



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

MASTERARBEIT

Herstellung und Charakterisierung von Platin-Mikroelektroden auf Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid und Untersuchung der Sauerstoffeinbaukinetik

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

unter Anleitung von Prof. J. Fleig und
Dipl. Ing. A. Opitz

durch

Alexander Lutz

Hackingerstraße 42-44/4/21, 1140 Wien

„DA STEH ICH NUN, ICH ARMER TOR!

UND BIN SO KLUG ALS WIE ZUVOR.“ [1]

1 Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich bei Alexander Opitz für seine Hilfestellung und Unterstützung während der gesamten Forschungstätigkeit im Rahmen dieser Masterarbeit bedanken. Weiters gilt ein besonderer Dank all denen in der Arbeitsgruppe, die sich die Mühe machten, meine Arbeit Korrektur zu lesen: Jürgen Fleig, Alexander Opitz, Till Frömling und Judith Januschewsky. Außerdem möchte ich Jürgen Fleig noch extra meinen Dank aussprechen, der einen Diplomanden wie mich vollständig in die Forschungstätigkeit integriert und sogar auf internationale Tagungen mitgenommen hat.

Ebenfalls möchte ich mich bedanken bei Prof. Frank Kubel für die Hilfe bei der Auswertung der Röntgendiffraktogramme, Dr. Halwax für die Aufnahmen der Röntgendiffraktogramme, Elisabeth Eitenberger und Dipl. Ing. Andreas Steiger-Thirsfeld für die zahlreichen Aufnahmen an den USTEM Geräten (FEG-SEM, FIB) und Dr. Gernot Friedbacher für die Untersuchungen am AFM.

Danke auch dir, Katrien, dass du mir immer Mut zugesprochen hast und in mir den Ehrgeiz geweckt hast.

Zu guter Letzt ein herzliches Dankeschön an meine Eltern für all das, was eben nur Eltern tun können!

2 Abstract

Die Kinetik der O₂ Reduktion am System Platin/Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) ist trotz intensiver Untersuchung in den letzten Jahren [2] noch immer nicht vollständig geklärt. Pt/YSZ stellt ein Modellsystem für andere in der Festkörperelektrochemie verwendete Kathodenmaterialien dar. Außerdem ist es ein mögliches Kathodenmaterial für Mikro-SOFCs (engl. solid oxide fuel cells). [3] Eine Klärung des Sauerstoffeinbau-Mechanismus ist daher sowohl wissenschaftlich als auch technologisch von großem Interesse.

Dichte Platinelektroden wurden durch Magnetronspütern von Pt auf (100) YSZ Einkristalle bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar Ar Druck und Raumtemperatur hergestellt. Die Mikrostrukturierung der Schicht erfolgte durch Photolithographie in lift-off Technik. An den so erhaltenen wohldefinierten Elektroden wurden Zweipunkt-Impedanzmessungen bei Temperaturen von 250 - 750°C durchgeführt. Im niedrigen Temperaturbereich (250-500°C) wurden im Vergleich zu Werten aus der Literatur [4] im gleichen Temperaturbereich zwar ähnliche Widerstandswerte für die Sauerstoffeinbaureaktion erhalten, jedoch eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie (ca. 0,5 eV statt 1,5 eV). Außerdem wurde durch Messung an unterschiedlich großen Mikroelektroden eine Flächenabhängigkeit der Austauschraten des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes festgestellt.

Bei Impedanzmessungen zwischen 500 und 750°C an denselben Proben war eine deutliche Änderung der Aktivierungsenergie ($\sim 1,5$ eV) zu beobachten. Weiters wiesen die über 500°C gemessenen Elektroden mehr als eine Größenordnung geringere Widerstandswerte als in der Literatur auf [5] und zeigten die bereits in [5] beschriebene Dreiphasenlängenabhängigkeit des Elektrodenwiderstandes.

Sowohl die signifikante Änderung der Aktivierungsenergie als auch der Übergang von einer Flächen- zu einer Dreiphasengrenzen-Längenabhängigkeit der Austauschraten bei Erhöhen der Temperatur deuten sehr stark auf eine temperaturabhängige Änderung des Mechanismus des Sauerstoffeinbaues hin.

The O₂ reduction reaction on platinum/yttria stabilized zirconia (YSZ) has been intensively investigated during the last decades. Despite this effort, the mechanism of O₂ reduction is far from being fully understood. [2] Pt/YSZ offers an excellent model system for investigating solid state electrochemical reactions. On the other hand Pt may be used as a cathode material in micro-SOFCs (solid oxide fuel cells). [3] The clarification of the O₂ reduction mechanism is therefore of scientific as well as of technological interest.

Dense Pt microelectrodes were prepared by magnetron sputter deposition of Pt onto (100) YSZ single crystal substrate at an Ar pressure of $2 \cdot 10^{-2}$ mbar at room temperature. Micropatterning was carried out by photolithography in lift-off technique. The well-defined microelectrodes obtained were electrochemically characterized by two point impedance measurements in a temperature range of 250-750°C. Compared to literature [4] similar resistances for the oxygen reduction reaction were obtained in the lower temperature range (250-500°C), but with much lower activation energies (0.5 eV vs. 1.5 eV). In addition, an area-dependent exchange current was observed when measuring on microelectrodes of different sizes.

Impedance measurements between 500 and 750°C on the same specimens revealed a significant change in activation energy (to 1.5 eV). Incorporation resistances in this temperature range are about one order of magnitude lower than values in literature. [5] Further, a three phase boundary length dependent kinetic behavior could be observed. Both, the distinct change in activation energy and the change from an area to a three phase boundary length dependent polarization resistance when increasing the temperature strongly suggests a temperature dependent change in reaction mechanism of the oxygen reduction.

3 Inhaltsverzeichnis

1	Danksagung	3
2	Abstract	4
3	Inhaltsverzeichnis	6
4	Einleitung.....	9
4.1	Hintergrund der Arbeit	9
4.2	Aufgabenstellung.....	10
4.3	Eingesetzte Materialien [28]	11
4.3.1	Platin.....	11
4.3.2	Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ)	11
4.3.3	Silber.....	12
4.4	Theorie.....	13
4.4.1	Elektrochemische Stromerzeugung	13
4.4.2	Die Festoxidbrennstoffzelle [9], [31].....	16
4.4.3	Defektchemische Grundlagen [33]	18
4.4.4	Ionische Leitfähigkeit [5], [33].....	22
4.4.5	Elektrodenkinetik	26
4.4.6	Modell - Platinmikroelektroden	27
4.5	Verwendete Analysemethoden.....	29
4.5.1	Mikroskopie.....	29
4.5.2	Das Rasterelektronenmikroskop	29
4.5.3	Rasterkraftmikroskopie	29
4.5.4	Röntgendiffraktion	30
4.5.5	Impedanzspektroskopie [37].....	30
5	Experimenteller Teil	34
5.1	Probenpräparation	34

5.1.1	Materialien	34
5.1.2	Photolithographie	34
5.1.3	Der Sputterprozess	37
5.2	Probenanalyse	39
5.2.1	Mikroskopie	39
5.2.2	Röntgendiffraktion	39
5.2.3	Impedanzspektroskopie	40
6	Ergebnisse und Diskussion	42
6.1	Rissige Proben	42
6.1.1	Dichtheitskontrolle	42
6.1.2	Rissige Mikroelektroden	45
6.1.3	Bestimmung der Rissigkeit	46
6.2	Dichte Proben	49
6.2.1	Herstellung dichter Schichten	49
6.2.2	Degradation der Schichten	52
6.2.3	Analyse mittels Röntgendiffraktion	55
6.2.4	Kreiselektroden	59
6.2.5	Streifenelektroden	61
6.3	Impedanzspektren	63
6.4	Auswertung der Impedanzspektren	67
6.4.1	Äquivalenzschaltbild	67
6.4.2	Fitgenauigkeit	68
6.4.3	Reproduzierbarkeit	69
6.4.4	Degradation	70
6.5	Geometrieabhängigkeit	71
6.5.1	Rissige Proben	71

6.5.2	Dichte Proben.....	74
7	Zusammenfassung der Ergebnisse und abschließende Diskussion	86
7.1	Ungeklärte Phänomene	88
7.2	Ausblick für zukünftige Messungen.....	89
8	Literaturverzeichnis.....	90
9	Anhang.....	92
10	Lebenslauf	93

4 Einleitung

4.1 Hintergrund der Arbeit

Die Erfolgchancen auf technische Realisierbarkeit einer bestimmten Forschungsrichtung lassen sich zum Teil daran messen, wie stark deren Erwähnung in den Medien ist. Ein zweiter Richtwert, wenn auch eigentlich bereits der erste Schritt in Richtung Praxisumsetzung, ist die Zahl an unterschiedlichen Firmen und deren Intensität, mit der sie ihre Eigenforschung in diesen Bereichen betreiben. Beides hat in den letzten zwanzig Jahren für die Brennstoffzellenforschung deutlich zugenommen, sodass in Deutschland der jährliche Umsatz der Brennstoffzellenindustrie bereits bei 120 - 180 Millionen Euro [6] liegt. Doch auch wenn einige Produkte schon am Markt erhältlich sind, steckt die Brennstoffzellenforschung bei vielen Fragestellungen eigentlich noch fast in den sogenannten Kinderschuhen.

Im Jahre 1838 entdeckte C.F. Schönbein, dass durch die Umkehrung der Elektrolyse elektrische Spannung erzeugt werden kann. Damit legte er den Grundstein für die Brennstoffzelle. Jedoch war die Verwirklichung der Stromerzeugung mittels Dynamo und Dampfmaschine deutlich einfacher und so verschob sich ihr Einsatz um über 100 Jahre bis zu ihrer Verwendung in der Raumfahrt. [7] Seitdem wurden immer neue verbesserte und auch unterschiedliche Systeme entwickelt. Große Hoffnung wird momentan in die Festoxid Brennstoffzelle (engl. solid oxide fuel cell, SOFC) gesteckt. Für keine andere Variante von Brennstoffzellen ist eine so große Breite von Einsatzbereichen denkbar. Diese umfassen sowohl die großtechnische Verwendung in Kraftwerken, stationäre Versionen im Wohnbereich, als auch Kleinstversionen zur elektrischen Stromversorgung von tragbaren Elektrogeräten. Besonders interessant ist dabei ein möglicher Wirkungsgrad von 60% und mehr. [8] Ein weiterer Vorteil ist die Tatsache, dass viele mögliche Brennstoffe theoretisch viele Möglichkeiten zur Verfügung stehen. Es können sowohl reiner Sauerstoff und Wasserstoff, Luft und Methan, Methanol oder gewöhnliches Erdgas [8] verwendet werden. Leider ist die relativ hohe Arbeitstemperatur von über 600°C bis 1000°C [9] nicht nur positiv. Denn der Betrieb bei hohen Temperaturen bedeutet zum Teil einen schlechteren theoretischen Wirkungsgrad und führt zu ingenieurs- und materialtechnischen Problemen. Als Materialien werden hochschmelzende Metalle und, wie der Name SOFC schon sagt, besonders Oxide verwendet. Das Funktionsprinzip soll im späteren Verlauf der Arbeit erklärt

werden, es sei nur so viel gesagt, dass der Sauerstoff durch einen Elektrolyten transportiert werden muss. Bei der elektrochemischen Reaktion des Sauerstoffes, die dem Transport vorausgeht, gibt es aber noch eine Reihe von weißen Flecken auf der Landkarte der Brennstoffzellenchemie zu erkunden, die auch entscheidende Informationen zur Optimierung der Effizienz enthalten könnten. Einen kleinen Beitrag zur „Erkundung dieser wissenschaftlichen Landkarte“ soll diese Arbeit leisten.

