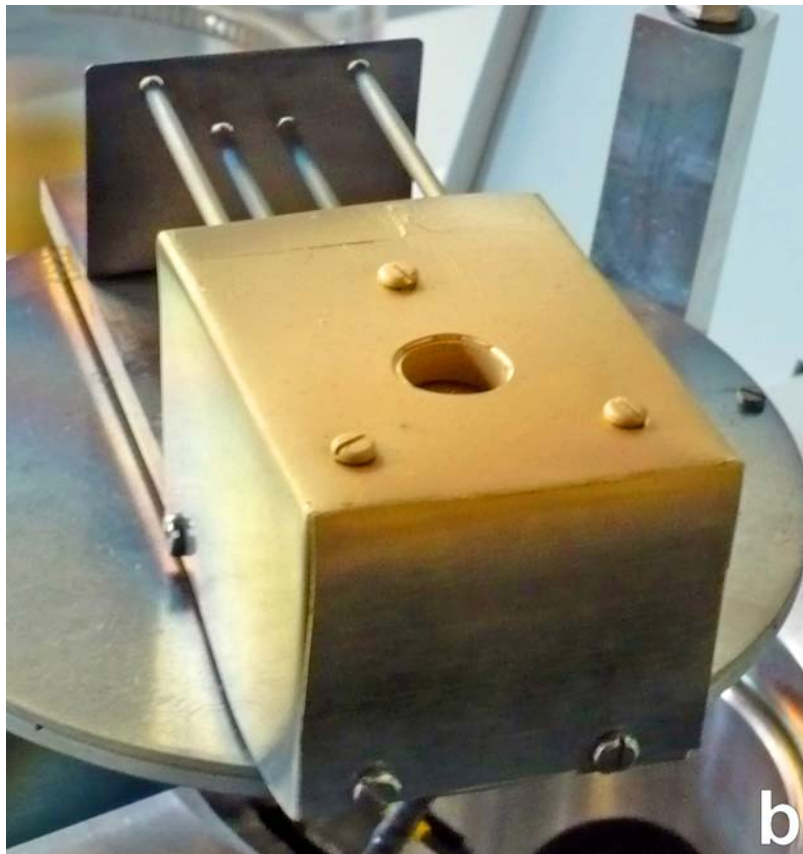
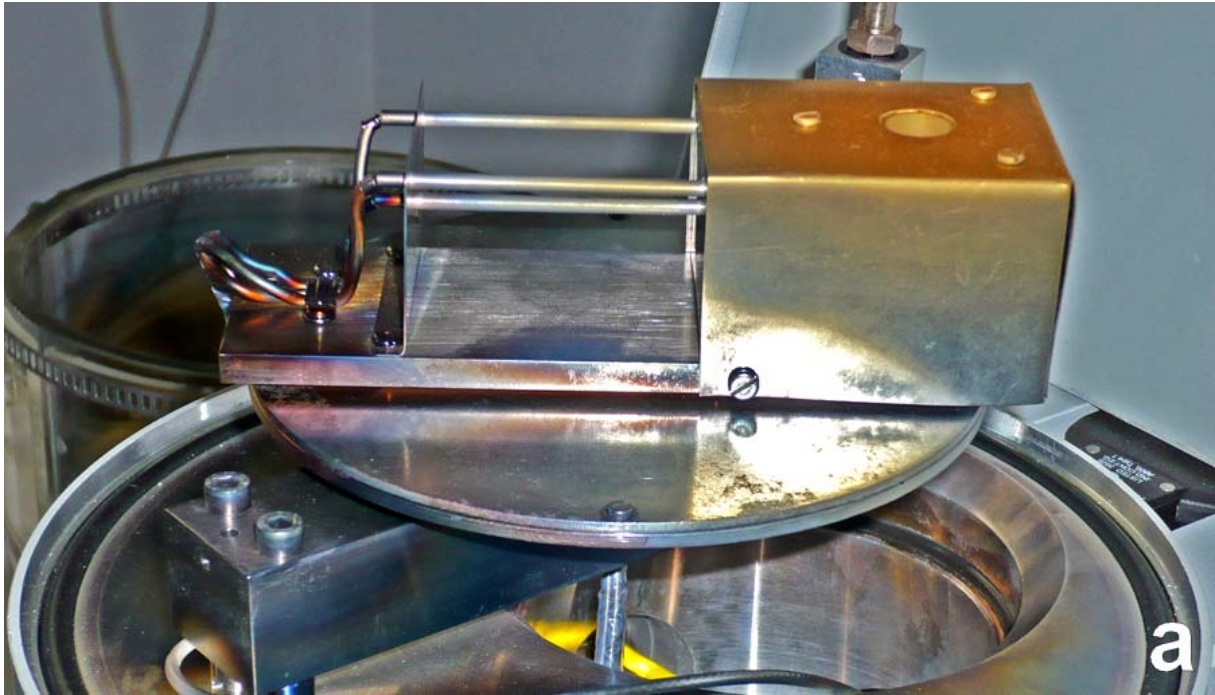


Abbildung 34: Sputteranlage; Ofen im Rezipienten

i. Platin

Entsprechend den in Referenz [26] aufgeführten Bedingungen wurde eine Substrattemperatur von 700°C gewählt. Obwohl die von den Autoren hergestellten Filmdicken 200 - 250nm betrugen, wurde ein breiteres Spektrum an Schichtdicken hergestellt: 100nm, 200nm und 300nm. Ein Grund hierfür war, dass es sich bei der verwendeten Methode des Sputterns nicht um dieselbe Methode wie im zitierten Artikel handelte. Außerdem diente die Herstellung unterschiedlicher Filmdicken dem Kennenlernen des Verhaltens von gesputtertem Platin auf 700°C heißem Substrat. Ein teilweises Ablösen der Schicht, wie dies bei den bei Raumtemperatur aufgesputterten Platinschichten der Fall war (siehe 7.1.1.1, ii), konnte bei dieser Methode nicht festgestellt werden. Bei der späteren Elektrodenherstellung wurde auf drei YSZ-Einkristalle versehentlich ein Platinfilm mit 500nm Dicke aufgebracht. Auch hierbei trat die beschriebene Ablösung bei keiner der Proben auf. Von diesen dicken Schichten wurden jedoch keine REM-Bilder aufgenommen.

Die an das Aufbringen des Metalls angeschlossene Temperaturbehandlung wurde bei 700°C durchgeführt und erstreckte sich über einen Zeitraum von 48 Stunden.

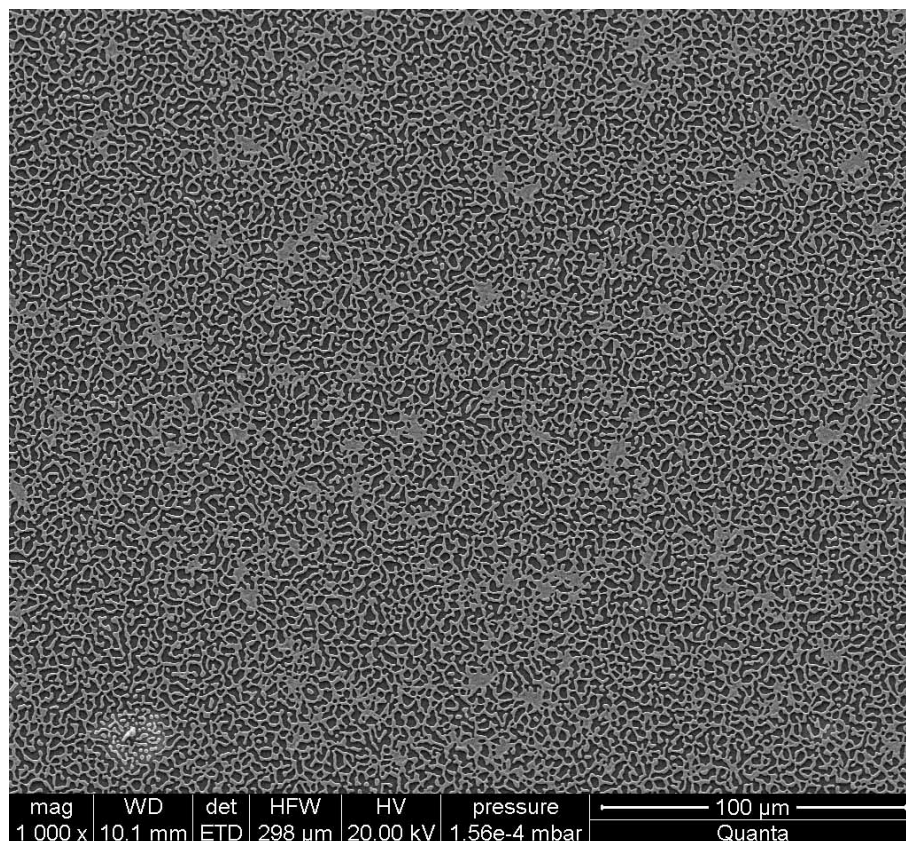


Abbildung 35: 100nm Pt auf YSZ, bei 700°C abgeschieden, 48h bei 700°C getempert

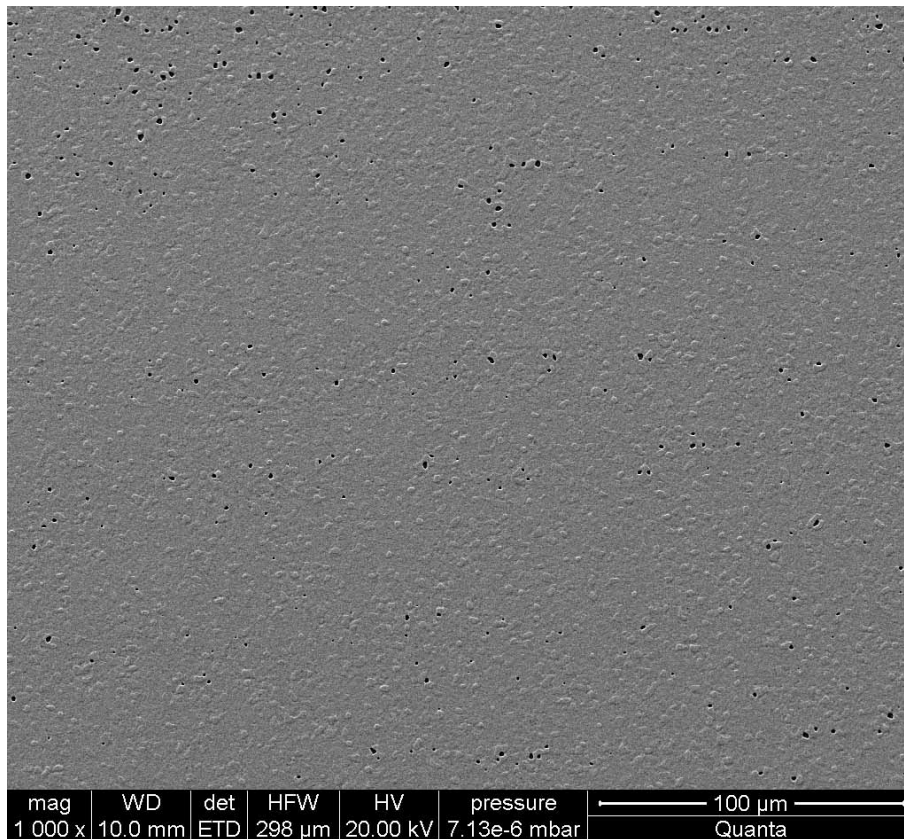


Abbildung 36: 200nm Pt auf YSZ, bei 700°C abgeschieden, 48h bei 700°C getempert

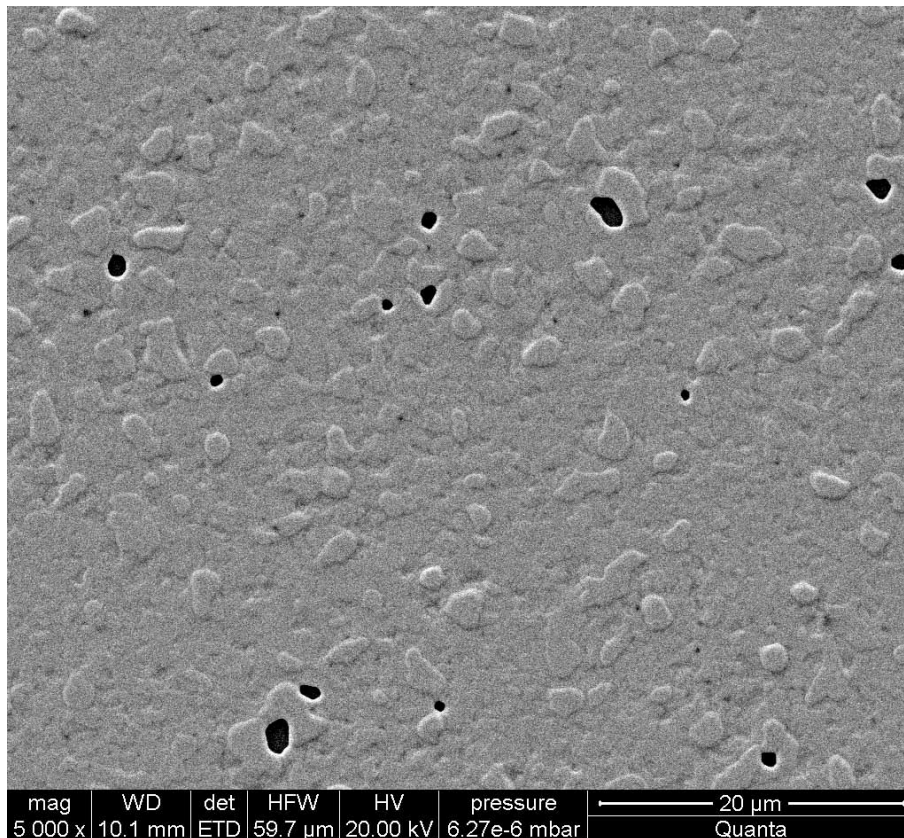


Abbildung 37: 200nm Pt auf YSZ, bei 700°C abgeschieden, 48h bei 700°C getempert; stärker vergrößert

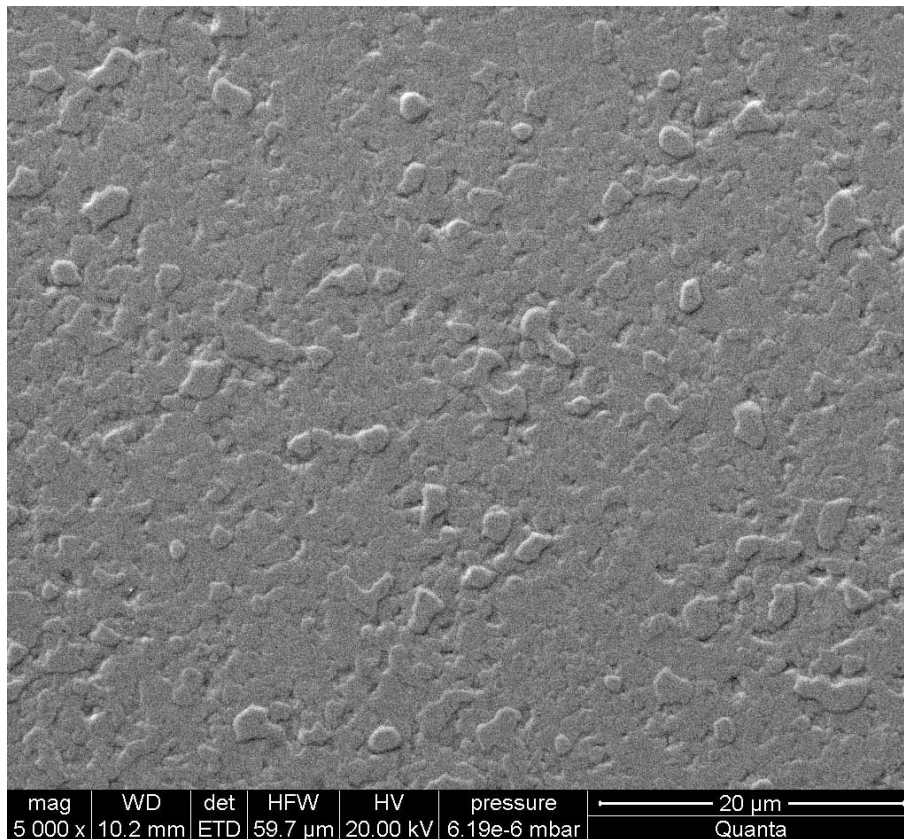


Abbildung 38: 300nm Pt auf YSZ, bei 700°C abgeschieden, 48h bei 700°C getempert

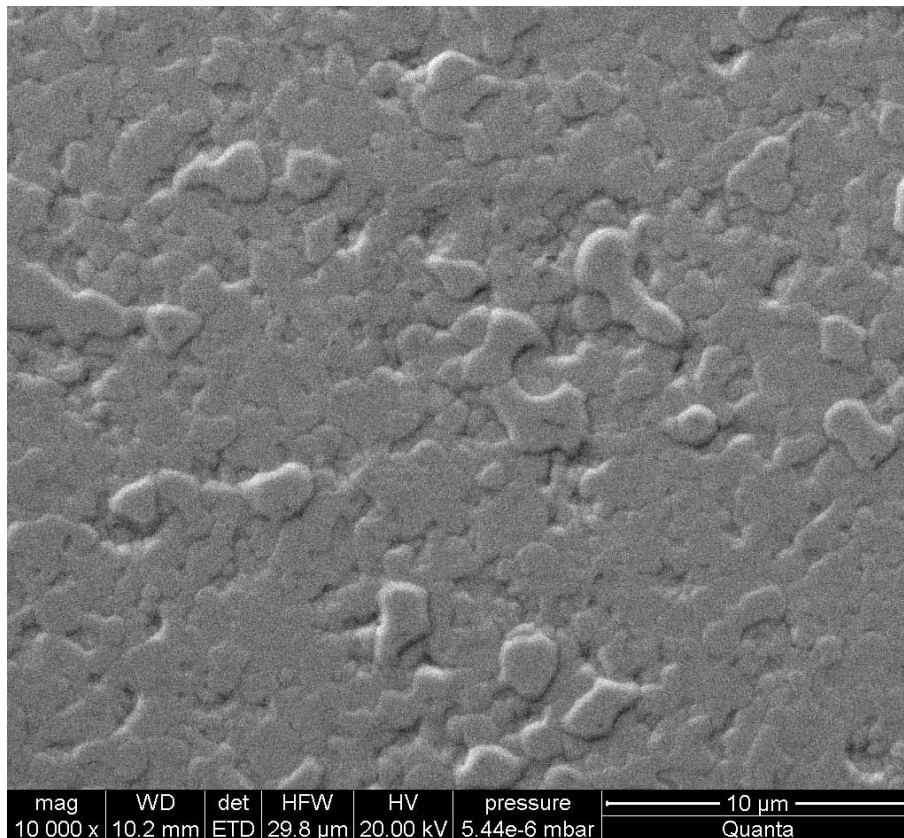


Abbildung 39: 300nm Pt auf YSZ, bei 700°C abgeschieden, 48h bei 700°C getempert; stärker vergrößert

Die dünnste der drei hergestellten Schichten, jene mit 100nm, hatte den gewählten Bedingungen nicht standgehalten (Abbildung 35). Die Probe mit 200nm dickem Film wies dagegen bereits wesentlich weniger Poren auf, wie man in Abbildung 36 erkennen kann. Bei höheren Vergrößerungen (Abbildung 37) waren neben den Löchern mit Durchmessern im μm -Bereich noch viele weitere wesentlich kleinere Poren erkennbar. Bei der dicksten der drei Schichten konnte man zwar bei der Entnahme aus dem Ofen eine schwache Trübung erkennen. Diese dürfte jedoch wieder auf die eingetretene Morphologieänderung zurückzuführen sein, da im Rasterelektronenmikroskop keine Löcher in der Schicht zu erkennen waren (siehe Abbildung 38). Auch bei stärkerer Vergrößerung – Abbildung 39 – zeigten sich keine Poren. Somit konnte dieser 300nm Platinfilm auf YSZ als dicht eingestuft werden. Die Größen der beim Tempervorgang gebildeten Kristallite bewegten sich etwa im Bereich von ein bis fünf Mikrometern. Die Oberflächen der einzelnen Kristallite liegen teilweise auf leicht unterschiedlichen Niveaus. Dies lässt sich in Abbildung 39 sehr gut an den hellen Flanken der großen Kristallite erkennen.

Die eben beschriebene dichte Platinschicht wurde – wie der Titel der vorliegenden Diplomarbeit bereits vermuten lässt – in weiterer Folge zur Herstellung von Elektroden für impedanzspektroskopische Messungen verwendet. Daher erfolgte zusätzlich zur Beurteilung anhand rasterelektronenmikroskopischer Bilder eine Charakterisierung dieser Schichten mittels Röntgendiffraktometrie. Die Röntgenbeugungsmessungen wurden im Arbeitsbereich für Strukturchemie des Institutes für Chemische Technologien und Analytik durchgeführt. Beim eingesetzten Gerät handelte es sich um ein X'Pert PRO Diffractometer (PANalytical, Almelo/NL), PW 3050/60-Goniometer mit parafokussierender Bragg-Brentano-Geometrie, Cu-Anode (LFF = long fine focus), Abstand Fokus-Probe 200 mm, Wellenlänge ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$)=1.5406 Å, ($\text{Cu-K}_{\alpha 2}$)=1.5444 Å, Divergenzspalt $\frac{1}{2}^\circ$, primäre und sekundäre Soller-Kollimatoren mit einer maximalen Axialdivergenz von je 2.3° , sekundärseitiges Ni-Kbeta-Filter mit X'Celerator-Detektor. Typische Messbedingungen: Messung in Reflexion (Θ/Θ -Scans), 25 sec Messzeit pro Scan-Länge von 2.546° , Rotation der Probe während der Messung (4 sec/U.), 2Θ -Bereich $5\text{--}90^\circ$, Gesamtmesszeit ca. 14 Minuten, Umrechnung der Intensitäten in Schritte zu 0.02° .

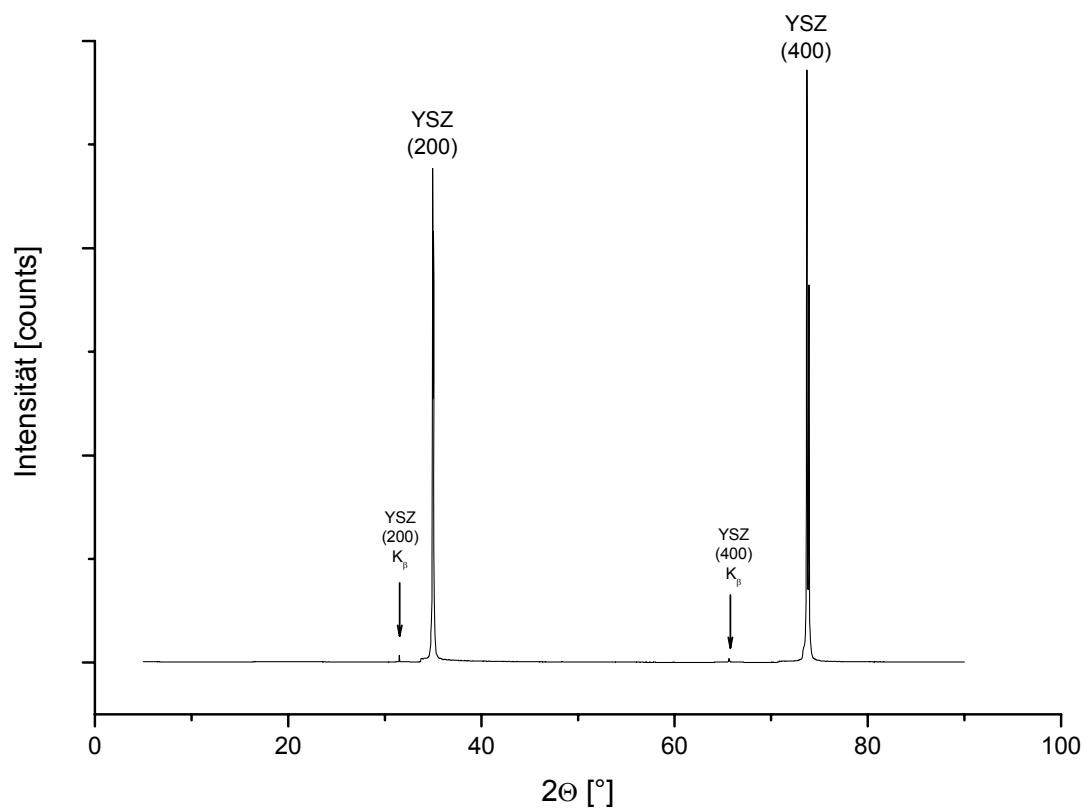


Abbildung 40: *Diffraktogramm, reines (100)-YSZ (Blindwert)*

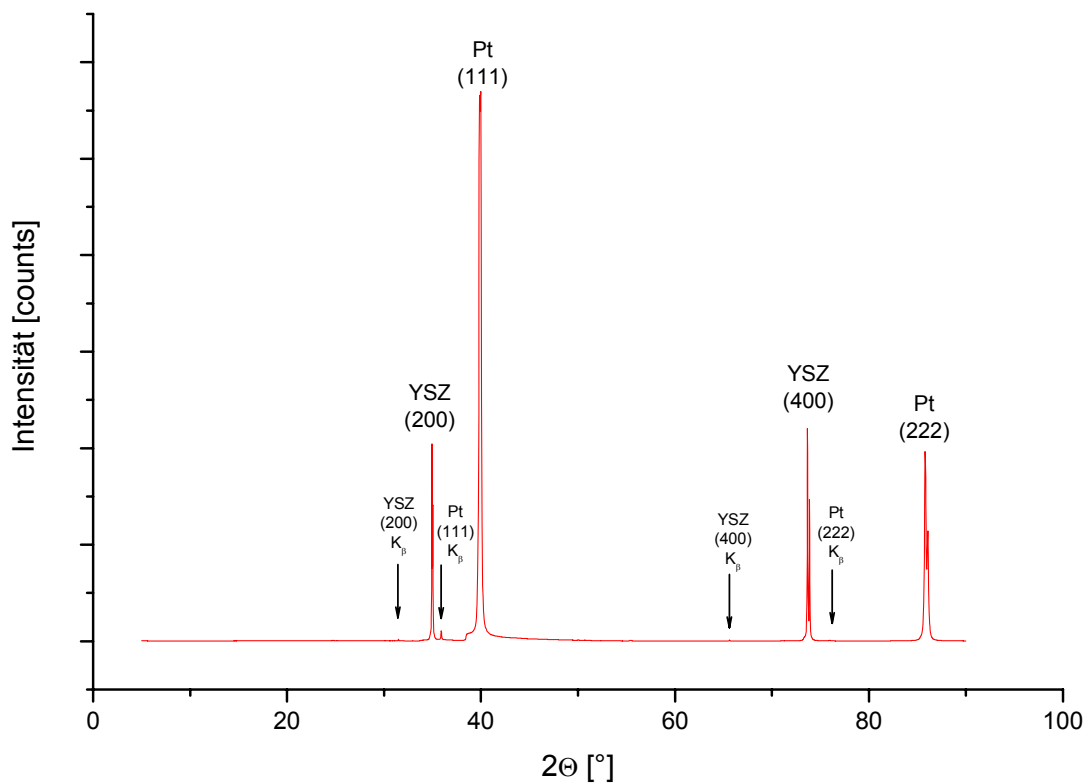


Abbildung 41: *Diffraktogramm, (100)-YSZ mit 300 nm Pt, bei 700°C abgeschieden, nicht getempert*

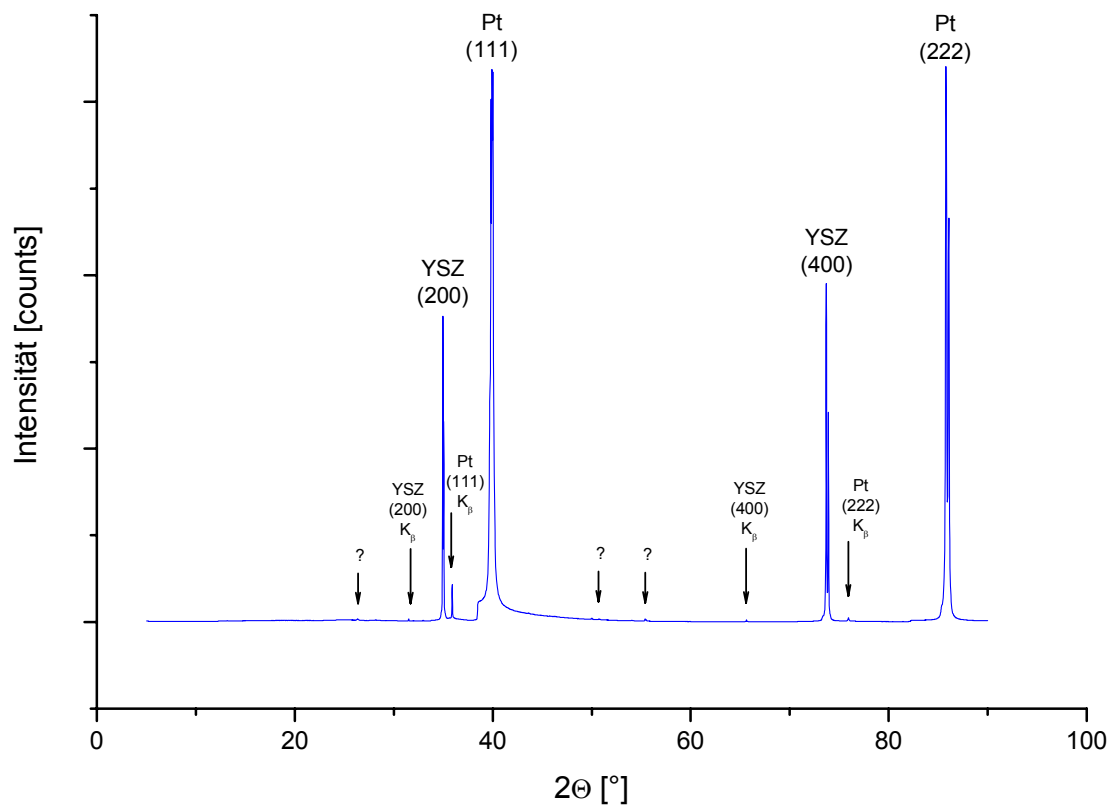


Abbildung 42: Diffraktogramm, (100)-YSZ mit 300nm Pt, 48h bei 700°C getempert

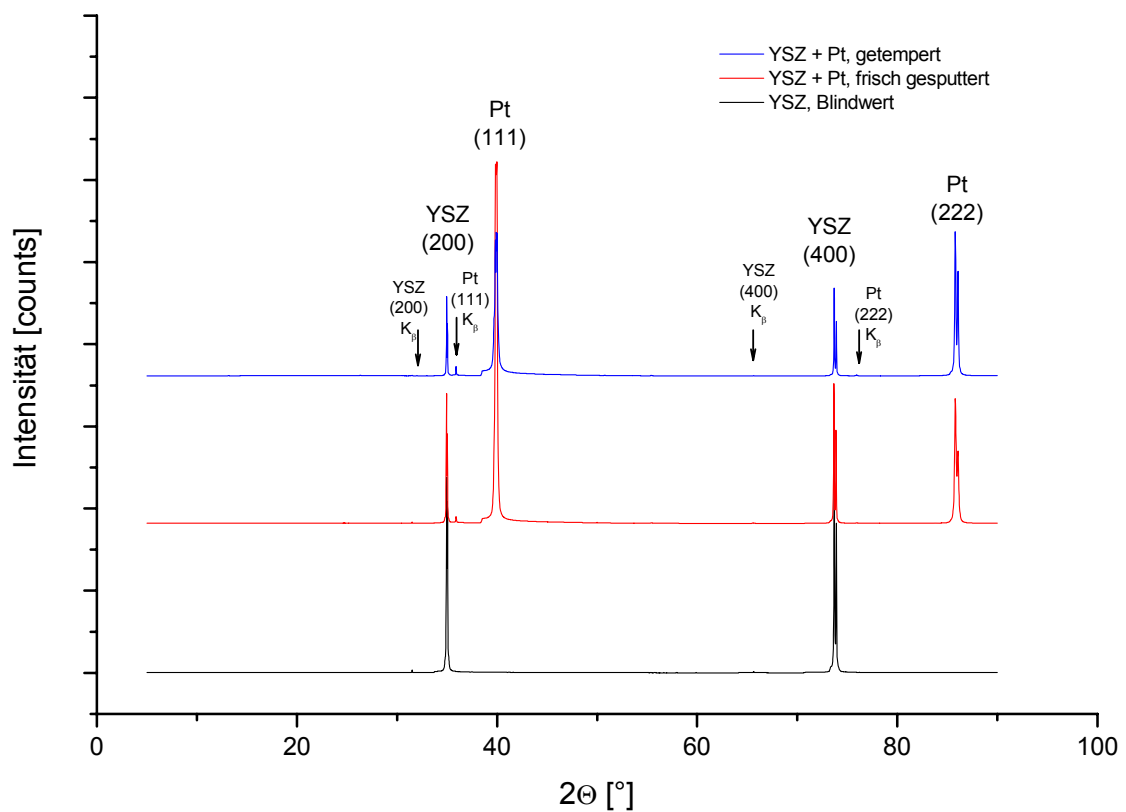


Abbildung 43: Diffraktogramme; Superposition (y-Achse versetzt)

Die Abbildungen auf den Seiten 68 bis 69 zeigen die Beugungsbilder von (100)-orientiertem YSZ-Substrat sowie von Platinschichten auf YSZ in unterschiedlichen Stadien des Herstellungsprozesses.

In Abbildung 40 ist das Diffraktogramm von reinem YSZ dargestellt. Da es sich um einkristallines, kubisches Yttrium-dotiertes ZrO_2 handelt und die Plättchen so geschnitten wurden, dass die Oberfläche parallel zur kristallografischen (100)-Ebene orientiert ist, treten im gemessenen Winkelbereich nur Reflexe dieser Netzebenenschar in zweiter und vierter Beugungsordnung auf. Das Fehlen der (100)- sowie (300)-Signale liegt an der Struktur der Verbindung. Beugungsmuster von Kristallen mit flächenzentriertem Gitter (Raumgruppe YSZ: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) zeigen nur Reflexe, deren hkl-Indizes alle gerade oder alle ungerade sind. Somit scheinen die erste sowie die dritte Beugungsordnung von (100)-YSZ nicht im Diffraktogramm auf. Die ungewöhnlich hohe Signalintensität der vermessenen Proben stellt einen weiteren Unterschied des „Pulver“-Diffraktogramms eines Einkristalls zum Diffraktogramm einer polykristallinen Probe dar. Der Grund hierfür ist ebenfalls die perfekte Orientierung des Einkristalls. Da bei der verwendeten Messmethode nur jene Netzebenen zu einem Signal beitragen, die parallel zur Probenoberfläche liegen, zeigen Pulver und andere polykristalline Proben, die sich durch statistisch verteilte Kristallite auszeichnen, für gewöhnlich deutlich geringere Signale. Beim verwendeten (100)-YSZ liegen – wie bereits der Name sagt – alle (100) Netzebenen parallel zur Oberfläche. Somit tragen auch alle vom Röntgenstrahl getroffenen (100)-Ebenen zum Signal bei, was sich als ungewöhnlich hohe Signalintensität bemerkbar macht. Diese hohe Intensität der gebeugten Strahlung führt zu zwei Erscheinungen im Diffraktogramm. Zum einen kommt neben der gewünschten K_α -Strahlung auch ein geringer Anteil an K_β -Strahlung am Detektor an, da das Nickelfilter vor dem X'Celerator-Detektor die Wellenlängen unter der Ni-Absorptionskante nicht vollständig filtert, sondern nur um einen bestimmten Faktor zu schwächen vermag. Bei sehr hohen Intensitäten der eintreffenden Strahlung wird somit auch der K_β -Peak im Diffraktogramm sichtbar. Aufgrund der niedrigeren Wellenlänge der K_β -Strahlung äußert sich dies im Diffraktogramm in Form von kleinen Peaks links der K_α -Signale. Ein weiterer Effekt der großen Intensität der gebeugten Strahlung und der begrenzten Absorptionsfähigkeit des Ni-Filters ist das Auftreten von Schultern unter den besonders intensiven Signalen, wie zum Beispiel unter dem Pt(111)-Peak in Abbildung 42. Diese Schultern rühren von restlicher Bremsstrahlung her, die das Nickelfilter passiert. Dabei werden vom Bremsspektrum die Wellenlängen, welche kleiner sind als die Absorptionskante des Nickel-Filters, absorbiert. Im Diffraktogramm bedeutet dies ein Fehlen von Intensität links der Ni-Absorptionskante (d.h. bei kleineren Winkeln). Dies führt zum charakteristischen Aussehen der Schultern.

Das Beugungsbild in Abbildung 41 wurde unmittelbar nach dem Schichtherstellungsprozess aufgenommen. Die Platinschicht hatte eine Dicke von 300nm. Das Substrat war (100)-YSZ aus der gleichen Charge wie jenes, das für den

Blindwert herangezogen wurde. Im Diffraktogramm dieser frisch gesputterten und noch nicht getemperten Probe traten nun zusätzlich zu den beiden Peaks vom Substrat – YSZ(200) und YSZ(400) – zwei Platinreflexe auf. Da es sich dabei nur um Reflexe der Pt(111)-Ebenen in erster und zweiter Ordnung handelt, kann man von einer sehr stark ausgeprägten Textur der Schicht sprechen. Wie schon von Beck und Mitarbeitern^[26] beschrieben wurde, ist auch in diesem Fall der Pt-Film bereits bei der Abscheidung (111) orientiert. Im Unterschied zur Arbeit dieser Gruppe sind die XRD-Signale vor dem Tempern jedoch wesentlich schärfer. Der Grund dafür könnte in den unterschiedlichen Aufbringungsarten der Pt-Schicht liegen (PLD versus Sputtern). Zusätzlich zu den vier Hauptpeaks treten auch hier die jeweils zugehörigen K_β -Signale im Diffraktogramm auf. Neben diesen eindeutig zuordenbaren Signalen sind – bei starker Vergrößerung des Diffraktogramms – noch drei äußerst kleine Signale im 2θ -Bereich zwischen 50.00° und 55.40° zu finden. Deren relative Intensitäten verglichen mit dem stärksten Peak im Beugungsmuster bewegen sich bei allen dreien in der Größenordnung von 0.1%. Die Gründe für das Auftreten dieser drei Signale wurden nicht gefunden – sie konnten keiner Phase zugeordnet werden.

Nach dem 48-stündigen Tempervorgang bei 700°C hatten die Pt-Signale deutlich an Intensität gewonnen (vergleiche Abbildung 42 mit Abbildung 41). Dies ist durch das Kristallwachstum bei der Temperaturbehandlung zu erklären. Dabei sind sowohl der Pt(111) als auch der Pt(222) Reflex „abgeschnitten“, da durch die Textur des Pt-Films die Intensität der gebeugten Strahlung zu hoch war und der Detektor bei der Messung einen Sättigungszustand erreichte. Dieses Ergebnis einer fast ideal (111)-orientierten Platinschicht stimmte sehr gut mit dem Ergebnis der zitierten Autoren überein. Die einzige Abweichung waren die bereits erwähnten nicht zuordenbaren Signale, die auch schon beim frisch gesputterten Film auftraten. Durch den Temperaturbehandlungsschritt hatten auch diese Signale an Intensität gewonnen. Das stärkste wies eine relative Intensität von 0.5% auf, wobei berücksichtigt werden muss, dass der intensivste Peak nicht vollständig abgebildet war und die tatsächliche relative Intensität höchstwahrscheinlich unter dem angegebenen Wert liegt. Im Diffraktogramm sind diese nicht erklärten Signale mit einem Fragezeichen markiert.

Zur Illustration der Veränderungen der Probe im Herstellungsprozess sind in Abbildung 43 alle drei angeführten Diffraktogramme übereinander gelegt dargestellt. Die y-Achsen der drei Kurven sind dabei aus Gründen der besseren Anschaulichkeit zueinander versetzt.

ii. Silber

Obwohl sich die zu Beginn dieses Abschnitts (Seite 62) zitierte Arbeit lediglich auf Platin bezog, wurde mit derselben Methode versucht, auch andere Edelmetalle als dichten Film auf YSZ aufzubringen. Dabei wurden jedoch die Substrattemperaturen aufgrund der niedrigeren Schmelzpunkte angepasst.

Die Silberfilme wurden bei einer Temperatur des Substrates von etwa 600°C auf YSZ abgeschieden. Die hergestellten Schichtdicken betrugen 100nm, 200nm, 300nm, 400nm und 500nm. Nach dem Sputterprozess wurden die Proben für 48 Stunden bei 600°C an Luft getempert. Bei der Entnahme aus dem Ofen war bei den dünneren Schichten bereits mit freiem Auge die Transparenz der Silberschicht zu erkennen. Die dickeren Schichten wiesen eine stark ausgeprägte Trübung auf. Da selbst der 500nm Film eine Unzahl an Poren ausgebildet hatte (siehe Abbildung 44), wurden keine weiteren Versuche der Silberabscheidung auf heißes Substrat durchgeführt.