4.2 Aufgabenstellung

Die momentane Forschungsarbeit an SOFCs [2], [9], [10] erstreckt sich sowohl auf den Bereich der Konstruktion gesamter Systeme [3], [11], [12], [13], als auch auf die Untersuchung einzelner Komponenten (Elektroden, Elektrolyte, Interconnects). Bei der Arbeit an Elektroden- und Elektrolytmaterialien liegt das Hauptaugenmerk vor allem auf der Erniedrigung des Innenwiderstandes von SOFCs. Der durch die Sauerstoffionenleitung im Elektrolyten YSZ verursachte Widerstand kann durch die Verwendung sehr dünner Schichten niedrig gehalten werden. [3], [14], [15] Eine andere Strategie zur Erniedrigung des Elektrolytwiderstandes ist die Verwendung von Elektrolyten mit höherer Leitfähigkeit (z.B. Ga dotiertes CeO_2). [14] Ein weiterer signifikanter Beitrag zum gesamten Innenwiderstand einer Brennstoffzelle wird durch die Elektrodenreaktionen verursacht. Vor allem der Polarisationswiderstand durch die kathodische O_2 Reduktion kann beträchtlich sein und ist deshalb Gegenstand vieler derzeitiger Untersuchungen. Elshof et al. untersuchte die Doppelschichtkapazität und den Einfluss von Defekten in YSZ, welche den Sauerstoffeinbau an der Kathodenseite beeinflussen. [16], [17] Obwohl durch solche Untersuchungen in letzter Zeit große Erkenntnisfortschritte gemacht wurden [18], sind viele Fragen noch immer nicht ausreichend geklärt. [19], [20], [21], [22] Dabei sind sowohl die beteiligten Zwischenschritte [19], [21], [22] beim Sauerstoffeinbau als auch der exakte Ort des eigentlichen Einbaues Gegenstand aktueller Forschung. [19], [23]

Um im konkreten Fall von Pt den Mechanismus der Reaktion besser zu verstehen, werden zur Untersuchung elektrochemischer Prozesse oftmals Modellelektroden eingesetzt. [24] Einflüsse von Verunreinigungen [4], [25], Degradation [21] und Ladungsübertrittswiderstände verkomplizieren jedoch auch das „simple“ System Pt/YSZ. In der Literatur gefundene Werte für geometriebereinigte Polarisationswiderstände weichen um bis zu zwei Größenordnungen von einander ab, was möglicherweise durch

Vorhandensein von Verunreinigungen erklärt werden kann. Eine weitere Frage ist der Einfluss unterschiedlicher Temperaturen auf die O_2 Reduktion. Eine Abhängigkeit des Reaktionsmechanismus von der Temperatur wird zwar in der Literatur diskutiert, ein experimenteller Beweis ist jedoch immer noch ausständig. [21], [26], [27]

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Kinetik des Sauerstoffeinbaues im System Platin-Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ). Der erste Teil dieser Aufgabe sollte sich der Herstellung von dichten Platinmikroelektroden bei Raumtemperatur widmen - Voraussetzung für Niedertemperaturexperimente. Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten dann die elektrochemischen Prozesse bei der Sauerstoffreduktion an dichten Elektroden im Bereich niedrigerer Temperaturen (unter 500°C) impedanzspektroskopisch analysiert und mit denen bei höheren Temperaturen verglichen werden.

4.3 Eingesetzte Materialien [28]

4.3.1 Platin

Platin hat die Ordnungszahl 78 im Periodensystem der Elemente und ist ein duktiles, weiß glänzendes Metall. Es kristallisiert in kubisch dichtester Packung mit einer Gitterkonstante von $3,923 \text{ \AA}$ und zählt mit einer Dichte von $21,45 \text{ g/cm}^3$ zu den schwersten Elementen. Mit 1772°C hat es einen relativ hohen Schmelzpunkt. Es gehört zu den Edelmetallen, reagiert bei Raumtemperatur nicht mit O_2 und ist nur in Königswasser löslich. Bei 0°C beträgt die elektrische Leitfähigkeit des reinen Metalls $1,02 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$.

Aufgrund seines inerten Charakters und dem hohen Schmelzpunkt wird Platin oft als Tiegelmaterial und in Thermoelementen verwendet. Wegen seiner hohen katalytischen Aktivität - Wasserstoff gegenüber - findet es industrielle Anwendung als Katalysator. Unter anderem wegen seiner Seltenheit ist der Preis pro Gramm jedoch sehr hoch, was seinen Einsatz meist auf Minimalmengen beschränkt.

4.3.2 Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ)

Reines Zirkoniumdioxid ist bei Raumtemperatur monoklin, ab 1100°C tetragonal und kristallisiert ab 2370°C in der kubischen Fluoritstruktur. Durch den Einbau von Yttrium anstelle der Zirkoniumatome kann die kubische Phase im gesamten Bereich von der Raumtemperatur bis zur Schmelztemperatur stabilisiert werden (die Gitterkonstante von vollstabilisiertem YSZ beträgt $5,147 \text{ \AA}$). Aufgrund der unterschiedlichen Ladung der Kationen

entstehen Sauerstoffleerstellen, die dem Material eine hohe Leitfähigkeit für O^{2-} -Ionen geben. Deshalb wird YSZ vielfach in SOFCs und O_2 -Sensoren verwendet. Eine genauere Erklärung dieses Effektes soll im Kap. 4.4.1 und Kap. 4.4.4 erfolgen.

Herstellen lässt sich YSZ nicht einfach im Schmelztiegel, da dieser selbst schmelzen würde. Daher wird das Verfahren des Hochfrequenz-Induktionsschmelzen angewandt. Die Ausgangsstoffe werden pulverförmig in einem Tiegel vorgelegt. Dieser wird von außen mit einer Flüssigkeit gekühlt. Zu den Edukten wird in die Mitte des Gefäßes ein magnetisches Metall hinzugefügt, welches durch Induktion erhitzt und aufgeschmolzen wird. So werden rund um das Metall

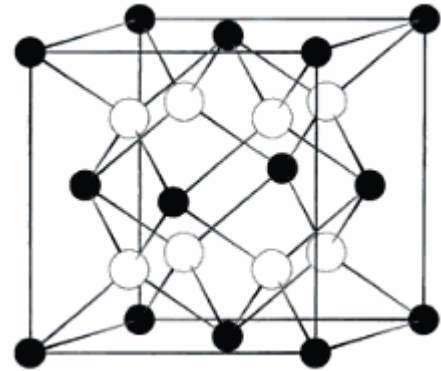


Abb. 4.1: Calciumfluorit-Struktur des kubischen YSZ

langsam auch die YSZ Ausgangsstoffe aufgeschmolzen und bilden flüssiges YSZ. Noch bevor der ganze Inhalt des Tiegels geschmolzen ist, wird das Induktionsfeld abgeschaltet und die Schmelze kristallisiert aus. Die pulverförmige Außenschicht wird dabei nicht geschmolzen und bildet eine Schutzschicht für den Tiegel. Die Kristalle können nun aus der zusammengebacken Form herausgeschnitten werden. [29]

Mit einer Schmelztemperatur von ca. 2800 °C eignet sich YSZ auch zur Verwendung als Feuerfeststoff. Seine hohe Härte führt außerdem unter anderem zum Einsatz als Zahnersatzstoff. Es ist ein weißlich durchsichtiges Material, das gegen praktisch alle oxidierenden Säuren inert ist. Seine Dichte beträgt je nach Zusammensetzung ungefähr 6 g/cm³.

4.3.3 Silber

Als Element mit der Ordnungszahl 47 gehört Silber zu den Edelmetallen. Es ist ein weiches, dehnbares weiß glänzendes Metall. Seine thermische und elektrische Leitfähigkeit ($6,1 \cdot 10^5$ S/cm) ist die höchste aller Metalle. Es kristallisiert kubisch flächenzentriert, hat eine Dichte von 10,9 g/mol und einen Schmelzpunkt von 962 °C. Es reagiert nicht mit Sauerstoff, löst sich jedoch in oxidierenden Säuren wie Salpetersäure oder konzentrierte Schwefelsäure.

Neben der Verarbeitung zu Schmuck, wird Silber als Kontaktwerkstoff verwendet. Seine thermische Leitfähigkeit macht ihn hoch interessant für Kühlelemente, seine elektrische Leitfähigkeit für elektrische Kontakte und Leitungen. Auch als Münzmaterial wird es

verwendet. Kolloidales Silber wirkt mikrobiozid. Für große Bauteile eignet es sich jedoch nicht, da sie preislich unerschwinglich wären.

4.4 Theorie

4.4.1 Elektrochemische Stromerzeugung

4.4.1.1 Elektrochemischer Wirkungsgrad

Der Hauptgrund für das Interesse an elektrochemischer Energieerzeugung ist der theoretische Wirkungsgrad ε_{th} einer derartigen Energieumwandlung. Dieser lässt sich als Verhältnis aus elektrischer Energie und Reaktionsenthalpie berechnen (1).

$$\varepsilon_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1)$$

ΔH hat bei freiwillig ablaufenden Reaktionen häufig (besonders bei für Brennstoffzellen in Frage kommenden Reaktionen) ein negatives Vorzeichen. Ist ΔS größer als Null, kann sogar ein Wirkungsgrad von über 100% erhalten werden. Auch für $\Delta S < 0$ ist zumindest bei moderaten Temperaturen der Wirkungsgrad sehr hoch.

4.4.1.2 Das galvanische Element [8]

Ein galvanisches Element besteht im Wesentlichen aus zwei Elektroden, einer Elektrolytlösung, dem Gehäuse und - im Fall von Brennstoffzellen - den umzusetzenden Substanzen (Skizze siehe Abb. 4.2).

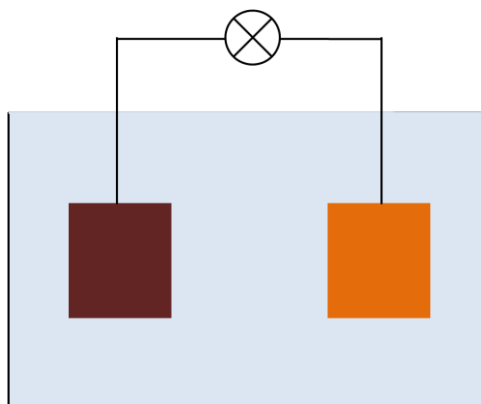
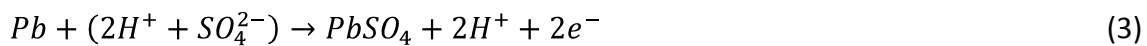
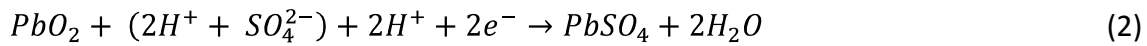


Abb. 4.2: Skizze eines Galvanischen Elementes

Eine anschauliche Erklärung ist anhand einer Autobatterie möglich. Die beiden Elektroden links und rechts bestehen aus Blei und Bleidioxid, der Elektrolyt aus Schwefelsäure. Wird der Kontakt geschlossen und Strom abgezogen, laufen die chemischen Reaktionen (2) und (3) ab.



Insgesamt werden Blei und Bleidioxid zu Bleisulfat oxidiert respektive reduziert (4).



Die Spannung, die bei offenem Stromkreis zwischen den beiden Kontakten abgenommen werden kann ist die Klemmspannung E_0 . Daraus lässt sich die freie Reaktionsenthalpie ΔG durch Multiplikation mit der Faraday-Konstante ($F=96.485 \text{ C/mol}$) errechnen (5).

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E_0 \quad (5)$$

4.4.1.3 Der Carnot'sche Kreisprozess [30]

Zur Energieumsetzung in die Antriebskraft des Verbrennungsmotors oder in Strom in Kohlekraftwerken wird ein und dasselbe physikalisch-chemische Prinzip verwendet. Durch Verbrennung des Brennstoffes wird die in ihm gespeicherte Energie frei, diese in Druck und/oder Wärme umgewandelt und damit eine Achse in Drehung versetzt. Beim Auto wird dieses in Bewegung gesetzt, beim Generator wird so Strom erzeugt. Beides und noch viele weitere Maschinen laufen alle über Prozesse der Kombination aus Wärmeerzeugung und Arbeitsleistung – exemplarisch beschrieben durch den Carnot-Prozess. Der Wirkungsgrad ε lässt sich in einer simplen Gleichung darstellen (6).

$$\varepsilon = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{|w|}{|q_w|} \quad (6)$$

Für reversible Prozesse einer solchen Wärmekraftmaschine kann man durch Umformung leicht erkennen, dass der Wirkungsgrad von den Arbeitstemperaturen T_1 und T_2 abhängt (18).

$$\varepsilon_{rev} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (7)$$

Je größer T_1 und je kleiner T_2 ist, desto höher ist somit der Wirkungsgrad. Nichts desto trotz bleibt der maximale Wirkungsgrad mit 1 begrenzt. Dieser ist aber auch in idealen Systemen nicht realisierbar, da weder $T_2 = 0\text{K}$ erreichbar ist, noch ein unendlich großes T_1 . Zusätzlich ist die Maximaltemperatur einer solchen Maschine aus materialtechnischen Gründen begrenzt.