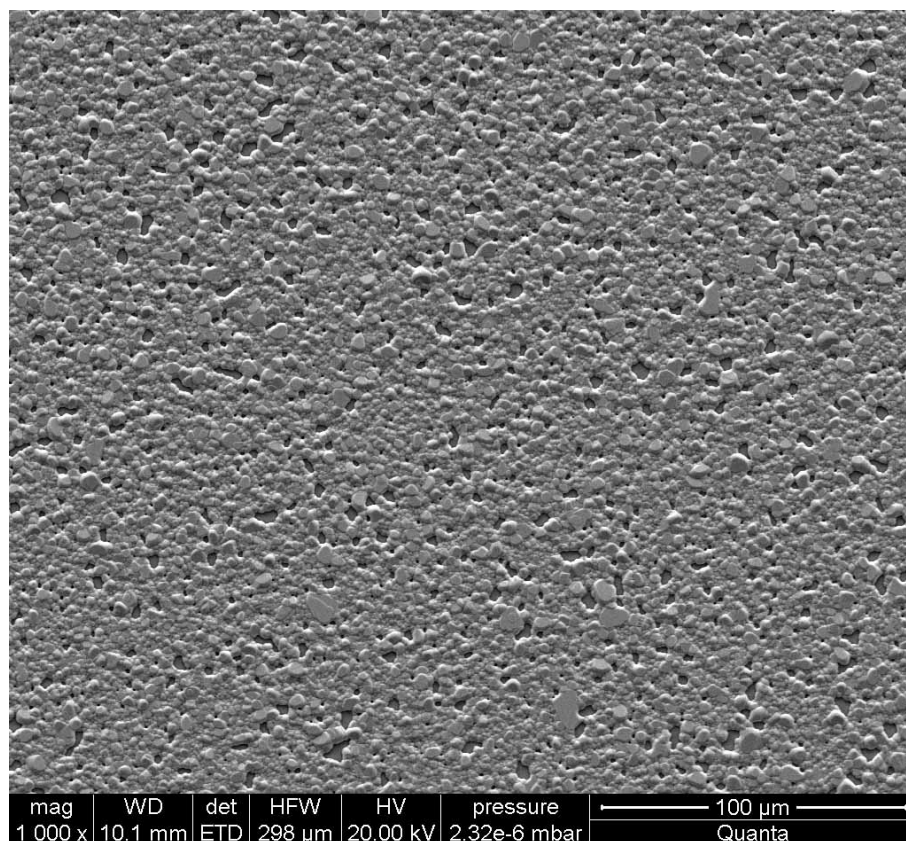


Abbildung 44: 500nm Ag auf YSZ, bei 600°C abgeschieden, 48h bei 600°C getempert

iii. Gold

Die Herstellung der Goldschichten (Target: 99.95% Au, ÖGUSSA) wurde prinzipiell analog zu den Silberschichten durchgeführt. Die Temperatur wurde aufgrund des höheren Schmelzpunktes von Gold auf 650°C erhöht. Zusätzlich zu den fünf Schichtdicken, die auch beim Silber verwendet wurden (100nm, 200nm, 300nm, 400nm und 500nm), wurde noch eine weitere 300nm Schicht hergestellt. Diese wurde jedoch aus drei 100nm Schichten aufgebaut, wobei zwischen der Abscheidung der Einzelschichten jeweils fünf Minuten bei Abscheidetemperatur gewartet wurde. Der folgende Tempersschritt wurde ebenso bei 650°C durchgeführt. Die Dauer der Temperaturbehandlung betrug 47h.

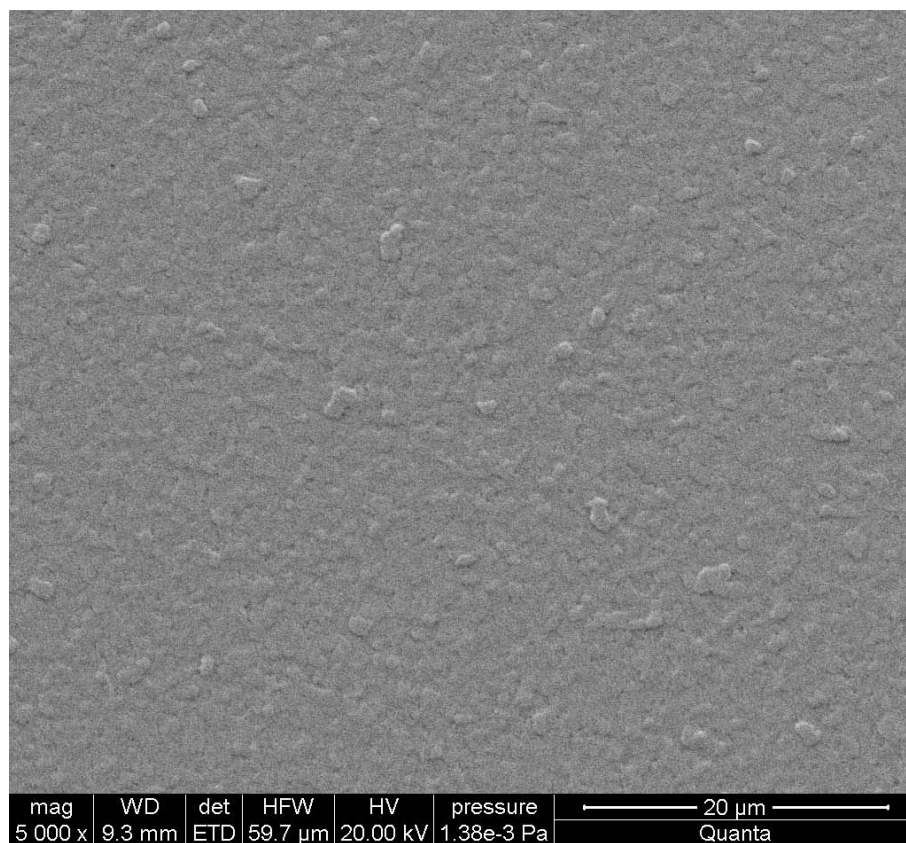


Abbildung 45: 300nm Au auf YSZ, bei 650°C abgeschieden, 47h bei 650°C getempert

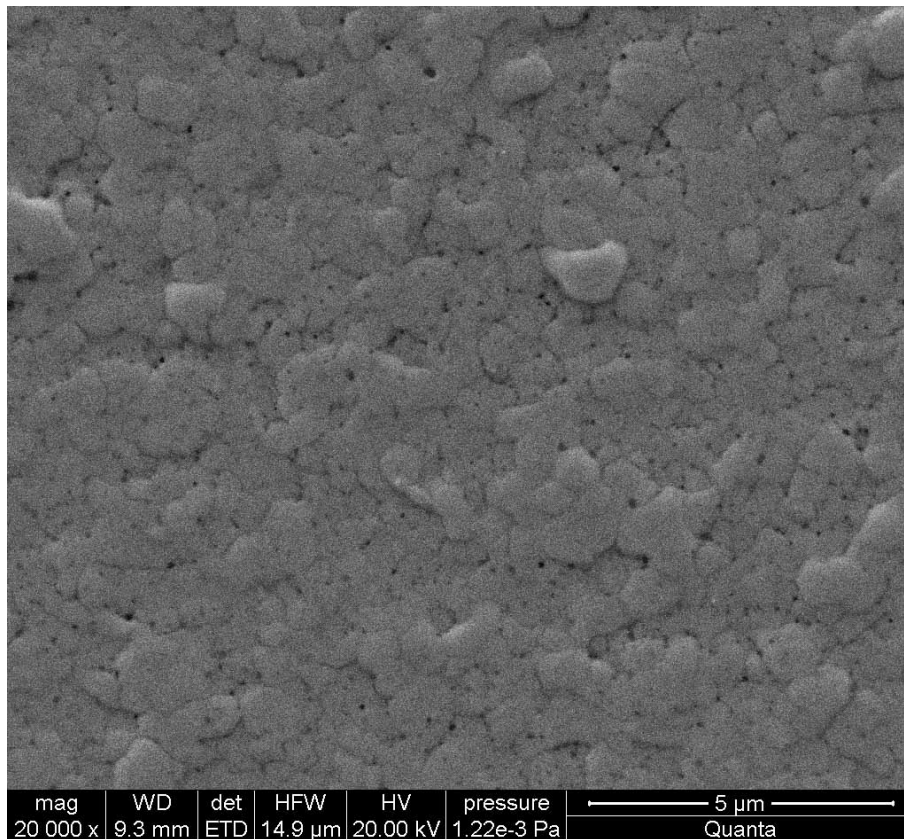


Abbildung 46: 300nm Au auf YSZ, bei 650°C abgeschieden, 47h bei 650°C getempert; stärker vergrößert

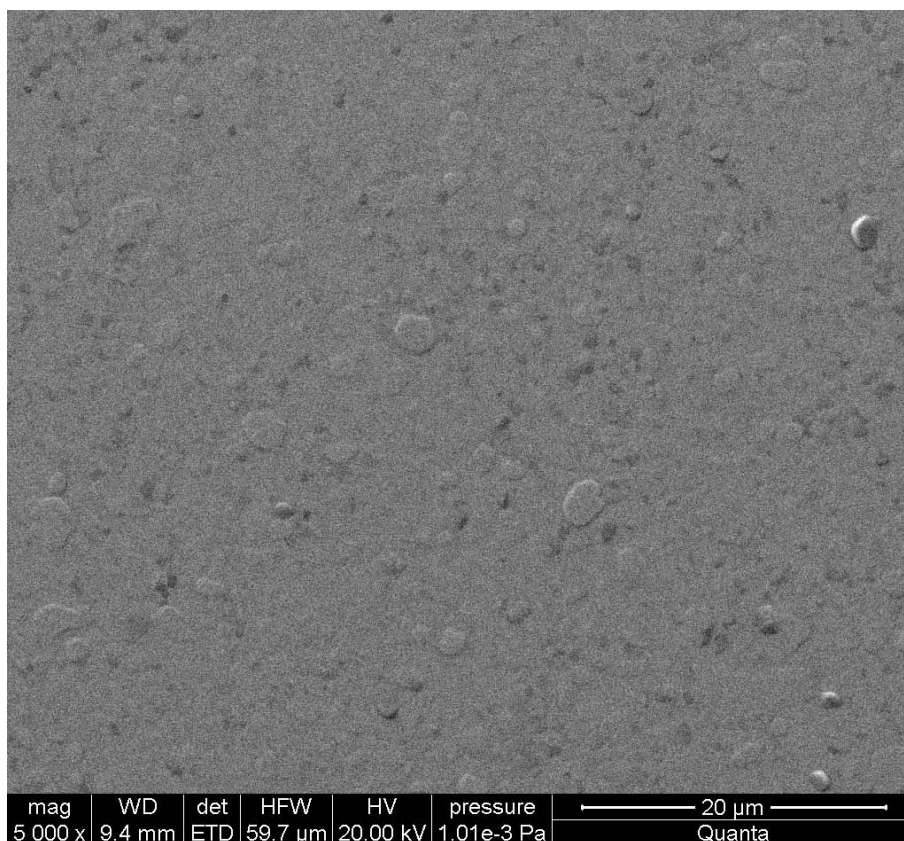


Abbildung 47: 3 x 100nm Au auf YSZ, bei 650°C abgeschieden, 47h bei 650°C getempert

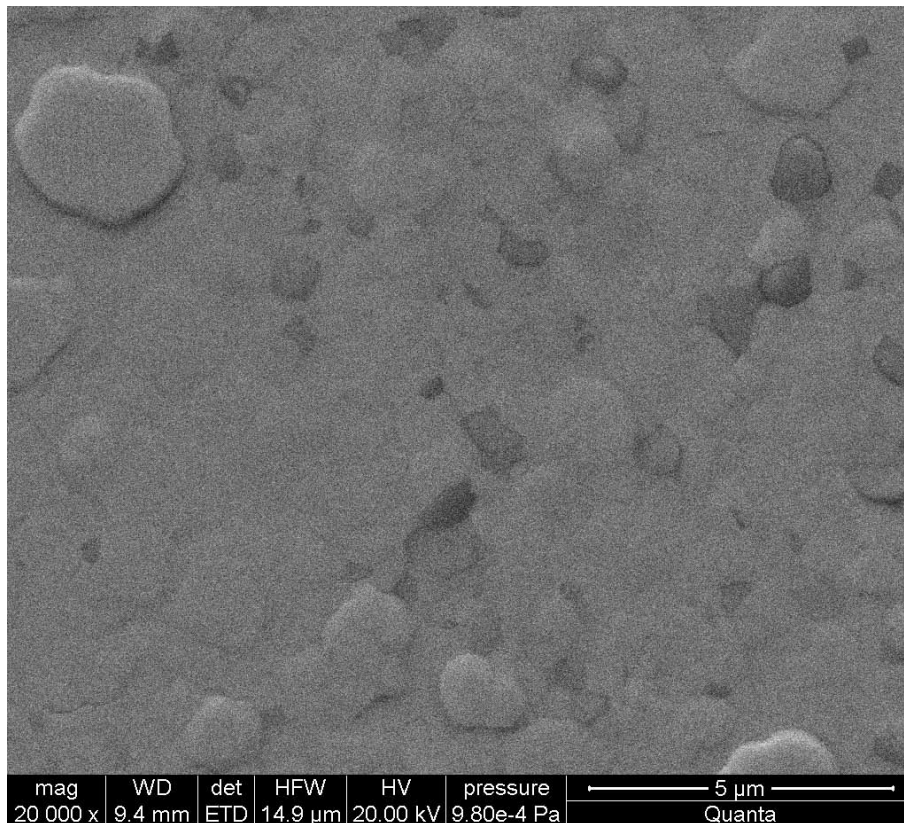


Abbildung 48: 3 x 100nm Au auf YSZ, bei 650°C abgeschieden, 47h bei 650°C getempert; stärker vergrößert

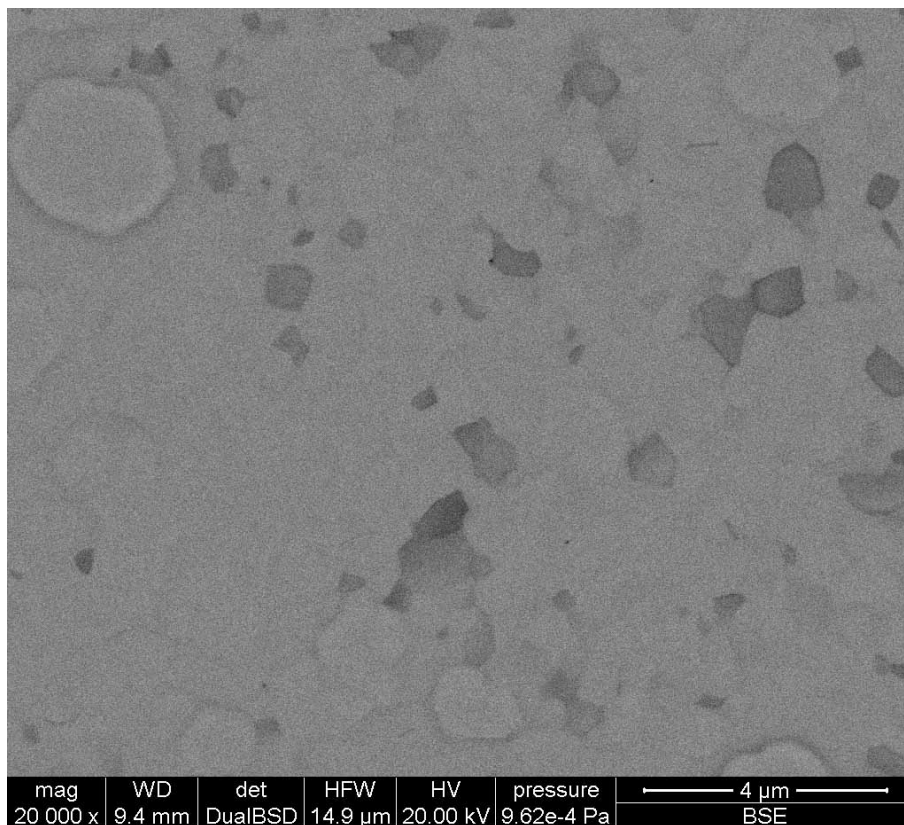


Abbildung 49: 3 x 100nm Au auf YSZ, bei 650°C abgeschieden, 47h bei 650°C getempert, stärker vergrößert, Rückstreu-Elektronen-Bild

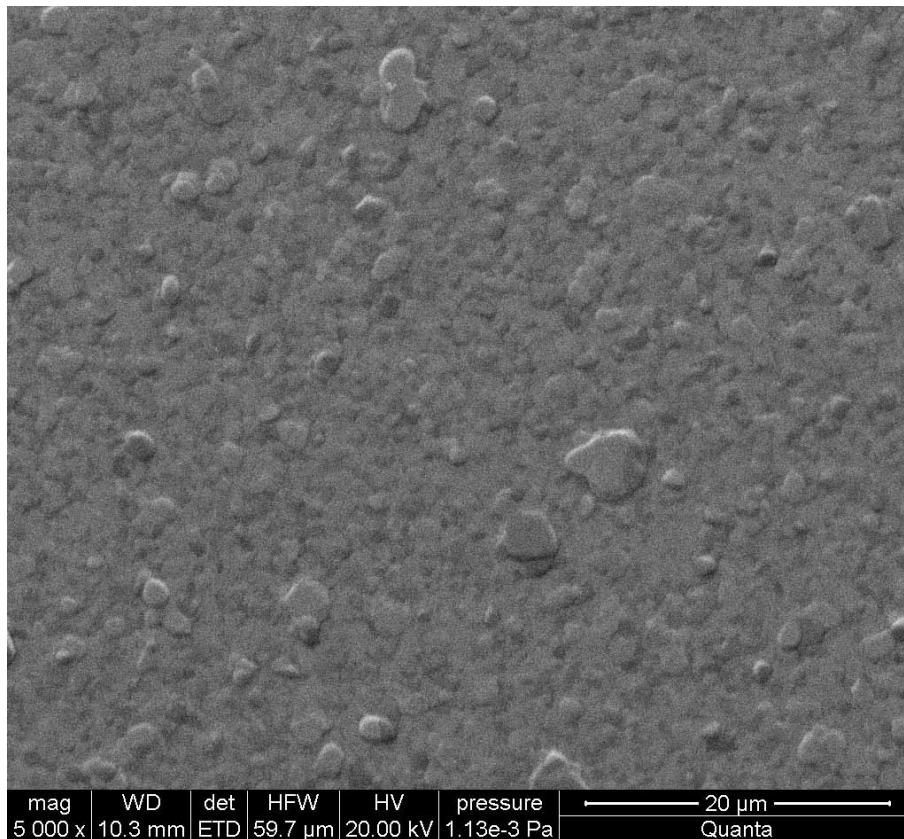


Abbildung 50: 400nm Au auf YSZ, bei 650°C abgeschieden, 47h bei 650°C getempert

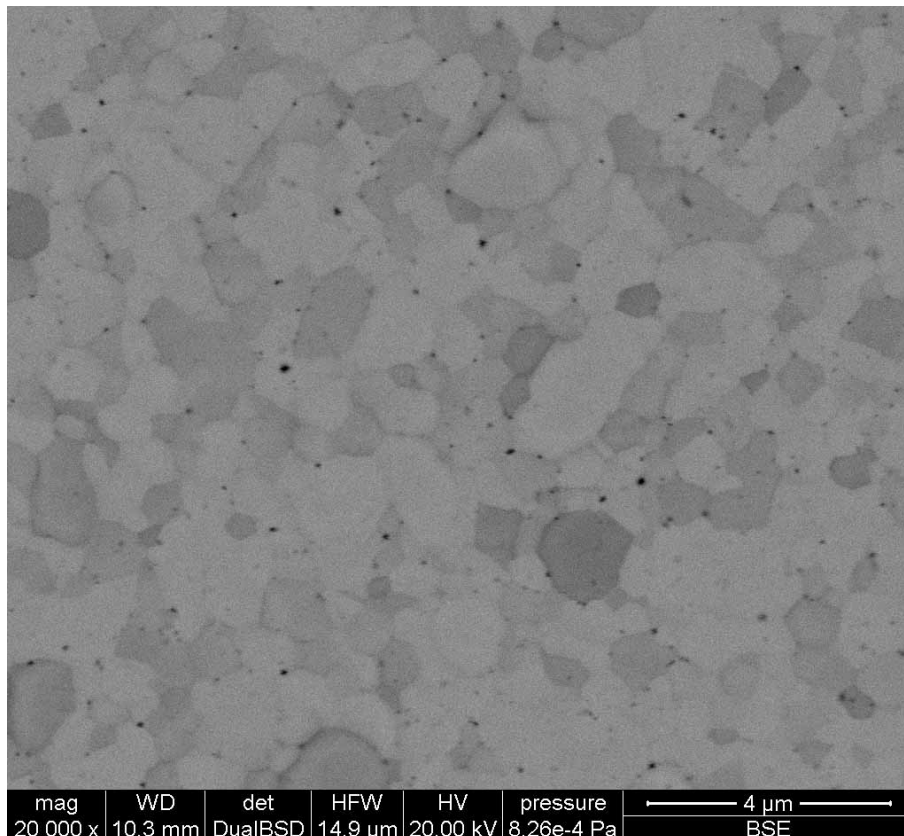


Abbildung 51: 400nm Au auf YSZ, bei 650°C abgeschieden, 47h bei 650°C getempert, Rückstreu-Elektronen-Bild, stärker vergrößert

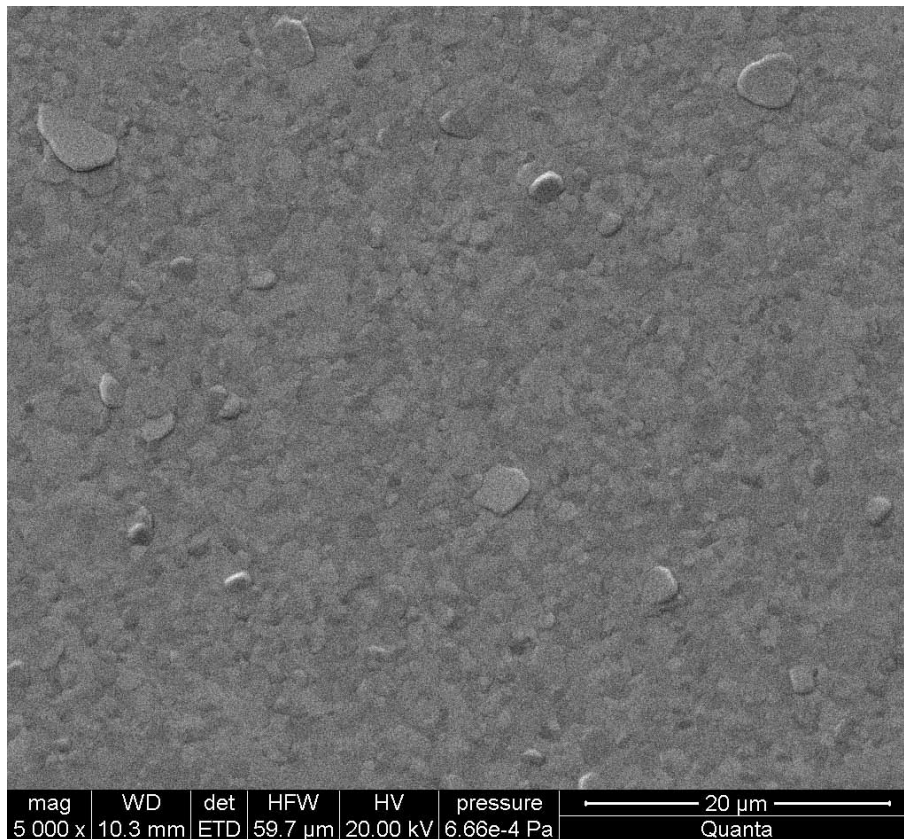


Abbildung 52: 500nm Au auf YSZ, bei 650°C abgeschieden, 47h bei 650°C getempert

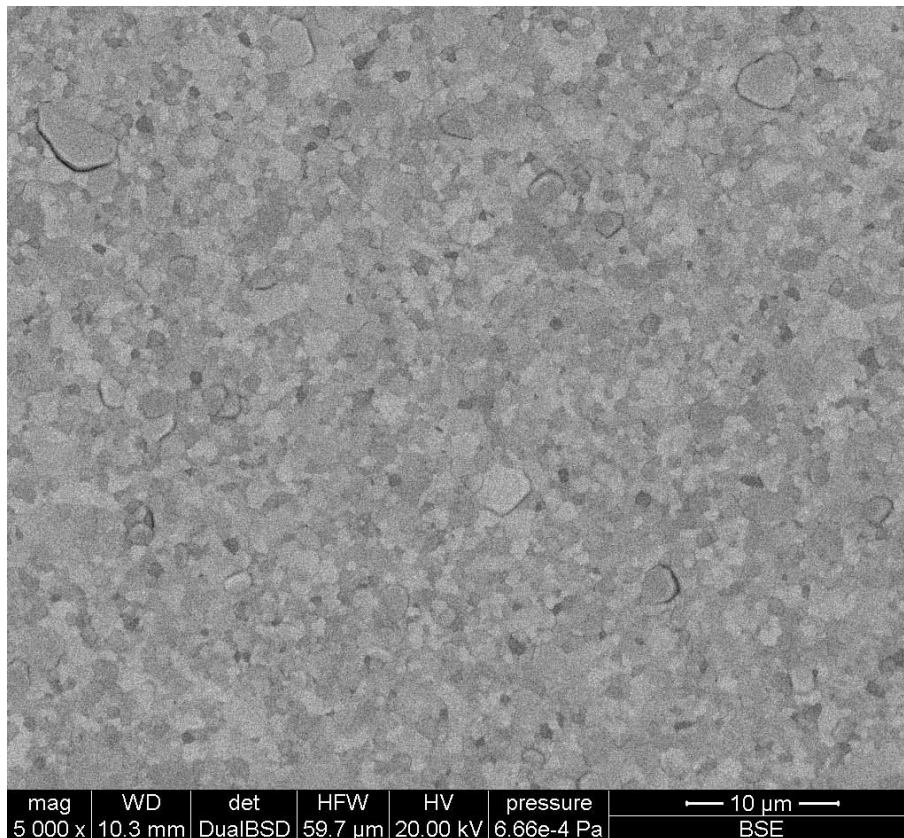


Abbildung 53: 500nm Au auf YSZ, bei 650°C abgeschieden,
47h bei 650°C getempert, Rückstreu-Elektronen-Bild

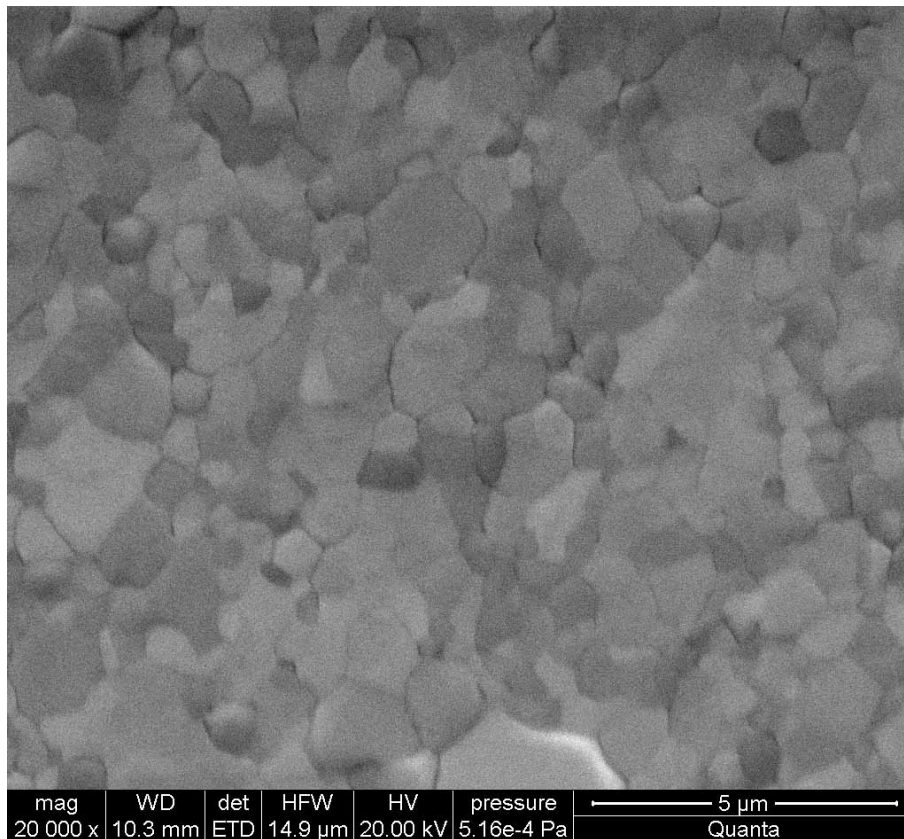


Abbildung 54: 500nm Au auf YSZ, bei 650°C abgeschieden, 47h bei 650°C getempert

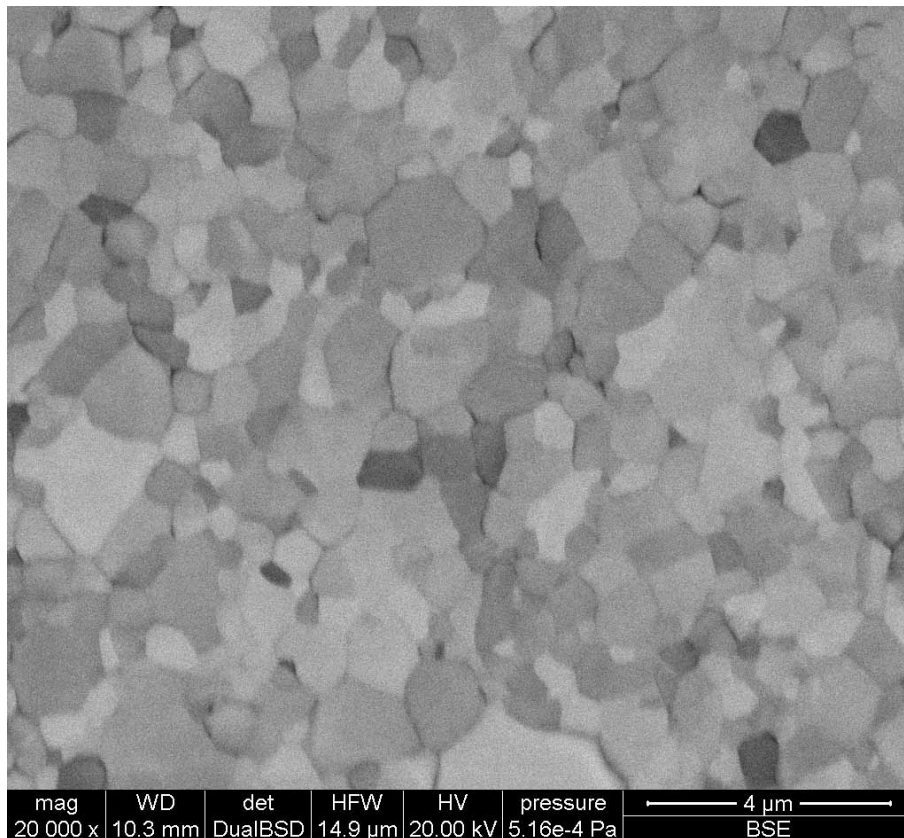


Abbildung 55: 500nm Au auf YSZ, bei 650°C abgeschieden,
47h bei 650°C getempert, Rückstreu-Elektronen-Bild

Da die 100nm und die 200nm Schichten nach 47h bei 650°C sehr ausgeprägte Löcher zeigten, wurden diese Bilder hier nicht mehr aufgeführt. Doch bereits bei 300nm Schichtdicke hatte sich eine auf den ersten Blick stabile zusammenhängende Schicht ausgebildet (Abbildung 45). In Abbildung 46 wurde die gleiche Schicht noch mal vergrößert dargestellt. Hierbei konnte man sehr gut die unzähligen kleinen Poren erkennen, welche aufgrund der angestrebten Anwendung absolut unerwünscht waren.

Der 300nm Gold-Film der aus drei 100nm Einzelschichten aufgebaut wurde, wies diese eben beschriebenen Poren nicht auf (siehe Abbildung 47), wirkte jedoch makroskopisch inhomogener. Im REM erschienen einige Kristallite der Schicht dunkler. Bei stärkerer Vergrößerung (Abbildung 48) konnte man noch nicht sicher beurteilen, ob es sich um Löcher handelte. Ein im Backscattered-Electron-Modus aufgenommenes Bild (Abbildung 49) zeigte jedoch deutlich, dass es sich nicht um Löcher, sondern lediglich um Bereiche mit dünnerer, durchscheinender Metallaufgabe handelte. Blankes YSZ würde in diesem Aufnahmemodus wesentlich dunkler erscheinen, da die Ordnungszahlen von Zirkonium (OZ 40) und vor allem vom enthaltenen Sauerstoff (OZ 8) weit unter der von Gold (OZ 79) liegen. Daher ist das Elektronen-Rückstreuvermögen von ZrO_2 wesentlich niedriger als dies bei Gold der Fall ist und es erscheint daher im Backscattered-Modus fast schwarz. Somit konnte diese Schicht als dicht eingestuft werden.

Die 400nm Schicht wirkte auf den ersten Blick sowohl bei makroskopischer Betrachtung als auch im REM homogen und dicht (siehe Abbildung 50). Bei stärkerer Vergrößerung wurden im Elektronen-Rückstreu-Bild sehr feine Poren – größtenteils an den Grenzen zwischen den einzelnen Kristalliten – sichtbar (Abbildung 51).

Erst bei einer Schichtdicke von 500nm Gold waren diese Poren nicht mehr zu finden (siehe Abbildung 52 bis Abbildung 55). Diese Schichten konnten somit als dicht klassifiziert werden. Im Unterschied zu den 3x100nm Filmen waren die 500nm dicken makroskopisch wesentlich gleichmäßiger und homogener. Daher wurden bei der späteren Mikrostrukturierung und Impedanzspektroskopie auch bevorzugt diese dickeren 500nm-Schichten eingesetzt.

iv. Gold + Silber

Um eine gewisse Festigkeitssteigerung des Edelmetallfilms auf YSZ zu erreichen, wurde versucht Schichten aus Gold/Silber-Kombinationen herzustellen. Beim 48-stündigen Tempervorgang sollte dabei, zumindest teilweise, die Bildung eines Mischkristalles aus den beiden Metallen erfolgen. Die damit einhergehende Mischkristallverfestigung – so die Überlegung – sollte die Mobilität des Films verringern und sich somit positiv auf die Langzeitstabilität bei erhöhter Temperatur auswirken.

Die Abscheidung der unten zusammengefassten Schichtfolgen wurde dabei bei 600°C durchgeführt. Getempert wurden die Proben ebenfalls bei dieser Temperatur für die Dauer von 48.5 Stunden.

200nm Au auf 100nm Ag
150nm Au auf 150nm Ag
100nm Au auf 200nm Ag
200nm Ag auf 100nm Au
150nm Ag auf 150nm Au
100nm Ag auf 200nm Au

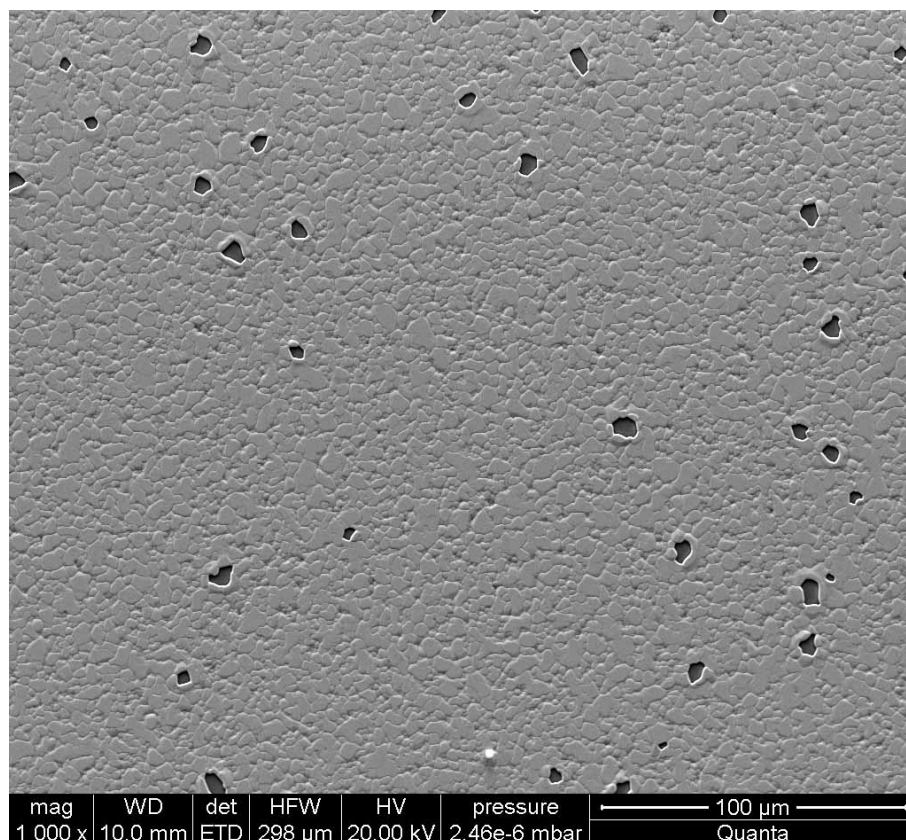


Abbildung 56: 200nm Au /100nm Ag / YSZ, bei 600°C abgeschieden, 48.5h bei 600°C getempert

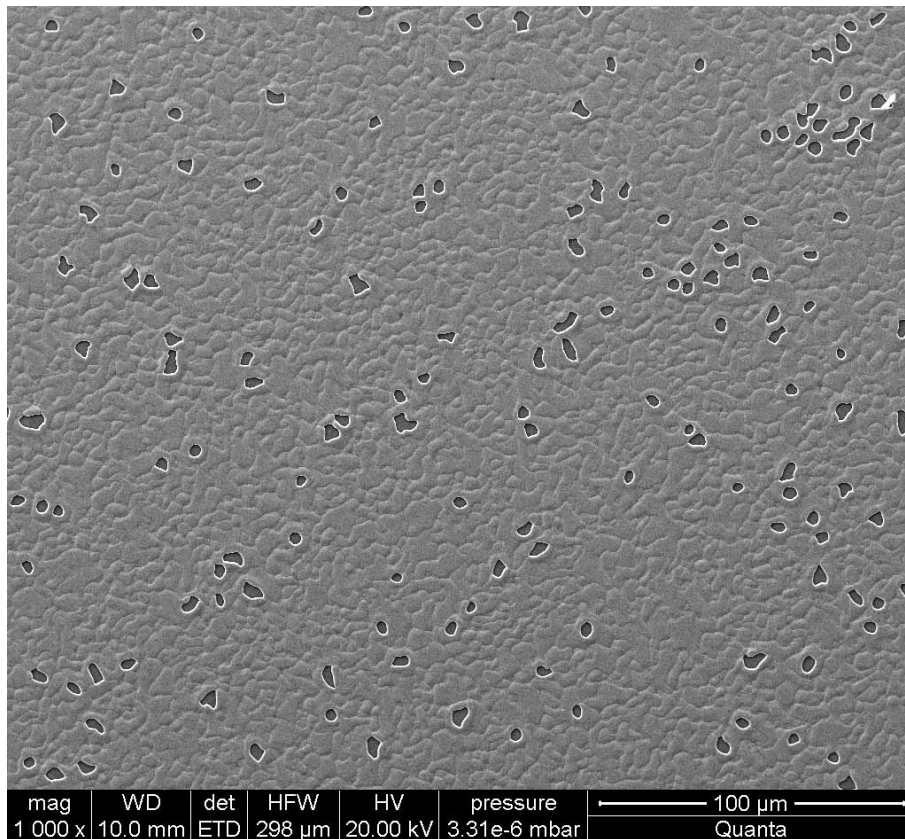


Abbildung 57: 150nm Au / 150nm Ag /YSZ, bei 600°C abgeschieden, 48.5h bei 600°C getempert

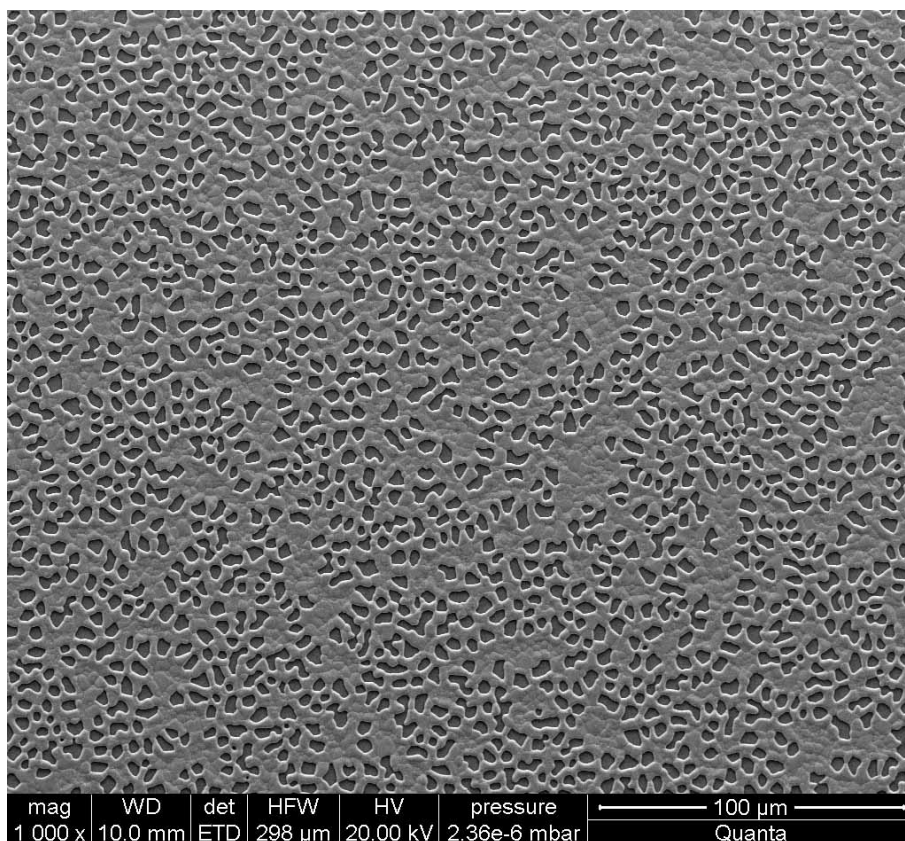


Abbildung 58: 100nm Au / 200nm Ag /YSZ, bei 600°C abgeschieden, 48.5h bei 600°C getempert

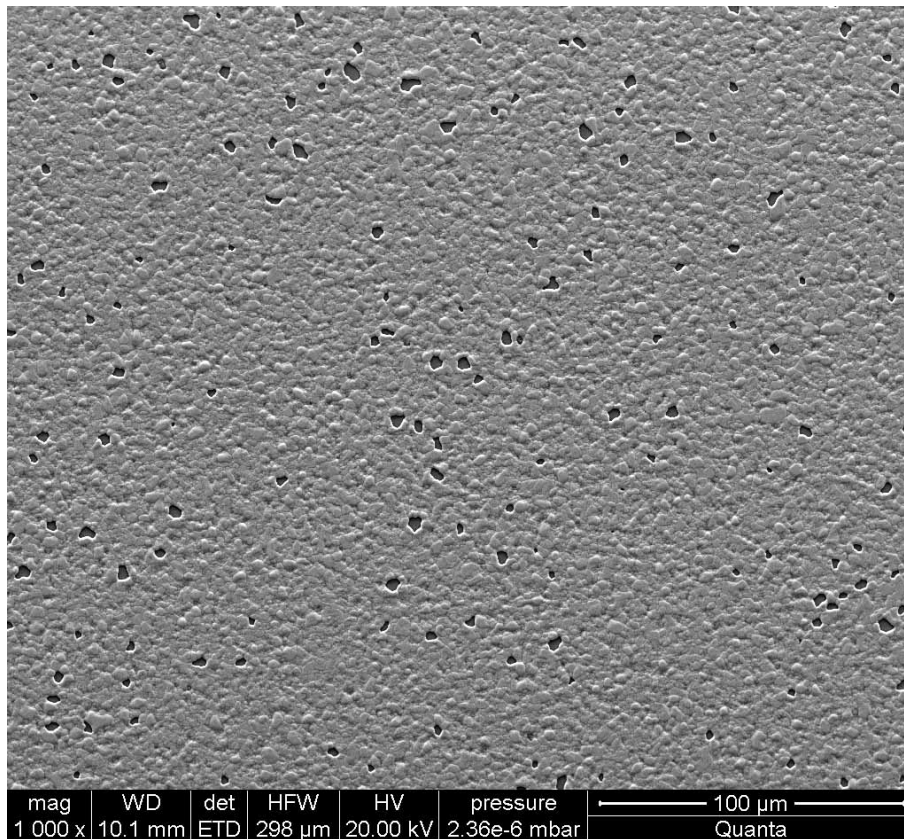


Abbildung 59: 200nm Ag / 100nm Au /YSZ, bei 600°C abgeschieden, 48.5h bei 600°C getempert

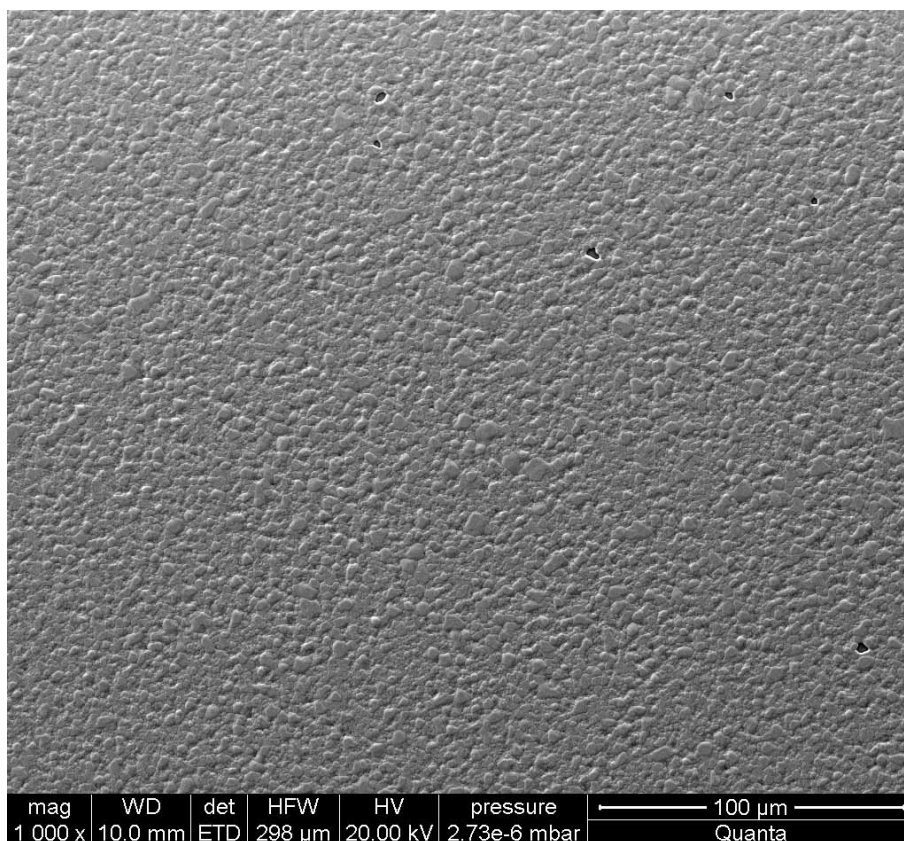


Abbildung 60: 150nm Ag / 150nm Au /YSZ, bei 600°C abgeschieden, 48.5h bei 600°C getempert

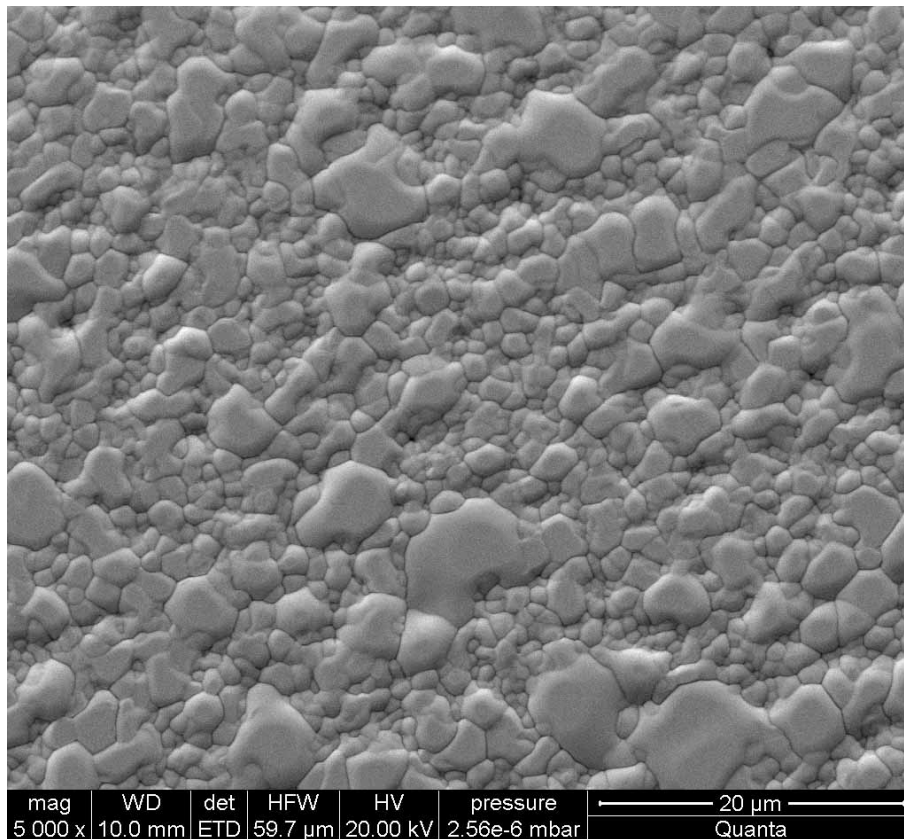


Abbildung 61: 150nm Ag / 150nm Au / YSZ, bei 600°C abgeschieden, 48.5h bei 600°C getempert; stärker vergrößert

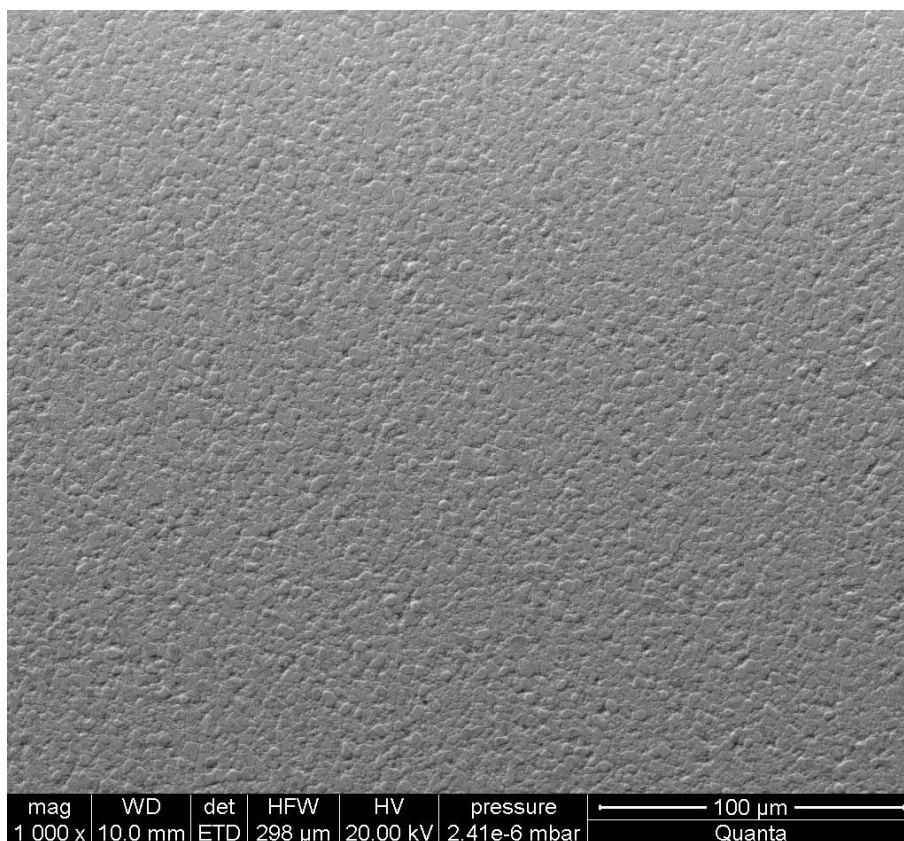


Abbildung 62: 100nm Ag / 200nm Au / YSZ, bei 600°C abgeschieden, 48.5h bei 600°C getempert

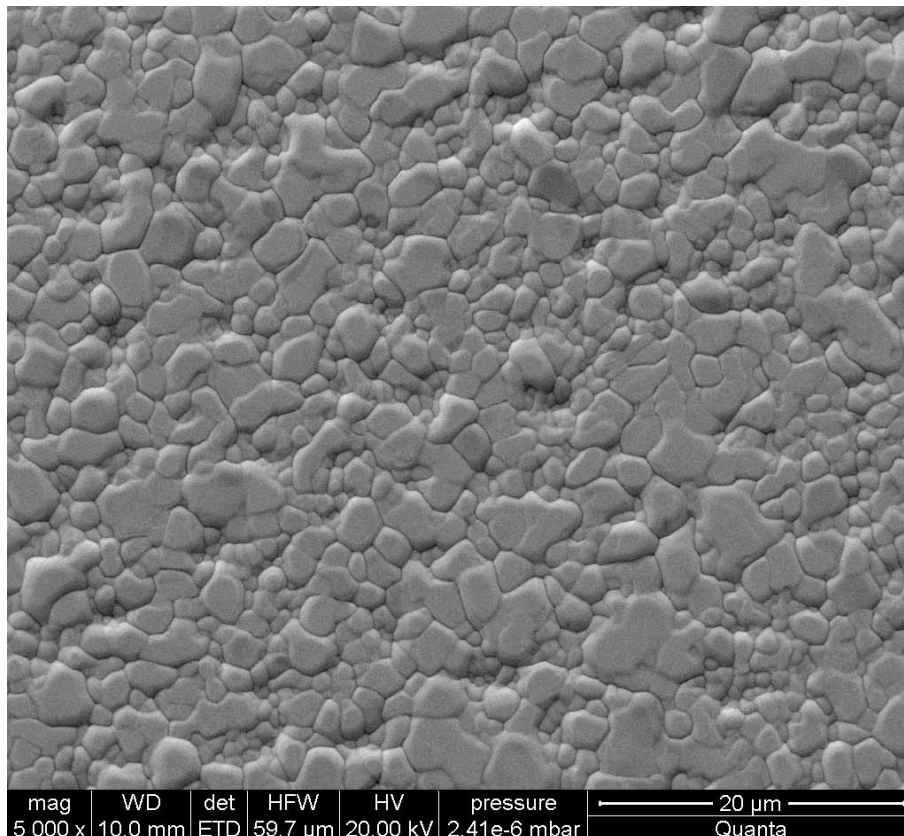


Abbildung 63: 100nm Ag / 200nm Au / YSZ, bei 600°C abgeschieden, 48.5h bei 600°C getempert; stärker vergrößert

Jene Filme bei denen zuerst das Silber aufgebracht worden war (Abbildung 56 bis Abbildung 58), zeigten eine deutlich größere Lochbildungstendenz als jene mit der umgekehrten Schichtfolge (Abbildung 59 bis Abbildung 63). Außerdem stieg die Anzahl an Poren pro Flächeneinheit mit steigender Dicke der Silber-Unterlage. Die invers aufgebauten Schichten zeigten zwar bezüglich des Silberanteils ein ähnliches Verhalten – je mehr Silber, desto mehr Löcher - jedoch bildeten die Filme mit Gold als Basisschicht wesentlich weniger Poren aus. Ein Vergleich von Abbildung 58 mit Abbildung 59 illustriert dies sehr gut. Beide Proben enthielten den gleichen Silberanteil und unterschieden sich nur in der Schichtfolge.

Eine Erhöhung der Goldschichtdicken führte zu einer sehr effektiven Reduktion der Porosität. Bereits mit 150nm Gold als Erstsicht wiesen die fertigen Filme deutlich weniger Poren auf (siehe Abbildung 60 und Abbildung 61). Diese vereinzelt Löcher waren außerdem relativ groß, sodass sie im Falle von mikrostrukturierten Elektroden nur geringen Einfluss auf die Dreiphasengrenze hätten. Mit einer weiteren Erhöhung des Goldanteils konnte der Effekt des Aufreißens der Schicht komplett unterbunden werden (siehe Abbildung 62 und Abbildung 63). Mit einer Gesamtschichtdicke von 300nm, aufgebaut aus 200nm Gold + 100nm Silber, wurde damit eine bis 600°C beständige, dichte Schicht hergestellt.

7.1.2 Mikrostrukturierung durch Fotolithografie

Da die Schichtkombination Silber mit Titan als Bufferlayer auf YSZ die erste Schicht mit bedingter Eignung für Mikroelektroden darstellte (siehe 7.1.1.2 Pkt. ii), wurden mit diesem Schichtaufbau erste Versuche zur Mikrostrukturierung angestellt. Diese wurde über das Lift-Off Verfahren (6.2.4.4, ii) realisiert. Bei den ersten auf diese Weise hergestellten Proben war die Ausbeute an einsetzbaren Mikroelektroden sehr gering. Außerdem erwiesen sich Silber-Mikroelektroden in den nachfolgenden impedanzspektroskopischen Messungen als ungeeignet (Details siehe 7.2.2), wodurch das Verfahren wieder aufgegeben wurde. Daher wird an dieser Stelle nicht genauer auf die Herstellung mikrostrukturierter Edelmetallschichten mittels Lift-Off Fotolithografie eingegangen.

Die restlichen als dicht eingeschätzten Schichten waren allesamt über den Heißabscheideprozess hergestellt worden. Daher konnte bei diesen Edelmetallschichten nicht der Lift-Off Prozess zur Mikrostrukturierung eingesetzt werden. Sehr gut ersichtlich ist der Grund dafür in Abbildung 12 (Seite 40); beim Sputterprozess (von Teilbild e zu f) würde sich der entwickelte Fotolack bereits auf dem Substrat befinden. Da die Herstellung der gewünschten Schichten ein Aufheizen des Substrats auf 700°C erfordert, würde der aufgebrauchte organische Lack innerhalb kürzester Zeit abbrennen.

Aus diesem Grund wurde der so genannte Standardprozess (6.2.4.4, i) mit anschließendem Ätzen zur Herstellung der gewünschten Mikrostrukturen eingesetzt. Die Edelmetallfilme wurden dabei bereits direkt nach dem Sputterprozess mikrostrukturiert. Verglichen mit getemperten Schichten lieferte die frisch gesputterte sehr feinkörnige Schicht bei der abschließenden Ätzung wesentlich präzisere Ergebnisse. Der Lithografieprozess wurde sozusagen in der Schichtherstellung zwischen Sputtern und Tempern eingeschoben.

Die Lithografie wurde wie folgt durchgeführt: Der YSZ-Einkristall mit heiß aufgesputterter Edelmetallschicht wurde mittels Spincoating (Spincoater Delta 6RCTT, SUSS+MICROTEC, Deutschland) mit Fotolack (ma-N 1420 Negativ Photoresist, micro resist technology GmbH, Deutschland) beschichtet. Die Drehzahl dabei betrug 3000 min^{-1} , die Schleuderzeit 33s. Für eine $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Probe wurden dabei 50-60 μl Lack aufgetragen. Die Lackschicht wurde anschließend für zwei Minuten bei 100°C ausgebacken. Die so vorbereitete Probe wurde in die Haltevorrichtung zur Belichtung eingelegt, die gewünschte Maske (Rose Fotomasken, Deutschland) mit der zur Lackschicht hin gerichteten Chromseite darüber positioniert und die Probe durch anziehen der Feststellschraube in möglichst dichten Kontakt mit der Maske gebracht (Kontaktbelichtung). Die Belichtung erfolgte mit diffusem Licht einer 350W Quecksilberdampf-Lampe (Hochdruck Hg-Dampf Lampe, Ushio Inc., Japan) mit Intensitätsmaximum bei einer Wellenlänge von

365nm. Die in der Standardvorschrift angeführte Belichtungszeit betrug 40s. Eine Erhöhung der Belichtungsdauer auf 60s führte zu keiner nennenswerten Verschlechterung der Schärfe der Strukturen, hatte jedoch den Vorteil einer erhöhten Beständigkeit des Lackes beim nachfolgenden Ätzschritt. Nach erfolgter Belichtung wurde die Probe wieder aus dem Probenhalter entnommen und zur Entwicklung des Fotolacks für 50-70s in Entwicklerlösung (ma-D 533 S Entwickler für Photoresist, micro resist technology GmbH, Deutschland) getaucht. Die gleichmäßigsten Ergebnisse wurden dabei erzielt, wenn die Probe in der Entwicklerlösung vorsichtig geschwenkt wurde. Der Entwicklungsvorgang wurde durch Abspülen der Probe mit deionisiertem Wasser beendet. Zur Kontrolle einer vollständigen Entwicklung wurden die so hergestellten Lackstrukturen immer unter dem Mikroskop kontrolliert und gegebenenfalls nochmals in die Entwicklerlösung getaucht. Verbliebene dünne Lackschichten waren unter dem Mikroskop durch die auftretenden Interferenzfarbmuster zu erkennen. Der abschließende Ätzschritt wurde je nach verwendetem Schichtmaterial bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Gold wurde in Königswasser (HCl konz. + HNO₃ konz. im Verhältnis 3+1) bei Raumtemperatur geätzt. Für Platin wurde siedendes Königswasser als Ätzlösung verwendet. Nach Abspülen der Probe mit deionisiertem Wasser und Trockenblasen mit Druckluft wurde das Ergebnis der Ätzung unter dem Mikroskop beurteilt. Um nicht das Risiko einer Überätzung einzugehen, wurde dieser Schritt meist in Form von mehreren Teilätzungen mit jeweiliger Zwischenkontrolle durchgeführt. Nach erfolgreicher Mikrostrukturierung der Edelmetallschicht wurde der Fotolack mit Aceton abgewaschen. Als letzten Schritt in der Herstellung wurden die Proben für 48 Stunden getempert. Die Temperatur dabei war jene, die auch bei der Schichtherstellung eingestellt worden war. Nach diesen 48h wurden die fertig präparierten Mikroelektroden nochmals mikroskopisch untersucht um eventuelle Veränderungen durch die Temperaturbehandlung feststellen zu können.

Eine typische Probe ist in Abbildung 64 dargestellt. Bei diesen Proben wurden nur die vier größten Mikroelektroden mit nominellen Durchmessern von 200µm, 100µm, 80µm und 50µm für die folgende Impedanzspektroskopie.

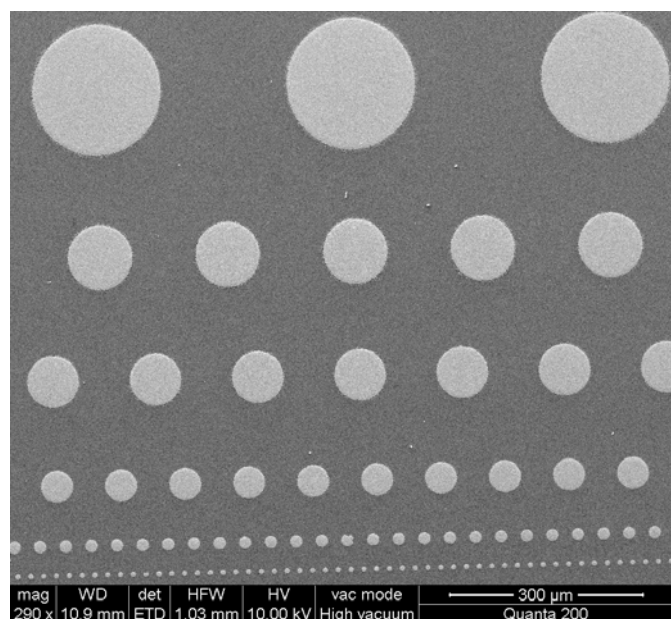


Abbildung 64: Pt-Mikroelektroden

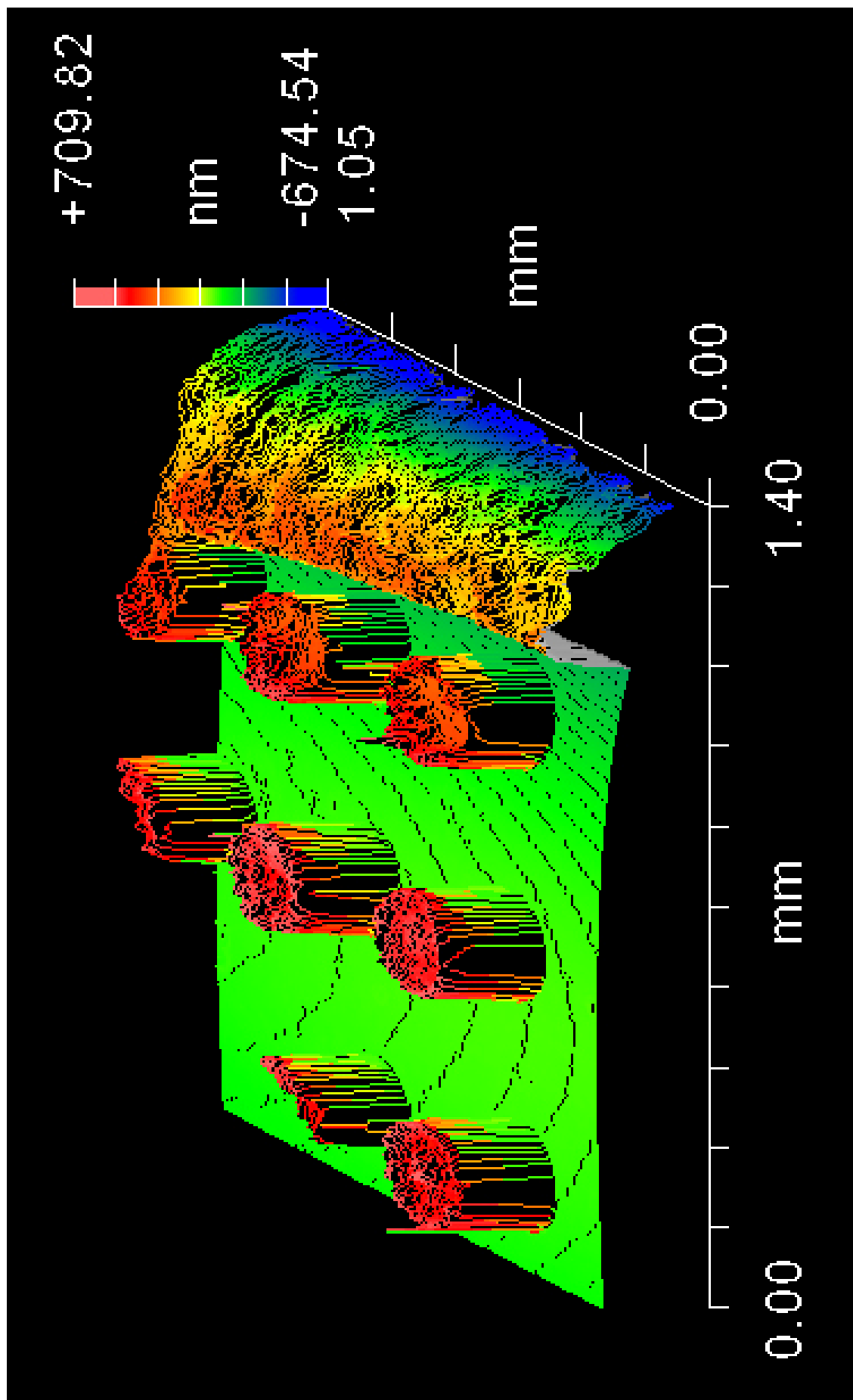


Abbildung 65: Höhenprofil von 200 μm-Pt-Pt-Elektroden (z-Achse stark vergrößert)

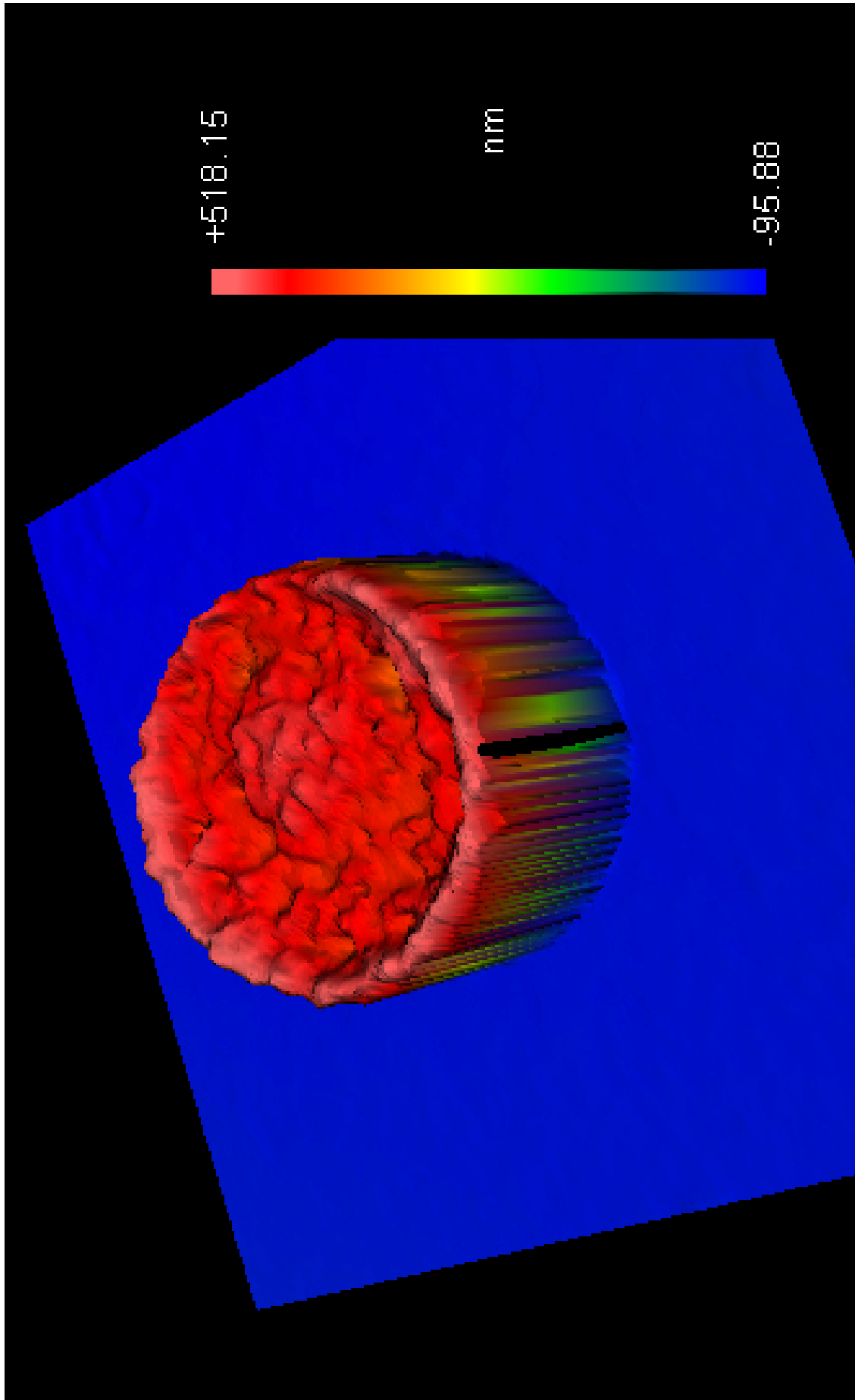


Abbildung 66: Höhenprofil einer 200 μm-Pt-Elektrode

Die beiden Bilder auf den Seiten 87 und 88 wurden im Rahmen der Vorführung eines Weißlichtinterferometers (Zygo NewView 600s) der Firma Zygo aufgenommen. Sie stammen von einer Probe mit Platin-Mikroelektroden mit 200µm Durchmesser und einer nominellen Dicke von 300nm. Abbildung 65 zeigt die Höhenkarte eines größeren Bereichs der Probe; in Abbildung 66 ist eine einzelne 200µm Elektrode vergrößert dargestellt. Die Profilanalyse ergab eine tatsächliche Höhe der Mikroelektroden von ca. 500nm. Laut Angaben des Mitarbeiters der Firma Zygo ist dieser Wert jedoch nur mit Vorbehalt anzuführen, da für eine korrekte Messung noch weitere Optimierungsschritte notwendig wären. Da diese einen wesentlich größeren Zeitaufwand bedeutet hätten als die beiden dargestellten „Schnappschüsse“, wurde auf die Optimierung verzichtet. Der Grund für eine mögliche Abweichung liegt im extrem unterschiedlichen Reflexionsverhalten der beiden Materialien. YSZ ist transparent, Platin dagegen sehr gut reflektierend. Das zur Messung verwendete Licht dringt also wesentlich weiter ins YSZ ein als dies beim Pt der Fall ist, was in einem Fehler in der Höhenmessung resultiert.

Da die tatsächliche Höhe der Mikroelektroden nicht exakt bestimmt wurde, werden in der vorliegenden Arbeit immer die nominellen Schichtdicken bzw. Elektrodenhöhen angeführt. Es soll an dieser Stelle jedoch explizit angeführt werden, dass die tatsächlichen Schichtdicken mit sehr großer Wahrscheinlichkeit über den nominellen Werten lagen. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Probenebene des Ofens in der Sputteranlage etwas über dem Niveau des zur Kalibrierung eingesetzten Schwingquarzes lag. Durch den geringeren Abstand zum Sputtertarget könnte dadurch bei den Proben eine höhere Abscheiderate erzielt worden sein, als dies bei der Kalibrierung der Fall war. Auf die Reproduzierbarkeit der Probenherstellung hätte die Kenntnis der exakten Filmdicke ohnehin keinen Einfluss. Zur Einstellung der Dicke der abgeschiedenen Schicht diente lediglich die Sputterzeit. Diese hätte gleichermaßen zur Nomenklatur herangezogen werden können. Die Angabe der Dicke in Form eines Längenmaßes erschien jedoch als wesentlich anschaulicher. Außerdem war das Ziel die Herstellung einer dichten Schicht, die Kenntnis der Dicke war dabei eher nachrangig.

Der hohe unstrukturierte Bereich am rechten Rand in Abbildung 65 war ein Überbleibsel des Lithografie- und Ätzprozesses. Da beim Spincoating am Rand des Probenplättchens ein schmaler Lackwulst stehen blieb, wurde dieser Bereich beim Ätzvorgang nicht oder nur sehr schwach angegriffen. Das Resultat war eine quasi ringförmige Metallschicht, welche die Mikroelektroden umgab. Auf die Qualität der Mikroelektroden hatte diese jedoch keinen Einfluss.

7.1.3 Die Gegenelektrode

Um bei der folgenden elektrochemischen Untersuchung der O_2 -Reduktion nur die Prozesse an den Mikroelektroden zu beobachten, musste die Gegenelektrode so konzipiert sein, dass deren Effekte verglichen mit der Mikroelektrode zu vernachlässigen waren. Großflächige poröse Silberelektroden waren eine gute Möglichkeit hierfür, da sie alle geforderten Eigenschaften aufwiesen.

Zur Herstellung der porösen Silber-Gegenelektroden wurde die Rückseite der Probenplättchen, welche unter Punkt 7.1.2 hergestellt wurden, mit Leitsilber (Demetron, Deutschland) bepinselt. Nach dem antrocknen der ersten Lage wurde noch eine zweite Schicht Silberlack aufgetragen. Die zweite Lage wurde auch über die Kante des Probenplättchens weiter bis auf den Rand der Oberseite gestrichen. Dies erfolgte so, dass die gepinselte Gegenelektrode elektrisch mit der nach dem Ätzen am gesamten Rand der Probe verbliebenen Edelmetallschicht verbunden war (siehe auch Abbildung 70). Der Vorteil bestand darin, dass bei der nachfolgenden Impedanzspektroskopie die Gegenelektrode sehr einfach mittels Nadel kontaktiert werden konnte und kein filigraner Draht zur Herstellung des elektrischen Kontaktes zur Gegenelektrode notwendig war. Um ein späteres Verkleben der gepinselten Gegenelektrode mit dem Miniaturofen bei den Hochtemperaturmessungen zu vermeiden, wurde das Probenplättchen mit der Gegenelektrode auf ein Al_2O_3 -Scheibchen (CrysTec, Berlin) mit 0.3mm Dicke aufgesetzt. Die so präparierte Probe wurde nun für mindestens 30 Minuten bei $400^\circ C$ wärmebehandelt. Dieser Schritt diente dem „einbrennen“ des Leitsilbers. Dabei wurden Reste von organischem Lösungsmittel verdampft und eine bessere Haftung des porösen Silbers auf den beiden oxidischen Plättchen hergestellt. Nach diesem Schritt waren die Proben bereit für die elektrochemischen Untersuchungen. In Abbildung 67 ist der Aufbau einer auf diese Weise hergestellten Probe illustriert.

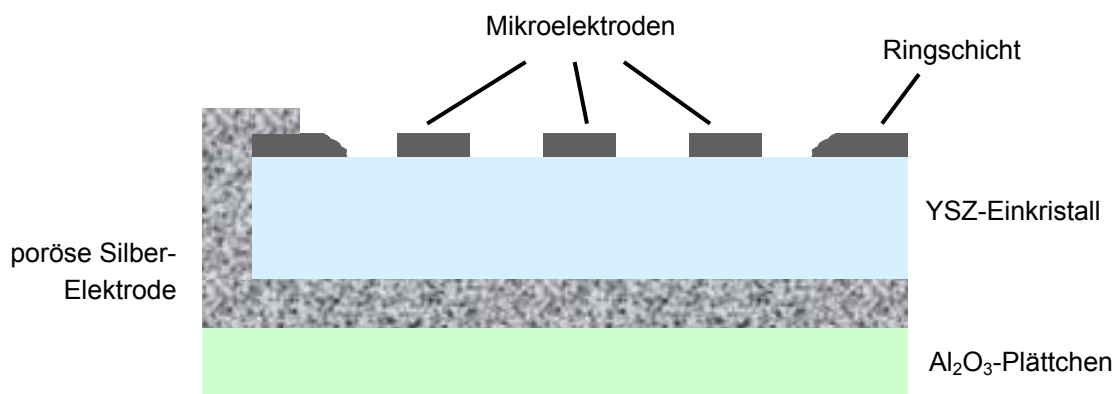


Abbildung 67: Querschnitt einer typischen Probe in Seitenansicht (nicht maßstabsgetreu)

7.2 Impedanzspektroskopie

7.2.1 Versuchsaufbau

Um die Mikroelektroden – deren Herstellung im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde – auch zur Klärung der Reduktionskinetik von O_2 auf YSZ heranziehen zu können, musste eine Reihe an Voraussetzungen erfüllt werden.

Die Mikroelektroden mussten selbstverständlich, da es sich um elektrochemische Messungen handelte, elektrisch kontaktiert werden. Die Herstellung des elektrischen Kontaktes zwischen Messgerät und Mikroelektrode war aufgrund der Abmessungen der Elektroden im Bereich von $50\mu m$ bis $200\mu m$ nicht durch triviale Techniken wie Klemmen möglich. Die Kontaktierung wurde daher mit Hilfe von präzise gefertigten Nadeln unter dem Mikroskop (Mitutoyo, Japan) realisiert. Die Steuerung der Nadeln erfolgte dabei über Manipulatoren (Mitutoyo, Japan) die eine stufenlose und exakte Bewegung der Nadeln in allen drei Raumrichtungen ermöglichten. Die Verbindung mit der Gegenelektrode erfolgte auf die gleiche Art und Weise.

Die Messungen erforderten aus zwei Gründen deutlich erhöhte Temperaturen. Einerseits zeigte der als Elektrolyt eingesetzte Sauerstoffionenleiter YSZ erst ab etwa $400^\circ C$ eine für elektrochemische Anwendungen ausreichende Leitfähigkeit. Ein weiteres Motiv für die Messungen bei hohen Temperaturen war die Temperaturabhängigkeit der zu untersuchenden Überspannungen der O_2 -Reduktionsreaktion. Diese durch Widerstände im Ersatzschaltbild repräsentierten, kinetisch gehemmten Teilschritte, wurden erst ab $700^\circ C$ klein genug um eine sinnvolle Messung mittels Impedanzspektroskopie zu ermöglichen. Die Bezeichnung „sinnvoll“ bezieht sich dabei auf den untersuchten Frequenzbereich. Bei Temperaturen unter $700^\circ C$ waren Messungen bis zu sehr kleinen Frequenzen notwendig um das gesamte Impedanzspektrum darzustellen (siehe 6.2.4.1). Die Aufnahme eines kompletten Spektrums wäre dabei mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden gewesen, was nicht nur unelegant erschien, sondern auch das Risiko eines Messversagers (z.B. Abrutschen der Nadel durch Vibrationen) enorm erhöhte. Außerdem war das Signal-Rausch-Verhältnis bei niedrigen Frequenzen deutlich schlechter als dies bei höheren der Fall war.

Die Durchführung der impedanzspektroskopischen Messungen im Temperaturbereich über $700^\circ C$ stellte sich somit als die einfachere Maßnahme zur vollständigen Auflösung des elektrochemischen Elektrodenprozesses bei der O_2 -Reduktion mittels Impedanzspektroskopie dar. Die Entscheidung Hochtemperaturmessungen durchzuführen, brachte jedoch auch einige Probleme mit sich. Die üblicherweise eingesetzten Wolframnadeln waren in diesem Temperaturbereich absolut ungeeignet – sie oxidierten durch den anwesenden Luftsauerstoff innerhalb weniger Minuten. Daher wurden zur Kontaktierung Platin-Iridium-Nadeln (80%Pt 20%Ir) eingesetzt. Auf die Einflüsse der verwendeten Nadeln

wird im Kapitel 7.2.4 noch genauer eingegangen. Die aufgepinselte Gegenelektrode limitierte durch ihren Schmelzpunkt ($Smp_{Ag} = 961^{\circ}\text{C}$ ^[15]) die maximal mögliche Temperatur mit etwa 900°C bis maximal 950°C . Letztere führte zwar noch nicht zum Aufschmelzen der porösen Silberelektrode, jedoch sank deren Oberfläche rapide, wodurch die für die Verwendung als Gegenelektrode geforderten elektrochemischen Eigenschaften verloren gingen.