Der entscheidende Schritt nicht den Umweg über die Wärme-Kraft-Umwandlung zu gehen, sondern die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie zu wählen, ermöglicht es, völlig andere Voraussetzungen für die Entwicklung effektiverer stromerzeugender Maschinen zu schaffen.

4.4.1.4 Thermodynamik vs. Kinetik [8]

Von den thermodynamischen Überlegungen aus den vorigen Kapiteln her, sollten für $\Delta S < 0$ (z.B. H_2 und O_2 als Reaktanden) die Prozesse bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt werden.

Die Kinetik elektrochemischer Prozesse lässt sich in vielen Fällen in der Butler-Volmer-Gleichung darstellen (8). Sie beschreibt die Durchtritts-Strom-Spannungs-Beziehung. Dazu wird die Gesamtstromdichte j in Abhängigkeit von der Überspannung η dargestellt. [8]

$$j = j_0 \cdot \left(e^{\eta \cdot \alpha \frac{|z|e}{kT}} - e^{-\eta \cdot (1-\alpha) \frac{|z|e}{kT}} \right) \quad (8)$$

α steht für den Durchtrittsfaktor, der die Stärke des Stromanstieges angibt. Für $\alpha = 0,5$ ist der Verlauf der Kurve auf der anodischen und kathodischen Seite gleich. j_0 ist die Austauschstromdichte, die von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_0 und exponentiell von der absoluten Temperatur T und der Aktivierungsenergie E_A der jeweiligen Reaktion abhängt (9).

$$j_0 = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (9)$$

Aus (9) geht hervor, dass eine hohe Temperatur erheblich größere Ströme ermöglicht (bei gegebener Überspannung und $\alpha|z|e|\eta| < E_A$). Eine hohe Temperatur bedeutet aber ein schlechtes thermodynamisches Verhalten und einen geringen theoretischen Wirkungsgrad. Darum muss bei der Temperaturwahl ein Kompromiss zwischen der Thermodynamik und der Kinetik getroffen werden.

4.4.2 Die Festoxidbrennstoffzelle [9], [31]

Die Festoxidbrennstoffzelle oder auch Hochtemperaturbrennstoffzelle genannt (engl. solid oxide fuel cell, SOFC) wird als dritte Generation von Brennstoffzellen [8] bezeichnet. Strom wird erzeugt, indem die Elektrodenprozesse räumlich von einander getrennt ablaufen und die Ionenleitung über einen festen Elektrolyten den Stromkreislauf schließt. Gleichzeitig verhindert der Elektrolyt dabei den Kurzschluss. Im Prinzip (Abb. 4.3) ist sie aber aufgebaut wie ein galvanisches Element (vgl. Abb. 4.2).

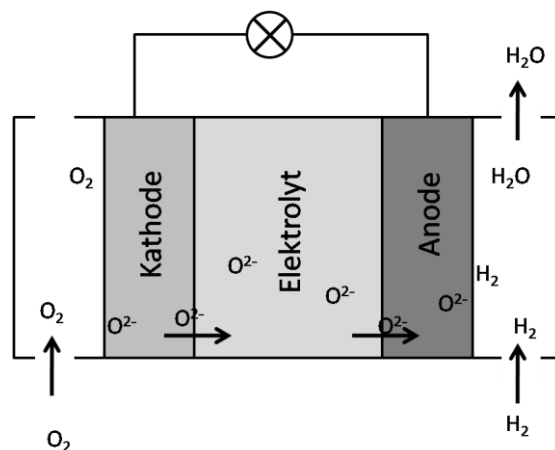


Abb. 4.3: Skizze einer typischen SOFC

Eine einzelne Zelle liefert jedoch zu wenig Spannung. Darum ist man dazu übergegangen, ganze Serien von Brennstoffzellen zu produzieren. Deshalb wurde ein weiteres Bauteil notwendig: Die Verbindung zwischen Anode der einen Zelle und Kathode der zweiten Zelle - aber zugleich räumliche Trennung der Gaskammern - wird Interconnect genannt. Sie besteht bei Hochtemperaturbrennstoffzellen oft aus dotiertem LaCrO_3 , bei tieferen Temperaturen oft auch aus Chrom legierten Stählen.

4.4.2.1 Das Zelldesign

Von der konstruktiven Seite her, gibt es verschiedene Ansätze zur Verwirklichung von Hochtemperaturbrennstoffzellen:

- Monolithische (aus einem Guss bestehende) Zellen mit parallel oder gekreuzter Gasführung (siehe Abb. 4.4 a)).
- Planare Zellen gibt es als runde oder quadratische Scheiben (siehe Abb. 4.4 b)).
- Röhrenförmige Systeme, bei denen die Röhren entweder auf einer Seite geschlossen sind, oder auf beiden Seiten offen (siehe Abb. 4.4 c)).

Alle Typen haben ihre Vor- und Nachteile und es hat sich bis jetzt noch kein System gegenüber den anderen durchgesetzt.

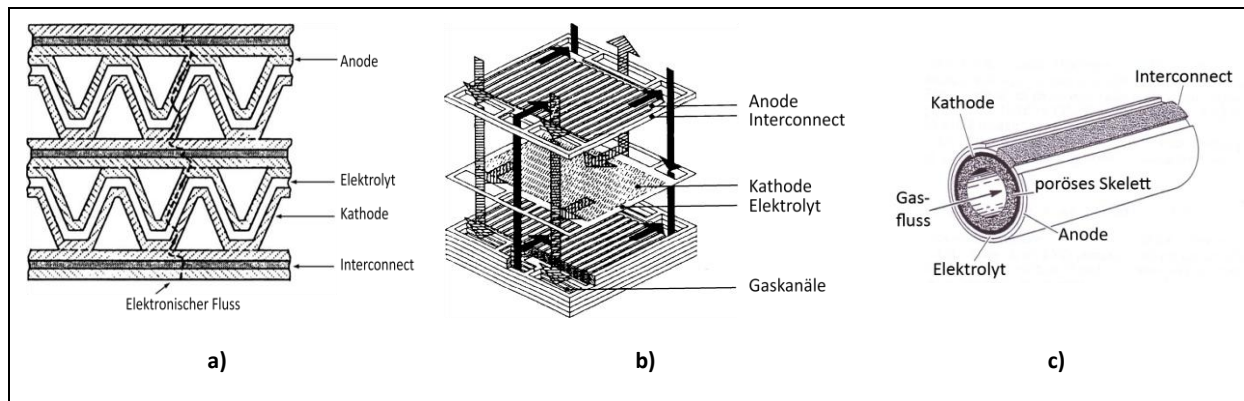


Abb. 4.4: Skizzen verschiedener Konstruktionsarten von SOFCs. [9]

4.4.2.2 Die Anode

An der Anode wird der Brennstoff (z.B. H_2 , CH_4 , etc.) oxidiert und mit den Sauerstoffionen aus dem Sauerstoffionenleiter zu Wasser (und CO_2) umgewandelt (10). Die Halbreaktion für Wasserstoff lautet folgendermaßen:



Die für die Katalyse dieser Reaktion in Frage kommenden Materialien sind zum Beispiel Platin, Palladium, Cobalt oder Nickel. Aus preislichen Gründen sind Platin und Palladium nicht großtechnisch einsetzbar. Die Toxizität lässt Cobalt ausscheiden. Nickel hat eine sehr hohe Austauschstromdichte für die Wasserstoffreduktion. [32] Somit fiel die Auswahl auf Nickel, welches auch zum Cracken von Kohlenwasserstoffen verwendet wird. Um sowohl die porösen Eigenschaften von Nickel für die Lebensdauer einer SOFC zu gewährleisten, als auch die Reaktionszone zu maximieren, wird fein verteiltes Nickel auf ein YSZ-Skelett gesintert.

4.4.2.3 Der Festelektrolyt

Der im Gegensatz zu den anderen Brennstoffzellentypen feste und kristalline Elektrolyt hat zwei wesentliche Aufgaben:

- Die räumliche Trennung von Reduktion und Oxidation an den beiden Elektroden.
- Der selektive Stofftransport von Ionen um den Stromkreis zu schließen.

YSZ erfüllt diese Aufgaben ohne dabei selbst von H_2 reduziert zu werden. Eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit wird erst bei hohen Temperaturen erreicht (vgl. (26)), ist dann aber in großen Partialdruckbereichen ausreichend. Dies ist einer der Hauptgründe für die

Betriebung der SOFCs über 700°C. Es gibt aber bereits Ansätze die Temperatur durch Senkung des Ohmschen Widerstandes zu reduzieren. Dies lässt sich zum Beispiel durch eine Minimierung der YSZ-Schichtdicke d_{YSZ} erreichen (vgl. (11)).

$$R_{YSZ} = \frac{d_{YSZ}}{A \cdot \sigma} \quad (11)$$

Als weiteres Material ist dotiertes CeO_2 im Gespräch. Dieses hätte eine höhere Leitfähigkeit, jedoch ist seine chemische Stabilität bei hohen Temperaturen nicht ausreichend, da es von Wasserstoff anreduziert wird. Dadurch steigt die Elektronenleitfähigkeit und führt im Endeffekt zu einem Kurzschluss.

4.4.2.4 Die Kathode

An der Kathode läuft folgende Reaktion ab (12):



Die benötigten Elektronen gelangen von der Anode über den externen (Verbraucher-) Stromkreis zur Kathode. Die Sauerstoffionen werden an der Grenzfläche zum Elektrolyten in selbigen eingebaut. Die oxidierenden Bedingungen ermöglichen nur den Einsatz von Edelmetallen oder elektronisch und möglichst gleichzeitig ionisch leitfähigen Oxiden (sogenannte MIEC, engl. „mixed ion and electron conductor“). Erstere werden aufgrund der hohen Kosten nicht verwendet. Als sinnvoll einsetzbar haben sich MIECs wie zum Beispiel $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSM, geringe Leitfähigkeit), $(\text{La,Sr})\text{Co}_3$ (LSC) und $(\text{La,Sr})(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_3$ (LSCF) erwiesen. Prinzipiell handelt es sich um stark poröse Perovskite. Generell laufen auf diesem Gebiet der Kathoden sehr intensive Forschungsaktivitäten ab, denn die Katalyse der Sauerstoffreduktion ist besonders bei tiefen Temperaturen noch nicht ausreichend schnell. Um die Reaktion und deren Kinetik besser zu verstehen wird dabei viel mit Modellelektroden gearbeitet (vgl. Kap. 4.4.5 und Kap. 4.4.6).

4.4.3 Defektchemische Grundlagen [33]

Ein kristallographischer Festkörper besteht aus regelmäßig angeordneten Atomen. In Kristallen ist eine Fernordnung gegeben, die sich durch eine immer wiederkehrende Folge von Atomen oder Ionen zeigt. In Abb. 4.5 ist dies schematisch dargestellt. Jedes Natriumkation ist immer von derselben Anzahl und immer an denselben Plätzen von

Chloridionen umgeben und die Chloridionen sind immer von derselben Anzahl und immer an denselben Plätzen von Natriumionen umgeben - vorausgesetzt der Kristall hat eine unendliche Ausdehnung.