Die aufgrund der genannten Anforderungen gewählte Messanordnung ist in Abbildung 68 schematisch dargestellt. Abbildung 70 zeigt eine typische Probe während der Messung; die Probengröße beträgt $5\text{mm} \times 5\text{mm}$. In Abbildung 69 ist die gesamte Kontaktierungs-Apparatur (ohne Impedanzanalysator) mit Mikroskop und Manipulatoren gezeigt. Der Ofen aus Abbildung 70 befindet sich dabei im Inneren des Edelstahltopfs. Dieser würde auch eine Messung in definierter Gasatmosphäre ermöglichen, was für die vorliegende Arbeit jedoch nicht eingesetzt wurde.

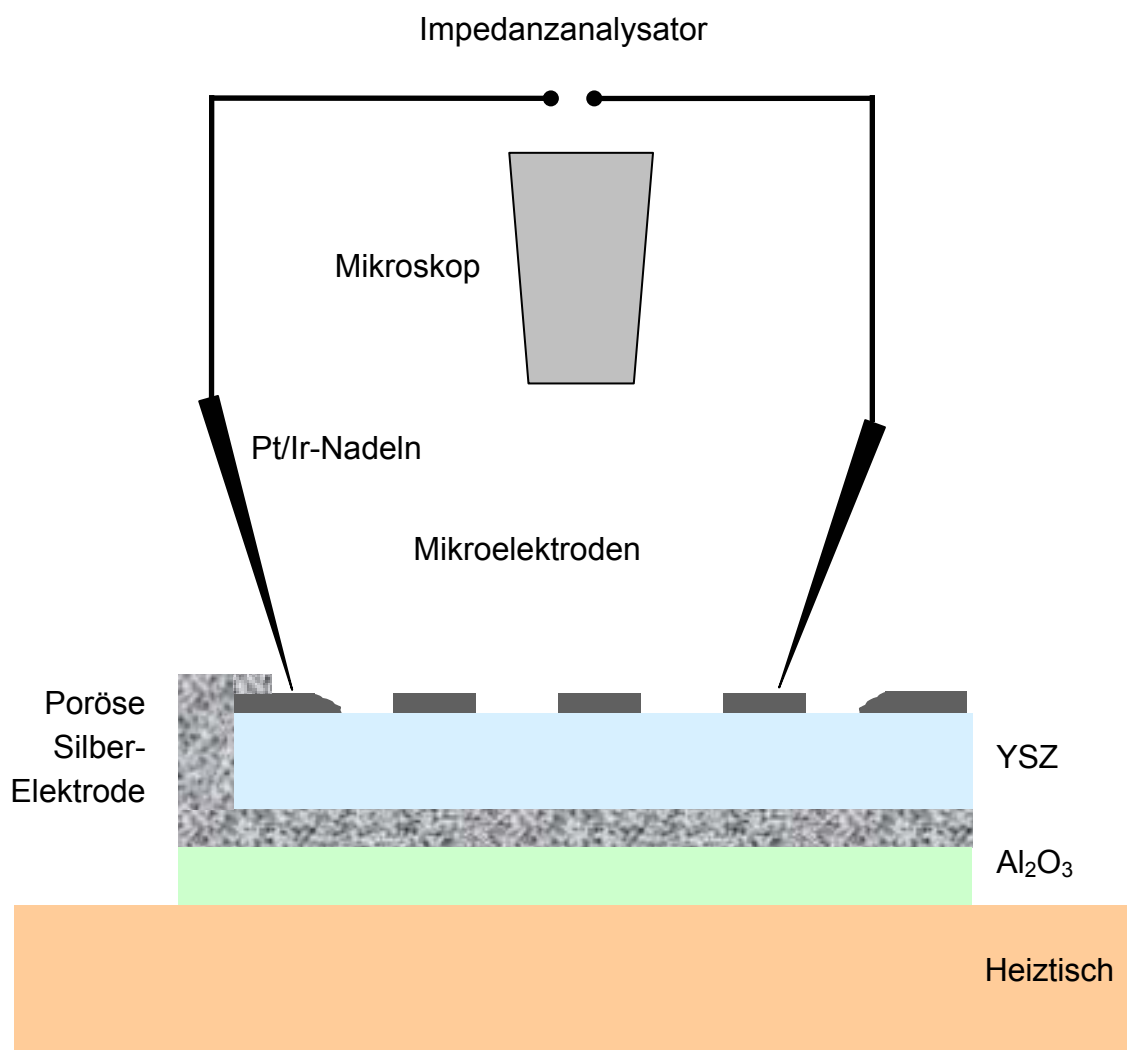


Abbildung 68: Schema der Messanordnung

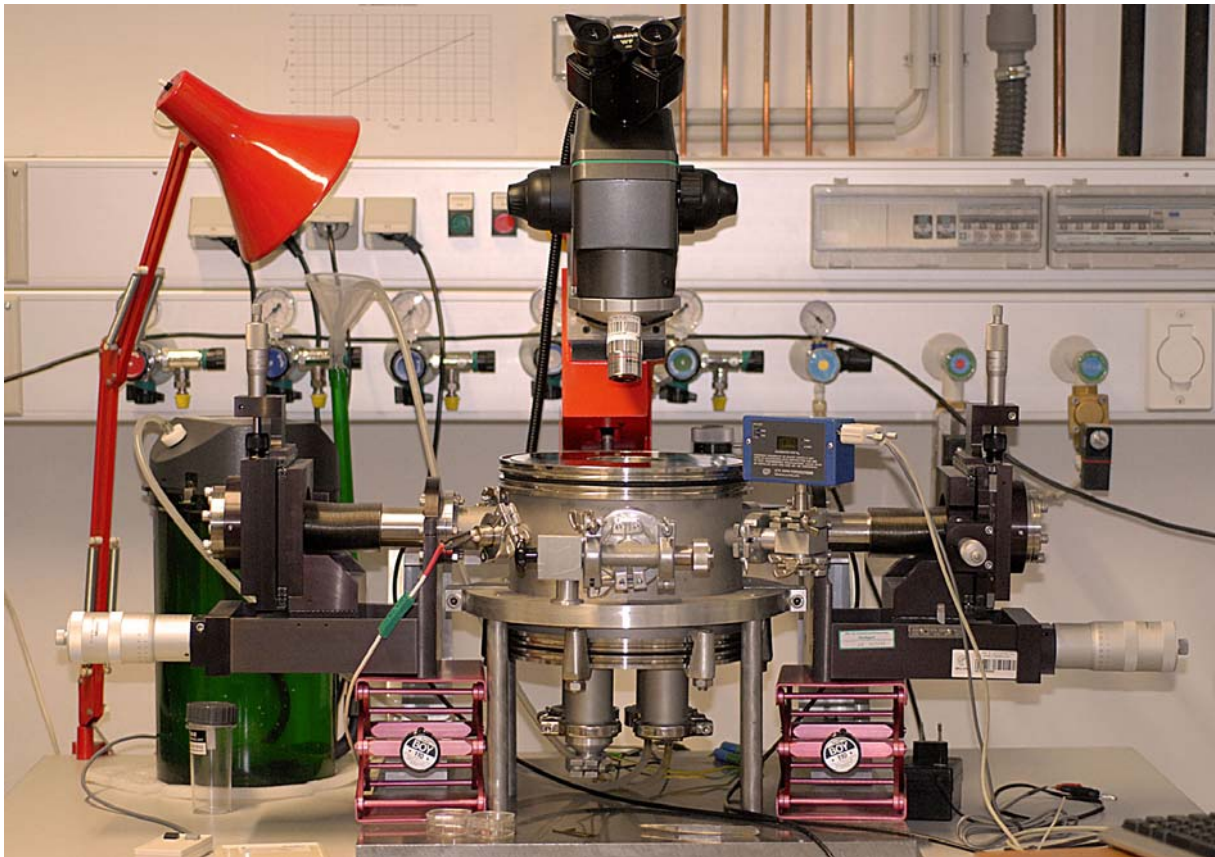


Abbildung 69: *Gesamter Messaufbau (ohne Impedanzmessgerät)*

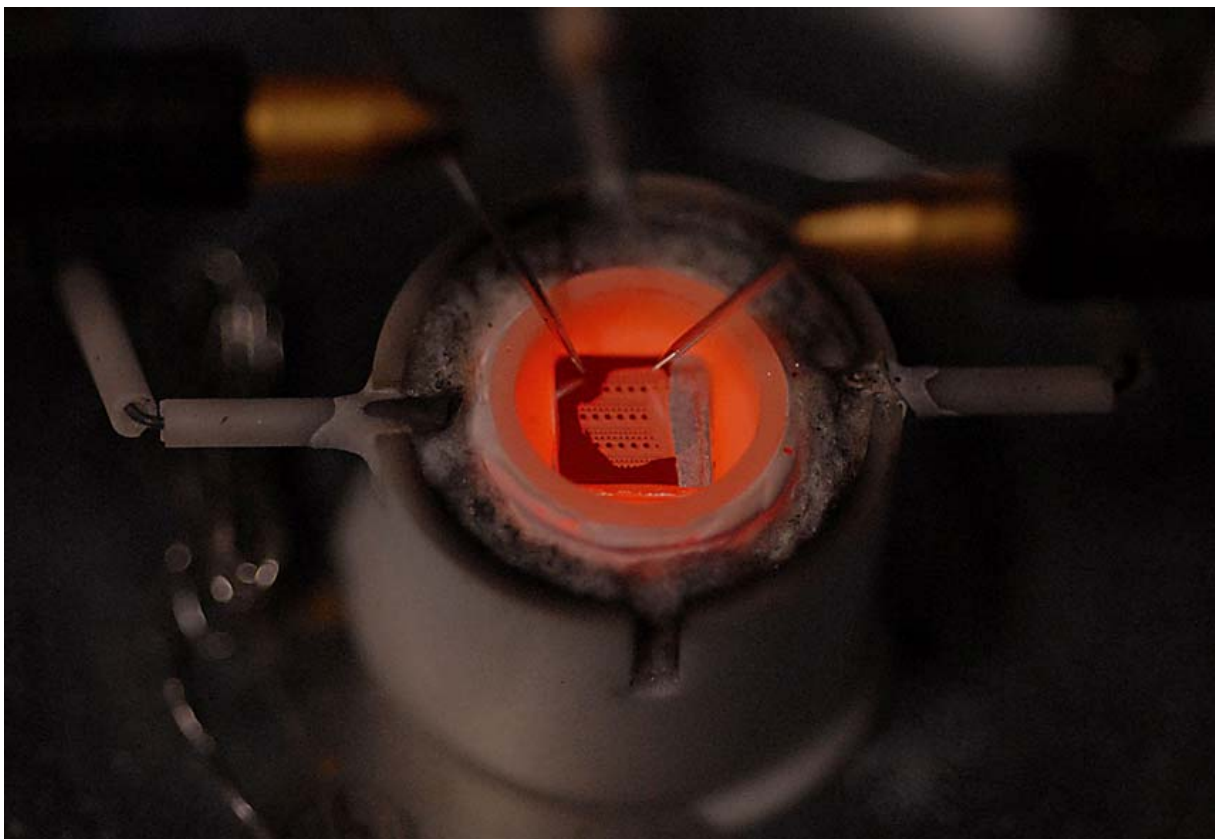


Abbildung 70: *Probe während der Messung*

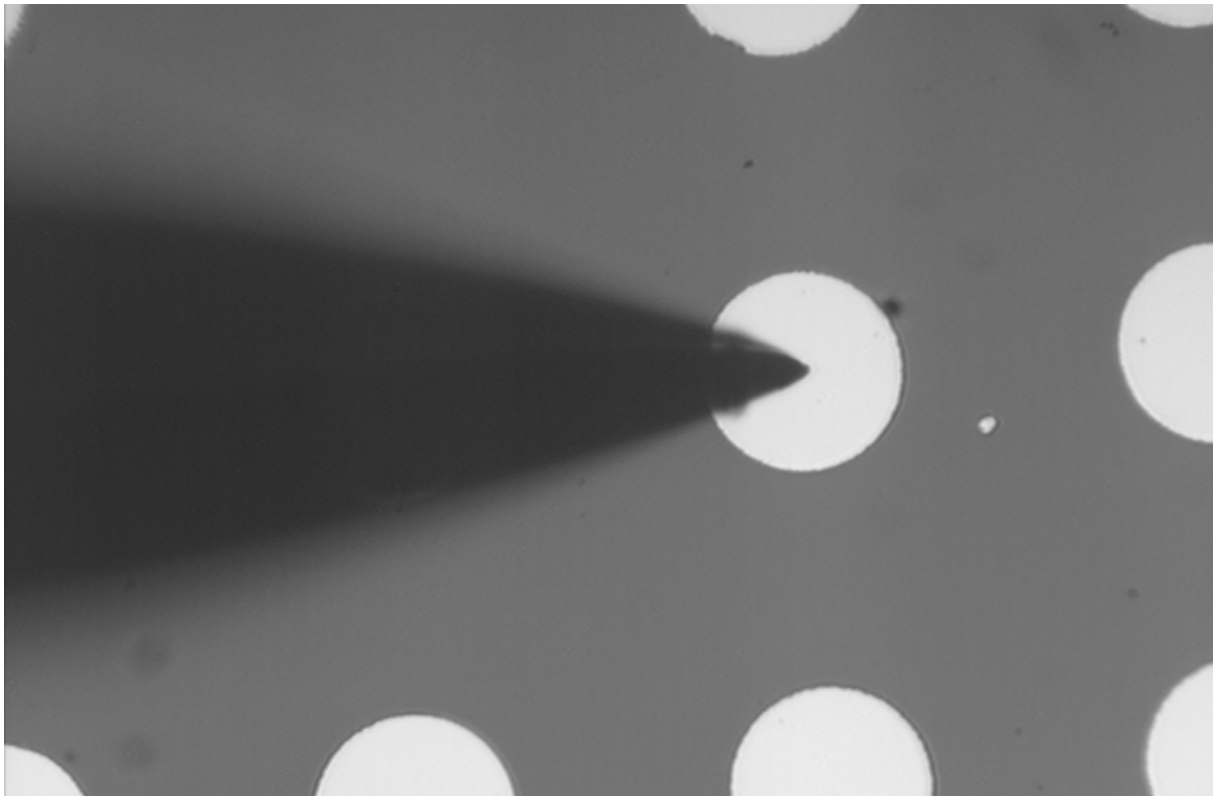


Abbildung 71: *Blick durchs Mikroskop; Probe: 200µm Pt-Mikroelektroden, neu*

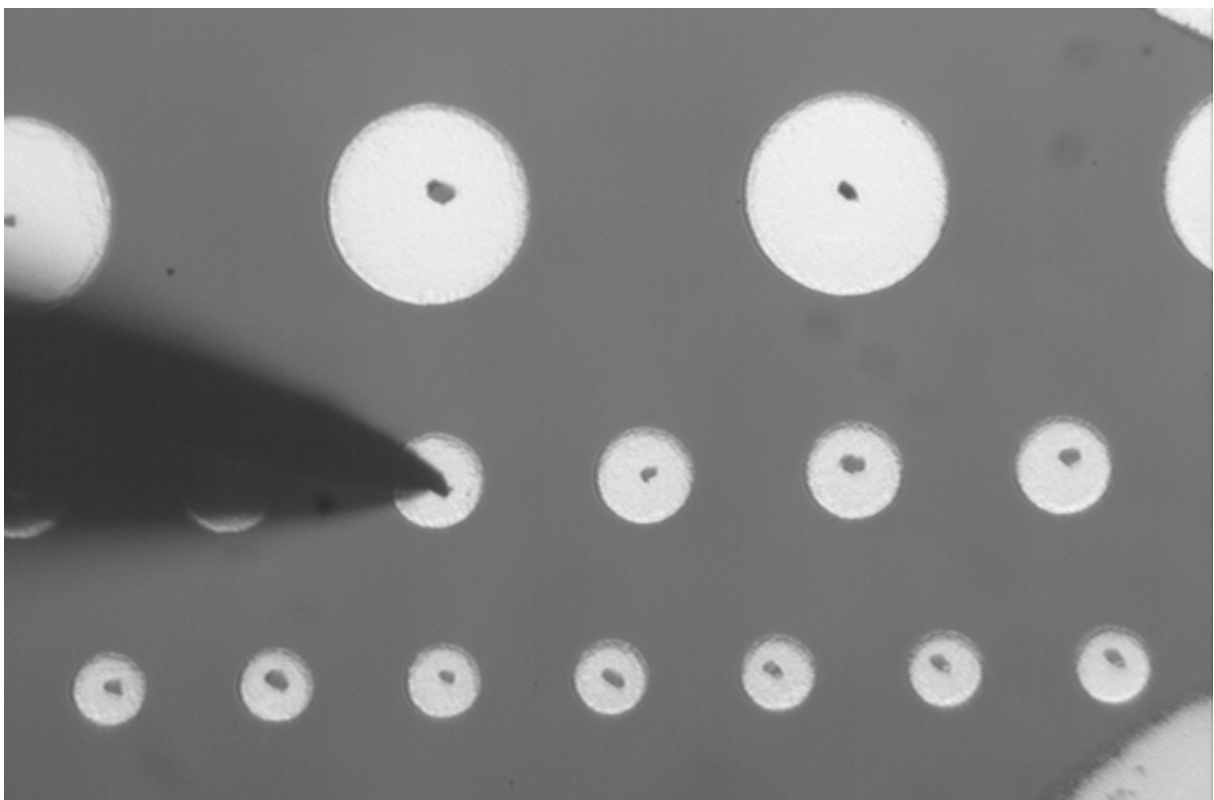


Abbildung 72: *Blick durchs Mikroskop: Probe aus Abbildung 70; kontaktiert ist eine 100µm-Elektrode (die Punkte auf den anderen Elektroden sind Abdrücke durch die Nadel von vorherigen Messungen)*

7.2.2 Einflüsse des Elektrodenmaterials

Gerade die Frage des chemischen Verhaltens des Materials der Elektrode stellte einen wesentlichen Punkt bei der Entscheidung dar, ob dieses Material als Mikroelektrode eingesetzt werden konnte oder nicht. So sollte an den Modellelektroden nur die zu untersuchende Reaktion des Sauerstoffein- und -ausbaus an YSZ ablaufen. Jegliche Nebenreaktionen hätten das Ergebnis der impedanzspektroskopischen Untersuchungen verfälscht.

7.2.2.1 Silberelektroden

Wie bereits im Abschnitt 7.1.1.2, ii erwähnt wurde, waren die Silber-auf-Titan Schichten die ersten, die sich bedingt zur Mikrostrukturierung und Messung eigneten. Zwar neigten die Schichten noch zum Aufreißen und zur Ausbildung von Poren, die Filme blieben jedoch über einen langen Zeitraum elektrisch leitfähig. Für erste Testläufe von Fotolithografie und Impedanzspektroskopie waren sie daher durchaus brauchbar. Trotz der sehr schlechten Ausbeute an unversehrten Mikroelektroden, wurden an diesen auch die ersten impedanzspektroskopischen Messungen durchgeführt. Bereits bei den ersten derartigen Versuchen wurde klar, dass Silberelektroden für diese Art von Messungen absolut ungeeignet waren. Bei Probertemperaturen von 400-500°C waren beim Anlegen eines Messsignals mit 50mV Amplitude im Mikroskop sofort Degenerationerscheinungen an der Mikroelektrode zu erkennen. Diese begannen am Rand der Elektrode und pflanzten sich innerhalb weniger Minuten in Richtung kontaktiertem Elektroden-Zentrum fort. Bei relativ niedrigen Messfrequenzen (unter 5Hz) konnte man erkennen, dass es dabei eine konzentrische Zone gab, die sich entsprechend der angelegten Frequenz periodisch ausdehnte und zusammenzog. Ob die Degeneration der Elektrode dabei ein Resultat dieser mutmaßlichen Reaktionszone war, oder ein zusätzlicher Effekt, konnte nicht geklärt werden. Die Mutmaßung, dass es sich dabei um einen Spill-over-Effekt von Sauerstoff^[13, 14] handeln könnte, würde zwar sehr gut mit der Theorie im Einklang stehen; weiter untersucht wurde der Effekt aufgrund der Degeneration der Mikroelektroden jedoch nicht. In der folgenden Abbildung sind die beschriebenen Degenerationseffekte an den Silber-Mikroelektroden illustriert.

Durch die beschriebenen raschen Veränderungen an den Silberelektroden konnten keine stabilen Rahmenbedingungen gewährleistet werden. Da die Degenerationerscheinungen vermutlich mit einer Oxidationsreaktion im Zusammenhang gestanden sein dürften, wurden in weiterer Folge alle Edelmetallfilme die vollständig oder teilweise aus Silber bestanden, weder mikrostrukturiert noch elektrochemisch untersucht. Konkret handelte es sich um die bei Raumtemperatur gesputterte 400nm-Silberschicht mit 10nm Titan als Bufferlayer sowie um das heiß abgeschiedene Zweischichtsystem Silber auf Gold.

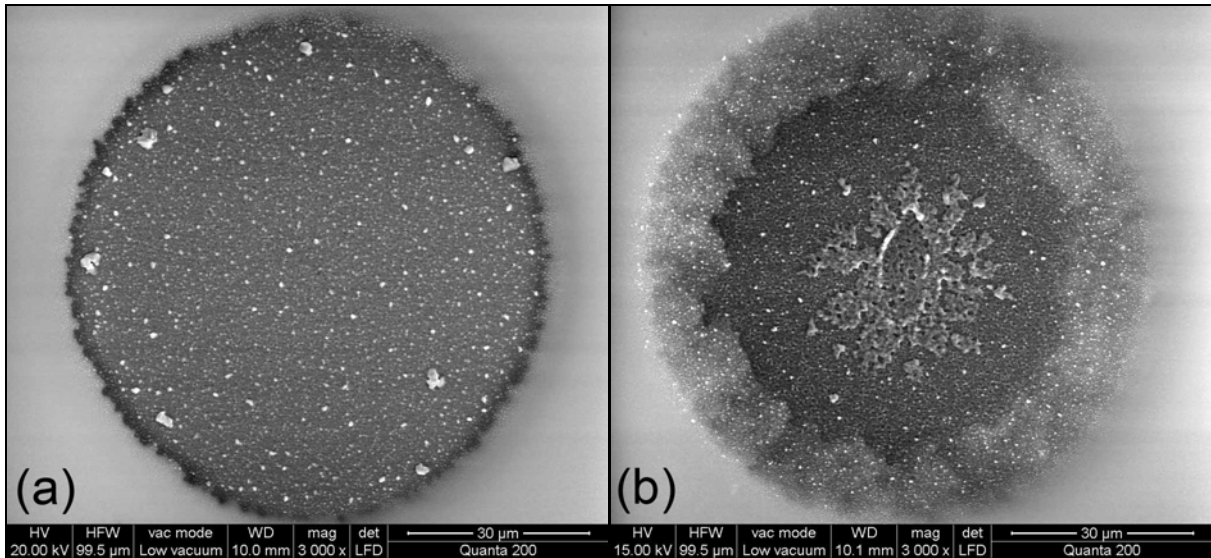


Abbildung 73: (a) Mikroelektrode aus 100nm Ag auf 10nm Ti vor der Messung. (b) Elektrode der gleichen Probe nach etwa fünfminütiger Messung mittels Impedanzspektroskopie (Amplitude 50mV) bei 400-500°C. Zur Kontaktierung wurden Wolfram-Nadeln eingesetzt.

7.2.2.2 Goldelektroden

Die Mikroelektroden aus Gold waren durch Sputtern auf 650°C heißes YSZ und anschließende Standardlithografie mit Königswasserätzung hergestellt worden. Die Schichtdicke betrug 500nm. Die Elektroden zeigten sich bei den impedanzspektroskopischen Messungen bei erhöhter Temperatur wesentlich oxidationsstabiler als jene aus Silber, was auch relativ leicht begründet werden konnte. Gold ist aufgrund seiner Stellung in der Spannungsreihe der Metalle (der „Flüssigelektrochemie“) edler als Silber ^[2] und somit auch entsprechend oxidationsbeständiger. Bei den impedanzspektroskopischen Messungen zeigten die Gold-Mikroelektroden keinerlei Degradationseffekte.

Bei den Goldelektroden trat jedoch ein anderes Problem auf, das eine Charakterisierung der elektrochemischen Prozesse der O₂-Reduktion an Gold nicht möglich machte. Die ersten Messungen an Gold-Mikroelektroden wurden bei 500°C durchgeführt. Da bei dieser Temperatur nur ein viel zu geringer Teil des Impedanzspektrums in einer vernünftigen Zeit und in einer akzeptablen Qualität aufgenommen werden konnte (siehe Abbildung 74), wurde die Temperatur erhöht. Bei Temperaturen über 800°C begannen die Goldelektroden jedoch merklich zu rekristallisieren. Die durch Lithografie erreichte definierte Geometrie ging dabei verloren, wie in Abbildung 75 gezeigt. Diese sich über mehrere Messungen erstreckende Deformation der anfangs kreisförmigen Mikroelektroden machte eine Auswertung der so gemessenen Daten praktisch unmöglich. Eine Vernachlässigung der Geometrieänderungen hätte einen schwerwiegenden systematischen Fehler

nach sich gezogen und erschien somit nicht als sinnvoll. Aus diesen Gründen wurden keine weiteren Versuche mit Goldelektroden mehr unternommen.

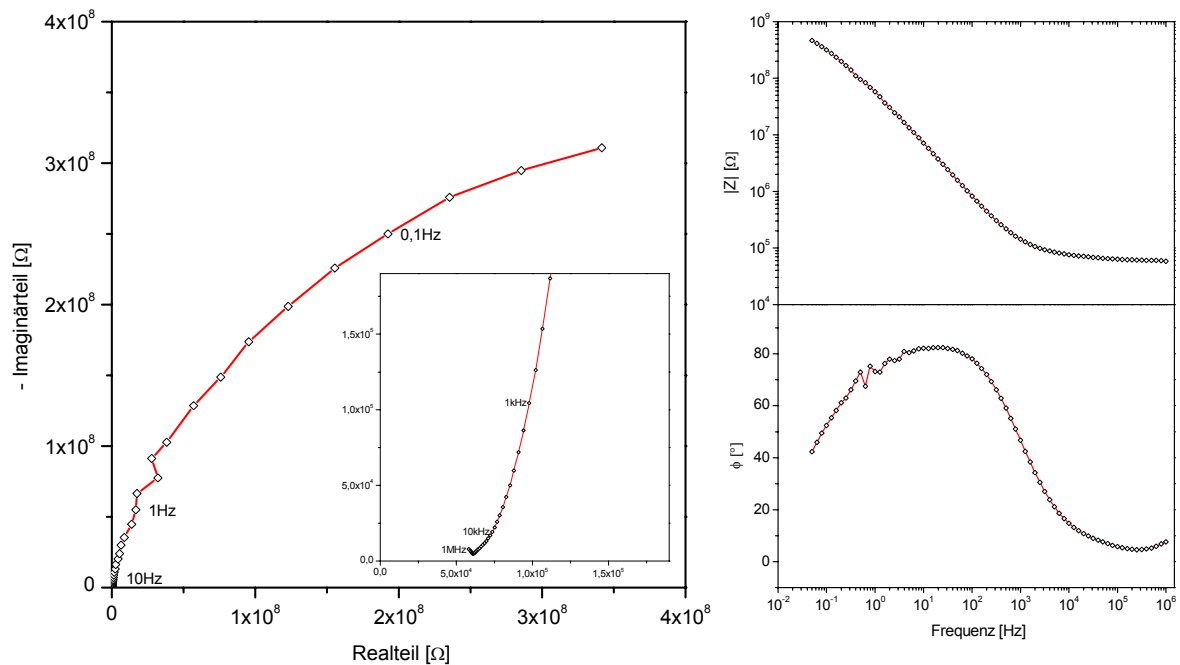


Abbildung 74: Impedanzspektrum einer Gold-Elektrode, 80 μm $\varnothing$, Messtemperatur: 700°C; Links: Ortskurve (Insert: Vergrößerter Ausschnitt, Achsenabschnitt durch Ende des Ionenleitungshalbkreis erkennbar); Rechts: Bode-Plot

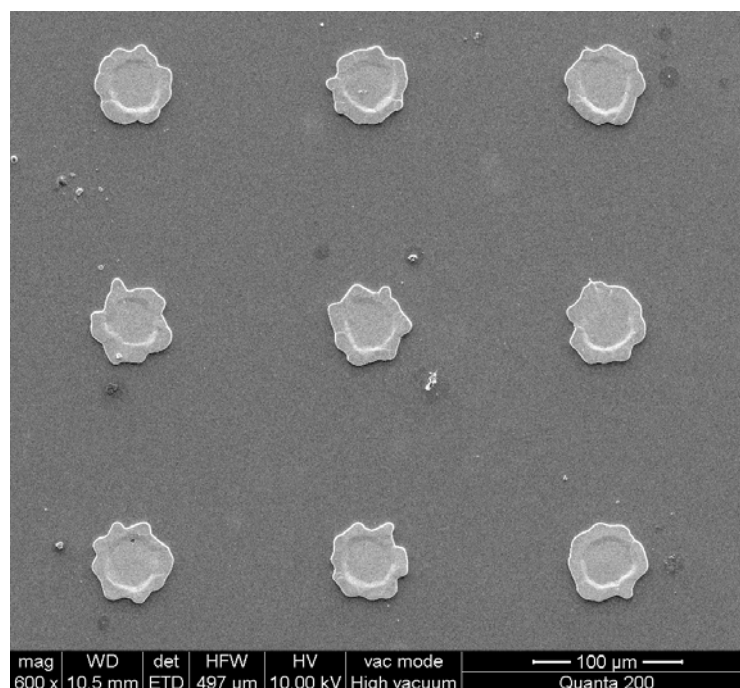


Abbildung 75: 80 μm -Goldelektroden nach 800°C

7.2.2.3 Platinelektroden

Die Pt-Mikroelektroden wurden aus heiß abgeschiedenen (700°C) Platinschichten mit etwa 300nm Dicke durch Standardlithografie und ätzen in siedendem Königswasser hergestellt. Da der nachfolgende Temperschritt bei 700°C durchgeführt worden war, wurden die ersten Impedanzspektren an Pt-Mikroelektroden bei selbiger Temperatur gemessen. Bei 700°C konnte bereits ein Großteil des Impedanzspektrums im Frequenzbereich von 10^6 - 10^2 Hz aufgenommen werden. Voraussetzung dafür war allerdings eine ausreichend dick aufgepinselte poröse Silber-Gegenelektrode um das Signal-Rauschverhältnis im unteren Frequenzbereich zu verbessern. Um im gleichen Frequenzbereich das gesamte Spektrum abbilden zu können, wurde die Temperatur für die Messung weiter bis auf 950°C erhöht. Die Platinelektroden verkrafteten diese Behandlung ohne erkennbare Veränderungen. Auch an den Impedanzspektren von bereits mehrmals aufgeheizten Proben waren keine Unterschiede oder Tendenzen zu erkennen. Lediglich nach mehrstündiger Lagerung bei 950°C war eine geringe Korngröberung zu verzeichnen. Die Gegenelektrode aus Silber gab bei diesen Temperaturen jedoch innerhalb weniger Minuten w.o., wodurch die späteren Messungen üblicherweise nur bis 900°C durchgeführt wurden. Um die Hochtemperaturstabilität der Pt-Mikroelektroden zu testen, wurde eine Probe – jedoch ohne Gegenelektrode – für 15min auf 1100°C hochgeheizt. Auch diese Temperatur führte lediglich zu einer minimalen Vergröberung des im Mikroskop sichtbaren Korns der Pt-Schicht.

Verglichen mit allen anderen untersuchten Edelmetallschichten und Schichtkombinationen, wiesen die heiß abgeschiedenen Platinelektroden die mit Abstand besten Eigenschaften auf. Dies war auch der Grund, warum Platin als Modellsystem für die vorliegende Arbeit eingesetzt wurde.

7.2.3 Drifteffekte

Da es sich bei der untersuchten Reaktion der O_2 -Reduktion um eine Oberflächenreaktion handelte, wurde eine relativ große Streuung der Messergebnisse erwartet. Daher sollten pro Mikroelektrode 5-10 Impedanzspektren hintereinander aufgenommen werden um die Streuung durch Mittelwertbildung kompensieren zu können. Bereits bei den ersten Versuchen mit mehreren Messungen pro Elektrode zeigte sich ein deutlicher Trend der aufeinanderfolgenden Impedanzspektren. Die Gesamtimpedanz driftete teilweise zu immer höheren Werten (siehe Abbildung 76) in manchen Fällen wurde sie immer niedriger. Bei manchen Mikroelektroden war zuerst ein größer werden und nach Messung einiger Spektren ein Verkleinern der gemessenen Halbkreise zu beobachten. Ein Beispiel für diesen Fall ist in Abbildung 77 dargestellt. Wodurch diese Drifteffekte ausgelöst wurden, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Erste Vermutungen gingen in Richtung Thermospannung, welche durch die Vielzahl an verwendeten Metallen (Mikroelektrode: Pt, Nadel: Pt/Ir, Nadelhalter: Messing) generiert werden hätte können. Es konnte zwar eine Spannung an der kontaktierten und nicht mit dem Impedanzanalysator verbundenen Probe abgegriffen werden, jedoch schwankten die gemessenen Werte etwa um den Faktor fünf. Nebenbei war die Messung dieser Spannung nicht reproduzierbar durchführbar.

Da dieses Problem des „Davonlaufens“ der Spektren bei aufeinander folgenden Messungen trotz zahlreicher Versuche nicht unterbunden oder verstanden werden konnte, wurde ein anderer Weg gewählt um vergleichbare Messresultate zu erhalten. Pro Mikroelektrode wurde nun immer nur ein Impedanzspektrum aufgenommen. Da sich die unterschiedlichen Elektroden aufgrund ihrer identen Vorgeschichte nicht voneinander unterscheiden konnten, musste es sich bei den gemessenen Impedanzspektren um äquivalente und miteinander vergleichbare Messresultate handeln.

Diese Methode bei der immer nur die Startwerte einer jeden Elektrode gemessen wurden, bedeutete zwar einen deutlich höheren Arbeitsaufwand als Mehrfachmessungen, das Problem der beschriebenen Drifts in den Messwerten wurde damit jedoch umgangen. Bei allen folgenden Messungen wurden daher auch nur die Startspektren von jeweils einer Mikroelektrode aufgezeichnet.

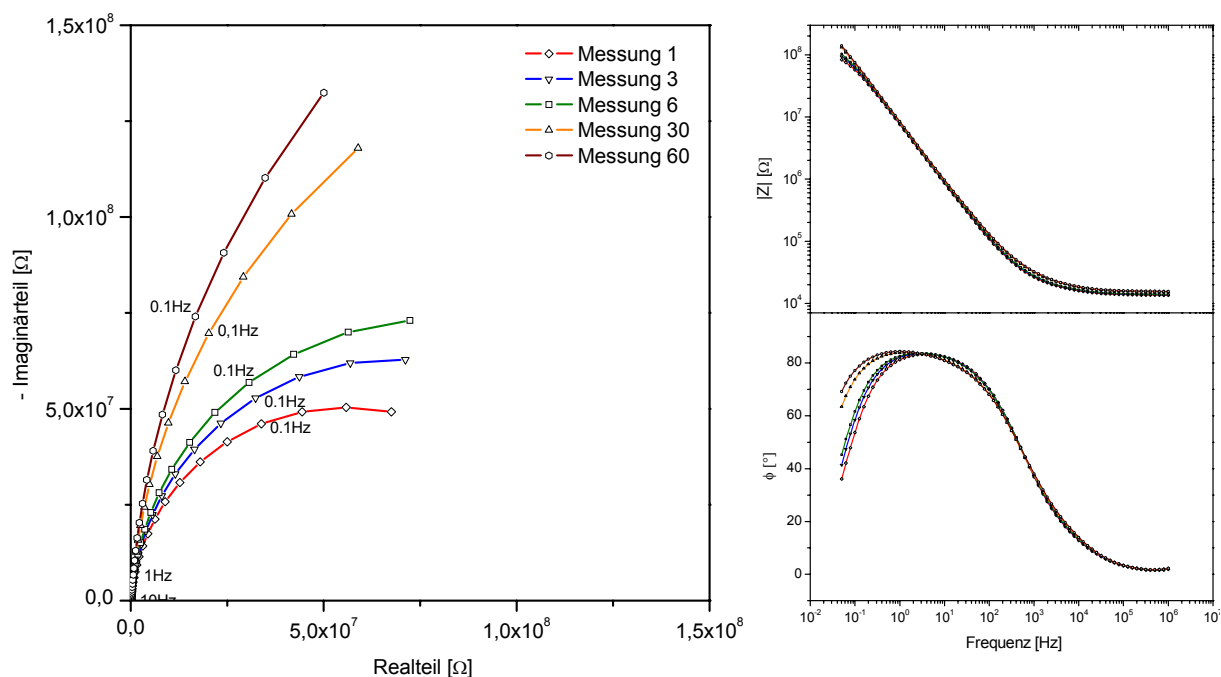


Abbildung 76: Impedanzspektren einer 100µm-Mikroelektrode, Serienmessung
Temperatur: 700°C; Spannungsamplitude: 50mV; Nadeln: Pt/Ir

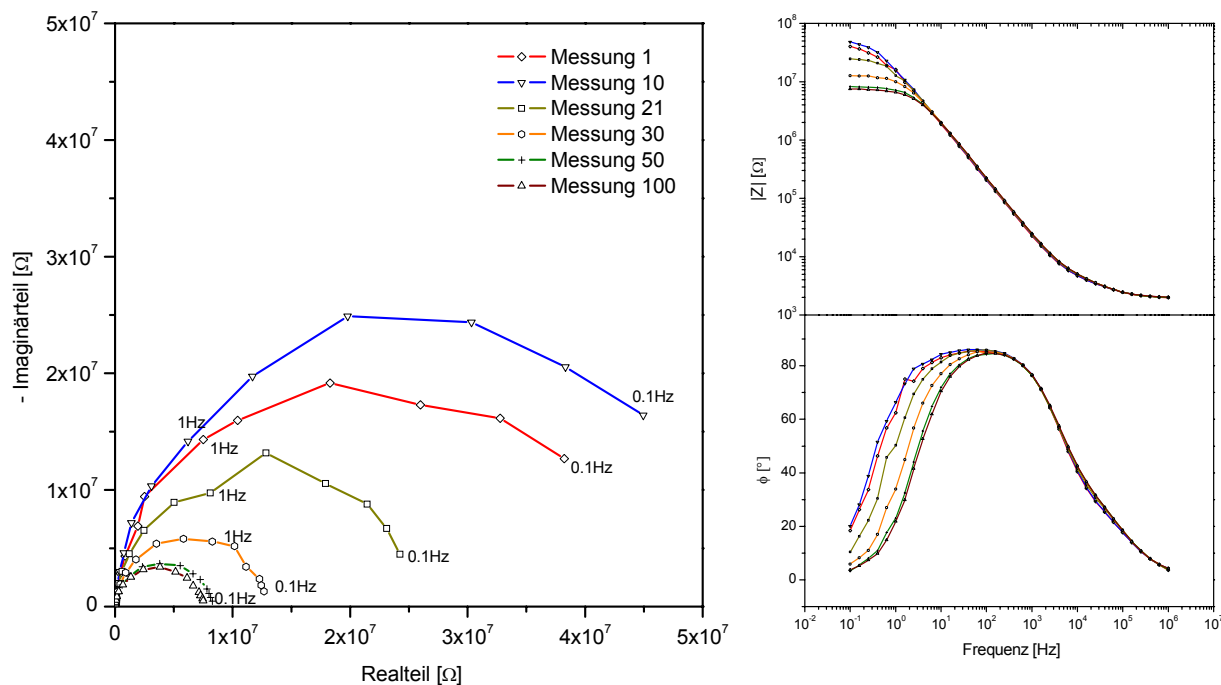


Abbildung 77: Impedanzspektren einer 100µm-Mikroelektrode, Serienmessung
Temperatur: 700°C; Spannungsamplitude: 10mV; Nadeln: Pt/Ir

7.2.4 Einfluss der Nadeln

7.2.4.1 Nadelmaterial

Die zur Kontaktierung verwendeten Nadeln spielten eine nicht unwesentliche Rolle bei der Planung eines geeigneten Messaufbaus. Einen wichtigen Parameter dabei stellte das verwendete Material dar. Für Messungen bei den angestrebten Temperaturen an Luft war Wolfram aufgrund seiner Oxidationsanfälligkeit nicht geeignet.

Eine andere Möglichkeit stellten Pt/Ir-Nadeln dar. Sie waren hochtemperatur- und oxidationsbeständig und konnten durch Ausglühen in einer Brennerflamme relativ einfach regeneriert werden um Oxidschichten oder Verunreinigungen zu entfernen. Der große Nachteil dieser Nadeln waren die relativ hohen Kosten von etwa 80€ pro Stück. Somit musste versucht werden, die Pt/Ir-Nadeln möglichst oft wieder zu verwenden, da sie bei den Messungen verschiedensten Alterungseffekten unterworfen waren. Einer dieser angesprochenen Effekte war ein mit steigender Messanzahl zunehmendes stumpfer werden der Spitze. Eine weitere Beeinträchtigung der Nadelqualität stellte „kleben“ gebliebenes Elektrodenmaterial dar, das sich an der Spitze ansammelte. Beides war insofern ein Problem, da sich mit einer Veränderung der Nadelspitze auch die Qualität der Kontaktierung veränderte. Ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis oder unterschiedliche Abkühlung der Mikroelektrode (Details siehe 7.2.4.2) waren die Folge. Die akkumulierten Klümpchen konnten teilweise durch eine Behandlung im Ultraschallbad wieder entfernt werden. Ein Schärfen der Nadeln erfolgte durch vorsichtiges Anschleifen auf SiC-Papier (Körnung 1000). Um anhaftendes Schleifmaterial zu entfernen, wurde die angespitzte Pt/Ir-Nadel anschließend im Ultraschallbad gereinigt. Da eine derartige Behandlung nicht immer sofort den erwünschten Erfolg brachte, wurde das Ergebnis zunächst unter dem Mikroskop beurteilt und der Schärf-Vorgang gegebenenfalls wiederholt. Diese Prozedur stellte, was die Arbeitszeit betraf, insofern einen großen Faktor dar, als dass sie nach etwa 10-20 kontaktierten Mikroelektroden durchgeführt werden musste. Zum eigentlichen Schärfprozess kamen dabei auch noch der Ein- und Ausbau der Nadeln bei Ofentemperaturen von 700-900°C. Außerdem stellten diese Manipulationen an den Nadelhalterungen immer ein gewisses Risiko für die Probe dar. Um diese Schwachpunkte der Pt/Ir-Nadeln zu umgehen, wurde versucht, andere Nadelmaterialien einzusetzen.

Als kostengünstige Alternative wurden daher Akupunkturnadeln aus Edelstahl (DONGBANG Acupuncture Inc., Großbritannien) getestet. Diese verzündeten ähnlich den Wolfram-Nadeln bereits bei 700°C relativ rasch. Ein Nebeneffekt war, dass sich die damit gemessenen Werte etwas von jenen mit Pt/Ir-Nadeln unterschieden. Aufgrund dieser beiden Eigenschaften wurden keine weiteren Messungen mit den Edelstahl-Akupunkturnadeln durchgeführt.

Eine weitere Möglichkeit stellten vergoldete Akupunkturnadeln (EGON 0.4, Pierenkemper, Deutschland) dar. Bei diesen war der Grundkörper aus Edelstahl mit einer Goldschicht unbekannter Dicke überzogen. Durch die Goldschicht war die Zunderbeständigkeit des Materials merklich erhöht. Bei 700°C mussten die Nadeln etwa nach 10-15 Messungen getauscht werden. Dies war zwar, was die Wechselrate betraf, keine Verbesserung verglichen mit den Pt/Ir-Nadeln, jedoch fiel aufgrund des deutlich niedrigeren Preises der vergoldeten Akupunkturnadeln der zeitraubende Schärfprozess weg – die Nadeln wurden einfach verworfen. Vor allem bei Temperaturen bis 700°C stellten somit die vergoldeten Akupunkturnadeln eine gute Alternative für die Pt/Ir-Nadeln dar. Bei hohen Temperaturen um die 900°C war der Schutz durch die Goldschicht jedoch praktisch nicht mehr gegeben. Nach 3-5 Messungen waren die vergoldeten Akupunkturnadeln zu stark verzundert um weiter verwendet werden zu können. Hier eigneten sie sich nur bedingt mit der Konsequenz sehr häufigen Nadelwechselns. Außerdem konnte mit den unternommenen wenigen Messungen nicht genau genug beurteilt werden, ob die Goldschicht auf der Nadel einen Einfluss auf die Mikroelektrode haben könnte. Die Abweichungen von den Werten, welche mit Pt/Ir-Nadeln gemessen wurden, waren jedoch eindeutig geringer als bei Verwendung reiner Edelstahlnadeln.

Die Versuche mit den vergoldeten Nadeln waren relativ spät durchgeführt worden. Um die Vergleichbarkeit der gemessenen Werte auf alle Fälle zu gewährleisten und da keine der Alternativen eine eindeutige Überlegenheit gegenüber den Pt/Ir-Nadeln aufzeigte, wurden sämtliche für die Auswertung herangezogenen Spektren mit Hilfe von Pt/Ir-Nadeln gemessen.

7.2.4.2 Größenverhältnis Nadelspitze zu Mikroelektrode

Wie bereits kurz angeschnitten, stellte die Abkühlung der Elektroden beim Kontakt mit der relativ kalten Nadelspitze – diese hatte etwa Raumtemperatur – einen weiteren wichtigen Einflussfaktor für die Versuchsplanung dar. Grund für eine Berücksichtigung dieses Effekts lag in der Natur der untersuchten Reaktionen. Sämtliche Vorgänge wiesen eine starke thermische Aktivierung auf. Eine geringe Änderung der Temperatur hätte bereits deutlich messbare Auswirkungen auf die Leitfähigkeit des Materials gehabt. Da die Temperaturabhängigkeiten der O₂-Reduktionsschritte ebenfalls eine Frage darstellten, die es in der vorliegenden Arbeit zu klären galt, war die Berücksichtigung von Änderungen der Elektrodentemperatur von großer Bedeutung. Das Maß der angesprochenen Abkühlung bei der Kontaktierung hing dabei vom Verhältnis der Größe der Nadelspitze und der kontaktierten Mikroelektrode ab. Somit waren zwei Szenarien möglich.

Im einen Fall blieb die Größe der Mikroelektroden praktisch konstant, die Nadelspitze wurde jedoch mit jeder Messung stumpfer (siehe 7.2.4.1). Dies hatte zur Folge, dass die Temperatur der späteren Messungen etwas unter jenen mit neuer Nadel lag. Bei relativ großen Elektroden ($>100\mu\text{m}$) spielte dieser Effekt nur eine geringe Bedeutung. Im Fall der Ionenleitung fiel der resultierende Fehler kleiner als die Abweichungen der Elektrodengröße (ca. 1%) aus. Bei den kleinsten verwendeten Elektroden mit $50\mu\text{m}$ Durchmesser, waren dabei jedoch deutlich größere Abweichungen festzustellen. Die Standardabweichung der Resultate für die Ionenleitfähigkeit war bei diesen Proben etwa um den Faktor drei bis vier größer, als der Wert, der nur aufgrund von Schwankungen in der Elektrodengröße zu erwarten gewesen wäre.

Der zweite Grenzfall war eine annähernd konstante Nadelspitze und eine stark variierende Elektrodengröße. Die kleinere Elektrode kühlte dabei naturgemäß stärker ab, als die größere. Dies wurde als Nebeneffekt gerade durch den Einsatz unterschiedlich großer Mikroelektroden provoziert, stellte jedoch ein Problem dar, was die Vergleichbarkeit von Daten betraf, welche an Mikroelektroden mit unterschiedlichen Durchmessern gemessen worden waren. Diese Vergleichbarkeit war aber eine Grundvoraussetzung um die Geometrieabhängigkeiten der Widerstände von Elektroden beurteilen zu können.

Somit hatten die gezielte Variation von Elektrodengröße einerseits und die unbeabsichtigte Änderung der Nadelspitze andererseits zwei bedeutende Einflüsse auf das gesamte Experiment. Erstens war die exakte Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wurde, unbekannt. Und Zweitens waren die Temperaturen von Mikroelektroden variabler Größe unterschiedlich groß. Die Konsequenzen dieser Tatsachen für die durchgeführten Messungen werden im folgenden Punkt erläutert.

7.2.5 Temperatureffekte

7.2.5.1 Ermittlung der tatsächlichen Temperatur einer Mikroelektrode

Ein Grund für die Abweichung der tatsächlichen Temperatur der Mikroelektrode von der Set-Temperatur des Miniatur-Ofens im Messstand war die bereits abgehandelte Abkühlung durch den Kontakt mit der Nadel. Ein weiterer Einflussfaktor bestand in der räumlichen Entfernung der Mikroelektrode vom Thermoelement im Ofen durch dazwischen befindliches Material wie Al_2O_3 -Plättchen, Gegenelektrode und YSZ-Keramik (siehe Abbildung 68).

Um beide Temperaturabweichungen zu berücksichtigen, wurde eine Korrekturrechnung angestellt. Basis für diese Rechnung bildete die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten YSZ. Die Leitfähigkeit von YSZ zeigt – wie im Punkt 6.1.2.2 bereits in allgemeiner Form angeführt – folgende Temperaturabhängigkeit ^[27]:

$$\sigma_{\text{ion}} = 163 \cdot \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot e^{-\frac{0.79 \text{eV}}{k \cdot T}} \quad \text{Gleichung 29}$$

nach Umformung erhält man:

$$T = -\frac{0.79 \text{eV}}{k \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{\text{ion}}}{163 \cdot \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}\right)} \quad \text{Gleichung 30}$$

Der Wert von 0.79eV ist die Aktivierungsenergie des zugrunde liegenden Prozesses bei Temperaturen oberhalb von etwa 650°C. Die zur Berechnung der tatsächlichen Temperatur notwendige Ionenleitfähigkeit wurde dabei aus dem entsprechenden Widerstandswert im Impedanzspektrum ermittelt. Bei Verwendung von kreisförmigen Mikroelektroden mit dem Durchmesser d_{ME} wurde die Ionenleitfähigkeit aus dem Bulk-Widerstand folgendermaßen berechnet ^[6] (siehe auch 6.2.4.3):

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{1}{2 \cdot d_{\text{ME}} \cdot R_{\text{bulk}}} \quad \text{Gleichung 31}$$

Eine anschauliche Berechnung mit konkreten Messdaten wird im Unterpunkt 8.4.1 im folgenden Kapitel zur Auswertung der gemessenen Impedanzdaten durchgeführt.

7.2.5.2 Vergleichbarkeit der Messresultate von unterschiedlich großen Mikroelektroden

Wie bereits im vorangegangenen Punkt 7.2.4.2 erläutert, wurde durch unterschiedlich starke Abkühlung bei der Kontaktierung von Mikroelektroden unterschiedlicher Größe die Vergleichbarkeit der Messresultate erschwert. Als Gegenmaßnahme wurden die Impedanzmessungen bei sämtlichen verwendeten Elektrodengrößen nicht nur bei einer bestimmten Temperatur durchgeführt, sondern bei mehreren Temperaturen innerhalb eines Intervalls. Konkret wurden als Set-Temperaturen am Ofenregler alle 50°C-Schritte zwischen 700 und 900°C eingestellt. Nach Interpolation zwischen den gemessenen Temperaturen konnten nun die gesamten Intervalle verglichen werden. Auch wenn diese Intervalle bezüglich ihrer Temperatur nicht exakt übereinander lagen, so gab es doch einen großen Überlappungsbereich, der zur Beurteilung der Messresultate herangezogen werden konnte. In den beiden folgenden Diagrammen ist der Vorteil einer derartigen Messführung illustriert.

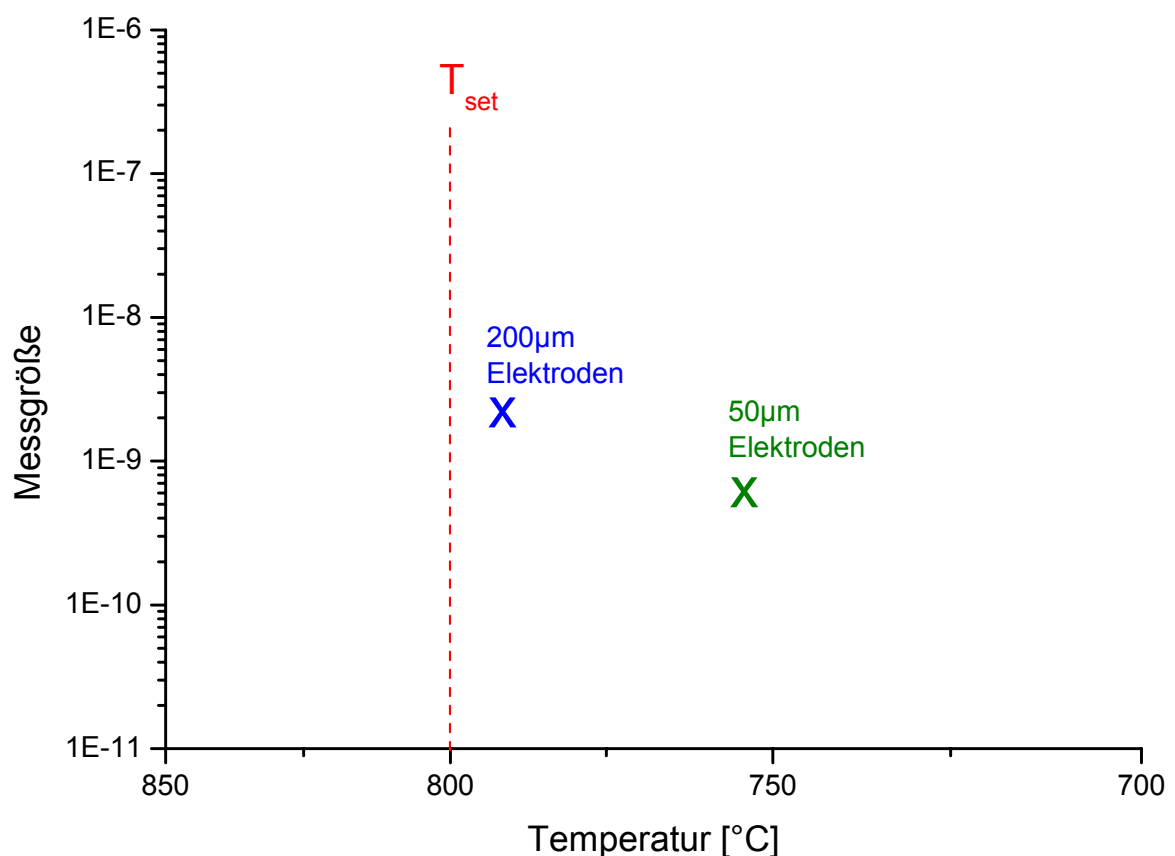


Abbildung 78: Messresultat bei nur einer Set-Temperatur

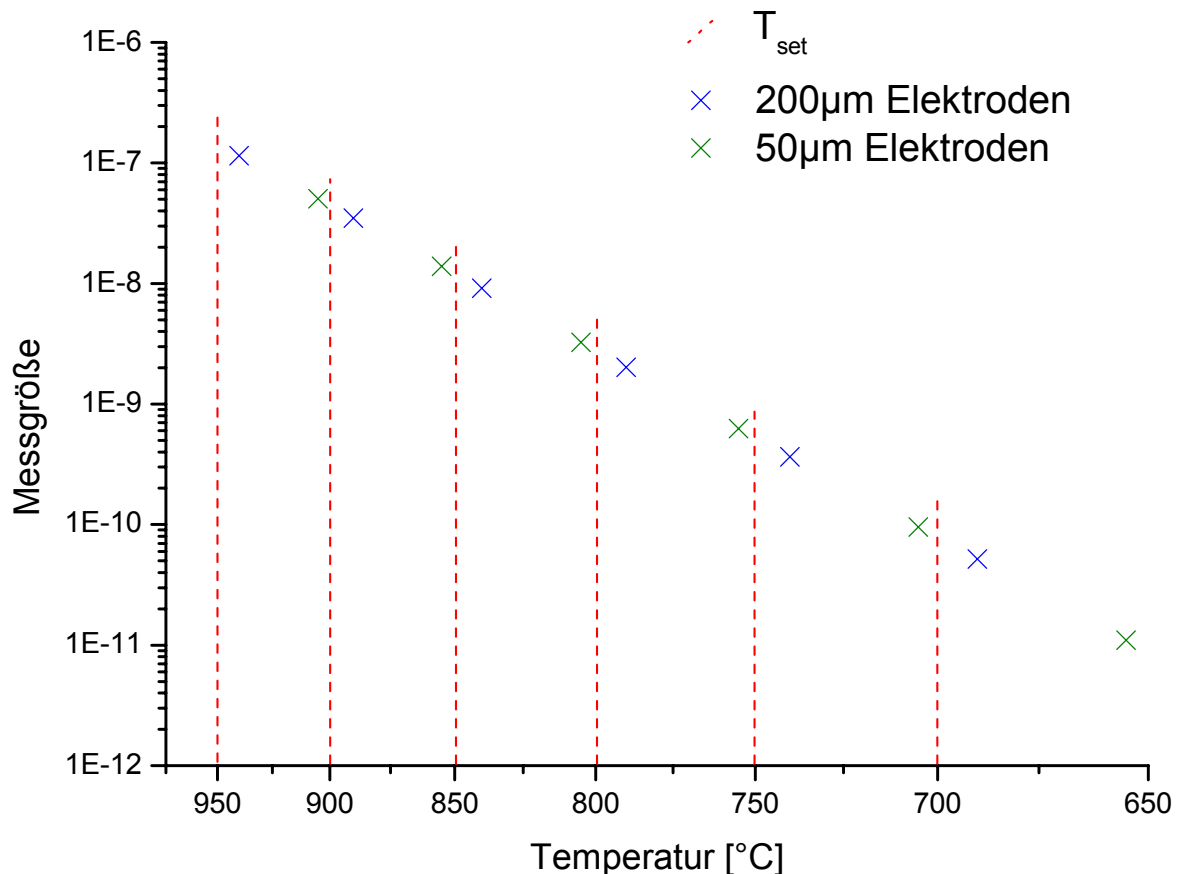


Abbildung 79: Resultat bei Messung über ein Temperaturintervall

Bei nur einer Set-Temperatur (Abbildung 78) unterschieden sich die Ergebnisse aufgrund der unterschiedlichen Temperatur der Elektroden. Um diese Resultate vernünftig vergleichen zu können, wären noch weitere Schritte notwendig. In Abbildung 79 sind die Messresultate bei Messungen über ein Temperaturintervall dargestellt. Zwar liegen auch hier die Einzelmessungen nicht übereinander, jedoch ist sofort ersichtlich, dass beide Gruppen auf der gleichen Ausgleichsgeraden zu liegen kommen. Somit sind die an unterschiedlich großen Elektroden gemessenen Werte aufgrund der Ausgleichsgerade vergleichbar.

Die Entscheidung für diese Art der Messdurchführung führte zwar zu einem erheblichen Mehraufwand was die Anzahl an Einzelmessungen betraf, jedoch wurde die Interpretation der erhaltenen Daten enorm erleichtert. Ein weiterer Vorteil bestand darin, dass aus den auf diese Art und Weise gesammelten Daten mit marginalem Aufwand die Aktivierungsenergie der entsprechenden Elementarprozesse quasi als Beifang ermittelt werden konnte.

7.2.6 Durchführung einer typischen Messung

Alle für die Auswertung relevanten Daten wurden an Platin-Mikroelektroden gemessen. Die nominelle Schichtdicke des Pt-Film betrug 300nm. Um auch Unterschiede aufgrund einer unterschiedlichen Probenpräparation so gering wie möglich zu halten, wurde zur Mikrostrukturierung eine Fotomaske eingesetzt, die es ermöglichte, alle untersuchten Elektrodendurchmesser auf eine Probe aufzubringen (siehe Abbildung 64). Die Pt-Elektroden auf YSZ waren nach der Mikrostrukturierung 48 Stunden bei 700°C getempert worden. Der Aufbau der gesamten Probe entsprach dem in Abbildung 67.

Die Messung wurde bei einem Set-Wert von 700°C gestartet. Zur Kontaktierung der Elektroden wurden Pt/Ir-Nadeln eingesetzt. Die impedanzspektroskopischen Messungen wurden mit einem hochauflösenden Impedanzspektrometer (High Resolution Dielectric Analyzer, Novocontrol Technologies, Deutschland) in einem Frequenzbereich von 1MHz bis zu 50mHz mit fünf Messpunkten pro Dekade durchgeführt. Die Spannungsamplitude des Messsignals war 10mV. Pro Temperatur wurden je nach verfügbarer Gesamtanzahl an Elektroden einer Größe fünf bis zehn Spektren aufgenommen. Vor einer Erhöhung der Temperatur mussten die Elektroden dekontaktiert werden, da durch die Wärmedehnung der Probe die Nadelspitze bzw. die Mikroelektrode beschädigt hätte werden können.

8 Ergebnisse und Interpretation

In diesem Kapitel soll die Auswertung der Impedanzspektren, deren Messung im Punkt 7.2 erläutert wurde, dargelegt und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert werden. Da jedoch aufgrund der verschiedenen Probengeometrien sowie der Vielzahl an Einzelmessungen eine komplette Abhandlung der Auswertung aller gemessenen Daten zu umfangreich erscheint, wird das Auswerteverfahren exemplarisch anhand der Impedanzspektren von 100µm-Platin-Elektroden der Probe Pt.023 (siehe Abbildung 80; zweite Reihe von oben) demonstriert. Es soll daher an dieser Stelle explizit darauf verwiesen werden, dass sämtliche andere Elektrodentypen dem gleichen Procedere unterzogen wurden.

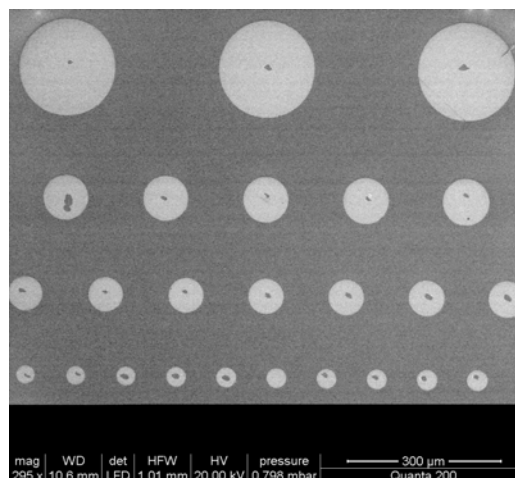


Abbildung 80: Probe Pt.023 nach der Messung. Zu sehen sind Elektroden von 200, 100, 80 und 50µm Größe

8.1 Tatsächliche Elektrodendurchmesser

Die Durchmesser der zur Messung verwendeten Mikroelektroden wurden nach abgeschlossener Impedanzspektroskopie am Lichtmikroskop vermessen. Die Ergebnisse nach Mittelwertbildung sind in Tabelle 5 aufgeführt. Diese Werte wurden für die folgenden Berechnungen von Elektrodenfläche und Umfang eingesetzt.

Tabelle 5: Tatsächliche Elektrodendurchmesser

		200µm	100µm	80µm	50µm
Pt.023	MW	190,2	89,5	69,2	40,2
	Stabw	1,9	2,9	2,2	1,7
	Stabw in %	1,0%	3,2%	3,2%	4,2%
Pt.024	MW	192,6	91,5	71,7	41,5
	Stabw	2,0	2,7	2,0	1,4
	Stabw in %	1,1%	2,9%	2,8%	3,3%

8.2 Impedanzspektren

Die Impedanzspektren aller Platinelektroden wiesen bei sämtlichen Messtemperaturen prinzipiell das gleiche Erscheinungsbild auf. Durch die hohen Temperaturen war der Bulk-Halbkreis bei Frequenzen unter 1MHz, bei denen die Messungen durchgeführt wurden, nicht mehr sichtbar. Der Elektrolyt machte sich nur noch durch seinen ohm'schen Anteil in Form eines Achsenabschnittes bemerkbar. Dieser ist im Insert von Abbildung 81 gut erkennbar. Der von Elektrodeneffekten herrührende Teil des Spektrums wies im Hochfrequenzteil immer eine Schulter auf, welche relativ schlecht vom folgenden, sehr großen Halbkreis getrennt war. Diese Schulter ist ebenfalls im Insert von Abbildung 81 zu sehen.

Die in Abbildung 81 gezeigten Spektren von 100µm-Elektroden der Probe Pt.023 stellen eine repräsentative Auswahl aller an dieser Elektrodengröße gemessenen Impedanzspektren dar. Für die Abbildung wurde dabei bei jeder Temperatur jene Messung ausgewählt, welche möglichst den Durchschnitt aller bei diesen Bedingungen gemessenen Spektren entspricht.

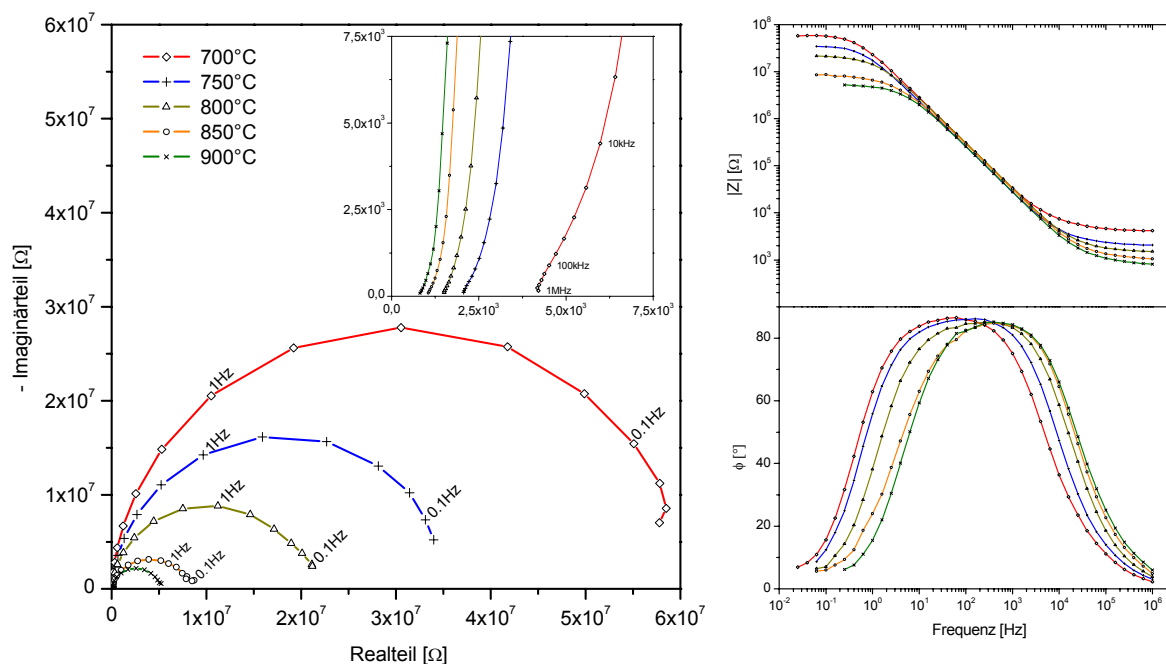


Abbildung 81: Impedanzspektren von sechs 100µm-Elektroden der Probe Pt.023 bei sechs verschiedenen Temperaturen; Insert: Ausschnitt der Ortskurve in dem die Achsenabschnitte, verursacht durch die Bulk-Widerstände sowie die im Text angesprochene Schulter, erkennbar sind.

8.3 Parametrisierung der Impedanzdaten

Mit dem unter Punkt 6.2.5 angeführten Ersatzschaltbild (Abbildung 14b, Seite 42) konnten beim Fit-Prozess mit Z-View (Scribner Associates, North Carolina, USA) keine zufrieden stellenden Ergebnisse – d.h. keine physikalisch sinnvollen Parameter – erhalten werden. Somit wurde versucht, die Parametrisierung anhand eines empirisch aufgestellten Ersatzschaltbildes durchzuführen. Da die gemessenen Spektren keine idealen Halbkreise enthielten, wurden anstatt der Kapazitäten die im Punkt 6.3.2 erwähnten Konstant-Phasen-Elemente eingesetzt. Die Entscheidung für das empirische Schaltbild wurde aufgrund mehrerer Überlegungen getroffen. Die Ionenleitung in YSZ manifestierte sich aufgrund des abgedeckten Frequenzbereichs lediglich als Achsenabschnitt. Daher wurde nur der resistive Anteil des Bulks berücksichtigt. Das Elektrodenspektrum, bestehend aus einer kleinen Schulter im Hochfrequenzteil und einem großen Halbkreis, wird als zwei verschmolzene Halbkreise interpretiert. Daher die beiden RQ-Glieder in Serie.

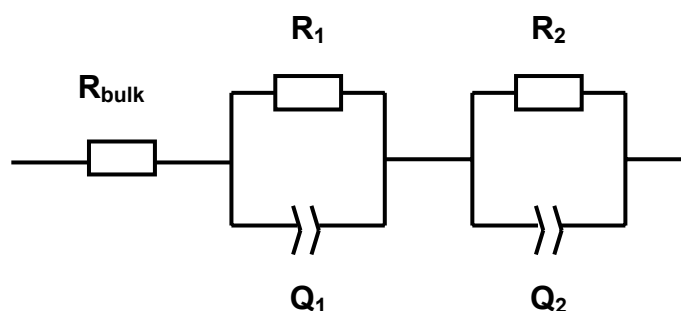


Abbildung 82: Zur Parametrisierung verwendetes empirisches Ersatzschaltbild

Das verwendete, in Abbildung 82 gezeigte Schaltbild, ermöglichte eine gute Wiedergabe der resistiven Teile des Spektrums bei gleichzeitig guter Fit-Qualität. Ob dieses Ersatzschaltbild die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse richtig beschreibt, kann jedoch nicht begründet werden, da es nicht auf theoretischen Überlegungen basiert. Das in Abbildung 81 gezeigte, bei 700°C gemessene Impedanzspektrum einer 100µm-Pt-Elektrode ist in Abbildung 83 mit dem zugehörigen Fit nochmals gezeichnet.

Die durch den Fit erhaltenen Werte für die exemplarisch ausgewerteten 100µm-Elektroden sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Die groß geschriebenen Zahlen sind dabei die zur Anpassung verwendeten Parameter. Zusätzlich zu diesen Werten gibt das Fit-Programm noch weitere – in der Tabelle klein geschriebene – Werte aus, die an dieser Stelle kurz erläutert werden sollen. „Chi-sqr“ dient der Beurteilung der

Qualität der Rechnung. Je kleiner der Wert, desto besser ist die berechnete an die gemessene Kurve angepasst. Die zu jedem Parameter ausgegebenen „Error“-Werte geben Auskunft über die Genauigkeit der entsprechenden Größe. Dabei beschreibt der entsprechende Fehlerwert einen Bereich in dem der Parameter variiert werden könnte, ohne dabei die Qualität des Gesamt-Fits zu verschlechtern.

Für die Parameter des ersten RQ-Elements weisen die angegebenen Fehlerwerte relativ große Werte aus. Dies könnte auf mehrere Gründe zurückzuführen sein. Einer davon liegt in der Natur des Spektrums. Das erste RQ-Glied ist für die Erfassung der Schulter im Hochfrequenzteil (siehe Abbildung 83, Insert) verantwortlich. Diese wird durch das verwendete Ersatzschaltbild wie ein eigener Halbkreis behandelt, welcher jedoch nur sehr schlecht vom zweiten, großen getrennt ist. Diese schlechte Trennung der beiden Halbkreise ist mitunter ein Grund für die nur mäßige Qualität der Parameter des ersten RQ-Gliedes. Eine weitere Ursache für die hohe Fehlerbehaftung könnte in der Wahl des verwendeten Ersatzschaltbildes liegen, da dieses möglicherweise kein Abbild der physikalischen Vorgänge darstellt und die Fit-Parameter somit physikalisch keinen Sinn ergeben.

Der große Halbkreis, der den Hauptanteil an der kinetischen Hemmung des Gesamtprozesses repräsentiert, wird durch den Fit sehr gut erfasst. Dies war auch der Hauptgrund für die Entscheidung für das gewählte empirische Schaltbild.

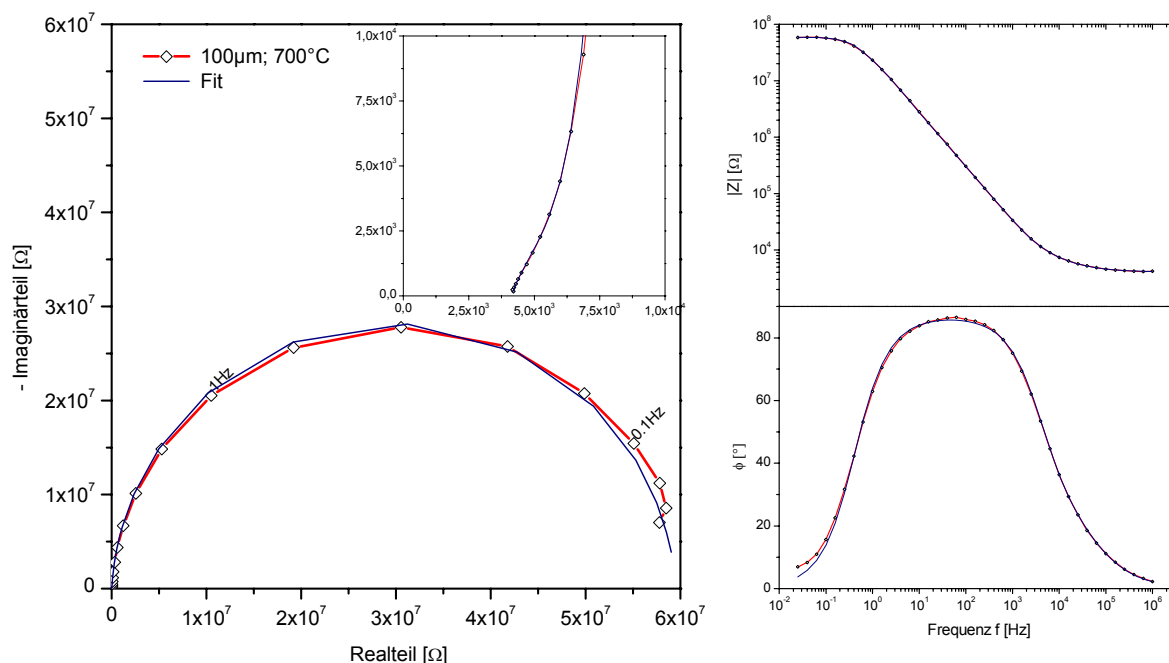


Abbildung 83: Mit Z-View anhand des Ersatzschaltbildes in Abbildung 82 gefittetes Impedanzspektrum einer 100µm-Elektrode, gemessen bei 700°C (rote Kurve aus Abbildung 81) Insert: Ausschnitt der Ortskurve in dem der Achsenabschnitt durch Bulk- und Warburgwiderstand und die Schulter am Beginn des Halbkreises erkennbar sind. Beides wird durch den Fit gut erfasst.

Tabelle 6: Rohdaten für 100µm-Elektroden aus CNLS-Fit

	Chi-Sqr	Sum-Sqr	R _{bulk} [Ω]	R _{bulk} (Error)	R ₁ [Ω]	R ₁ (Error)	R ₁	Q ₁ [F]	Q ₁ (Error)	n ₁ (Error%)	n ₁	R ₂ [Ω]	R ₂ (Error)	R ₂	Q ₂ [F]	Q ₂ (Error)	n ₂ (Error%)	n ₂ (Error)	n ₂	
T_{set} = 700°C																				
mess005_(700°C_100μm).dat.0000	0.00147	0.10438	3744	46	1.2	2079	210	10	2.05E-10	1.60E-10	78	7.233E+07	4.90E+05	0.7	3.30E-09	6.79E-11	2.1	0.9631	0.0013	0.1
mess006_(700°C_100μm).dat.0000	0.00111	0.07862	4012	44	1.1	2523	219	9	1.38E-10	9.34E-11	68	5.840E+07	3.27E+05	0.6	3.31E-09	6.25E-11	1.9	0.9652	0.0012	0.1
mess007_(700°C_100μm).dat.0000	0.00112	0.07944	4107	42	1.0	2794	232	8	1.67E-10	1.02E-10	61	5.950E+07	3.37E+05	0.6	3.33E-09	6.41E-11	1.9	0.9651	0.0013	0.1
mess008_(700°C_100μm).dat.0000	0.00469	0.30478	4160	101	2.4	1396	331	24	2.87E-10	5.52E-10	192	4.640E+07	6.51E+05	1.4	2.31E-09	9.05E-11	3.9	0.9528	0.0026	0.3
mess009_(700°C_100μm).dat.0000	0.00113	0.08053	4124	49	1.2	1880	201	11	1.94E-10	1.43E-10	74	5.100E+07	2.80E+05	0.5	2.57E-09	4.95E-11	1.9	0.9569	0.0013	0.1
T_{set} = 750°C																				
mess021_(750°C_100μm).dat.0000	0.00175	0.11695	2235	35	1.6	1076	126	12	3.52E-10	3.13E-10	89	4.860E+07	4.13E+05	0.9	3.88E-09	8.22E-11	2.1	0.9661	0.0014	0.1
mess022_(750°C_100μm).dat.0000	0.00212	0.14198	2220	35	1.6	1008	117	12	5.69E-10	4.79E-10	84	1.380E+08	1.75E+06	1.3	3.56E-09	7.35E-11	2.1	0.9601	0.0013	0.1
mess023_(750°C_100μm).dat.0000	0.00127	0.08526	2186	28	1.3	940	92	10	5.43E-10	3.89E-10	72	6.227E+07	4.74E+05	0.8	3.68E-09	6.33E-11	1.7	0.9642	0.0012	0.1
mess024_(750°C_100μm).dat.0000	0.00153	0.10251	2113	30	1.4	808	92	11	6.16E-10	5.19E-10	84	6.790E+07	5.88E+05	0.9	3.60E-09	6.68E-11	1.9	0.9610	0.0012	0.1
mess025_(750°C_100μm).dat.0000	0.00126	0.08451	2029	28	1.4	898	100	11	4.51E-10	3.65E-10	81	3.490E+07	2.41E+05	0.7	3.75E-09	7.08E-11	1.9	0.9603	0.0013	0.1
T_{set} = 800°C																				
mess040_(800°C_100μm).dat.0000	0.00626	0.39411	1319	47	3.6	392	124	32	1.23E-09	2.48E-09	201	9.56E+06	1.39E+05	1.5	3.22E-09	1.46E-10	4.5	0.9537	0.0033	0.3
mess041_(800°C_100μm).dat.0000	0.00274	0.18350	1491	32	2.1	437	89	20	1.35E-09	1.70E-09	126	2.05E+07	1.87E+05	0.9	2.72E-09	7.54E-11	2.8	0.9497	0.0019	0.2
mess042_(800°C_100μm).dat.0000	0.00452	0.30268	1544	43	2.8	540	121	22	1.09E-09	1.56E-09	143	4.26E+07	5.97E+05	1.4	2.51E-09	8.62E-11	3.4	0.9450	0.0023	0.2
mess043_(800°C_100μm).dat.0000	0.00234	0.15671	1504	31	2.0	659	102	15	7.42E-10	7.42E-10	100	3.72E+07	3.56E+05	1.0	2.78E-09	6.99E-11	2.5	0.9526	0.0017	0.2
T_{set} = 850°C																				
mess061_(850°C_100μm).dat.0000	0.01167	0.78154	1051	45	4.3	216	86	40	4.24E-09	8.18E-09	193	7.880E+06	1.31E+05	1.7	2.47E-09	1.40E-10	5.7	0.9368	0.0041	0.4
mess062_(850°C_100μm).dat.0000	0.00436	0.28345	1032	30	2.9	343	81	23	1.85E-09	2.48E-09	133	1.590E+07	1.97E+05	1.2	2.90E-09	1.01E-10	3.5	0.9483	0.0025	0.3
mess063_(850°C_100μm).dat.0000	0.00520	0.33772	960	31	3.2	290	80	27	1.99E-09	3.09E-09	155	4.930E+06	5.51E+04	1.1	3.16E-09	1.31E-10	4.2	0.9467	0.0031	0.3
mess064_(850°C_100μm).dat.0000	0.00716	0.46520	1032	37	3.6	280	89	32	2.67E-09	4.56E-09	171	1.410E+07	2.20E+05	1.6	2.86E-09	1.27E-10	4.4	0.9451	0.0031	0.3
mess065_(850°C_100μm).dat.0000	0.01092	0.70963	1033	46	4.5	281	109	39	2.64E-09	5.54E-09	210	1.060E+07	1.98E+05	1.9	2.72E-09	1.58E-10	5.8	0.9387	0.0041	0.4
T_{set} = 900°C																				
mess088_(900°C_100μm).dat.0000	0.00573	0.33789	803	30	3.8	302	80	26	2.02E-09	2.89E-09	143	4.570E+06	7.25E+04	1.6	3.04E-09	1.47E-10	4.8	0.9417	0.0036	0.4
mess089_(900°C_100μm).dat.0000	0.00558	0.34030	785	29	3.7	273	74	27	2.18E-09	3.20E-09	147	5.170E+06	7.48E+04	1.4	3.09E-09	1.40E-10	4.5	0.9416	0.0033	0.4
mess090_(900°C_100μm).dat.0000	0.00689	0.40670	767	32	4.1	241	77	32	2.59E-09	4.35E-09	168	3.180E+06	5.26E+04	1.7	3.10E-09	1.67E-10	5.4	0.9378	0.0040	0.4
mess091_(900°C_100μm).dat.0000	0.00846	0.48195	662	32	4.8	107	50	46	5.97E-09	1.21E-08	202	1.270E+06	2.19E+04	1.7	3.53E-09	2.01E-10	5.7	0.9354	0.0046	0.5
mess092_(900°C_100μm).dat.0000	0.00623	0.34251	645	28	4.3	137	46	34	4.27E-09	7.21E-09	169	1.000E+06	1.64E+04	1.6	4.49E-09	2.38E-10	5.3	0.9362	0.0043	0.5
mess094_(900°C_100μm).dat.0000	0.00256	0.15591	797	21	2.7	315	57	18	1.39E-09	1.48E-09	106	4.990E+06	4.66E+04	0.9	3.47E-09	1.04E-10	3.0	0.9536	0.0023	0.2
mess095_(900°C_100μm).dat.0000	0.00407	0.23171	715	25	3.5	156	47	30	3.24E-09	5.08E-09	156	1.870E+06	2.26E+04	1.2	3.47E-09	1.37E-10	3.9	0.9480	0.0031	0.3

8.4 Arrhenius-Plot

8.4.1 Berechnung der tatsächlichen Messtemperatur

Die tatsächliche Temperatur bei dem die einzelnen Messungen durchgeführt worden waren, wurde aus dem Bulkwiderstand errechnet. Dabei wurde zuerst mit Gleichung 31 die Ionenleitfähigkeit berechnet, aus der man mit Gleichung 30 auf die Temperatur schließen konnte. Als Aktivierungsenergie wurde dabei ein Wert von 0.79 eV eingesetzt.^[18]

Tabelle 7: Berechnung der Temperatur der einzelnen 100µm-Elektroden aus dem Bulk-Widerstand

	R_{bulk} [Ω]	R_{bulk} (Error)	R_{bulk} (Error%)	σ_{ion} [S]	T [K]
$T_{\text{set}} = 700^{\circ}\text{C}$					
mess005_(700°C_100µm).dat.0000	3744	46	1,2	0,0148	985
mess006_(700°C_100µm).dat.0000	4012	44	1,1	0,0138	977
mess007_(700°C_100µm).dat.0000	4107	42	1,0	0,0135	975
mess008_(700°C_100µm).dat.0000	4160	101	2,4	0,0133	974
mess009_(700°C_100µm).dat.0000	4124	49	1,2	0,0134	975
$T_{\text{set}} = 750^{\circ}\text{C}$					
mess021_(750°C_100µm).dat.0000	2235	35	1,6	0,0247	1042
mess022_(750°C_100µm).dat.0000	2220	35	1,6	0,0249	1043
mess023_(750°C_100µm).dat.0000	2186	28	1,3	0,0253	1045
mess024_(750°C_100µm).dat.0000	2113	30	1,4	0,0261	1049
mess025_(750°C_100µm).dat.0000	2029	28	1,4	0,0272	1054
$T_{\text{set}} = 800^{\circ}\text{C}$					
mess040_(800°C_100µm).dat.0000	1319	47	3,6	0,0419	1109
mess041_(800°C_100µm).dat.0000	1491	32	2,1	0,0371	1093
mess042_(800°C_100µm).dat.0000	1544	43	2,8	0,0358	1088
mess043_(800°C_100µm).dat.0000	1504	31	2,0	0,0367	1092
$T_{\text{set}} = 850^{\circ}\text{C}$					
mess061_(850°C_100µm).dat.0000	1051	45	4,3	0,0526	1140
mess062_(850°C_100µm).dat.0000	1032	30	2,9	0,0535	1143
mess063_(850°C_100µm).dat.0000	960	31	3,2	0,0576	1153
mess064_(850°C_100µm).dat.0000	1032	37	3,6	0,0535	1143
mess065_(850°C_100µm).dat.0000	1033	46	4,5	0,0535	1143
$T_{\text{set}} = 900^{\circ}\text{C}$					
mess088_(900°C_100µm).dat.0000	803	30	3,8	0,0688	1180
mess089_(900°C_100µm).dat.0000	785	29	3,7	0,0704	1183
mess090_(900°C_100µm).dat.0000	767	32	4,1	0,0721	1187
mess091_(900°C_100µm).dat.0000	662	32	4,8	0,0834	1210
mess092_(900°C_100µm).dat.0000	645	28	4,3	0,0856	1214
mess094_(900°C_100µm).dat.0000	797	21	2,7	0,0693	1181
mess095_(900°C_100µm).dat.0000	715	25	3,5	0,0773	1198

8.4.2 Widerstände

Die aus dem CNLS-Fit mit Z-View erhaltenen Widerstands-Werte wurden, um die geforderte Beurteilung der Geometrieabhängigkeiten der zugrunde liegenden Elektrodenprozesse beurteilen zu können, auf die entsprechenden geometrischen Größen bezogen. Um eine Darstellung mit der Einheit einer Leitfähigkeit pro Länge oder pro Fläche zu erreichen, wurde der Kehrwert der normierten Größe gebildet. Die Daten der beiden Widerstände für die exemplarisch behandelten 100µm-Elektroden von Probe Pt.023 sind in Tabelle 8 angeführt.