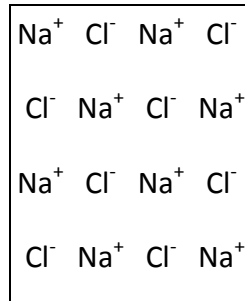


Abb. 4.5: Perfekter NaCl-Kristall

Enthalpisch gesehen wäre diese perfekte Ordnung auch jene, die mit der geringsten Energie verbunden wäre. Würde ein Chloridion entfernt werden, müsste Energie aufgebracht werden - die Ordnung wäre zerstört. Auf der anderen Seite erfolgt ein Energiegewinn durch die Erhöhung der Entropie (vgl. Boltzmann-Beziehung (13)). [34]

$$S = k_B \cdot \ln \Omega \quad (13)$$

Ω ist die Zahl der möglichen Mikrozustände. Je mehr Fehler es gibt, desto geringer wird der Entropiegewinn durch einen weiteren Fehler. Dadurch entsteht ein thermodynamisches Gleichgewicht. Die Gibbs'sche Energie hängt von der Enthalpie, der Entropie und der Temperatur ab und beschreibt dieses Gleichgewicht in Form von (14).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

Durch Anwendung der statistischen Thermodynamik [30] lässt sich die Defektkonzentration $c_{\text{Na}^+}, c_{\text{Cl}^-}$ in Abhängigkeit der Temperatur darstellen (15).

$$K_D = c_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} \propto e^{-\frac{\Delta_D G}{kT}} \quad (15)$$

4.4.3.1 Intrinsische Defekte

Wie in (15) ersichtlich, ist die Erzeugung eines Defektes immer mit der Erzeugung eines zweiten ladungsmäßig entgegengesetzten Defektes verbunden. Der Kristall kann sich nicht von selbst aufladen. Es gibt zwei wesentliche Arten von intrinsischen Defektpaaren:

Frenkel Fehlordnung

Befindet sich ein Kation auf einem Zwischengitterplatz (und lässt seinen als Leerstelle zurück), wird dies als Frenkel Fehlordnung (Abb. 4.6) bezeichnet. Ein Anion auf einem Zwischengitterplatz stellt eine Anti-Frenkel Fehlordnung (Abb. 4.7) dar. Diese Art von Defekten betrifft im Wesentlichen immer nur ein Ion.

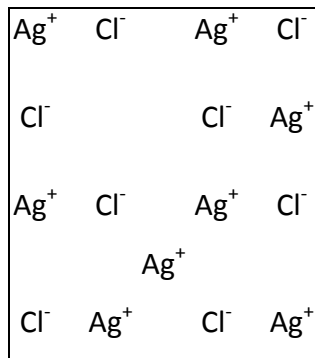


Abb. 4.6: Frenkel Fehlordnung in AgCl

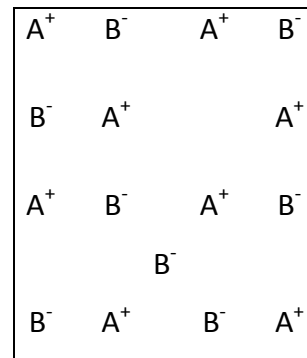


Abb. 4.7: Anti-Frenkel Fehlordnung

Schottky Fehlordnung

Sind sowohl ein Anion als auch ein Kation betroffen, handelt es sich um eine Schottky Fehlordnung (Abb. 4.8).

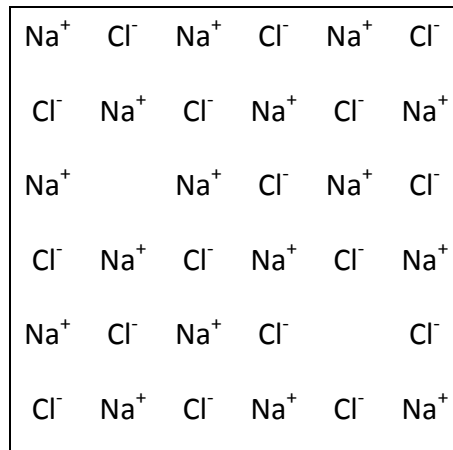


Abb. 4.8: Schottky Fehlordnung

4.4.3.2 Die Kröger-Vink Notation

Zur besseren Beschreibung von Defekten und deren Chemie einigte man sich auf die Einführung der Kröger-Vink Notation. Ein jeder Platz in einem Kristallgitter wird dabei mit dem Idealkristall verglichen:

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

Damit müssen aber zwei zusätzliche Quasiteilchen eingeführt werden. Eine Leerstelle, wo sich kein Ion befindet, wird als Vacancy (engl. Leerstelle, V) bezeichnet. Kleine Ionen können sich auch auf Zwischengitterplätzen (engl. Interstitials, I) aufhalten. Die Relativladung lässt sich durch die Subtraktion der tatsächlichen Ladung von der ursprünglichen Ladung berechnen. Eine einfach positive Relativladung wird damit mit einem Punkt ($\cdot$), eine einzelne negative Relativladung mit einem senkrechten Strich ($|$) und eine neutrale Ladung mit einem x dargestellt.

So ergeben sich folgende anschauliche Beispiele [5]:

Ein Na^+ auf seinem Platz im Kochsalzgitter	Na_{Na}^x
Eine Leerstelle auf einem Chloridplatz	$\text{V}_{\text{Cl}}^\cdot$
Ein Ag^+ auf einem Zwischengitterplatz in AgCl	$\text{Ag}_i^\cdot$
Ein Yttriumion anstelle eines Zirkoniumions in ZrO_2	$\text{Y}_{\text{Zr}}^ $
Eine Sauerstoffleerstelle an einem Sauerstoffplatz	$\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$

Tab. 4.1: Beispiele der Kröger-Vink-Notation für Defekte

4.4.3.3 Extrinsische Defekte

Wie in Tab. 4.1 zu erkennen, ist es auch möglich Fremdatome zu beschreiben. Diese Defekte werden extrinsische Defekte genannt. Meist handelt es sich dabei um Dotierungen, wie beim Yttrium im Zirkoniumdioxid. Die Tatsache, dass diese Dotierelemente meist aliovalent sind, bedeutet für die Zusammensetzung noch eine weitere Änderung. Wie bei den intrinsischen Defekten muss der Kristall nach außen hin neutral geladen sein. Zirkoniumdioxid enthält demnach doppelt so viele Sauerstoffionen wie Zirkoniumionen. Die Ladung ist damit ausgeglichen (16).



Der Austausch eines Zirkoniumions durch ein Yttriumion ändert aber die Lokalladung zu 3+.



Um die einfach negative Relativladung des Y in ZrO_2 in (17) zu kompensieren, werden weniger Sauerstoffionen eingebaut; für je zwei Yttrium an der Zirkoniumionstelle ein Sauerstoff weniger (vgl. Abb. 4.9).

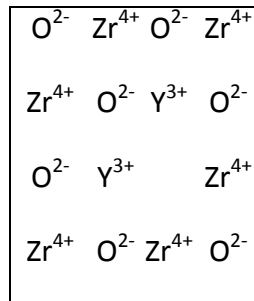


Abb. 4.9: : Sauerstoffleerstelle im Yttrium dotierten ZrO_2 , vereinfachte 2D Darstellung

Nicht nur dass dadurch die kubische Modifikation stabilisiert wird, sondern es wird auch zusätzlich die Sauerstoffionenwanderung deutlich vereinfacht. Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid ist ein äußerst guter Sauerstoffionenleiter.

Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt sein, dass es auch Defekte gibt, die zu Nichtstöchiometrie führen bzw. vice versa. Sie hängen vom Partialdruck der jeweiligen Atomsorte ab. Dabei diffundiert zum Beispiel der Sauerstoff aus dem Oxid heraus und lässt eine Leerstelle und die Elektronen zurück. Dies kann zu beiden Arten der Nichtstöchiometrie führen: $\text{SnO}_{2-\delta}$ aber auch zu $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$.

4.4.4 Ionische Leitfähigkeit [5], [33]

Defekte durch Fehlordnungen und Nichtstöchiometrien sind keine festen Punkte im Kristallgitter. Vielmehr finden trotz eines sich im Gleichgewicht befindlichen Systems permanent Hin- und Rückreaktionen statt; nur in gleichem Maße. Wandern zum Beispiel Leerstellen - aufgrund eines Potentials - in eine Richtung, so kann man dies auch als Ladungsverschiebung sehen, da Leerstellen ja Relativladungen haben. Die elektrische Leitung übernimmt meistens nur eine Spezies. Dabei sind Konzentration und Mobilität der Ladungsträger entscheidend. Je nach Partialdruck ist die Konzentration der Ladungsträger jedoch unterschiedlich. Schematisch dargestellt ist dies in Brouwer-Diagrammen (vgl. Abb. 4.10).

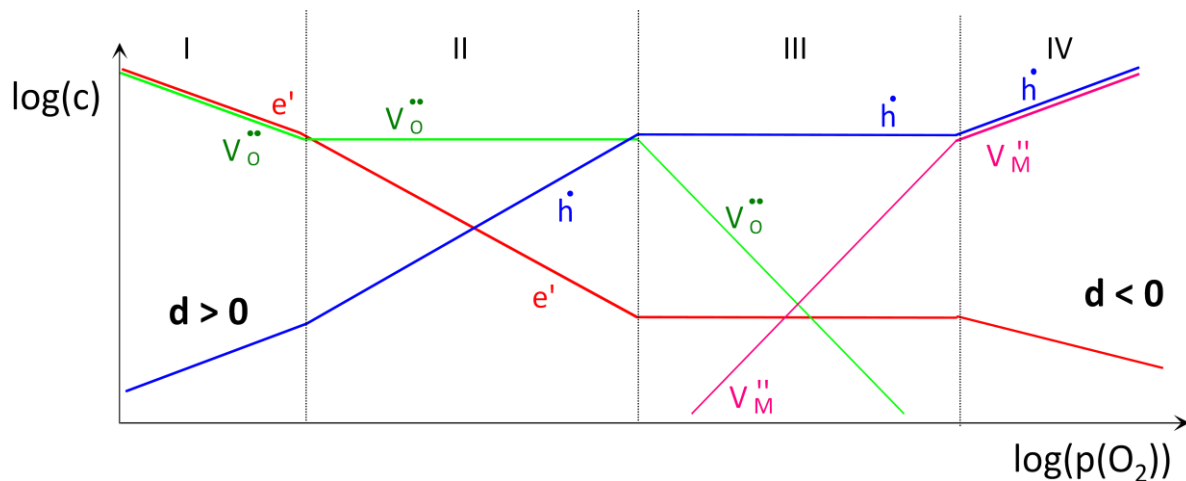


Abb. 4.10: Konzentrationsabhängiges Brouwer-Diagramm eines Metalloxids MO

Im niedrigen Partialdruckbereich dominiert die Elektronen- bzw. $V_O^{..}$ -Konzentrationen, in Bereich II nur die $V_O^{..}$ -Konzentrationen, in Bereich III nur die Elektronenlochkonzentration und schließlich bei sehr hohem Sauerstoffpartialdruck die Elektronenloch und die $V_M^{''}$ -Konzentration. Die Skala der Abszisse ist dabei so groß, dass auch bei großer Partialdruckänderung es im Stabilitätsbereich des Stoffes normalerweise nicht möglich ist, das vollständige Diagramm zu ermitteln.

Mit der Einführung der Mobilität von Ladungsträgern u kann aus der Konzentration c die Leitfähigkeit σ berechnet werden (18).

$$\sigma = z \cdot e \cdot c \cdot u \quad (18)$$

Eine Auftragung im Brouwer-Diagramm (siehe Abb. 4.11) zeigt eine Verschiebung der Linien der Elektronen und Löcher gegenüber den Sauerstoffleerstellen. Dies begründet sich durch die unterschiedliche Beweglichkeit der Teilchen. Durch die bessere Beweglichkeit findet die Leitung trotz höherer Sauerstoffleerstellenkonzentration unter Umständen über die Elektronen (IIa) bzw. Elektronenlöcher (IIc) statt. Metallkationen haben in diesem Beispiel keinen Beitrag zur Leitfähigkeit.