Tabelle 8: Bezug der Werte R_1 und R_2 auf die Dreiphasenlänge bzw. die Fläche der Elektrode

	σ_{ion} [Ω]	T [K]	R_1 [Ω]	R_1 (Error)	R_1 (Error%)	$1/(R_1 \times L_{TPB})$ [Ω ⁻¹ .cm ⁻¹]	$1/(R_1 \times A_{ME})$ [Ω ⁻¹ .cm ⁻²]	R_2 [Ω]	R_2 (Error)	R_2 (Error%)	$1/(R_2 \times L_{TPB})$ [Ω ⁻¹ .cm ⁻¹]	$1/(R_2 \times A_{ME})$ [Ω ⁻¹ .cm ⁻²]
$T_{set}=700^\circ\text{C}$												
mess005(700°C_100µm).dat.000	0,0148	985	2079	210	10	1,69E-02	7,48E+00	7,233E+07	4,90E+05	0,7	4,86E-07	2,15E-04
mess006(700°C_100µm).dat.000	0,0138	977	2523	219	9	1,39E-02	6,16E+00	5,840E+07	3,27E+05	0,6	6,02E-07	2,66E-04
mess007(700°C_100µm).dat.000	0,0135	975	2794	232	8	1,26E-02	5,56E+00	5,950E+07	3,37E+05	0,6	5,91E-07	2,61E-04
mess008(700°C_100µm).dat.000	0,0133	974	1396	331	24	2,52E-02	1,11E+01	4,640E+07	6,51E+05	1,4	7,58E-07	3,35E-04
mess009(700°C_100µm).dat.000	0,0134	975	1880	201	11	1,87E-02	8,27E+00	5,100E+07	2,80E+05	0,5	6,90E-07	3,05E-04
MW Stabw		977 4				1,75E-02 4,94E-03	7,72E+00 2,19E+00				6,25E-07 1,03E-07	2,76E-04 4,57E-05
$T_{set}=750^\circ\text{C}$												
mess021(750°C_100µm).dat.000	0,0247	1042	1076	126	12	3,27E-02	1,44E+01	4,860E+07	4,13E+05	0,9	7,24E-07	3,20E-04
mess022(750°C_100µm).dat.000	0,0249	1043	1008	117	12	3,49E-02	1,54E+01	1,380E+08	1,75E+06	1,3	2,55E-07	1,13E-04
mess023(750°C_100µm).dat.000	0,0253	1045	940	92	10	3,74E-02	1,65E+01	6,227E+07	4,74E+05	0,8	5,65E-07	2,50E-04
mess024(750°C_100µm).dat.000	0,0261	1049	808	92	11	4,35E-02	1,92E+01	6,790E+07	5,88E+05	0,9	5,18E-07	2,29E-04
mess025(750°C_100µm).dat.000	0,0272	1054	898	100	11	3,92E-02	1,73E+01	3,490E+07	2,41E+05	0,7	1,01E-06	4,45E-04
MW Stabw		1047 5				3,75E-02 4,16E-03	1,66E+01 1,84E+00				6,14E-07 2,77E-07	2,71E-04 1,23E-04
$T_{set}=800^\circ\text{C}$												
mess040(800°C_100µm).dat.000	0,0419	1109	392	124	32	8,96E-02	3,96E+01	9,56E+06	1,39E+05	1,5	3,68E-06	1,63E-03
mess041(800°C_100µm).dat.000	0,0371	1093	437	89	20	8,06E-02	3,56E+01	2,05E+07	1,87E+05	0,9	1,72E-06	7,60E-04
mess042(800°C_100µm).dat.000	0,0358	1088	540	121	22	6,52E-02	2,88E+01	4,26E+07	5,97E+05	1,4	8,25E-07	3,65E-04
mess043(800°C_100µm).dat.000	0,0367	1092	659	102	15	5,34E-02	2,36E+01	3,72E+07	3,56E+05	1,0	9,46E-07	4,18E-04
MW Stabw		1095 9				7,22E-02 1,61E-02	3,19E+01 7,12E+00				1,79E-06 1,32E-06	7,92E-04 5,83E-04
$T_{set}=850^\circ\text{C}$												
mess061(850°C_100µm).dat.000	0,0526	1140	216	86	40	1,63E-01	7,21E+01	7,880E+06	1,31E+05	1,7	4,46E-06	1,97E-03
mess062(850°C_100µm).dat.000	0,0535	1143	343	81	23	1,03E-01	4,53E+01	1,590E+07	1,97E+05	1,2	2,21E-06	9,78E-04
mess063(850°C_100µm).dat.000	0,0576	1153	290	80	27	1,21E-01	5,37E+01	4,930E+06	5,51E+04	1,1	7,13E-06	3,15E-03
mess064(850°C_100µm).dat.000	0,0535	1143	280	89	32	1,25E-01	5,54E+01	1,410E+07	2,20E+05	1,8	2,49E-06	1,10E-03
mess065(850°C_100µm).dat.000	0,0535	1143	281	109	39	1,25E-01	5,53E+01	1,060E+07	1,98E+05	1,9	3,32E-06	1,47E-03
MW Stabw		1144 5				1,28E-01 2,20E-02	5,64E+01 9,73E+00				3,92E-06 2,00E-06	1,73E-03 8,82E-04
$T_{set}=900^\circ\text{C}$												
mess088(900°C_100µm).dat.000	0,0688	1180	302	80	26	1,17E-01	5,15E+01	4,570E+06	7,25E+04	1,6	7,70E-06	3,40E-03
mess089(900°C_100µm).dat.000	0,0704	1183	273	74	27	1,29E-01	5,70E+01	5,170E+06	7,48E+04	1,4	6,80E-06	3,01E-03
mess090(900°C_100µm).dat.000	0,0721	1187	241	77	32	1,46E-01	6,46E+01	3,180E+06	5,26E+04	1,7	1,11E-05	4,89E-03
mess091(900°C_100µm).dat.000	0,0834	1210	107	50	46	3,29E-01	1,46E+02	1,270E+06	2,19E+04	1,7	2,77E-05	1,22E-02
mess092(900°C_100µm).dat.000	0,0856	1214	137	46	34	2,57E-01	1,14E+02	1,000E+06	1,64E+04	1,6	3,52E-05	1,55E-02
mess094(900°C_100µm).dat.000	0,0693	1181	315	57	18	1,12E-01	4,94E+01	4,990E+06	4,66E+04	0,9	7,05E-06	3,12E-03
mess095(900°C_100µm).dat.000	0,0773	1198	156	47	30	2,25E-01	9,95E+01	1,870E+06	2,26E+04	1,2	1,88E-05	8,31E-03
MW Stabw		1193 14				1,88E-01 8,71E-02	8,30E+01 3,85E+01				1,63E-05 1,16E-05	7,22E-03 5,13E-03

Mit den normierten „Leitfähigkeiten“ wurden Diagramme in Arrhenius-Form erstellt. Hierzu wurde der Logarithmus der normierten reziproken Widerstände über dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Die Erstellung eines Arrhenius-Plots von Widerständen soll hier anhand des Widerstands R_1 demonstriert werden; in Abbildung 84 ist der Arrhenius-Plot von $1/(R_1 \cdot A_{ME})$ dargestellt. Um eine übersichtliche

Darstellung zu erreichen, wurden die Messwerte gemittelt. In Abbildung 84 sind sowohl die Mittelwerte als auch die einzelnen Messwerte aufgetragen. Anhand des linearen Fits sieht man, dass die relativ großen Streuungen der Einzelwerte durch Mittelwertbildung sehr gut zu kompensieren sind. Dabei wurden immer alle Messungen, welche bei einer Set-Temperatur durchgeführt worden waren, zur Berechnung eines Mittelwertes herangezogen. Die Ursache der relativ großen Abweichungen der Einzelmessungen voneinander dürfte damit zu begründen sein, dass es sich bei den betrachteten Phänomenen um Oberflächeneffekte handelt. Diese besitzen eine viel größere Variabilität in der chemischen und strukturellen Zusammensetzung und sind auch sehr viel empfindlicher was Störungen durch Umgebungseinflüsse betrifft, als das für Volumsphänomene – wie z.B. Ionenleitung in YSZ – der Fall ist.

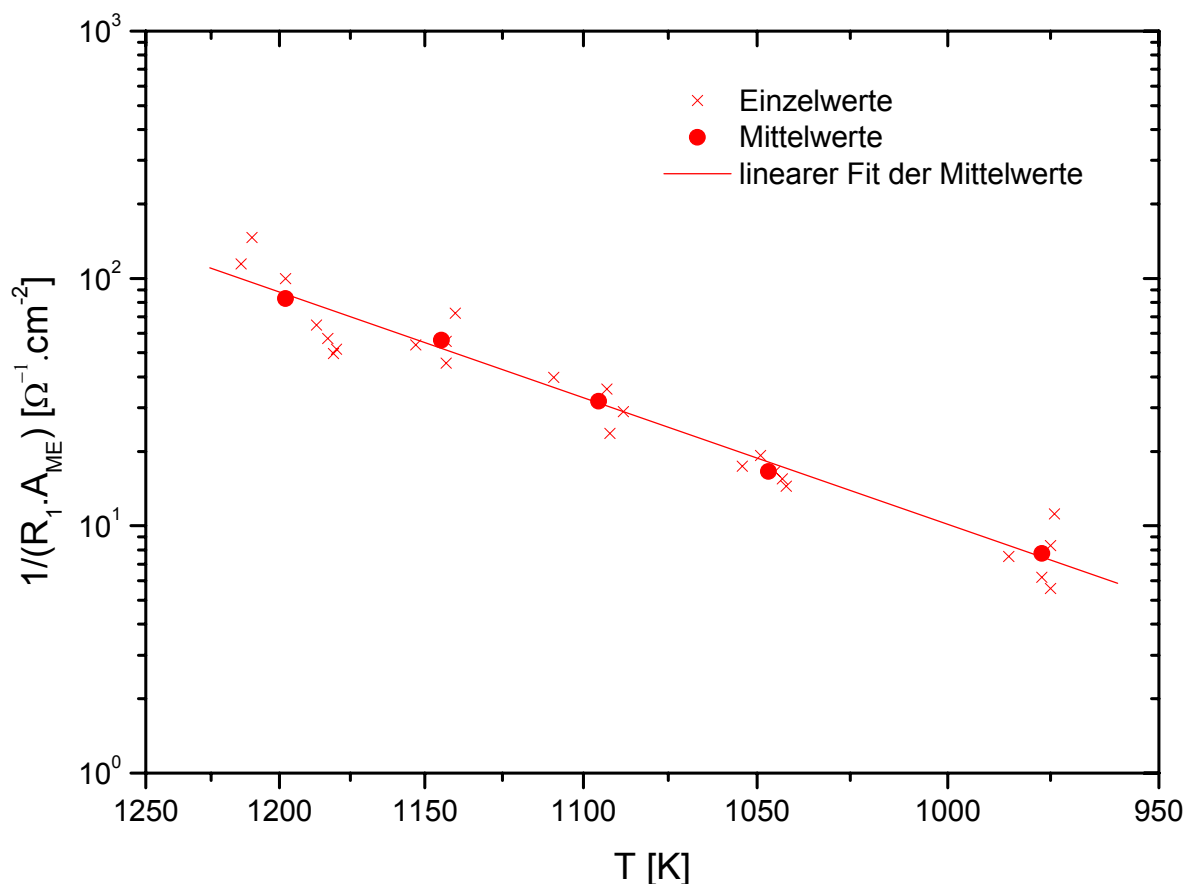


Abbildung 84: Arrhenius-Plot: Probe Pt.023, Einzelmesswerte $1/(R_1 \cdot A_{ME})$ und daraus gebildete Mittelwerte

Die Form der Mittelwertbildung wie sie in Abbildung 84 gezeigt ist, wurde auf sämtliche Messergebnisse angewendet. In allen folgenden Diagrammen vom Arrhenius-Typ werden somit nur noch Mittelwerte aufgetragen.

8.4.3 Kapazitäten

Da im verwendeten Ersatzschaltbild keine idealen Kapazitäten, sondern sogenannte Konstant-Phasen-Elemente eingesetzt wurden, mussten im ersten Schritt mit Hilfe von Gleichung 28 die Kapazitäten aus den Fit-Parametern R , Q und n berechnet werden. Die so erhaltenen „echten“ Kapazitäten wurden auf die Fläche bzw. den Umfang der Elektroden bezogen (siehe Tabelle 9). Die Logarithmen der bei einer jeden Set-Temperatur erhaltenen Mittelwerte, wurden ebenfalls gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Als exemplarischer Arrhenius-Plot ist in Abbildung 85 C_2/A_{ME} aufgetragen.

Tabelle 9: Berechnung der auf die Dreiphasenlänge bzw. die Elektrodenfläche bezogenen Kapazitäten

	T [K]	R_1 [Ω]	Q_1 [F]	n_1	C_1 [F]	C_1/L_{TPB} [F/cm]	C_1/A_{ME} [F/cm²]	R_2 [Ω]	Q_2 [F]	n_2	C_2 [F]	C_2/L_{TPB} [F/cm]	C_2/A_{ME} [F/cm²]
$T_{set}=700^{\circ}C$													
mess005_(700°C_100µm).dat.0000	985	2079	2,05E-10	0,7264	8,15E-13	2,87E-11	1,27E-08	7,233E+07	3,30E-09	0,9631	3,12E-09	1,10E-07	4,86E-05
mess006_(700°C_100µm).dat.0000	977	2523	1,38E-10	0,7072	2,93E-13	1,03E-11	4,55E-09	5,840E+07	3,31E-09	0,9652	3,12E-09	1,10E-07	4,85E-05
mess007_(700°C_100µm).dat.0000	975	2794	1,67E-10	0,7187	5,55E-13	1,95E-11	8,63E-09	5,950E+07	3,33E-09	0,9651	3,14E-09	1,10E-07	4,88E-05
mess008_(700°C_100µm).dat.0000	974	1396	2,87E-10	0,7555	2,44E-12	8,60E-11	3,80E-08	4,640E+07	2,31E-09	0,9528	2,07E-09	7,28E-08	3,22E-05
mess009_(700°C_100µm).dat.0000	975	1880	1,94E-10	0,7233	6,68E-13	2,35E-11	1,04E-08	5,100E+07	2,57E-09	0,9569	2,35E-09	8,25E-08	3,65E-05
MW	977					3,36E-11	1,48E-08					9,71E-08	4,29E-05
Stabw	4					3,00E-11	1,33E-08					1,80E-08	7,98E-06
$T_{set}=750^{\circ}C$													
mess021_(750°C_100µm).dat.0000	1042	1076	3,52E-10	0,7438	2,16E-12	7,59E-11	3,35E-08	4,860E+07	3,88E-09	0,9661	3,66E-09	1,29E-07	5,69E-05
mess022_(750°C_100µm).dat.0000	1043	1008	5,69E-10	0,7846	1,10E-11	3,87E-10	1,71E-07	1,380E+08	3,56E-09	0,9601	3,46E-09	1,22E-07	5,37E-05
mess023_(750°C_100µm).dat.0000	1045	940	5,43E-10	0,7773	8,56E-12	3,01E-10	1,33E-07	6,227E+07	3,68E-09	0,9642	3,48E-09	1,23E-07	5,42E-05
mess024_(750°C_100µm).dat.0000	1049	808	6,16E-10	0,7836	1,12E-11	3,94E-10	1,74E-07	6,790E+07	3,60E-09	0,9610	3,40E-09	1,20E-07	5,28E-05
mess025_(750°C_100µm).dat.0000	1054	898	4,51E-10	0,7486	3,22E-12	1,13E-10	5,00E-08	3,490E+07	3,75E-09	0,9603	3,45E-09	1,21E-07	5,36E-05
MW	1047					2,54E-10	1,12E-07					1,23E-07	5,42E-05
Stabw	5					1,51E-10	6,67E-08					3,51E-09	1,55E-06
$T_{set}=800^{\circ}C$													
mess040_(800°C_100µm).dat.0000	1109	392,4	1,23E-09	0,8202	5,09E-11	1,79E-09	7,91E-07	9,56E+06	3,22E-09	0,9537	2,72E-09	9,55E-08	4,22E-05
mess041_(800°C_100µm).dat.0000	1093	436,5	1,35E-09	0,8335	7,71E-11	2,71E-09	1,20E-06	2,05E+07	2,72E-09	0,9497	2,33E-09	8,20E-08	3,63E-05
mess042_(800°C_100µm).dat.0000	1088	539,7	1,09E-09	0,8352	6,43E-11	2,26E-09	1,00E-06	4,26E+07	2,51E-09	0,9450	2,21E-09	7,76E-08	3,43E-05
mess043_(800°C_100µm).dat.0000	1092	659,1	7,42E-10	0,7957	1,78E-11	6,25E-10	2,76E-07	3,72E+07	2,78E-09	0,9526	2,48E-09	8,73E-08	3,86E-05
MW	1095					1,85E-09	8,16E-07					8,56E-08	3,78E-05
Stabw	9					8,98E-10	3,97E-07					7,68E-09	3,39E-06
$T_{set}=850^{\circ}C$													
mess061_(850°C_100µm).dat.0000	1140	216	4,24E-09	0,9968	4,05E-09	1,43E-07	6,30E-05	7,880E+06	2,47E-09	0,9368	1,89E-09	6,66E-08	2,94E-05
mess062_(850°C_100µm).dat.0000	1143	343	1,85E-09	0,8630	1,92E-10	6,75E-09	2,98E-06	1,590E+07	2,90E-09	0,9483	2,45E-09	8,63E-08	3,81E-05
mess063_(850°C_100µm).dat.0000	1153	290	1,99E-09	0,8587	1,87E-10	6,58E-09	2,91E-06	4,930E+06	3,16E-09	0,9467	2,50E-09	8,79E-08	3,89E-05
mess064_(850°C_100µm).dat.0000	1143	280	2,67E-09	0,9021	5,78E-10	2,03E-08	8,98E-06	1,410E+07	2,86E-09	0,9451	2,37E-09	8,35E-08	3,69E-05
mess065_(850°C_100µm).dat.0000	1143	281	2,64E-09	0,9087	6,39E-10	2,25E-08	9,94E-06	1,060E+07	2,72E-09	0,9387	2,16E-09	7,59E-08	3,35E-05
MW	1144					3,97E-08	1,76E-05					8,00E-08	3,54E-05
Stabw	5					5,80E-08	2,56E-05					8,81E-09	3,89E-06
$T_{set}=900^{\circ}C$													
mess088_(900°C_100µm).dat.0000	1180	302	2,02E-09	0,8752	2,62E-10	9,23E-09	4,08E-06	4,570E+06	3,04E-09	0,9417	2,33E-09	8,21E-08	3,63E-05
mess089_(900°C_100µm).dat.0000	1183	273	2,18E-09	0,8759	2,86E-10	1,01E-08	4,45E-06	5,170E+06	3,09E-09	0,9416	2,39E-09	8,41E-08	3,72E-05
mess090_(900°C_100µm).dat.0000	1187	241	2,59E-09	0,8932	4,69E-10	1,65E-08	7,30E-06	3,180E+06	3,10E-09	0,9378	2,28E-09	8,03E-08	3,55E-05
mess091_(900°C_100µm).dat.0000	1210	107	5,97E-09	1,0290	8,92E-09	3,14E-07	1,39E-04	1,270E+06	3,53E-09	0,9354	2,43E-09	8,54E-08	3,78E-05
mess092_(900°C_100µm).dat.0000	1214	137	4,27E-09	0,9671	2,62E-09	9,22E-08	4,08E-05	1,000E+06	4,49E-09	0,9362	3,11E-09	1,09E-07	4,83E-05
mess094_(900°C_100µm).dat.0000	1181	315	1,39E-09	0,8286	6,73E-11	2,37E-09	1,05E-06	4,990E+06	3,47E-09	0,9536	2,85E-09	1,00E-07	4,43E-05
mess095_(900°C_100µm).dat.0000	1198	156	3,24E-09	0,9261	1,02E-09	3,58E-08	1,58E-05	1,870E+06	3,47E-09	0,9480	2,63E-09	9,26E-08	4,09E-05
MW	1198					9,22E-08	4,07E-05					9,35E-08	4,13E-05
Stabw	14					1,29E-07	5,68E-05					1,15E-08	5,10E-06

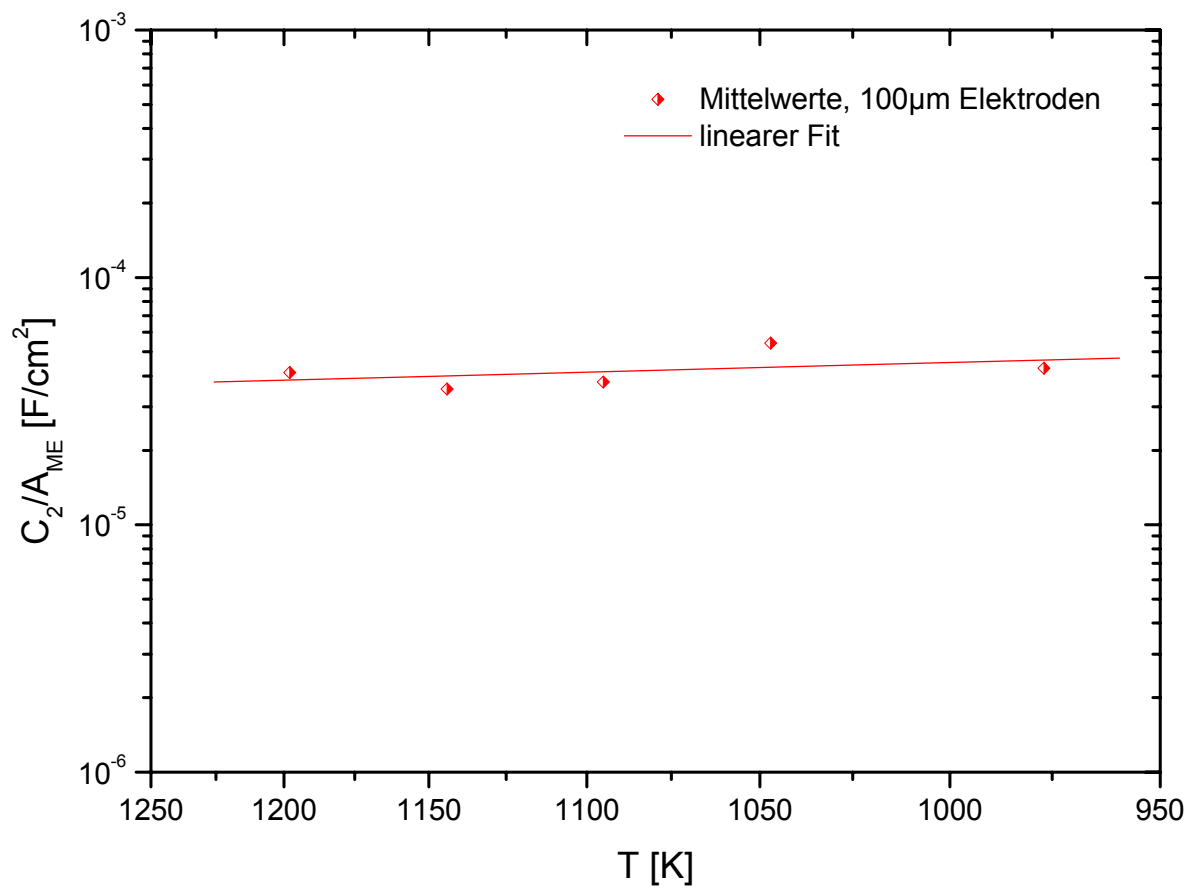


Abbildung 85: Arrhenius-Plot: Probe Pt.023, Mittelwerte C_2/A_{ME}

8.4.4 Berechnung der Aktivierungsenergie

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien der einzelnen Größen erfolgte auf die im Theorieteil in Abbildung 6 (siehe Seite 26) beschriebene Weise. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden der Arrhenius-Plots wurden die Aktivierungsenergien der den entsprechen Größen zugrunde liegenden Elementarprozesse berechnet. Dabei spielt es keine Rolle, ob man hierzu die Größe in einer normierten Form oder unnormiert einsetzt. Eine Multiplikation der Größe wirkt sich durch die Logarithmierung nur in einer Verschiebung parallel zur Abszisse aus und nicht in einer Veränderung der Steigung der Geraden. Die Bildung des Kehrwertes eines Parameters äußert sich als Wechsel des Vorzeichens der Steigung und bewirkt damit auch eine Vorzeichenänderung der Aktivierungsenergie. In Tabelle 10 sind als Beispiel die Aktivierungsenergien der beiden, im Verlauf der exemplarischen Auswertung gezeigten, Arrhenius-Plots berechnet.

Tabelle 10: Berechnung der Aktivierungsenergien für die Größen $1/R_1$ und C_2 der Probe Pt.023 aus den Steigungen der Geraden aus Abbildung 84 und Abbildung 85. Graue Zahlen stellen die dem Plot zugrunde liegenden Werte dar; die schwarzen Zahlen wurden zur Berechnung der Aktivierungsenergien verwendet.

	T_{set}	T_{ist} [K]	$1/T_{\text{ist}}$ [K ⁻¹]	$1/(R_1 \times A_{\text{ME}})$ [Ω ⁻¹ ·cm ⁻²]	$\log(1/(R_1 \times A_{\text{ME}}))$	C_2/A_{ME} [F/cm ²]	$\log(C_2/A_{\text{ME}})$
100µm							
Pt.023	700°C	977	0,00102	7,7	0,89	4,29E-05	-4,37
	750°C	1047	0,00096	16,6	1,22	5,42E-05	-4,27
	800°C	1095	0,00091	31,9	1,50	3,79E-05	-4,42
	850°C	1144	0,00087	56,4	1,75	3,54E-05	-4,45
	900°C	1193	0,00084	83,0	1,92	4,00E-05	-4,40
Steigung					-5712,18		497,99
E_a [eV]					1,13		-0,10

8.5 Geometrieabhängigkeit

8.5.1 Kreisförmige Elektroden

Die in den ersten vier Unterpunkten des Kapitels 8 erläuterten Auswerteschritte wie das Fitten der Impedanzspektren, Berechnung der tatsächlichen Elektrodentemperatur, normieren der erhaltenen Parameter sowie Bildung der entsprechenden Mittelwerte und Berechnung der Aktivierungsenergie wurde für alle Elektrodengrößen durchgeführt. Die Ergebnisse für die beiden gemessenen Proben Pt.023 und Pt.024 sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Anhand dieser Daten wurden die folgenden Diagramme gezeichnet und die Aktivierungsenergien der zugrunde liegenden Prozesse berechnet.

In Abbildung 86 sind REM-Aufnahmen von neu hergestellten Elektroden nach 48-stündigem Tempern bei 700°C und sowie ein Bild einer 100µm-Elektrode nach abgeschlossener Messung gezeigt. Der Unterschied in der Größe von neuer und gemessener Elektrode sowie deren unterschiedliche Randschärfe, die man beim Vergleich von Bild (b) mit (c) erkennen kann, sind auf einen Wechsel der Herstellungsbedingungen durch Fotolithografie zurückzuführen. Da die beiden Proben nicht gleichzeitig hergestellt wurden und in der Zwischenzeit der Fotolack ausgetauscht worden war, ergab die chemische Ätzung etwas unterschiedliche Durchmesser. In der Auswertung wurden ohnehin die tatsächlichen Durchmesser einer jeden Probe berücksichtigt. Ein Schrumpfen der Elektroden während der Messung als mögliche Erklärung für die Größenunterschiede kann praktisch ausgeschlossen werden, da eine vergleichbare Probe für einige Stunden bei 900°C getempert wurde. Die Messung der Durchmesser vor und nach dieser Behandlung ergab praktisch die gleichen Werte. Die Unterschiede in der Randschärfe zwischen diesen beiden Elektroden sind ebenfalls mit den geänderten Lackeigenschaften zu erklären.

Tabelle 11: Mittelwerte aller normierten Größen (grau geschriebene Werte wurden aufgrund zu großer Streuungen der Einzelwerte nicht in die Diagramme aufgenommen)

	T_{set}	T_{ist} [K]	$1/(R_1 \times A_{\text{ME}})$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$1/(R_1 \times L_{\text{TPB}})$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	C_1/A_{ME} [F/cm ²]	C_1/L_{TPB} [F/cm]	$1/(R_2 \times A_{\text{ME}})$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$1/(R_2 \times L_{\text{TPB}})$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	C_2/A_{ME} [F/cm ²]	C_2/L_{TPB} [F/cm]
200µm										
Pt.023	700°C	1009	15	0,070	1,13E-06	5,43E-09	2,25E-04	1,08E-06	5,17E-05	2,48E-07
	800°C	1121	48	0,231	7,15E-05	3,42E-07	4,88E-04	2,34E-06	5,16E-05	2,47E-07
	900°C	1213	75	0,361	2,10E-04	1,01E-06	4,49E-03	2,15E-05	4,33E-05	2,07E-07
Pt.024	700°C	1006	23	0,108	7,51E-06	3,60E-08	3,70E-04	1,77E-06	3,52E-05	1,69E-07
	800°C	1123	59	0,283	1,28E-04	6,13E-07	9,70E-04	4,65E-06	4,62E-05	2,21E-07
	850°C	1171	119	0,571	1,35E-03	6,49E-06	1,04E-03	5,00E-06	4,80E-05	2,30E-07
	900°C	1220	138	0,660	1,13E-03	5,40E-06	6,72E-03	3,22E-05	7,93E-05	3,80E-07
100µm										
Pt.023	700°C	977	8	0,017	1,48E-08	1,59E-11	2,76E-04	6,25E-07	4,29E-05	4,59E-08
	750°C	1047	17	0,038	1,12E-07	1,20E-10	2,71E-04	6,14E-07	5,42E-05	5,80E-08
	800°C	1095	32	0,072	8,15E-07	8,71E-10	7,92E-04	1,79E-06	3,79E-05	4,05E-08
	850°C	1144	56	0,128	1,76E-05	1,88E-08	1,73E-03	3,92E-06	3,54E-05	3,78E-08
	900°C	1193	83	0,188	3,03E-05	3,24E-08	7,22E-03	1,63E-05	4,00E-05	4,28E-08
Pt.024	700°C	981	14	0,033	7,15E-08	7,64E-11	4,78E-04	1,08E-06	3,35E-05	3,58E-08
	750°C	1043	52	0,119	1,26E-04	1,34E-07	6,88E-04	1,56E-06	3,10E-05	3,32E-08
	800°C	1098	60	0,136	4,73E-06	5,05E-09	1,55E-03	3,51E-06	3,68E-05	3,93E-08
	850°C	1151	125	0,283	1,46E-04	1,56E-07	3,72E-03	8,43E-06	3,59E-05	3,84E-08
	900°C	1186	45	0,102	4,19E-07	4,48E-10	4,31E-03	9,76E-06	8,56E-05	9,14E-08
80µm										
Pt.023	700°C	972	6	0,011	9,21E-09	5,96E-12	3,36E-04	5,92E-07	4,43E-05	2,87E-08
	750°C	1036	11	0,019	6,82E-09	4,41E-12	2,80E-04	4,93E-07	4,92E-05	3,18E-08
	800°C	1086	25	0,045	1,40E-07	9,05E-11	8,74E-04	1,54E-06	3,66E-05	2,37E-08
	850°C	1129	53	0,093	5,21E-06	3,37E-09	3,46E-03	6,10E-06	2,91E-05	1,88E-08
	900°C	1185	44	0,077	5,71E-08	3,69E-11	9,38E-03	1,65E-05	4,65E-05	3,01E-08
Pt.024	700°C	977	15	0,027	2,88E-07	1,87E-10	6,73E-04	1,18E-06	3,08E-05	1,99E-08
	750°C	1035	27	0,048	1,40E-07	9,07E-11	7,31E-04	1,29E-06	3,25E-05	2,10E-08
	800°C	1090	46	0,080	3,03E-07	1,96E-10	1,37E-03	2,41E-06	3,99E-05	2,58E-08
	850°C	1132	93	0,163	1,51E-05	9,73E-09	3,75E-03	6,61E-06	2,74E-05	1,77E-08
	900°C	1171	33	0,057	1,72E-08	1,12E-11	5,76E-03	1,01E-05	8,85E-05	5,72E-08
50µm										
Pt.023	700°C	946	3	0,003	3,87E-09	8,48E-13	6,17E-04	6,32E-07	4,42E-05	9,70E-09
	750°C	993	5	0,005	4,76E-08	1,04E-11	3,80E-04	3,89E-07	3,04E-05	6,67E-09
	800°C	1068	19	0,019	2,21E-08	4,85E-12	3,49E-03	3,58E-06	3,40E-05	7,46E-09
	850°C	1100	27	0,027	2,58E-06	5,65E-10	6,23E-03	6,38E-06	2,76E-05	6,05E-09
	900°C	1167	39	0,040	7,89E-08	1,73E-11	7,96E-03	8,16E-06	3,00E-05	6,58E-09
Pt.024	700°C	944	9	0,009	4,63E-08	1,01E-11	2,89E-04	2,96E-07	2,04E-05	4,47E-09
	750°C	1006	53	0,054	3,19E-04	6,99E-08	7,45E-04	7,64E-07	1,56E-05	3,43E-09
	800°C	1060	25	0,026	3,52E-09	7,73E-13	1,99E-03	2,03E-06	3,06E-05	6,72E-09
	850°C	1107	33	0,034	3,16E-08	6,92E-12	4,12E-03	4,22E-06	5,13E-05	1,13E-08
	900°C	1132	11	0,011	1,02E-08	2,24E-12	7,53E-03	7,72E-06	5,91E-05	1,30E-08

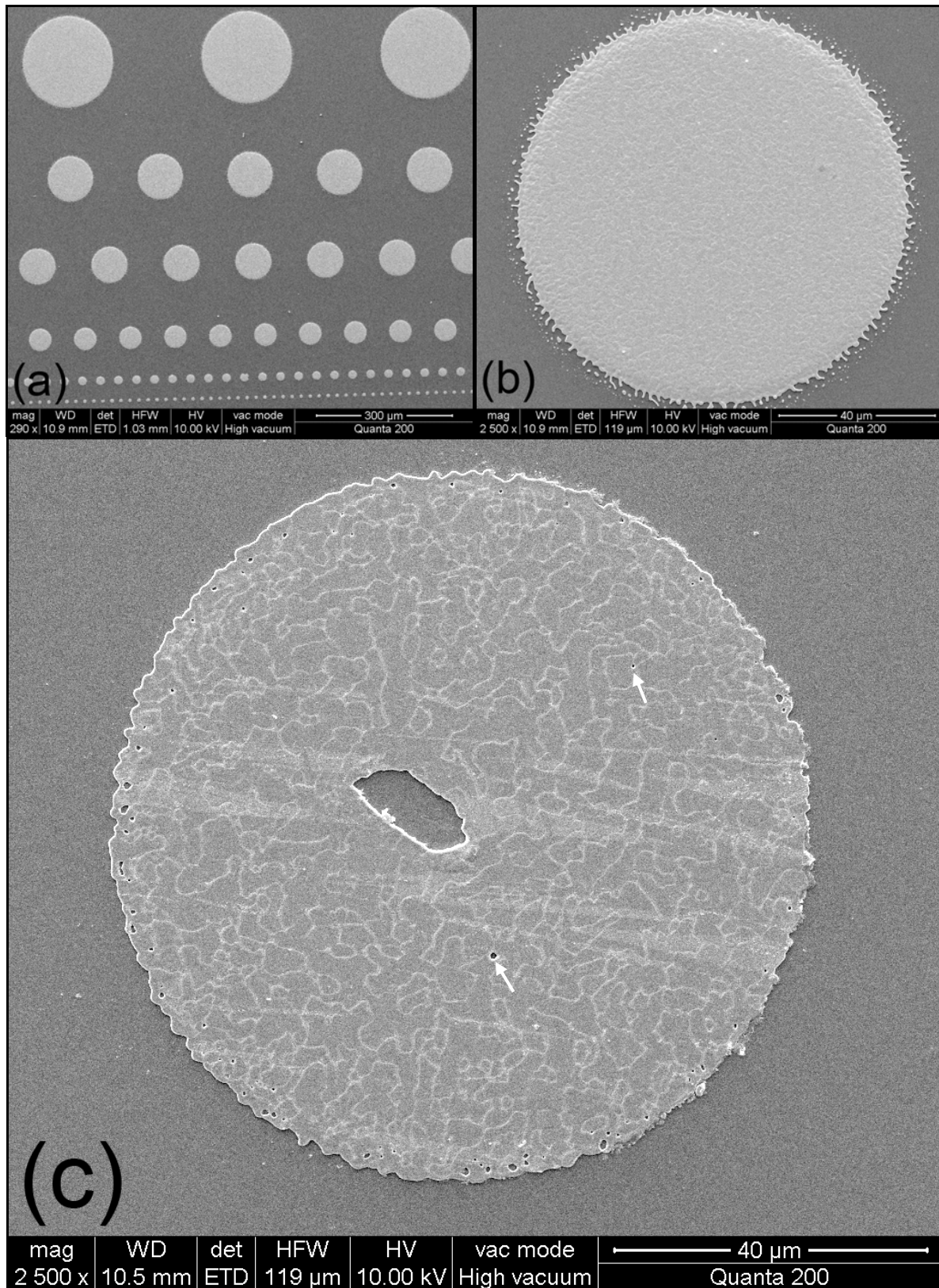


Abbildung 86: (a) Probe direkt nach der Herstellung, die vier größten Durchmesser (200, 100, 80, 50µm) wurden als Elektroden verwendet. (b) Eine 100µm-Elektrode aus Bild a. (c) 100µm Elektrode nach der Messung; Gut erkennbar ist der zentrale Punkt an dem die Elektrode mit der Nadel kontaktiert wurde und beim Dekontaktieren Elektrodenmaterial an der Nadelspitze haften blieb. Durch die hohen Messtemperaturen traten vor allem im Randbereich Pinholes in der Pt-Schicht auf. Auf der Fläche waren diese jedoch glücklicherweise sehr selten (Pfeile).