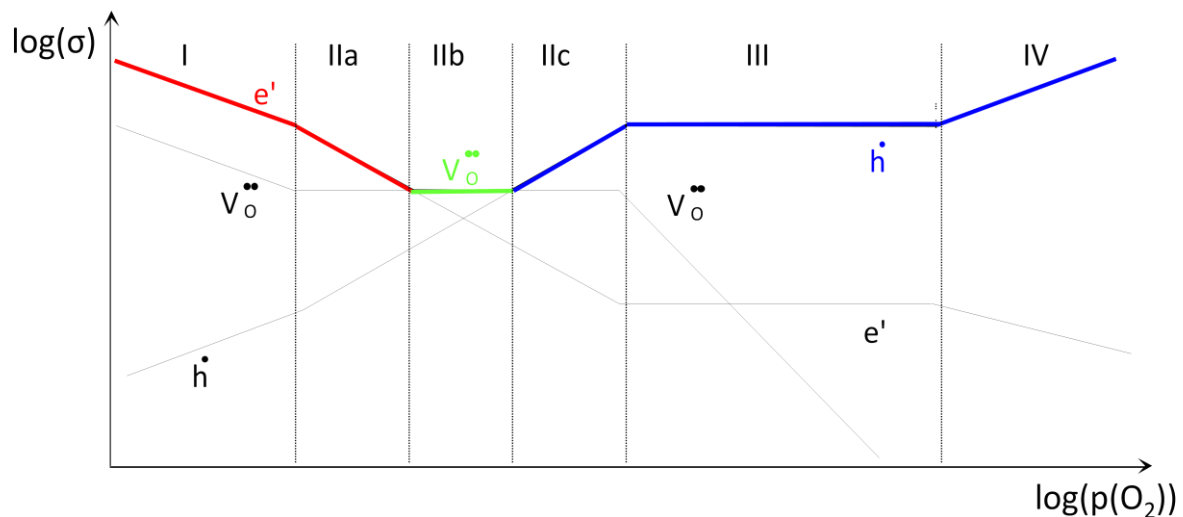


Abb. 4.11: Brouwer-Diagramm eines Metalloxids bezogen auf die Leitfähigkeit

Ob es sich bei wandernden Teilchen um Elektronen, Löcher, Leerstellen oder Ionen handelt ist für die Transportgleichung (19) irrelevant.

$$J = - \frac{\sigma}{z^2 e^2} \nabla \tilde{\mu} \quad (19)$$

J beschreibt dabei die Teilchenstromdichte, σ die elektrische Leitfähigkeit, z die entsprechende Teilchenladung, e die Elementarladung und $\nabla \tilde{\mu}$ entspricht der treibenden Kraft. Letztere (20) hängt von zwei unterschiedlichen Einflüssen ab: dem chemischen Potential μ und dem elektrostatischen ϕ .

$$\nabla \tilde{\mu} = \nabla \mu + z \cdot e \cdot \nabla \phi \quad (20)$$

Für geladene Teilchen gilt mit der Einführung der elektrischen Stromdichte j (21) das Ohmsche Gesetz (22).

$$j = z \cdot e \cdot J \quad (21)$$

$$j = - \sigma \cdot \nabla \phi \quad (22)$$

In einem homogenen Material ist auch das Standardpotential μ_0 konstant und so kann die Formel für die Teilchenstromdichte geladener Teilchen ohne Feld in gekürzter Form geschrieben werden (23).

$$J = - \frac{\sigma \cdot k \cdot T}{z^2 \cdot e^2 \cdot c} \cdot \nabla c \quad (23)$$

Dies entspricht dem ersten Fick'schen Diffusionsgesetz mit dem Diffusionskoeffizienten D (24).

$$D = \frac{\sigma \cdot k \cdot T}{z^2 \cdot e^2 \cdot c} \quad (24)$$

Mit (18) erhält man schließlich die vereinfachte Nernst-Einstein-Gleichung (25). Sie gibt den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Teilchenmobilität wieder.

$$\frac{D}{k \cdot T} = \frac{u}{z \cdot e} \quad (25)$$

Die Leitfähigkeit ist exponentiell von der Temperatur abhängig (26).

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k \cdot T}} \quad (26)$$

Die unterschiedliche Beweglichkeit der Teilchen spiegelt sich auch in der Aktivierungsenergie (E_A) aus (26) wider. Die Logarithmierung (27) hat folgendes Ergebnis.

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_A}{k \cdot T} \quad (27)$$

Gleichung (26) im Arrhenius Plot (Auftragung $\ln(\sigma)$ gegen $1/T$) dargestellt, ermöglicht die Aktivierungsenergie als Steigung abzulesen (siehe Abb. 4.12).

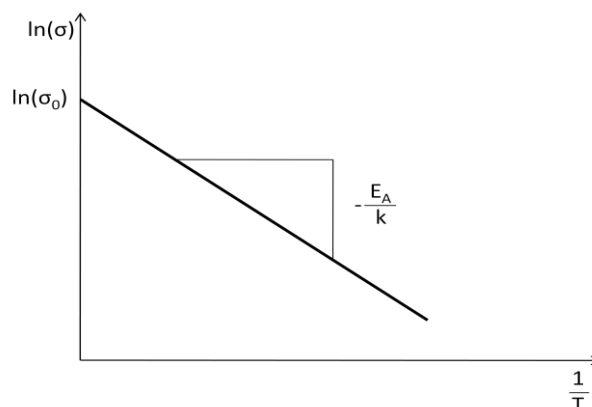


Abb. 4.12: Schema eines Arrhenius Plots.

Da nicht nur Teilchenwanderungsprozesse (Leerstellenwanderung), sondern auch zum Beispiel chemische Reaktionen, Adsorptionen uvm. Aktivierungsenergien besitzen, ist es möglich unterschiedliche Prozesse miteinander zu vergleichen. Die Aktivierungsenergie für den Sprung eines Ions in eine Zwischengitterstelle liegt bei AgCl (vgl. Abb. 4.7) im Bereich von 0,05 eV, Adsorptionsprozesse oft im Bereich von 0,3 - 0,6 eV und der Einbau von Sauerstoff in YSZ an der Drei-Phasen-Grenze von Platin liegt im Bereich von 1,5 eV. So können Hinweise auf bestimmte Prozessarten erhalten werden. Dies wird später in dieser Arbeit noch der Fall sein.

4.4.5 Elektrodenkinetik

Es gibt drei theoretische Modelle in welchen Schritten die Sauerstoffreduktion an der Kathode (12) erfolgen kann:

Die Sauerstoffionen leitende Elektrode

Ist die Elektrode Sauerstoffionen leitend, oder vermag sie ausreichend Sauerstoff zu inkorporieren, kann dieser durch die Elektrode hindurch in den Festelektrolyten eingebaut werden. Wie in Abb. 4.13 dargestellt, gelangt O_2 aus der Gasphase an die Elektrode, adsorbiert dort, wird reduziert, spaltet sich dabei in zwei einzelne Sauerstoffatome und nimmt erneut Elektronen auf. Diese O^{2-} Ionen können an der Grenzfläche zum Elektrolyt direkt in diesen weiterwandern. Im Prinzip entspricht die Elektrode einem Elektrolyten, der gut elektronenleitend ist.

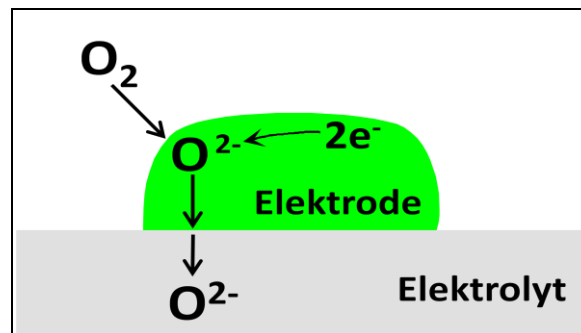


Abb. 4.13: Schema des O_2 Einbaus durch die Elektrode (sog. Volumenpfad).

Dieser Weg kommt bei sogenannten „gemischt ionischen und elektronischen Leitern“ (engl. mixed ionic and electronic conductors, MIEC) [19] zum Beispiel bei LSC Elektroden vor. Im Falle von Edelmetallelektroden wäre eine Abwandlung dieses Pfads die Sauerstoffreduktion nach einer Sauerstoffdiffusion durch das Metall erst an der Elektrolytgrenzfläche. Bei Pt-Kathoden spielt dieser Pfad in den bescheinigten Arbeiten keine Rolle. In dieser Arbeit könnte er jedoch von Relevanz sein (siehe Kap.6)

Reaktion an der Drei-Phasengrenze

Gelangt der Sauerstoff direkt an die Drei-Phasengrenze und wird dort entsprechend schnell in O^{2-} umgewandelt bzw. in den Elektrolyten eingebaut, wird dieser Reaktionsweg relevant (siehe Abb. 4.14). [23] Die Adsorption findet zwar an der gesamten Elektrodenoberfläche statt, aufgrund der kinetisch zu stark gehemmten Oberflächendiffusion spielt allerdings nur das unmittelbar der Dreiphasengrenze benachbarte Gebiet eine Rolle. Freie, abreagierte Plätze werden sofort aus der Gasphase nachbesetzt. Der ratenbestimmende Schritt ist die

Reaktion an der Drei-Phasengrenze. Elektrodenpartikel sollten in dem Fall zur Maximierung der Drei-Phasengrenze in Brennstoffzellen aus kleinen Teilchen bestehen und hochporös sein. Besonders bei hohen Temperaturen ist der Einbau an der Drei-Phasengrenze von Pt vermutlich der relevante Reaktionspfad. [4], [35]

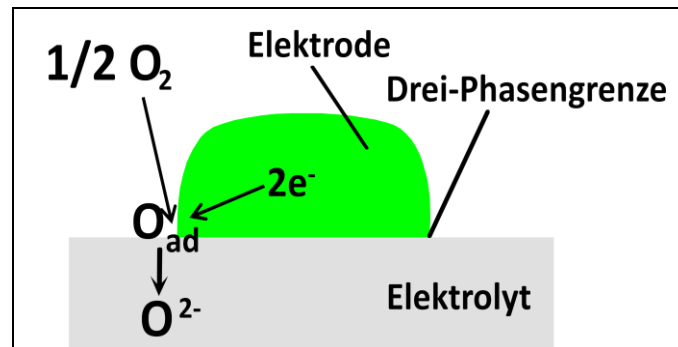


Abb. 4.14: Skizze der Reaktion und des Einbaus von O_2 direkt an der Drei-Phasengrenze

Reaktion mit schneller Oberflächendiffusion

Im dritten Fall adsorbiert der Sauerstoff an der Oberfläche, diffundiert auf selbiger und reagiert wie im vorhergehenden Modell an der Drei-Phasengrenze (siehe Abb. 4.15). Der Unterschied zum obigen Pfad ist, dass die Diffusion an die Drei-Phasengrenze deutlich schneller von statten geht, als die Adsorption aus der Gasphase. In dem Fall ist eine Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Oberfläche gegeben. Erste Hinweise auf diesen Reaktionsweg sind in [21] publiziert worden. Es wird aber deutlich darauf hingewiesen, dass die Indizien für das dort untersuchte System gelten, nicht aber automatisch für alle.

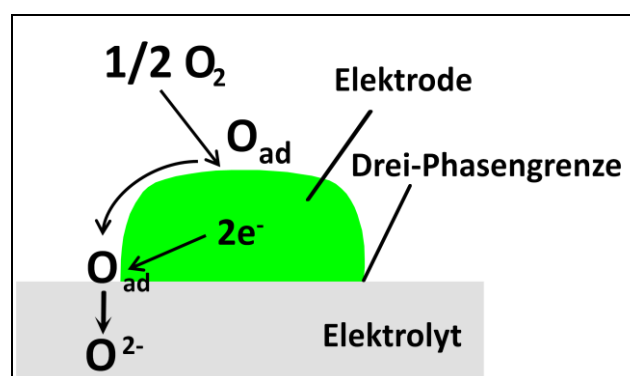


Abb. 4.15: Skizze des Sauerstoffeinbaus über die Oberflächendiffusion.

4.4.6 Modell - Platinmikroelektroden

Aus impedanzspektroskopischer Sicht ist der Hauptgrund für die Verwendung von Mikroelektroden, dass für große Gegenelektroden die Impedanz derselben vernachlässigbar klein wird und somit nur die Effekte an der Mikroelektrode betrachtet werden. Unter

Umständen ist die Peakfrequenz (ω_p auch Relaxationsfrequenz genannt) von der Größe der Elektrode abhängig (28). Es gilt

$$\omega_p = (R \cdot C)^{-1} \propto \frac{1}{d_{ME}} \quad (28)$$

falls der Widerstand mit der Dreiphasengrenze, die Kapazität aber mit der Fläche skaliert. Je kleiner die Mikroelektrode, desto größer wäre dann die Relaxationsfrequenz und somit desto kürzer die Messzeit. Eine ausführlichere Auseinandersetzung mit der Impedanzspektroskopie findet in Kap. 4.5.5 statt.

Allgemein ist der Vorteil eines Modells, dass Dinge einfacher aber gleichzeitig auf die wesentlichen Aspekte beschränkt dargestellt werden können - ohne störende Nebeneffekte. Platin-Mikroelektroden dienen als Modell zur Erforschung von Kathodenprozessen in SOFCs. Das verwendete standard-photolithographische Verfahren [Koep, Baumann] ermöglicht die Herstellung einer Vielzahl von Mikroelektroden, die alle exakt denselben Bedingungen ausgesetzt waren. Dadurch sind die Messungen besonders repräsentativ. Weiters ist es nicht notwendig permanent neue Proben in die Messapparatur einzubauen, sondern die Neukontaktierung einer anderen Mikroelektrode genügt.

Besonders bei Edelmetallen haben kleine Modellelektroden auch den Vorteil preislich im erschwinglichen Rahmen zu bleiben. Platin nahezu wurde jedoch aus noch weiteren Gründen gewählt. Erstens ist es chemisch inert und wird durch Sauerstoff bei den Messtemperaturen nicht angegriffen. Zweitens ist Platin sauerstoffundurchlässig und man kann dichte Pt Schichten herstellen. Auch die Haftung von Platin auf YSZ ist für diese Anwendungen zunächst ausreichend. Nicht zuletzt ist seine elektrische Leitfähigkeit entscheidend. Schließlich ist es möglich Mikroelektroden mit genauer Geometrie und Abmessungen aus Platin herzustellen. Dies ist zur Bestimmung der Flächen- oder Dreiphasen-Abhängigkeit notwendig.

Ein Nachteil ist jedoch, dass durch die kleinen Mikroelektroden relativ zu den Nadeln, die Abkühlung durch die Kontaktierung ins Gewicht fällt. Daher musste die Messtemperatur mit Hilfe der Ionenleitfähigkeit von YSZ bestimmt werden. Ist der Durchmesser d_{ME} einer Mikroelektrode bekannt, kann mit (29) aus dem gemessenen ohmschen Widerstand R_{YSZ} die Ionenleitfähigkeit berechnet werden.

$$\sigma_{ion} = \frac{1}{2 \cdot d_{ME} \cdot R_{YSZ}} \quad (29)$$

Gemäß Experimenten von A. Opitz kann die Temperatur aus Kombination von (29) und (26) berechnet werden. Unterhalb von 550°C wurde für die Aktivierungsenergie ein Wert von 1,136 eV eingesetzt und für σ_0 ein Wert von $21091,8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Damit erhält man (30).

$$T = \frac{1,136 \text{ eV}}{8,6173 \cdot 10^{-5} \cdot \ln(42183,6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot d_{ME} \cdot R_{YSZ})} \quad (30)$$

Oberhalb von 675°C werden die Werte aus [36] in (30) eingesetzt. Im Bereich dazwischen wurde zur Bestimmung der tatsächlichen Temperatur ein Polynom fünfter Ordnung verwendet, welches aus Einfachheitsgründen hier nicht angeführt wird.

4.5 Verwendete Analysemethoden

4.5.1 Mikroskopie

Die Mikroskopie ermöglicht durch Linsensysteme bis zirka 2000fache Vergrößerungen und Auflösungen bis 0,5 μm .

4.5.2 Das Rasterelektronenmikroskop

Die Grenzen der Lichtmikroskopie sind durch die Elektronenmikroskopie erweitert worden. Das Auflösungsvermögen ist durch die Wellenlänge begrenzt. Diese liegt bei der Lichtmikroskopie bei zirka 500 nm. Durch die Verwendung von Elektronenstrahlen als Anregungsstrahlung ist es möglich die Wellenlänge auf einen Bruchteil zu reduzieren und die Auflösung um das 500 fache auf bis zu 1 nm zu verbessern. Das Rasterelektronenmikroskop (REM) benutzt im Normalfall Sekundärelektronen zur Bildgebung. Diese haben eine größere Austrittswahrscheinlichkeit aus Ecken und Kanten als aus der Fläche, sodass ein topographisches Bild mit guter Tiefenschärfe von der Oberfläche erzeugt werden kann. Mit zusätzlichen Detektoren ist es auch möglich die oberflächennahe Elementzusammensetzung auf Haupt- und Nebenbestandteile hin zu untersuchen.

4.5.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. atomic force microscopy) zählt zu den Nahfeldanalysemethoden. Die Information wird nicht aus elektromagnetischer Strahlung gewonnen, sondern aus der Abstoßung einer „Cantilever“-Federspitze von den Atomrümpfen. Die Spitze wird so präpariert, dass am absoluten Ende möglichst nur ein einziges Atom sitzt. Durch in Schwingung versetzen der Feder mit Hilfe von Piezokristallen,

tritt dieses ein Atom mit der Probe in Wechselwirkung. Je nach dem Ort auf der Probe, insbesondere der Atomsorte mit der der Kontakt stattfindet, wird die Spitze unterschiedlich stark abgestoßen. Diese Abstoßung wird aufgezeichnet. Rastert man die gesamte Probe ab, erhält man ein Bild von der Oberfläche abhängig von der Rückstoßkraft. Es ist möglich das Bild mit einer Auflösung von unter einem Ångström zu erstellen. Ein Vorteil ist auch, dass die Topographie der Probe bis zu maximal ca. 1µm Höhenunterschied bestimmt werden kann. Da jedoch nicht wirklich chemische Information ausgetauscht wird, ist es mit dieser Analysemethoden nicht möglich eine Elementbestimmung durchzuführen.

4.5.4 Röntgendiffraktion

Die Röntgendiffraktometrie ist eine der wichtigsten Analysemethoden der Festkörperchemie. Sie erlaubt sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über Materialien zu machen. So ist es möglich feste, kristalline Proben auf ihre Zusammensetzung von Haupt- und Nebenbestandteilen ($\pm 1\%$) hin zu analysieren, Phasen und ihre Stöchiometrie und die kristallographische Ausrichtungen von Feststoffen zu bestimmen. Die eingestrahlte Röntgenstrahlung wechselwirkt mit dem Kristallgitter und wird nach (31) gebeugt.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (31)$$

n gibt die Beugungsordnung an, λ die Wellenlänge, d steht für den Netzebenenabstand und θ für den Beugungswinkel. Die Ergebnisse lassen sich mittels Rietveld-Analyse verfeinern, die auf der Minimierung der Fehlerquadrate basiert. So können aufgrund unterschiedlicher Reflexe, Auslöschungen und Intensitäten die Ergebnisse mit Werten aus Tabellen bereits bekannter Proben verglichen, sowie neue Materialzusammensetzungen bestimmt werden.

4.5.5 Impedanzspektroskopie [37]

Die Impedanzspektroskopie ist eine Analysemethoden mit der elektrische und elektrochemische Prozesse wie Elektrodenreaktionen, elektrische Widerstände in Körnern und an den Korngrenzen uvm. quantifiziert werden können. Es ist eine nicht-zerstörende Methode, die nur eine elektrische Kontaktierung voraussetzt. Im Gegensatz zu einfachen Gleichstrommessungen können nicht nur der Gesamtwiderstand sondern die einzelnen Beiträge verschiedener Elemente bestimmt werden.

4.5.5.1 Mathematische Grundlagen

Die Impedanz Z bezeichnet den frequenzabhängigen Wechselstromwiderstand. Im Fall von Gleichstrom entspricht der Transport von Ladung in einem Material einem Ohmschen Widerstand R (32).

$$Z_R = R \quad (32)$$

Die Impedanz Z_R ist in diesem Fall reell und zumindest in einem bestimmten Frequenzbereich frequenzunabhängig.

An Grenzflächen kann es zur Ausbildung von Doppelschichten bzw. Ladungstrennungen kommen. Dieser Effekt ist elektrisch gesehen gleichbedeutend der Bildung eines Kondensators (C). Die Impedanz von Kondensatoren ist frequenzabhängig und sinkt mit steigender Frequenz gemäß (33).

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (33)$$

Die Impedanz einer Ladungsdoppelschicht hat somit nur einen imaginären Teil, wobei ω in (33) die Kreisfrequenz beschreibt. (33) gilt jedoch nur für den idealen Fall. Für den nicht idealen Fall wird ein Constant Phase Element zur Beschreibung verwendet (34).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^n \cdot Q} \quad (34)$$

n repräsentiert den nicht idealen Anteil der Kapazität. Für den Fall von $n=1$ gilt $Q=C$. Im Normalfall ist n jedoch kleiner 1. Für einfache RQ-Glieder kann die echte Kapazität mittels (35) berechnet werden.

$$C = (R^{1-n} \cdot Q)^{\frac{1}{n}} \quad (35)$$

4.5.5.2 Erstellung von Modellen

Wie in (32) - (34) gezeigt, werden Bereiche der Probe oder auch Prozesse in und an der Probe gedachten Elementen eines elektronischen Schaltkreises zugeordnet. Die Erstellung eines Schaltbildes ist für die Interpretation und Diskussion der Messungen sinnvoll. Ein Impedanzspektrum muss physikalisch-mechanistisch möglichst sinnvoll interpretierbar sein um die Auswertung zu ermöglichen. Nichtmetallische Feststoffe haben beispielsweise im

Allgemeinen einen ohmschen und dielektrischen Anteil, weshalb sie als paralleles RC-Glied dargestellt werden können (36).

$$Z_{RC} = \left(\frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \right)^{-1} = \frac{R}{1+i\omega C} \quad (36)$$

4.5.5.3 Darstellung

Zur Darstellung von Impedanzspektren werden meist zwei Arten von Diagrammen gewählt:

Der Bode Plot

Eigentlich handelt es sich um zwei Graphen. Im einen wird der Betrag der komplexen Größe (z.B. Z) gegen die meist logarithmierte Kreisfrequenz aufgetragen, im zweiten die Phasenverschiebung (als Winkel φ) gegen die Kreisfrequenz. Alternativ kann auch der Real- und Imaginärteil von Z gegen die Frequenz aufgetragen sein.

Der Nyquist Plot

Bei dieser Auftragung beschreibt die Abszisse den Realteil und die Ordinate den Imaginärteil der komplexen Funktion. Die Bevorzugung dieser Art der Darstellung liegt in der einzigartigen Möglichkeit R aus diesem Diagramm ablesen zu können und C über die Relaxationsfrequenz zu berechnen. Deshalb wird auch in dieser Arbeit der Nyquist Plot verwendet.

Ein RC-Glied wie in (36) würde folgendes Ergebnis liefern:

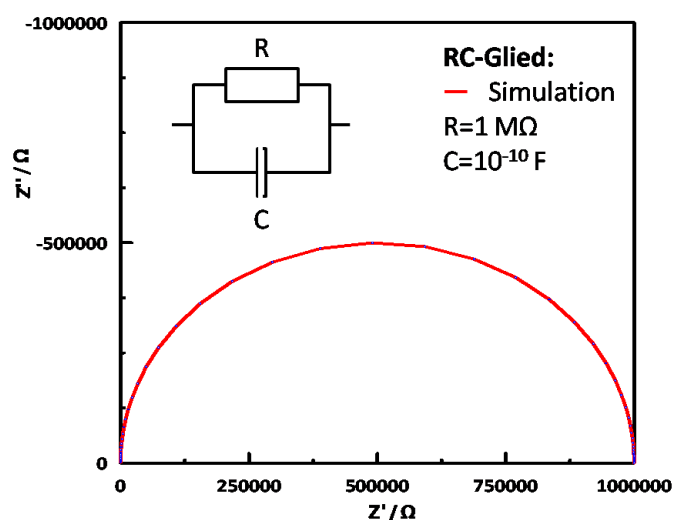


Abb. 4.16: Simulation eines RC-Gliedes ($\omega_p=1,5$ kHz) im Nyquist Plot.

Wenn zwei verschiedene Transport- und Reaktionsprozesse im/am Material stattfinden ist z.B. die Kombination von 2 RQ-Gliedern möglich. Zu beachten ist, dass aufgrund der

Nichtidealität die Tangente im Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse nicht im Winkel von 90° zur Abszisse liegt.