8.5.1.1 Widerstand R_1

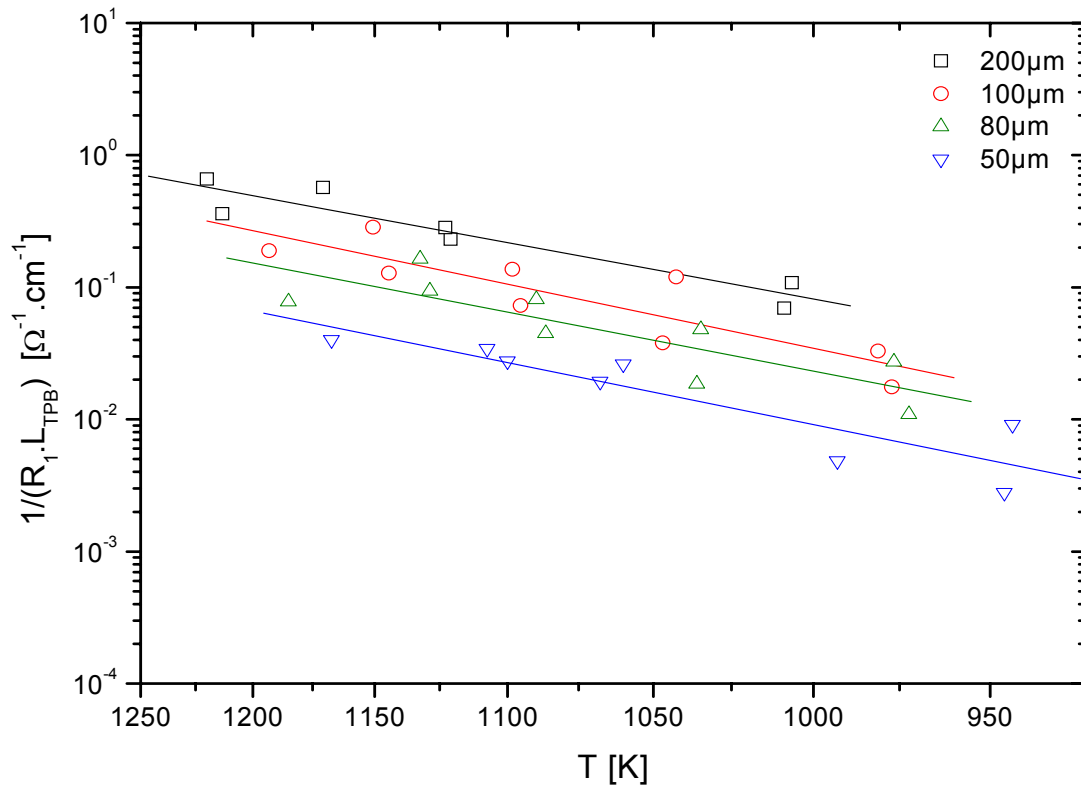


Abbildung 87: Arrhenius-Plot: $1/(R_1 \cdot L_{TPB})$, Proben Pt.023 und Pt.024, gemeinsam gefittet

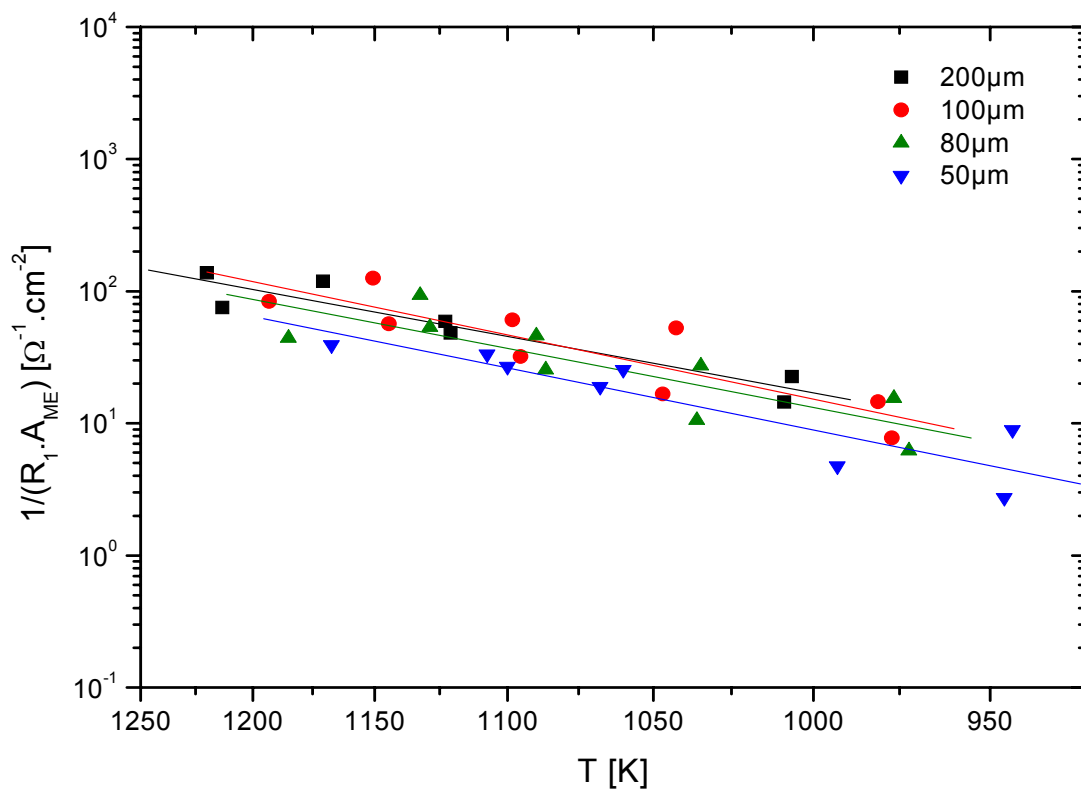


Abbildung 88: Arrhenius-Plot: $1/(R_1 \cdot A_{ME})$, Proben Pt.023 und Pt.024, gemeinsam gefittet

Der Vergleich von Abbildung 87 mit Abbildung 88 liefert erste Anhaltspunkte um beim Widerstand R_1 von einer flächenabhängigen Größe zu sprechen. Trotz der relativ großen Streuung der Werte, kommen die $1/(R_1 \cdot A)$ -Kurven für die 200 und 100 μm Elektroden fast übereinander zu liegen. Obwohl die 80 und 50 μm Geraden etwas unter den Kurven der größeren Elektroden liegen, zeigen alle vier praktisch dieselbe Steigung. Dies und die Tatsache, dass sich immer alle gemessenen Probendurchmesser auf einer Probe befanden, machen einen systematischen Fehler sehr unwahrscheinlich. Die Abweichung der kleineren Elektroden vom Verhalten der größeren könnte jedoch verschiedene andere Ursachen haben. Ein möglicher Punkt ist der Einfluss der zur Kontaktierung verwendeten Nadel. Bei der Berechnung der Elektrodentemperatur wurde aufgrund der guten Wärmeleitung von Platin immer eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Elektrode angenommen. Gerade bei kleinen Elektroden, hätte jedoch ein stärker abgekühltes Elektrodenzentrum einen größeren Anteil an der Gesamtfläche, was in einem größeren Widerstand und somit einem kleineren reziproken Widerstand resultieren würde. Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre die durch die Nadelspitze bedeckte Elektrodenoberfläche, welche somit nicht an der Reaktion teilnehmen könnte. Eine gänzlich andere Ursache könnte eine Abhängigkeit des Ortes des zugrunde liegenden Teilschrittes von der Elektrodengröße sein. Dies würde sich ebenfalls in unterschiedlichen Geometrieabhängigkeiten für große und kleine Elektroden äußern. Die aus den Geradensteigungen berechneten Aktivierungsenergien für den zugrunde liegenden Reaktionsschritt sind in Tabelle 12 aufgelistet. (Anmerkung: Der Wert für die 100 μm -Elektroden weicht geringfügig von dem exemplarisch in Tabelle 10 berechneten Wert ab, da dort nur die Probe Pt.023 behandelt wurde. In Tabelle 12 sind die Werte bei gemeinsamem linearen Fit von Pt.023 und Pt.024 angeführt.)

Tabelle 12: Aktivierungsenergie von $1/R_1$ in eV;
Werte für jede Elektrodengröße und Mittelwert:

200 μm	0.93
100 μm	1.06
80 μm	0.97
50 μm	1.02
MW $\pm$ Stabw.	1.00 $\pm$ 0.06

8.5.1.2 Widerstand R_2

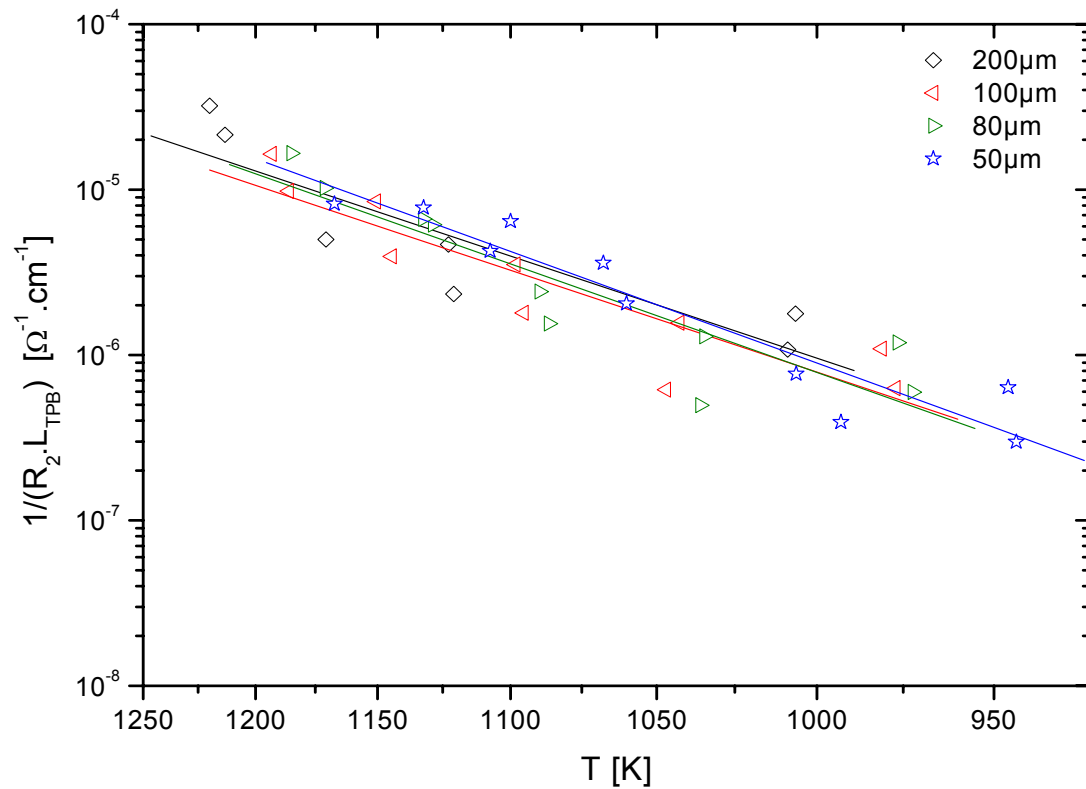


Abbildung 89: Arrhenius-Plot: $1/(R_2 \cdot L_{TPB})$, Proben Pt.023 und Pt.024, gemeinsam gefittet

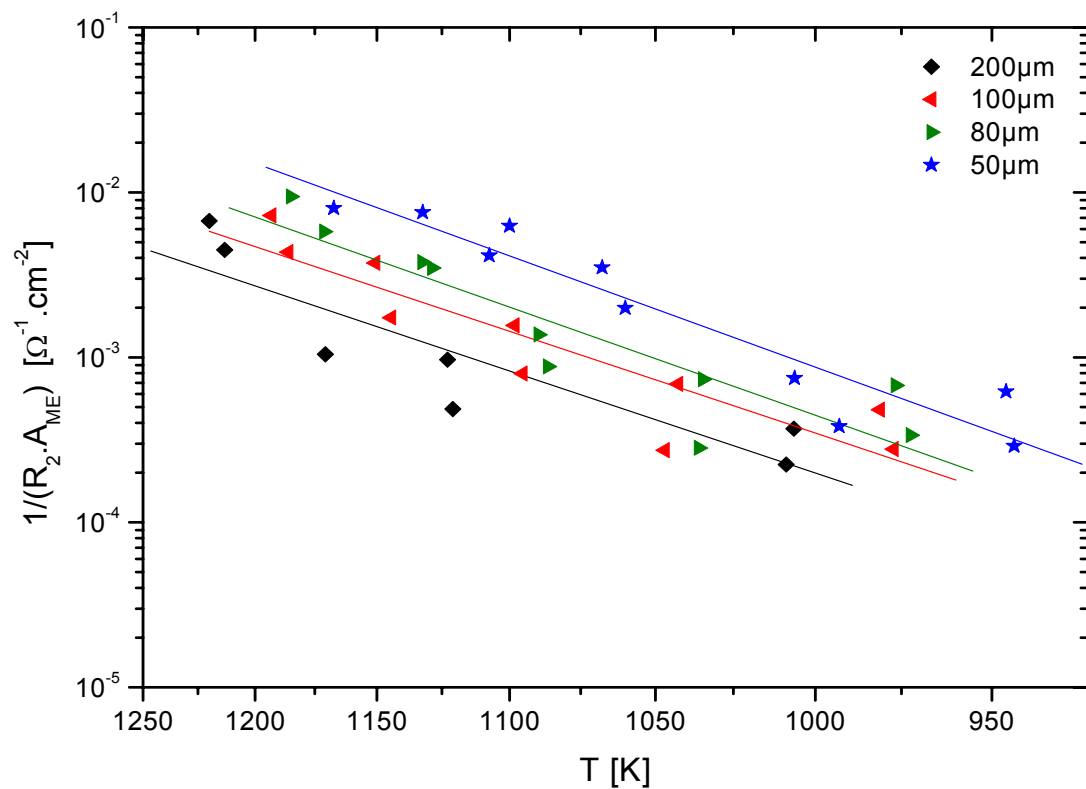


Abbildung 90: Arrhenius-Plot: $1/(R_2 \cdot A_{ME})$, Proben Pt.023 und Pt.024, gemeinsam gefittet

Beim Widerstand R_2 ist die Geometrieabhängigkeit aus den beiden Diagrammen auf Seite 124 eindeutig abzulesen. Die Kurven der auf die Dreiphasenlänge normierten reziproken Größe liegen eindeutig übereinander, bei den flächennormierten ist dies nicht der Fall. Auch bei diesem Parameter zeigen die vier Geraden annähernd die gleiche Steigung, was die Richtigkeit des Ergebnisses untermauert. Da R_2 den höchsten resistiven Anteil am gesamten Impedanzspektrum und somit auch den größten Anteil an der Überspannung einer SOFC mit Pt-Kathode ausmacht, ist eine der Hauptfragen der vorliegenden Arbeit geklärt:

Die Prozesse an der Dreiphasengrenze sind für den größten Anteil der Überspannung einer Platin-Kathode auf YSZ verantwortlich.

Damit wird auch der für den Einbau von Sauerstoff in YSZ theoretisch schon als feststehend betrachtete Oberflächenpfad bestätigt. Dieser Prozess ist kinetisch mit einer Energie von **1.40 eV** aktiviert (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Aktivierungsenergie von $1/R_2$ in eV;
Werte für jede Elektrodengröße und Mittelwert:

200µm	1.35
100µm	1.34
80µm	1.43
50µm	1.47
MW ± Stabw.	1.40 ± 0.06

8.5.1.3 Kapazität C_1

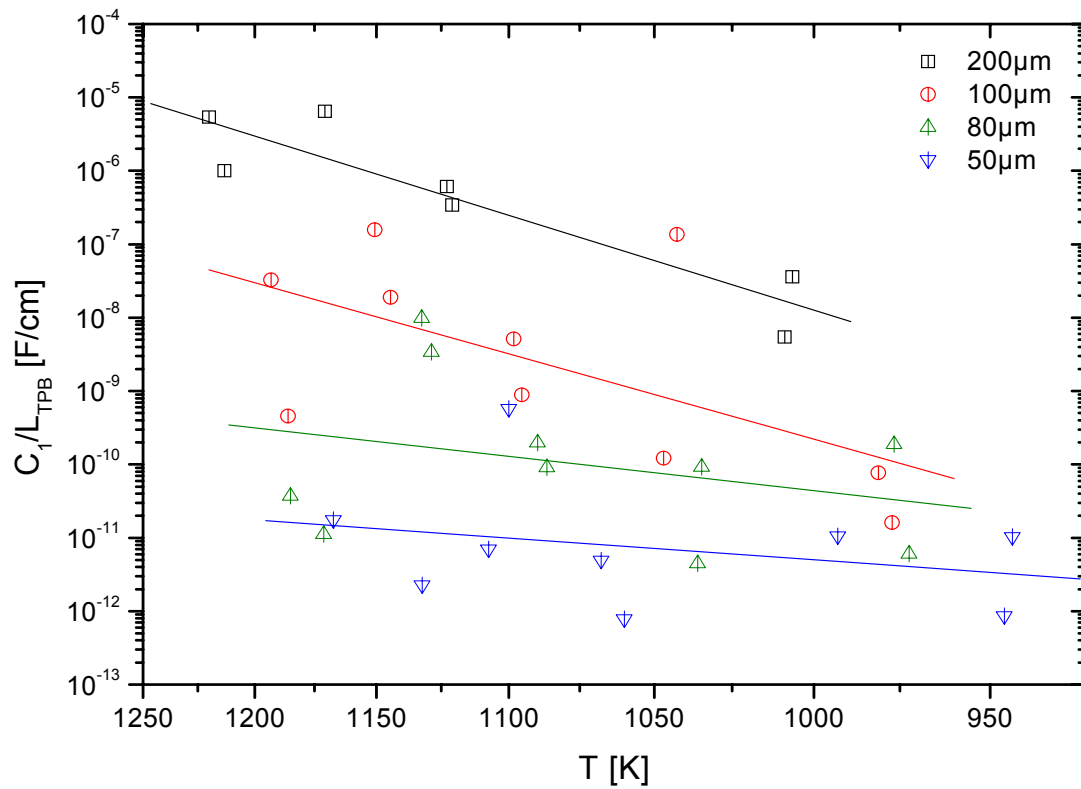


Abbildung 91: Arrhenius-Plot: C_1/L_{TPB} , Proben Pt.023 und Pt.024, gemeinsam gefittet

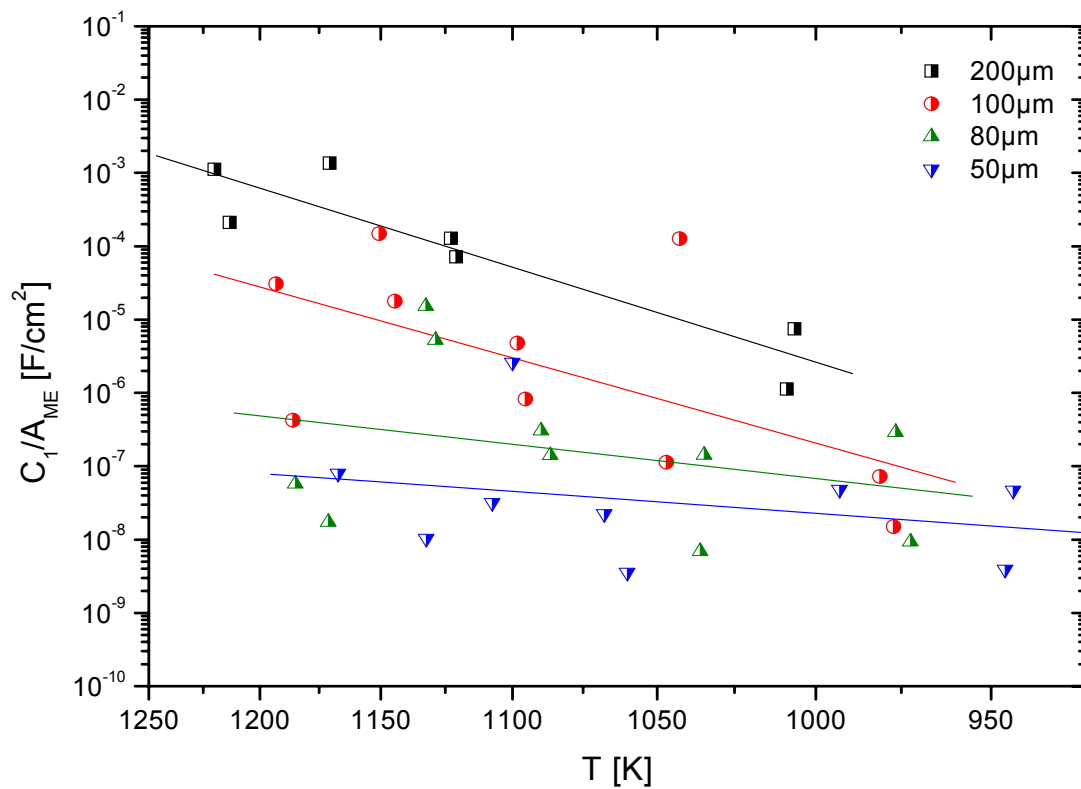


Abbildung 92: Arrhenius-Plot: C_1/A_{ME} , Proben Pt.023 und Pt.024, gemeinsam gefittet

Die Kapazität C_1 ist der mit den meisten Unsicherheiten behaftete Parameter der Auswertung. Abgesehen von den großen Fehlerwerten beim Fit, weist er sehr starke Streuungen auf. Weiters ist anhand der beiden Diagramme auf der vorigen Seite keine Längen- oder Flächenabhängigkeit festzustellen. Dies bestärkt einerseits die Vermutung, dass das verwendete Ersatzschaltbild die ablaufenden physikalischen Prozesse nur ungenügend beschreibt. Die großen Unterschiede in den Steigungen könnten ein weiteres Indiz für diese Aussage sein. Eine andere Erklärung wäre der Wechsel des Reaktionsmechanismus bei Variation der Elektrodengröße. Um dies festzustellen wären jedoch weitere Experimente nötig. Die in Tabelle 14 aufgelisteten Aktivierungsenergien sind aus Gründen der Vollständigkeit angegeben. Die physikalische Bedeutung dieser Werte ist jedoch zu hinterfragen. Ebenso die Bildung eines Mittelwertes, weshalb dieser in grauer Schrift gehalten ist.

Tabelle 14: Aktivierungsenergie von C_1 in eV;
Werte für jede Elektrodengröße und Mittelwert:

200µm	2.82
100µm	2.53
80µm	1.02
50µm	0.65
MW ± Stabw.	1.76 ± 1.08

8.5.1.4 Kapazität C_2

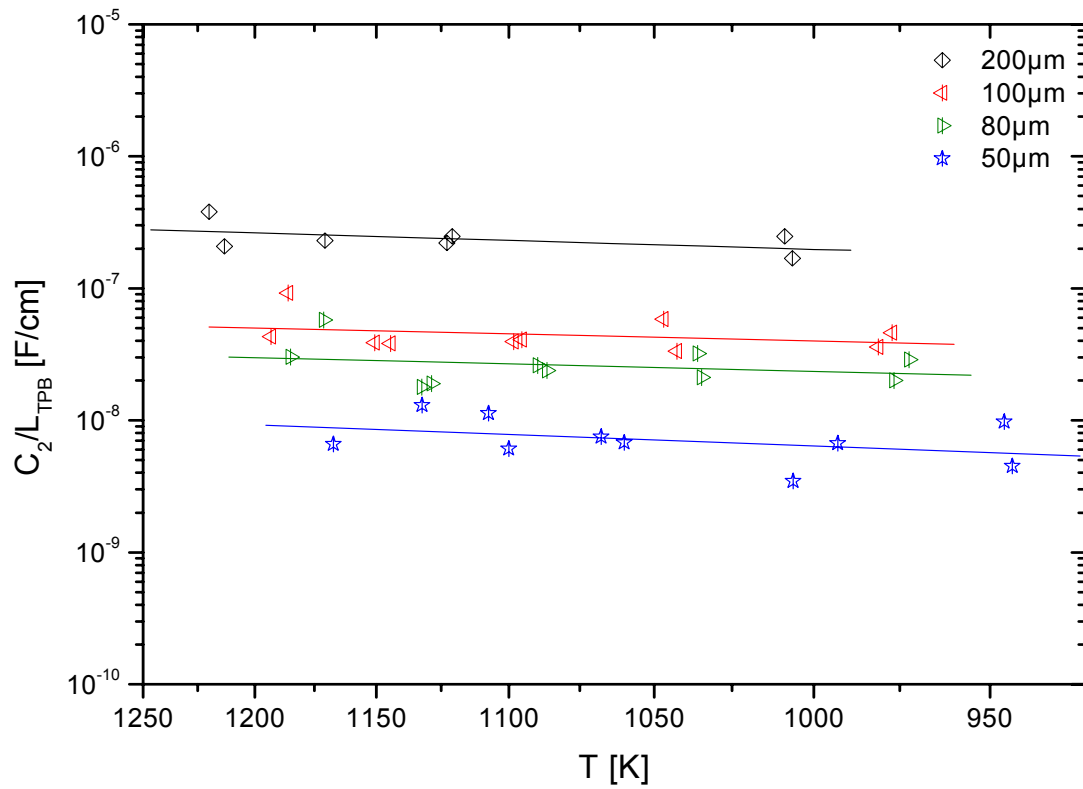


Abbildung 93: Arrhenius-Plot: C_2/L_{TPB} , Proben Pt.023 und Pt.024, gemeinsam gefittet

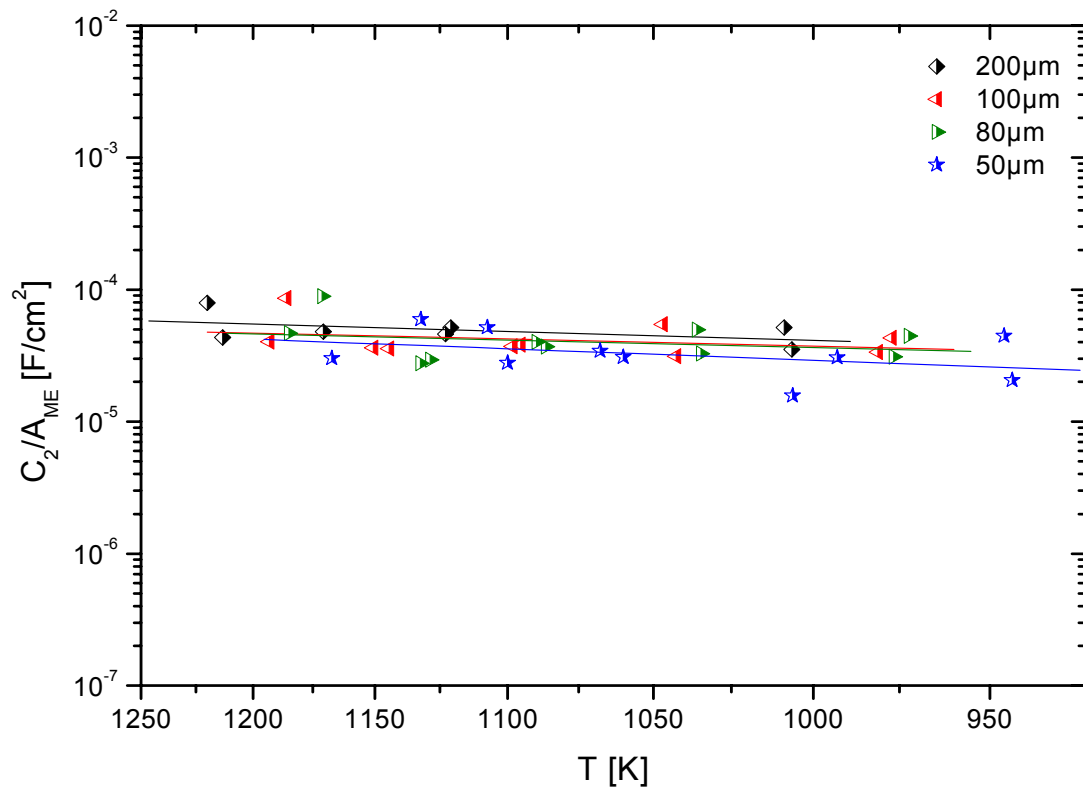


Abbildung 94: Arrhenius-Plot: C_2/A_{ME} , Proben Pt.023 und Pt.024, gemeinsam gefittet

Die Kapazität C_2 ist nach Vergleich von Abbildung 93 mit Abbildung 94 sehr einfach als flächenabhängige Größe zu identifizieren. Die Werte für C_2 bewegen sich im gemessenen Temperaturintervall etwa um den Wert $40\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Die Aktivierungsenergie der Größe ist mit 0.14eV sehr niedrig. Aufgrund dieser beiden Tatsachen handelt es sich mit sehr großer Wahrscheinlichkeit bei C_2 um die Doppelschichtkapazität des von Platin auf YSZ gebildeten Kondensators. Typische Kapazitäten von Doppelschichten bewegen sich bei Festelektrolyten im Bereich $10\text{--}50\mu\text{F}/\text{cm}^2$ und sind fast temperaturunabhängig. Pornprasertsuk et. al. führten Impedanzmessungen an polykristallinen 100nm YSZ-Schichten mit Goldelektroden durch.^[28] Extrapoliert man deren für die Doppelschichtkapazität erhaltenen Werte unter Berücksichtigung der angegebenen Aktivierungsenergie von 0.12eV zu höheren Temperaturen, so erhält man für 800°C Kapazitäten von etwa $50\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Die beiden Werte für Doppelschichtkapazität und Aktivierungsenergie stehen in guter Übereinstimmung mit den eigenen Messwerten, wodurch man mit sehr großer Wahrscheinlichkeit davon ausgehen kann, dass es sich bei der Größe C_2 tatsächlich um die Doppelschichtkapazität der Elektrode auf YSZ handelt. Die Extrapolation ist in graphischer Form auf der nächsten Seite in Abbildung 95 den eigenen Messwerten gegenübergestellt.

Tabelle 15: Aktivierungsenergie von C_2 in eV
Werte für jede Elektrodengröße und Mittelwert:

200 μm	0.15
100 μm	0.12
80 μm	0.12
50 μm	0.19
MW $\pm$ Stabw.	0.14 $\pm$ 0.03

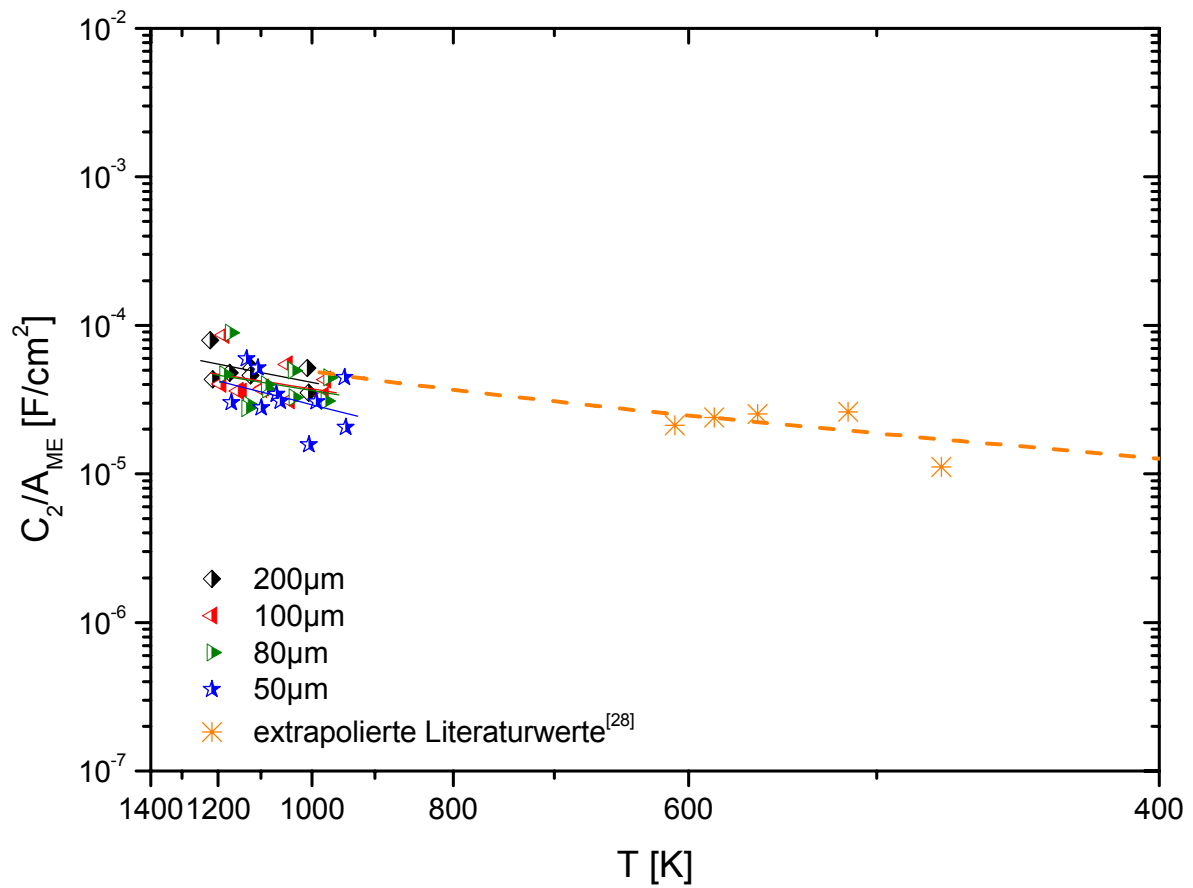


Abbildung 95: Vergleich der eigenen Messwerte mit Literaturwerten aus [28]

8.5.2 Elektroden komplexer Geometrie

Zur Bestätigung der anhand der kreisförmigen Elektroden erhaltenen Ergebnisse, wurden Messungen an den, im Verlauf dieser Arbeit bereits mehrmals angesprochenen, Elektroden mit komplexen Strukturen durchgeführt. Die Auswertung dabei unterschied sich geringfügig von jener der zirkularen Elektroden. Die Parametrisierung wurde mit Hilfe des selben Ersatzschaltbildes (Abbildung 82) durchgeführt, jedoch wurden die erhaltenen Größen nicht auf ein geometrisches Merkmal der Elektroden bezogen. Diese Elektroden waren ohnehin so konzipiert, dass sich auf einer Probe immer Kreise und komplexe Strukturen mit gleicher Fläche aber deutlich verschiedener Dreiphasenlänge befanden (siehe REM-Aufnahmen in Abbildung 96). Daher konnte durch direkten Vergleich der durch den Fit erhaltenen Größen eine Geometrieabhängigkeit abgeschätzt werden. Ein weiterer Unterschied bestand darin, dass aufgrund der Form der komplexen Strukturen die Temperatur der Elektrode nicht berechnet werden konnte. Zum Zeichnen der Arrhenius-Plots wurden daher die Temperaturen der Kreise der entsprechenden Probe verwendet. Jedoch soll angemerkt werden, dass dies einen, wenn auch kleinen, systematischen Fehler darstellt. Die den nachfolgenden Diagrammen zugrunde liegenden Mittelwerte aller Fit-Parameter sind Tabelle 16 zu entnehmen.