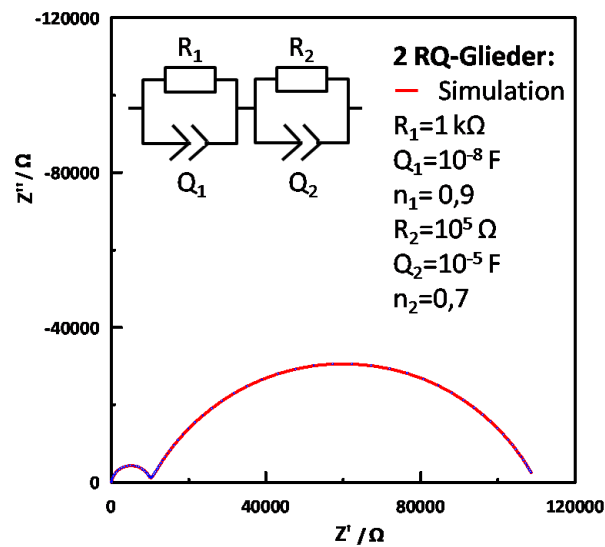


Abb. 4.17: Simulation von 2 RQ-Gliedern ($\omega_{p,1} = 4,5 \text{ kHz}$, $\omega_{p,2} = 0,15 \text{ Hz}$).

Ob tatsächlich 2 Halbkreise zu sehen sind, hängt dabei von der Peakfrequenz ω_p (37) der Halbkreise ab. Bei der Peakfrequenz fließt über beide Elemente genau die Hälfte des Stromes.

$$\omega_p = (R \cdot C)^{-1} \quad (37)$$

Sind die beiden Peakfrequenzen zu nahe beieinander, überlappen die Halbkreise beziehungsweise sind überhaupt nicht mehr voneinander zu trennen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Probenpräparation

Die Herstellung der Proben erfolgte mittels eines Verfahrens, welches in der Industrie (im speziellen der Halbleitertechnologie) standardmäßig verwendet wird: der Photolithographie. Der Begriff wird heutzutage für den eigentlichen photolithographischen Prozess und den Beschichtungsprozess (Plasmasputtern, Pulsed Laser Deposition, elektrochemische Beschichtungsmethoden,...) zusammenfassend verwendet. Sie sind jedoch zur einfacheren Erklärung von einander zu trennen.

5.1.1 Materialien

1.) YSZ

Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid wurde in Form von monokristallinen Plättchen (10x10x0,5 mm) von der Firma CrysTech Kristalltechnologie erworben. Das Zirkoniumdioxid hat einen Dotiergehalt von 9,5 mol% Y_2O_3 . Die Orientierung der Oberfläche ist (100) und die Gitterkonstante beträgt 5,12 Å. Die Plättchen waren einseitig poliert, wobei die Mikroelektroden stets auf die polierte Seite und die Silberpaste auf die raue Seite aufgebracht wurden.

2.) Platin

Platin der Firma ÖGUSSA mit 99,95%iger Reinheit wurde als Plasma-Sputtertarget eingesetzt. Das kubische Material wurde vorwiegend in Form von Clustern auf YSZ geschossen. Dort bildet es eine heteroepitaktische, (100) orientierte Schicht aus polykristallinen, kolumnaren Platinkristallen.

3.) Silberpaste

Bei der verwendeten Silberpaste handelt es sich um Leitsilber 200H der Firma Demetron, Deutschland.

5.1.2 Photolithographie

5.1.2.1 Zwei unterschiedliche Varianten

1.) Lift-Off-Technik

Bei der Lift-Off-Technik (siehe Abb. 5.1) wird zuerst der Fotolack auf die Probenoberfläche aufgetragen, über der Probe eine Maske in Stellung gebracht, belichtet und ein Teil des

Lackes wieder entfernt. Im Folgenden kann eine zweite (technologisch interessante) Schicht aufgebracht werden, sodass durch entfernen der ausgehärteten Lackschicht die mikrostrukturierte zweite Schicht zurückbleibt.

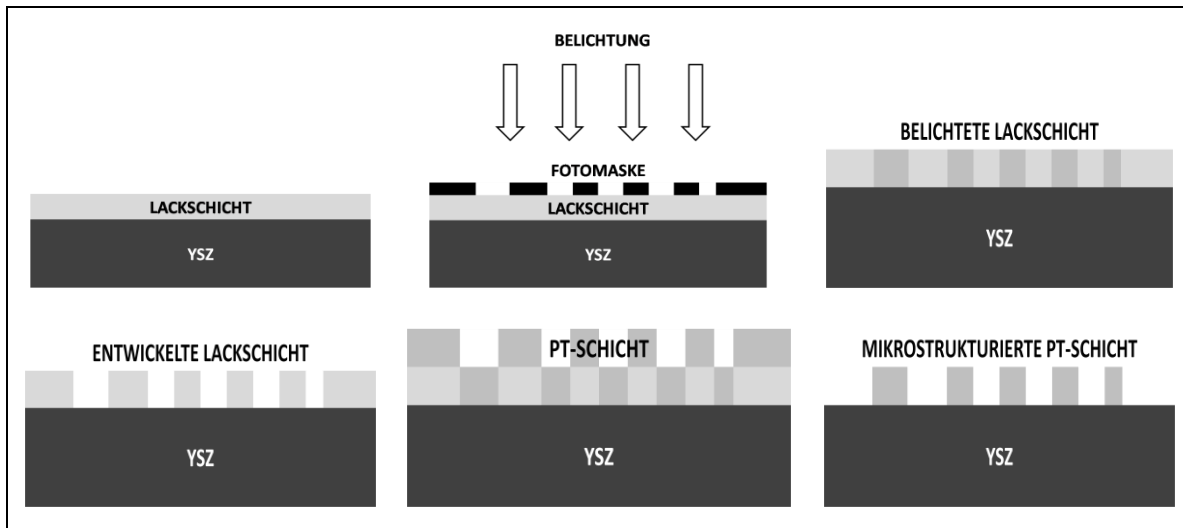


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des Lift-Off-Verfahrens.

Die Vorteile bei dieser Variante sind, dass die zweite Schicht praktisch nur ihren eigenen Herstellungsbedingungen (abgesehen von dem Lackentfernungsmittel) ausgesetzt ist und eine bessere Kantenschärfe als beim chemischen Ätzen erreicht wird. Bei der Herstellung muss jedoch darauf geachtet werden, dass der Lack bei diesen Herstellbedingungen auch weitgehend unversehrt bleibt.

2.) Standard-Ätz-Verfahren

Beim Standard-Ätz-Verfahren (siehe Abb. 5.2) wird die Probe zuerst mit einer Schicht bedeckt, aus dem Material, welches mikrostrukturiert werden soll und anschließend mit einer Schicht Fotolack. Durch Belichtung durch eine Maske hindurch, kann die spätere Struktur bestimmt werden. Im Entwickler lösen sich die Bereiche der Fotolackschicht heraus, die auch aus der darunterliegenden Schicht entfernt werden sollen. Die nun freiliegenden Stellen können chemisch weggeätzt werden. Der Lack schützt die von ihm bedeckten Gebiete vor dem Ätzmittel. Danach wird der restliche Lack entfernt und zurück bleibt die gewünschte Struktur.

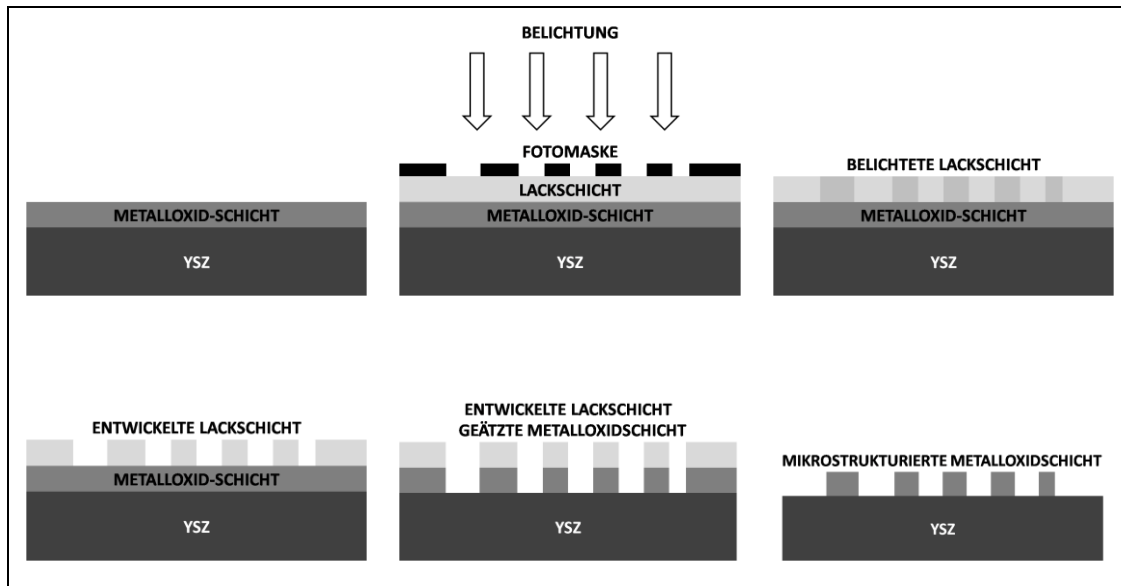


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der Standard-Ätz-Technik.

Diese Technik erlaubt es die zu strukturierende Schicht bei beliebigen Bedingungen herzustellen, vorausgesetzt die Unterlage hält stand. So kann zum Beispiel bei sehr hohen Temperaturen oder in Medien die den Lack zerstören würden, gearbeitet werden. Andererseits kann der Ätzvorgang zeitlich nicht so genau abgestimmt werden, sodass eine gewisse Reistrahigkeit der Mikrostruktur akzeptiert werden muss.

Beide Techniken sind auch so kombinierbar, dass mehrere unterschiedliche Schichten übereinander erzeugt werden können. Dies wird heutzutage vor allem in der Halbleitertechnik angewandt. Für die Probenherstellung im Rahmen der Diplomarbeit wurde die Lift-Off-Technik gewählt, um eine möglichst gute Maßgenauigkeit der Mikroelektroden gewährleisten zu können. Dies begründet auch die Wahl des Kaltabscheideprozesses (bei Raumtemperatur) zur Herstellung der Platin-Mikroelektroden.

Für die Photolithographie wurde von der Firma micro resist technology GmbH, Deutschland der Fotolack ma-N 1420 Negativ Photoresist gewählt und der Entwickler von derselben Firma ma-D 533 S Entwickler für Photoresist verwendet.

Gerätetechnisch wurde ein Spincoater Delta 6 RC TT der Firma SUSS+MICROTEC, Deutschland verwendet. 60 μL Fotolack bei 2700 U/min für 33 s auf dem YSZ Einkristallplättchen verteilt. Zum Belichten wurde eine Hochdruck Hg-Dampf Lampe mit 350W von Ushio Inc., Japan in einem Gehäuse von LOT-Oriel, Deutschland benutzt.

5.1.3 Der Sputterprozess

Das Aufbringen der Platinschicht (Target von ÖGUSSA: Pt 99,95%) erfolgte mit Hilfe eines Magnetronsputtergerätes (MCS 020) der Firma BAL-TEC AG, Deutschland. Im Vakuum bei $1 \cdot 10^{-4}$ mbar wurde Argon eingelassen und ein Druck von $6 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ mbar eingestellt. Der Sputterprozess fand bei 100 mA statt. Mit Hilfe einer Quarzwage, die durch Messung der Resonanzfrequenz eines Quarzes die Massenzunahme durch die auf ihm abgeschiedene Schicht misst, konnte die Höhe der Platinelektroden auf wenige Nanometer genau bestimmt werden. Je nach Ar-Druck variierte das Aussehen der Schicht. Im FEGSEM konnte die unterschiedliche Struktur untersucht werden.

Proben, die bei $5 \cdot 10^{-2}$ mbar Ar-Druck hergestellt wurden, wiesen kollumnares Kristallwachstum auf, wobei eine Oberfläche entstand, die von vielen Rissen durchzogen war. Ein geringerer Ar-Druck reduzierte die Ausbildung von Rissen. So wurden bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar dichte Proben erhalten. Die Bestimmung der Flächen- oder Dreiphasengrenzlängenabhängigkeit ist bei rissigen Proben nicht möglich. Denn die Länge der Dreiphasengrenze ist aufgrund der Risse in der Oberfläche im Wesentlichen von der Fläche abhängig. Somit wäre kein Unterschied auszumachen. Daher wurden nur dichte Proben zur Untersuchung der Geometrieabhängigkeit herangezogen.