Tabelle 16: Mittelwerte aller Parameter (graue Werte wurden aufgrund zu großer Streuung der Einzelwerte nicht in Diagramme aufgenommen)

	T_{set}	T_{ist} [K]	$1/R_1$ [Ω^{-1}]	C_1 [F]	$1/R_2$ [Ω^{-1}]	C_2 [F]
Pt.019						
Kreise (84 μm)	700°C	968	5,82E-04	4,74E-12	3,91E-08	2,59E-09
	750°C	1024	8,11E-04	7,80E-13	4,23E-08	2,65E-09
	800°C	1080	1,02E-03	2,74E-12	4,62E-07	2,48E-09
	850°C	1128	2,52E-03	6,15E-11	3,20E-07	2,53E-09
	900°C	1179	3,04E-03	1,12E-10	5,13E-07	2,65E-09
Kämme	700°C		3,44E-04	1,06E-11	3,16E-07	1,49E-09
	750°C		4,60E-04	2,41E-14	6,07E-07	1,39E-09
	800°C		6,68E-04	1,20E-13	1,66E-06	9,33E-10
	850°C		1,30E-03	1,38E-12	3,64E-06	7,49E-10
	900°C		1,75E-03	8,86E-12	6,13E-06	3,05E-10
Pt.026						
Kreise (118 μm)	700°C	987	1,21E-03	5,74E-10	2,35E-08	4,44E-09
	750°C	1036	2,36E-03	4,01E-10	1,17E-08	4,36E-09
	800°C	1094	6,50E-03	8,79E-09	2,54E-08	3,71E-09
	850°C	1143	1,03E-02	1,17E-08	6,41E-08	4,14E-09
	900°C	1197	1,69E-02	2,70E-08	1,80E-07	4,79E-09
Quadrate	700°C		1,19E-03	3,08E-11	4,87E-08	3,64E-09
	750°C		3,31E-03	1,92E-09	5,23E-08	2,69E-09
	800°C		6,68E-03	7,79E-09	1,17E-07	2,49E-09
	850°C		8,88E-03	9,68E-09	2,76E-07	2,47E-09
	900°C		9,29E-03	3,04E-09	1,46E-06	2,93E-09

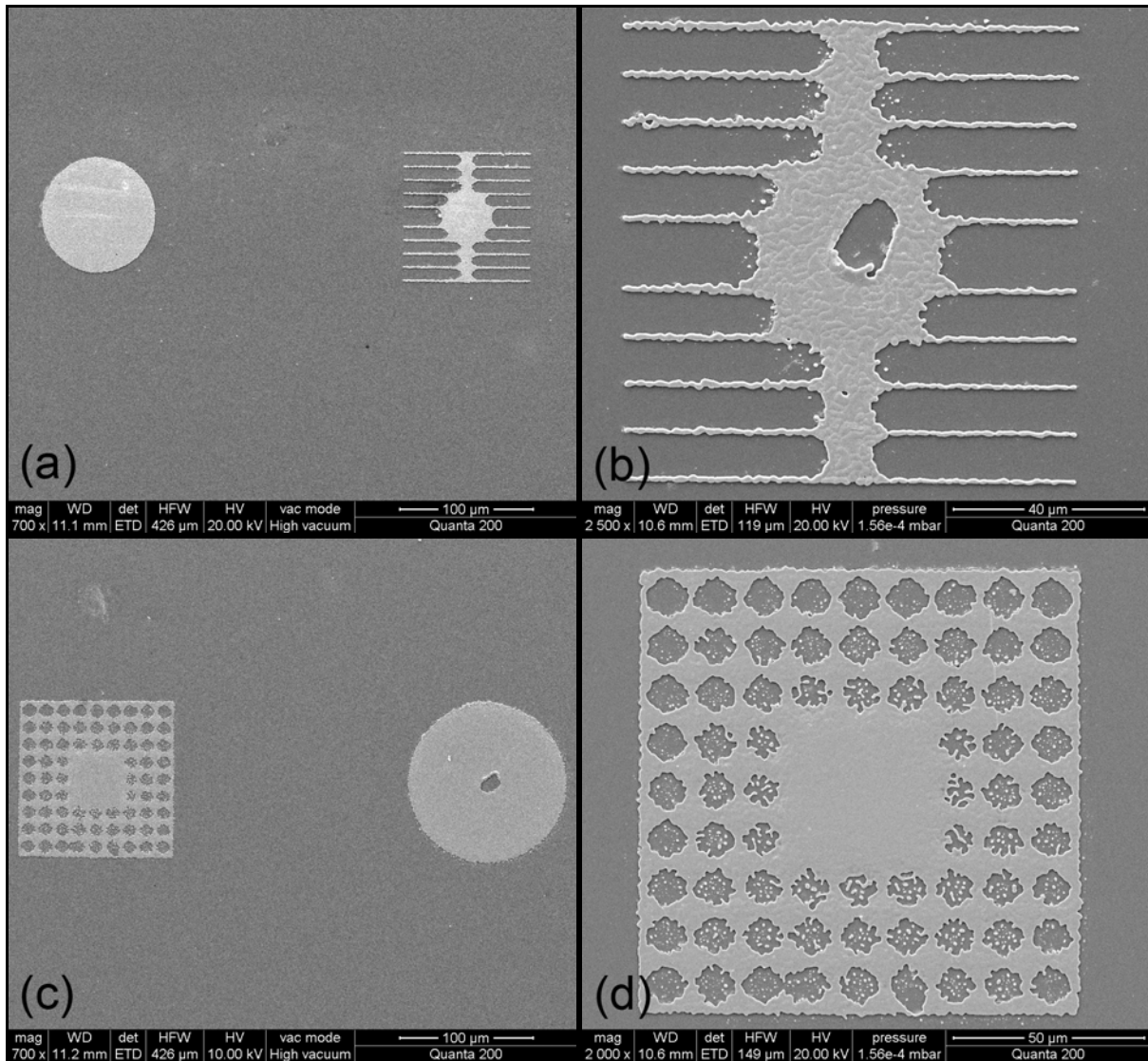


Abbildung 96: (a): Kamm mit (annähernd) gleicher Fläche wie der daneben befindliche Kreis. Die Kammfläche ist durch die chemische Unterätzung des Lacks vermutlich etwas kleiner als jene des Kreises. (b) Kamm auf der gleichen Probe nach Kontaktierung (stärker vergrößert). (c) Komplexes Quadrat und Kreis gleicher Fläche. (d) Quadrat aus c stärker vergrößert

8.5.2.1 Kämme

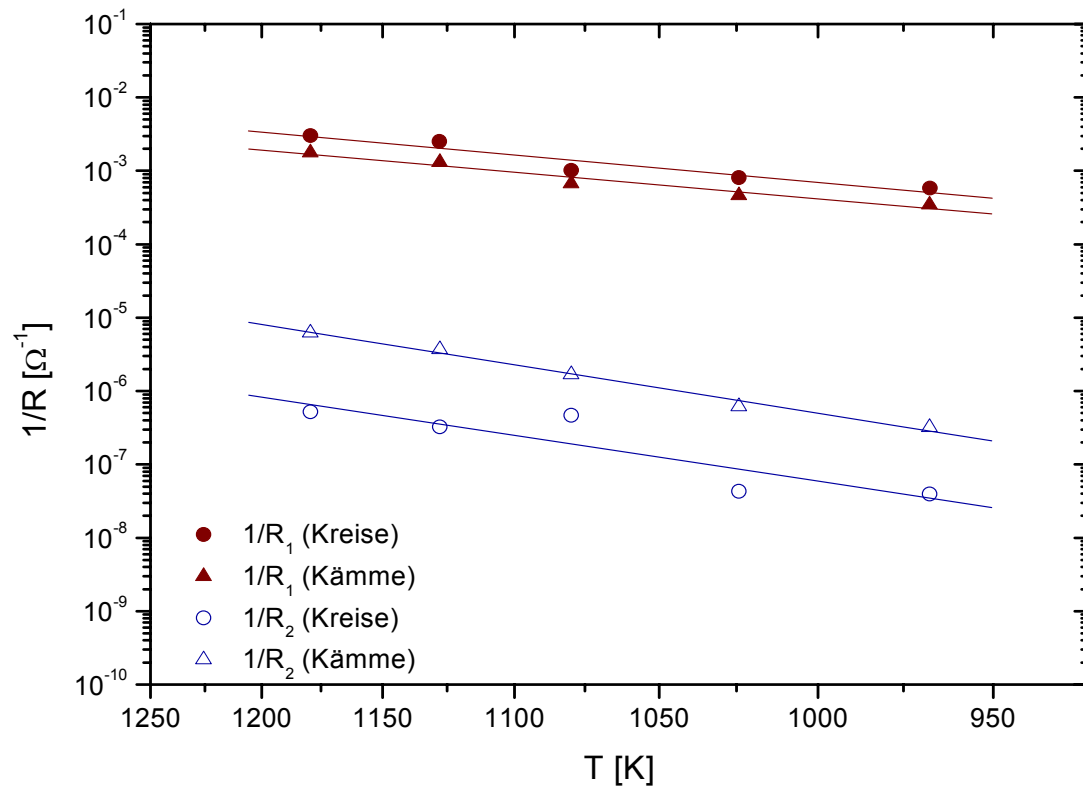


Abbildung 97: Arrhenius-Plot: reziproke Widerstände, Probe Pt.019 (Kreise+Kämme)

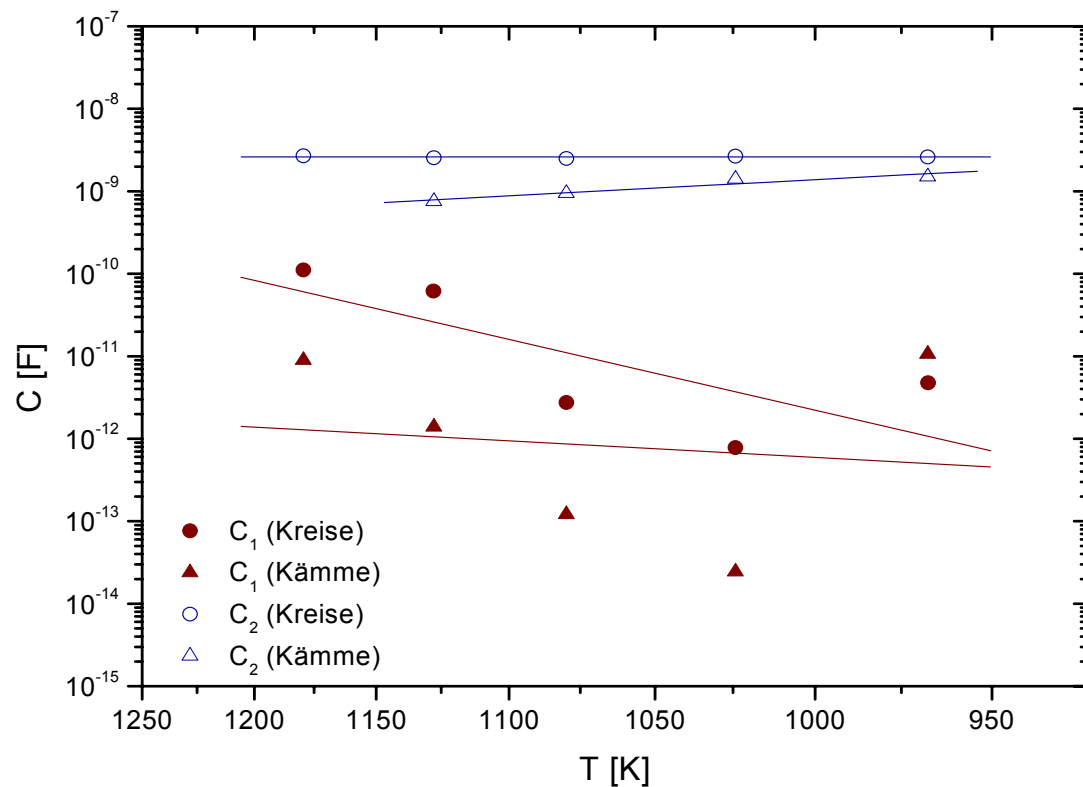


Abbildung 98: Arrhenius-Plot: Kapazitäten, Probe Pt.019 (Kreise+Kämme)

Die Widerstände R_1 und R_2 zeigen praktisch das gleiche Verhalten, das bei der Auswertung der Ergebnisse der kreisförmigen Elektroden festgestellt wurde. Die Ausgleichsgeraden der $1/R_1$ entsprechenden Werte beider Strukturen kommen fast übereinander zu liegen, was die Vermutung in Richtung Flächenabhängigkeit von R_1 verstärkt. Die Übereinstimmung ist zwar nicht sehr exakt, doch weisen die Kämmen – wie schon bei Abbildung 96 kurz angedeutet – aufgrund des Ätzprozesses vermutlich eine etwas geringere Fläche auf wie die Kreise. Ein in Folge erhöhter Widerstand R_1 führt zur beobachteten Erniedrigung der $1/R_1$ -Kurve der Kämmen. Außerdem weicht die Aktivierungsenergie für $1/R_1$ geringfügig von den bei kreisförmigen Elektroden bestimmten Werten ab. Eine mögliche Erklärung hierfür sind Unterschiede bedingt durch den Herstellungsprozess, da die Proben mit komplexen Elektroden nicht gleichzeitig mit den Kreis-Proben hergestellt wurden. Die beiden $1/R_2$ -Geraden in Abbildung 97 kommen etwa im Abstand einer Größenordnung zu liegen. Wie die nominell um den Faktor 6 erhöhte Dreiphasenlänge der Kämmen vermuten lässt, sind die gemessenen R_2 -Werte erniedrigt und dadurch die aufgetragenen Reziprokwerte des Widerstandes erhöht. Die aus den $1/R_2$ -Geraden berechneten Aktivierungsenergien stimmen gut mit den bereits ermittelten Werten überein. (siehe Tabelle 17).

Das Verhalten der beiden Kapazitäten ist etwas problematischer zu interpretieren als das der Widerstände. C_1 zeigt wie bei den im Punkt 8.5.1.3 diskutierten Ergebnissen eine enorme Streubreite. Aufgrund der unsicheren Datenlage hätte eine Interpretation der Ergebnisse für C_1 eher spekulativen Charakter. Die Kapazität C_2 weist die typischen Eigenschaften einer Doppelschichtkapazität auf (siehe 8.5.1.4). Sie ist im Falle der kreisförmigen Elektroden praktisch temperaturunabhängig und bewegt sich im Bereich $40\text{-}50\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Die Werte für die Kämmen sind im Mittel etwa um einen Faktor zwei kleiner. Dies wird sicher durch die aufgrund des Ätzprozesses kleinere Elektrodenfläche mitverursacht. Das Absinken der Doppelschicht-Kapazität könnte außerdem ein Effekt der speziellen Geometrie der Kammstruktur sein. Zur sicheren Bestimmung der Ursache wären jedoch präzisere Messungen in dieser Richtung notwendig.

Tabelle 17: Aktivierungsenergien der erhaltenen Parameter von Probe Pt.019

Größe	E_a [eV]	
	Kreise	Kämme
$1/R_1$	0.81	0.79
$1/R_2$	1.36	1.44
C_1	1.87	0.44
C_2	0.00	-0.43

8.5.2.2 Quadrate

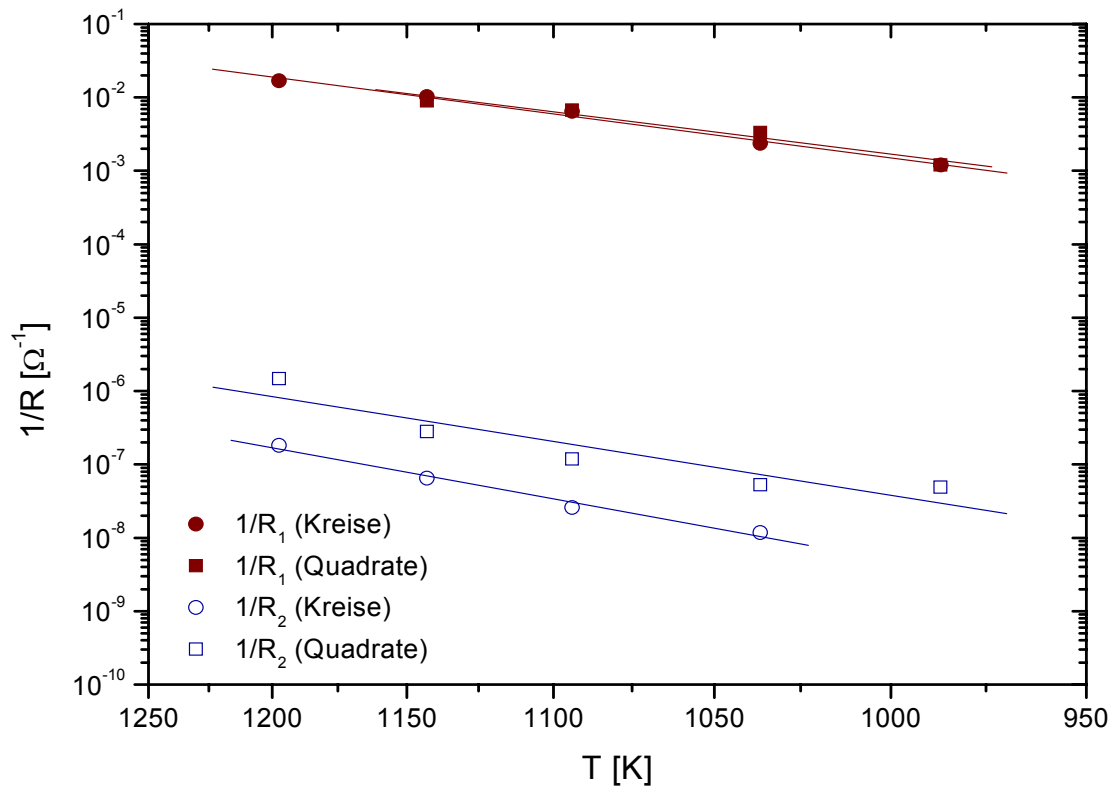


Abbildung 99: Arrhenius-Plot: reziproke Widerstände, Probe Pt.026 (Kreise+Quadrate)

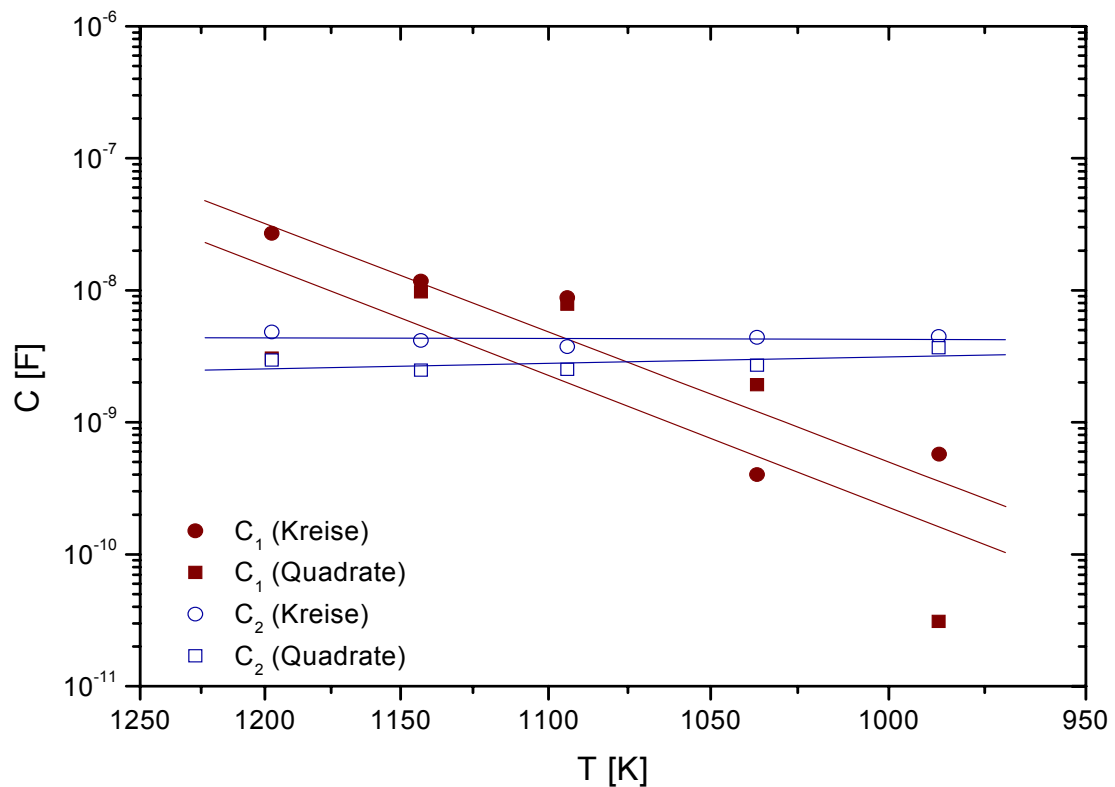


Abbildung 100: Arrhenius-Plot: Kapazitäten, Probe Pt.026 (Kreise+Quadrate)

Beim Vergleich von kreisförmigen Elektroden mit den komplexen Quadraten ist die Geometrieabhängigkeit des Widerstands R_1 am besten ersichtlich – die beiden Ausgleichsgeraden in Abbildung 99 liegen praktisch übereinander, was gleichbedeutend mit einer Flächenabhängigkeit von R_1 ist. Als zugrunde liegender Prozess kommt somit die Adsorption (eventuell in Kombination mit Diffusion) von Sauerstoff auf der Pt-Oberfläche in Frage. Die R_2 -Geraden hingegen kommen im Abstand von knapp einer Größenordnung zu liegen. Die Erhöhung von $1/R_2$ der komplexen Elektroden verglichen mit den runden entspricht dabei dem Verhalten eines TPB-gebundenen Prozesses bei erhöhter Dreiphasenlänge. Ein klarer Unterschied zu allen anderen zuvor diskutierten Proben besteht in den Aktivierungsenergien der den beiden Widerständen zugrunde liegenden Prozesse – sie fallen deutlich zu hoch aus (Tabelle 18). Die Ergebnisse für Kreise und Kämmen stimmen dabei jedoch relativ gut überein. Eine mögliche Ursache könnte ein Unterschied in der Probenherstellung sein. Eine Verunreinigung der Elektroden beispielsweise würde eine Erhöhung der Widerstände erklären. Ein Vergleich der auf die TPB-Länge bezogenen reziproken R_2 -Werte von Probe Pt.026 mit den zuvor diskutierten Ergebnissen, ergibt einen klaren Unterschied von etwa einer Größenordnung, wobei die $1/R_2$ -Werte von Pt.026 unter denen der anderen Proben liegen. Dies könnte ebenfalls auf ein Problem beim Herstellungsprozess zurückzuführen sein.

Auf die Kapazität C_1 wird aufgrund der großen Streuung der Werte an dieser Stelle nicht mehr eingegangen. C_2 hingegen weist bei den kreisförmigen Elektroden das bereits bekannte Verhalten einer praktisch temperaturunabhängigen Kapazität mit $40\mu\text{F}/\text{cm}^2$ auf. Bei den Quadraten liegt der Wert C_2 , wie bereits bei den Kammelektroden beobachtet, etwa bei der Hälfte des Werts der Kreiselektroden. Da bei den Quadraten der Ätzprozess wesentlich präziser verlaufen war, wie bei den Kammelektroden, dürfte diese Abweichung auf einen Einfluss durch die unterschiedliche Dreiphasenlänge der beiden Elektrodengeometrien zurückzuführen sein. Zur Abklärung, ob es sich bei diesem Effekt um ein Artefakt handelt oder ob tatsächlich die Länge der Dreiphasengrenze einen Einfluss auf die Ladungen an der Doppelschicht hat, wären auf jeden Fall noch weitere Messungen notwendig.

Tabelle 18: Aktivierungsenergien der erhaltenen Parameter von Probe Pt.026

Größe	E_a [eV]	
	Kreise	Kämme
$1/R_1$	1.31	1.26
$1/R_2$	1.82	1.60
C_1	2.15	2.18
C_2	0.01	-0.11

9 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dichte, temperaturbeständige mikrostrukturierte Platin-Filmelektroden hergestellt und an diesen der Mechanismus der O_2 -Reduktion auf YSZ untersucht. Ein kinetischer Teilprozess an der Dreiphasengrenze Gasphase/Elektrode/Elektrolyt wurde als der ratenbestimmende Schritt ermittelt. Um eine übersichtliche Darstellung zu erreichen, sollen an dieser Stelle die wichtigsten Schritte von der Herstellung der Edelmetallschichten bis zur Interpretation der Ergebnisse nochmals in kurzer Form aufgeführt werden.

Bei der Herstellung dichter Edelmetallschichten auf YSZ-Einkristallen mittels Kathodenzerstäubung wurden zwei Strategien zur Stabilisierung der Filme bei hohen Temperaturen verfolgt. In einer Versuchsreihe wurde die Wirkung von Titan als Bufferlayer untersucht. Der zweite Ansatz beruhte auf der Abscheidung der Edelmetalle auf heißem Substrat, wozu ein Ofen in die bestehende Sputteranlage eingebaut wurde. Mit dieser Methode konnten mehrere verschiedene Schichtsysteme erfolgreich in dichter Form hergestellt werden:

Tabelle 19: Zusammenfassung dichter hochtemperaturbeständiger Edelmetallschichten auf YSZ

Schicht	Herstellungsbedingungen	siehe Seite...
300nm Pt / YSZ	Substrat: 700°C	64
300nm Au / YSZ (Aufgebaut aus dreimal 100nm mit fünfminütiger Wartezeit zwischen den Einzelschichten)	Substrat: 650°C;	73
500nm Au / YSZ	Substrat: 650°C	73
150nm Ag / 150nm Au / YSZ	Substrat: 650°C	80
100nm Ag / 200nm Au / YSZ	Substrat: 650°C	80

Die Mikrostrukturierung der auf heißem Substrat abgeschiedenen Schichten erfolgte durch Fotolithografie im Standardverfahren mit anschließendem chemischem Ätzen. Nach 48-stündigem Tempern bei Abscheidetemperatur lagen die angestrebten Mikroelektroden in dichter und hochtemperaturbeständiger Form vor. Auf diese Weise wurden Proben mit Kreisen unterschiedlicher Durchmesser, sowie solche mit Kreisen und komplexen Strukturen gleicher Fläche angefertigt.

Für die elektrochemischen Messungen wurde Platin auf YSZ als Modellsystem ausgewählt. Die impedanzspektroskopische Charakterisierung der Mikroelektroden erfolgte bei Temperaturen zwischen 700 und 900°C. Die so aufgenommenen Impedanzspektren wurden, da mit dem im Punkt 6.2.5 entwickelten Modell kein physikalisch sinnvoller CNLS-Fit erhalten werden konnte, unter Annahme eines empirischen Ersatzschaltbildes parametrisiert. Die geforderte Trennung der elektrochemischen Widerstände und insbesondere die Bestimmung des dominierenden Widerstandes des ratenbestimmenden Schrittes konnte mit diesem empirischen Modell sehr gut durchgeführt werden. Das gewählte Ersatzschaltbild gibt die resistiven Anteile der Impedanzspektren also sehr gut wieder, die in der Auswertung mit C_1 bezeichnete Kapazität ist jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet, was sich in einer großen Streubreite der Werte bemerkbar macht. Gerade dieses Verhalten könnte ein Indiz für ein physikalisch nicht völlig korrektes Ersatzschaltbild sein.

Die Untersuchung der Geometrieabhängigkeiten der aus den Spektren erhaltenen Parameter lieferte für die Werte R_1 , R_2 und C_2 folgende eindeutig interpretierbare Ergebnisse, die in Tabelle 20 zusammengefasst sind:

Die resistive Größe R_2 mit dem weitaus größten Anteil am gesamten elektrochemischen Elektrodenwiderstand korreliert direkt mit der Länge der Dreiphasengrenze. Dies bedeutet, dass der ratenbestimmende Schritt der gesamten Reaktion an der Dreiphasengrenze Gasphase/Elektrode/YSZ abläuft. Damit konnte ein schon lange in der Fachliteratur benutztes, aber experimentell nicht genügend abgesichertes Modell verifiziert werden. Als Aktivierungsenergie des Prozesses wurde ein Wert von 1.40 ± 0.06 eV ermittelt.

Der zweite, etwa um vier Größenordnungen kleinere Widerstand R_1 konnte als flächenabhängige Größe identifiziert werden. Die O_2 -Adsorption bzw. die Kombination aus Adsorption und Diffusion an der Pt-Oberfläche sind Prozesse die ein derartiges Verhalten erklären würden. Zur konkreten Abklärung der verantwortlichen Elementarprozesse sind auf jeden Fall weitere Untersuchungen vonnöten. Die Aktivierungsenergie des zugrunde liegenden Prozesses beträgt 1.00 ± 0.06 eV.

Bei der Kapazität C_2 handelt es sich um die Doppelschichtkapazität der Platinelektrode auf YSZ. Anhaltspunkte dafür sind die schwache Temperaturabhängigkeit mit einer Aktivierungsenergie von 0.14 ± 0.03 eV und die an allen untersuchten Proben ermittelten Kapazitäten von ca. $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bei 800°C.

Tabelle 20: Zusammenfassung der Ergebnisse; die angegebenen Werte bei 800°C sowie die Aktivierungsenergien stammen aus Daten der Proben mit kreisförmigen Elektroden (Pt.023 +Pt.024)

Größe	Geometrie-abhängigkeit	Mögliche Interpretation	Normierter Wert bei 800°C	Aktivierungs-energie
$1/R_1$	flächenabhängig	Adsorption oder Adsorption + Diffusion	ca. $30 \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$	$1.00 \pm 0.06 \text{ eV}$
$1/R_2$	TPB-abhängig	Sauerstoff-Ionisation, O_2 -Dissoziation oder Einbau von O^{2-} an der Dreiphasengrenze	ca. $3 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$1.40 \pm 0.06 \text{ eV}$
C_1	Nicht vernünftig auswertbar			
C_2	flächenabhängig	Doppelschichtkapazität	ca. $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$0.14 \pm 0.03 \text{ eV}$

10 Ausblick

Obwohl mit der Klärung der Dreiphasenlängenabhängigkeit des ratenbestimmenden Schrittes der O_2 -Reduktion an Platin auf YSZ ein wichtiges Ergebnis erhalten und der experimentelle Beweis für eine langdiskutierte Theorie erbracht werden konnte, ist dieses Resultat nur die Spitze des Eisbergs gewesen. Bis zum endgültigen Verständnis des Reaktionsmechanismus sind noch viele weitere Versuche zur Klärung von Teilschritten und Details der Reaktion vonnöten.

10.1 ^{18}O -Tracer Einbau unter Strom

Die Dichtigkeit der Pt-Schichten konnte zwar durch REM-Bilder gezeigt werden und die Elektroden bildeten auch bei Temperaturen von 900°C nur einige wenige Poren aus (siehe Abbildung 86c); weiters ist die Tatsache, dass der größte Widerstand des Systems mit der Dreiphasenlänge skaliert ein Indiz für die Dichtheit der Elektroden. Ob sich der Weg des Sauerstoffs jedoch wirklich nur auf den Oberflächenpfad beschränkt, sollte mit weiteren Untersuchungen abgesichert werden. Eine Möglichkeit zur Erbringung des endgültigen Beweises stellen ^{18}O -Tracer-Experimente dar. Dabei wird an einer Mikroelektrode das Sauerstoffisotop mit Masse 18 – natürlicher Sauerstoff besteht zu über 99% aus dem Isotop der Masse 16^[15] – in gasförmiger Form als $^{18}\text{O}_2$ angeboten und durch anlegen einer Gleichspannung als $^{18}\text{O}^{2-}$ -Ion in den Elektrolyten YSZ transportiert. Wählt man Temperatur und Spannung so aus, dass zwar eine ausreichend hohe Menge an $^{18}\text{O}^{2-}$ in YSZ eingebaut wird, die Oxidionen jedoch nicht zu große Strecken innerhalb des Elektrolyten durch Diffusion zurücklegen, ist eine Darstellung des erhaltenen ^{18}O -Bildes in YSZ mittels TOF-SIMS möglich. Läuft der Sauerstoff-Inkorporationsprozess tatsächlich nur über den Oberflächenpfad ab, sollte man dabei ein Abbild des elektrochemisch aktiven Bereichs an der Dreiphasengrenze in YSZ erhalten. So könnte erstmal eine Aussage über die effektive Breite der TPB gewonnen werden. In Bereichen die von der Elektrode abgedeckt werden, dürfte in diesem Fall – sehr langsame Diffusion vorausgesetzt – keine Erhöhung der Konzentration des Isotops mit höherer Masse festzustellen sein. Ist jedoch auch in Bereichen unter offensichtlich gasdichten Platinschichten eine Erhöhung des ^{18}O -Gehalts feststellbar, wäre dies ein Indiz für einen parallel zum Oberflächenpfad verlaufenden O_2 -Einbau durch die Elektrode.

10.2 Physikalisch sinnvolles Ersatzschaltbild und mechanistische Interpretation

Wie schon an mehreren Stellen diskutiert, stellte das empirisch gefundene, in Abbildung 82 dargestellte Ersatzschaltbild eine gute Möglichkeit zur Wiedergabe der resistiven Anteile der gemessenen Impedanzspektren dar, die kapazitiven Beiträge zur Gesamtimpedanz konnten damit aber nicht auf zufrieden stellende Art und Weise erfasst werden. Die flächenabhängige Kapazität, die parallel zum elektrochemischen Einbauwiderstand liegt, wurde als Doppelschichtkondensator, der durch Platin auf YSZ gebildet wird, identifiziert. Die zweite durch den CNLS-Fit erhaltene kapazitive Größe C_1 zeigte jedoch kein physikalisch sinnvolles Verhalten. Eine logische Konsequenz ist daher die Entwicklung eines physikalisch sinnvollen Ersatzschaltbildes, das die ablaufenden Teilprozesse bestmöglich beschreibt, ohne dabei eine Überparametrisierung zu betreiben. Die Entwicklung eines derartigen Modells wurde bereits im Punkt 6.2.5 gezeigt. Die mit dem dabei erhaltenen Ersatzschaltbild durchgeführten Fits, lieferten Werte, die mit sehr großen Fehlern behaftet waren. Dies ist ein mögliches Anzeichen für eine zu große Anzahl an Parametern. Ausgehend von Abbildung 13 könnten daher durch Einführung unterschiedlicher Vereinfachungen verschiedene Ersatzschaltbilder erhalten werden, die nach einer Parametrisierung aufgrund der erhaltenen Ergebnisse in ihrer physikalischen Sinnhaftigkeit zu bestätigen oder zu widerlegen wären. An dieser Stelle sollen zwei Möglichkeiten erwähnt werden, die den Ausgangspunkt für eine weitere Auswertung der Impedanzdaten darstellen könnten.

Die erste Möglichkeit geht von einer sehr kleinen Kapazität parallel zum Adsorptionswiderstand aus (siehe Abbildung 13; Seite 41). Eine Vernachlässigung dieser Kondensatoren hätte zur Folge, dass die Widerstände der Adsorption und der Diffusion impedanzspektroskopisch nicht mehr zu unterscheiden wären und zu einem einzigen Widerstand zusammenfallen würden. Das resultierende Ersatzschaltbild ist in Abbildung 101 dargestellt.

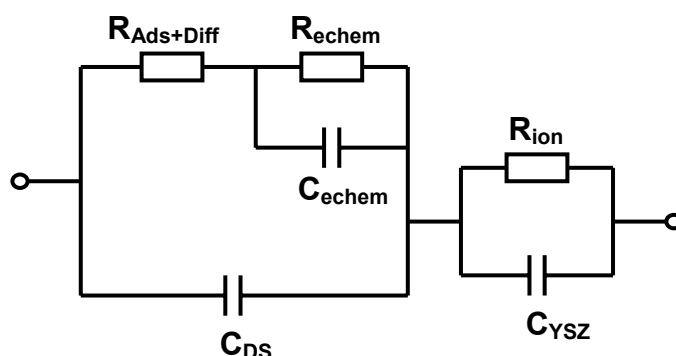


Abbildung 101: Ersatzschaltbild nach Vernachlässigung der Kapazitäten parallel zu den Adsorptionswiderständen in Abbildung 13.

Ein zweiter Grenzfall ergibt sich im Falle einer sehr kleinen elektrochemischen Kapazität. Bei Vernachlässigung dieses Kondensators kommt man zum Ersatzschaltbild in Abbildung 102.

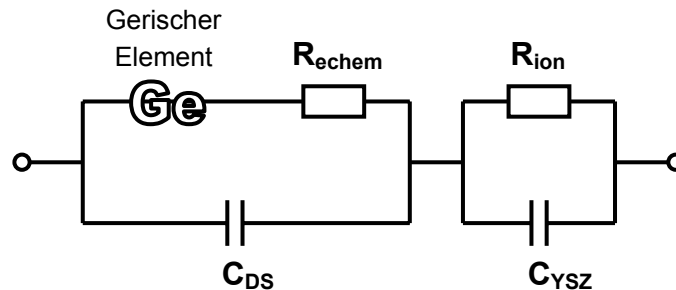


Abbildung 102: Ersatzschaltbild nach Vernachlässigung von C_{echem} in Abbildung 13.

Setzt man dabei außerdem sehr schnelle Diffusion voraus und vernachlässigt somit die Diffusionswiderstände, so erhält man eine Schaltskizze, die der in Abbildung 101 gezeigten sehr ähnelt (siehe Abbildung 103).

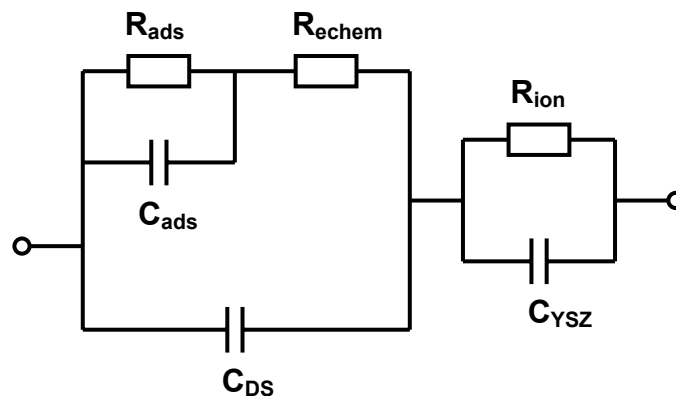


Abbildung 103: Ersatzschaltbild nach Vernachlässigung von C_{echem} und R durch Diffusion in Abbildung 13.

Aus impedanzspektroskopischer Sicht sind die beiden Abbildungen 102 und 104 nicht nur ähnlich sondern absolut identisch. Eine Unterscheidung der beiden Modelle wäre nur nach einer Untersuchung der Geometriabhängigkeiten der einzelnen Größen möglich. Somit bietet sich die Möglichkeit mit einem einzigen Ersatzschaltbild zwei mögliche Grenzfälle abzudecken.

Eine weitere Maßnahme zur Separation der Schulter vom großen Halbkreis des Elektrodenspektrums besteht in einer direkten Beeinflussung der Elektrodenkinetik durch Veränderung der Elektrodenoberfläche. Beispielsweise müsste eine dünne Schicht eines anderen Metalls auf Platin die Adsorption und Diffusion von Sauerstoff auf der Elektrodenoberfläche verändern, wodurch eine bessere Trennung von den TPB-abhängigen Effekten erreicht werden könnte.

Die Messung unter gleichzeitiger Gleichstrombelastung könnte eine andere Möglichkeit sein, um eine leichtere Separierbarkeit der beiden Teile des Spektrums zu bewerkstelligen. Orientierende Messungen zeigten auch, dass die Widerstände enorm stark von der Spannung abhängen und ein Vergleich mit Modellen weitere mechanistische Information liefern kann. Durch Gleichstrombelastung könnte auch das im Punkt 7.2.3 beschriebene Abdriften der Spektren derart beschleunigt werden, dass in vernünftiger Messzeit ein stabiler Zustand zu erreichen ist. Ob dies realisierbar wäre und eine leichtere Trennung der einzelnen Teile des Impedanzspektrums ermöglicht, ist sicher nur durch die experimentelle Untersuchung zu klären.

Anhand dieser Variationsmöglichkeiten am vorgestellten Experiment wird schnell klar, dass die vollständige Aufklärung des O₂-Reduktionsmechanismus an Platinelektroden auf YSZ noch lange nicht abgeschlossen ist, sondern aufbauend auf den Ergebnissen dieser Diplomarbeit erst richtig beginnt.

11 Literaturverzeichnis

- [1] N. Q. Minh. "Ceramic Fuel Cells." *Journal of the American Ceramic Society*, **76**, 563-588 (1993).
- [2] P. W. Atkins. "*Physikalische Chemie*", 3. ed., (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
- [3] C. H. Hamann and W. Vielstich. "*Elektrochemie*", 4. ed., (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
- [4] F. S. Baumann, J. Fleig, H. U. Habermeier and J. Maier. "Impedance spectroscopic study on well-defined (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} model electrodes." *Solid State Ionics*, **177**, 1071-1081 (2006).
- [5] S. P. S. Badwal and K. Foger. "Solid oxide electrolyte fuel cell review." *Ceramics International*, **22**, 257-265 (1996).
- [6] J. Fleig, Habilitation thesis, "*Electrical and Electrochemical Investigations of Inhomogeneities in Solid State Ionics*", Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, 2002).
- [7] J. Van Herle and A. J. McEvoy. "Oxygen diffusion through silver cathodes for solid oxide fuel cells." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **55**, 339-347 (1994).
- [8] R. Radhakrishnan, A. V. Virkar and S. C. Singhal. "Estimation of Charge-Transfer Resistivity of Pt Cathode on YSZ Electrolyte Using Patterned Electrodes." *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, A927-A936 (2005).
- [9] J. Nielsen, Ph.D. thesis, "*Solid Oxide Fuel Cell Cathodes - Dynamics of interfaces*", Technical University of Denmark (2007).
- [10] S. B. Adler. "Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes." *Chemical Reviews*, **104**, 4791-4844 (2004).
- [11] C. G. Vayenas, S. Bebelis and S. Ladas. "Dependence of Catalytic Rates on Catalyst Work Function." *Nature*, **343**, 625-627 (1990).
- [12] C. G. Vayenas, S. Bebelis, V. Yentekakis, P. Tsiakaras and H. Karasali. "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity." *Platinum Metals Review*, **34**, 122-130 (1990).
- [13] B. Luerßen, E. Mutoro, H. Fischer, S. Günther, R. Imbühl and J. Janek. "In-situ-Abbildung elektrochemisch erzeugten Spillover-Sauerstoffs auf Pt/YSZ-Katalysatoren." *Angewandte Chemie*, **118**, 1501-1504 (2006).
- [14] J. Janek, B. Luerßen, E. Mutoro, H. Fischer and S. Günther. "In situ imaging of electrode processes on solid electrolytes by photoelectron microscopy and microspectroscopy – the role of the three-phase boundary." *Topics in Catalysis*, **44**, 399-407 (2007).
- [15] E. Riedel. "*Anorganische Chemie*", 4. ed., (de Gruyter, Berlin, New York, 1999).
- [16] J. Maier. "*Physical Chemistry of Ionic Materials - Ions and Electrons in Solids*", (John Wiley & Sons, Ltd, 2005).
- [17] J. Janek and C. Korte. "Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia - morphological instability of the moving reaction front." *Solid State Ionics*, **116**, 181-195 (1999).
- [18] J. H. Park and R. N. Blumenthal. "Electronic Transport in 8 Mole Percent Y₂O₃-ZrO₂." *Journal of the Electrochemical Society*, **136**, 2867-2876 (1989).
- [19] W. H. Nernst. "Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen." *Zeitschrift für Elektrochemie*, **6**, 41-43 (1899).
- [20] Artikel "*Fotolithografie*." In: Wikipedia, die freie Enzyklopädie. (Abgerufen: 28. Februar 2008, 14:59 UTC), URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Fotolithografie&oldid=43030844>

-
- [21] B. A. Boukamp and H. J. M. Bouwmeester. "Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics." *Solid State Ionics*, **157**, 29-33 (2003).
- [22] J. Fleig. "The grain boundary impedance of random microstructures: numerical simulations and implications for the analysis of experimental data." *Solid State Ionics*, **150**, 181-193 (2002).
- [23] M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau and J. L. Carpentier. "Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the "composite effect"." *Solid State Ionics*, **80**, 27-35 (1995).
- [24] Artikel "*Fluorit*." In: Wikipedia, die freie Enzyklopädie. (Abgerufen: 10. März 2008, 12:01 UTC), URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Fluorit&oldid=42704136>
- [25] "*Metals Handbook*" Vol. 2, 10. ed., (American Society for Metals, 1990).
- [26] G. Beck, H. Fischer, E. Mutoro, V. Srot, K. Petrikowski, E. Tchernychova, M. Wuttig, M. Ruhle, B. Luerßen and J. Janek. "Epitaxial Pt(111) thin film electrodes on YSZ(111) and YSZ(100) - Preparation and characterisation." *Solid State Ionics*, **178**, 327-337 (2007).
- [27] J.-H. Park and R. N. Blumenthal. "Electronic Transport in 8 Mole Percent Y₂O₃-ZrO₂." *Journal of The Electrochemical Society*, **136**, 2867-2876 (1989).
- [28] R. Pornprasertsuk, J. Cheng, H. Huang and F. B. Prinz. "Electrochemical impedance analysis of solid oxide fuel cell electrolyte using kinetic Monte Carlo technique." *Solid State Ionics*, **178**, 195-205 (2007).
- [29] W. Haas. „Silentium!“, (Rowohlt, Reinbek, 1999)