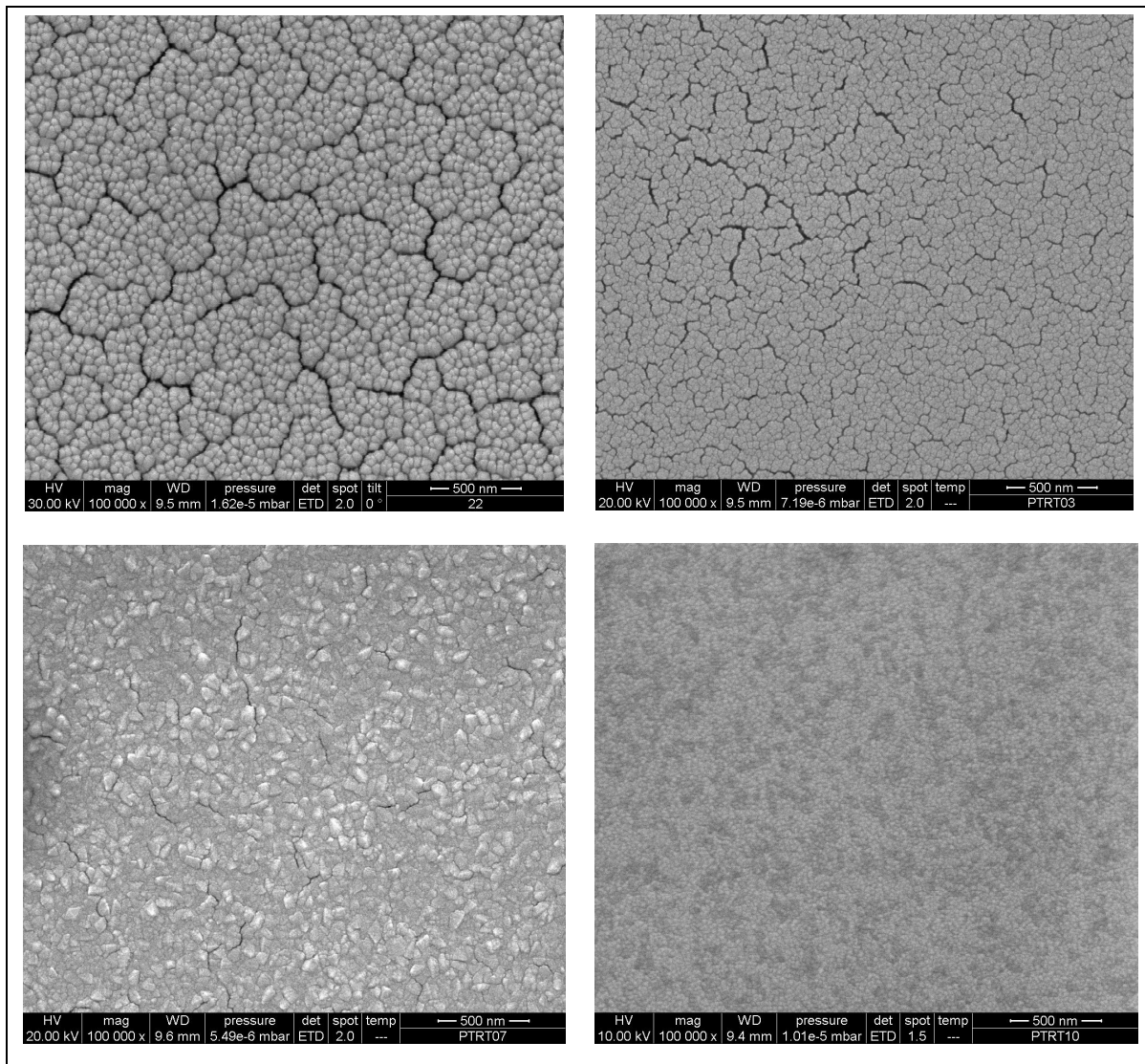


Abb. 5.3: SEM Bilder von Pt-Schichten hergestellt bei unterschiedlichen Ar Drücken.

Auf die Rückseite und auf eine Seite des YSZ-Plättchens wurde eine Silberpaste aufgetragen. Durch Verdampfen des Lösungsmittels, entstand so eine poröse Ag-Gegenelektrode, die zur Kontaktierung für die Impedanzspektroskopie notwendig ist. Um zu verhindern, dass die Probe an den Mikroöfen anklebt, wurde auf der Unterseite der Silberelektrode ein 0,33 mm dickes Saphir-Plättchen angebracht.

Es wurden drei verschiedene Typen von Mikroelektroden hergestellt: rissige in Kreisform, dichte in Kreisform und dichte in Streifenform. Jeder Typ hat theoretisch einige Vorteile den anderen gegenüber. Für die meisten Messungen wurde im Endeffekt nur der dichte Kreisformtypus verwendet. Genauer es dazu wird in Kap. 6 erklärt.

5.2 Probenanalyse

5.2.1 Mikroskopie

5.2.1.1 Optische Mikroskopie

Die optische Mikroskopie erlaubt eine erste Überprüfung der zufriedenstellenden Herstellungsweise. Dabei konnten Proben mit ausgefranzten Mikroelektrodenkanten, stark verschmutzte Proben oder anderwärtig unbefriedigenden Ergebnissen gleich zu Beginn aussortiert werden. Auch Kontrollen während der Lithographie wurden durchgeführt.

Meist konnte auch die Degradation während oder durch die Impedanzmessungen unter dem Lichtmikroskop beobachtet werden. Im Normalfall genügte ein Mitutoyo FS70Z-S, Japan Mikroskop mit 10-20 facher Vergrößerung. Für bessere Vergrößerungen wurde das Gerät Axio Imager.M1m mit AxioCam MRc5 von Carl Zeiss GmbH verwendet.

5.2.1.2 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie wurde an der „Universitären Serviceeinrichtung für Transmissionselektronenmikroskopie“ - kurz USTEM genannt - durchgeführt. Mit Hilfe des FEI Quanta 200 FEGSEM (Beschleunigungsspannung 0,2 - 30 kV, $<1e-5$ mbar) wurde die Mikrostruktur der Proben analysiert. So konnte die Rissigkeit bzw. die Dichtheit der Proben festgestellt und analysiert werden und Strukturveränderungen durch in situ Temperaturerhöhungen (Heiztisch in Kombination mit Keramischem QSE Detektor) erkannt werden. Auch der Degradationsverlauf konnte so sichtbar gemacht werden.

5.2.1.3 Rasterkraftmikroskopie

Für hochauflösende Abbildungen der Oberfläche, insbesondere mit hoher Tiefenschärfe, wurden Aufnahmen mit einem NanoScope V Multimode SPM Gerät der Firma Veeco Instruments gemacht, wobei nur der AFM Tapping Mode benutzt wurde. Es war damit möglich sowohl die SEM Bilder zu überprüfen, als auch die Größe (Höhe und Durchmesser, sowie Unebenheit) der Probe zu analysieren.

5.2.2 Röntgendiffraktion

Röntgendiffraktographische Analysen wurden durchgeführt um die kristallographische Zusammensetzung der Proben zu bestimmen. So wurde die Ausrichtung von YSZ und Pt vor und nach impedanzspektroskopischen Messungen bestimmt. Unterschiedliche Ausrichtungen erlauben Mutmaßungen über die Änderung der des

Polarisationswiderstandes für den Sauerstoffeinbau. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um den Typ X'Pert PRO (XP2) Pulverdiffraktometer der Firma PANalytical, Almelo, Niederlande. Gemessen wurde von 10 bis 100° mit einer Röhrenleistung von 40 kV und 40 mA. Die Kupferanode emittiert die $K_{\alpha,1}$ und $K_{\alpha,2}$ Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,5406 und 1,5444 Å respektive. Von der Geometrie her handelt es sich bei dem Gerät um ein Bragg-Brentano-Goniometer mit einem sekundärseitigen Ni- K_{β} -Filter.

5.2.3 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist das wichtigste Analyseverfahren für die gegebene Problemstellung. Sie ermöglicht die Messung des Wechselstromwiderstandes und damit die Untersuchung und Analyse unterschiedlicher elektrochemischer Prozesse. Ein typischer Messaufbau ist in Abb. 5.4 skizziert.

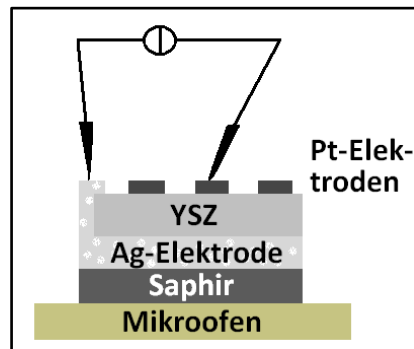


Abb. 5.4: Skizze des Messstandes für die Impedanzmessung.

Die Probe bestehend aus Saphirplättchen, poröser Silberelektrode, YSZ-Plättchen und den Pt-Mikroelektroden wurde auf den Mikroofen gelegt und so auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Kontaktiert wurde mit zwei vergoldeten „EGON 0,4“ Nadeln von Pierenkemper GmbH, Deutschland, unter dem Lichtmikroskop. Besonders bei den niedrigen Temperaturen (bis 450°C) konnten mehrere Messserien durchgeführt werden, ohne dass Auswirkungen der Nadeln auf die Messungen festgestellt wurden. Es wurden jedoch an den Nadeln nach einiger Zeit Veränderungen festgestellt, sodass nach einem Tag im Normalfall die Nadeln gewechselt wurden. Bei höheren Temperaturen wurde nach jeder Messserie (zirka 20 Einzelmessungen à zirka 15 Minuten) ein neues Paar Nadeln eingebaut. Mit einem Impedanzwandler (Electrochemical Test Station POT/GAL oder 2 Wire High Impedance Test Interface) der Firma Novocontrol und dem „Alpha-A High Performance Frequency Analyzer“ ebenfalls von Novocontrol wurde die eigentliche Messung durchgeführt. Dabei wurden folgende Parameter eingestellt:

- Spannungsamplitude: 0,01 Volt.
- Frequenzbereich: 1 MHz - 10 mHz
- 5 Messpunkte pro Dekade

Die Mikroofentemperatur wurde über einen Linkam TMS 93 von Linkam Scientific Instruments Ltd Regler eingestellt. Diese Temperatur entsprach aus 2 Gründen jedoch nicht der tatsächlichen Temperatur der Mikroelektroden: Erstens wurde die Probe nur von unten erhitzt, sodass aufgrund der Raumtemperatur eine Abkühlung durch die verschiedenen Schichten bis zur Mikroelektrode hin logisch erscheint. Dieser Fehler wäre vielleicht noch vernachlässigbar. Einen viel größeren Einfluss hat jedoch die Abkühlung, die aufgrund der Kontaktierung mit der Nadel stattfindet. Da die Nadelspitze eine konstante Größe hat, die Mikroelektroden jedoch unterschiedlich, ist auch die Abkühlung unterschiedlich. Daher wurde die in Kap. 4.4.5 beschriebene Formel (30) verwendet um aus der Ionenleitfähigkeit des YSZ die tatsächliche Temperatur zu bestimmen. Dieses Phänomen untersuchte bereits A. Opitz [36], sodass dessen Werte für die Aktivierungsenergien und den Grenzwert der Ionenleitfähigkeit für T gegen unendlich herangezogen wurden. Da die Mikroelektroden bei aufeinanderfolgenden Messungen an ein und derselben Mikroelektrode nicht kontrollierbare Degradationserscheinungen zeigten, wurde nach jeder Messung eine neue Mikroelektrode kontaktiert. Es wurde auch ein Degradationseffekt bei mehreren aufeinanderfolgenden Messungen in unmittelbarer Nähe festgestellt, weshalb die Messungen auch auf der Probenoberfläche verteilt durchgeführt wurden.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Rissige Proben

Zu Beginn wiesen alle hergestellten Platinschichten eine Vielzahl an Rissen auf.

6.1.1 Dichtheitskontrolle

Durch hochaufgelöste SEM-Bildern konnten diese feinen Risse sichtbar gemacht werden (Abb. 6.1).

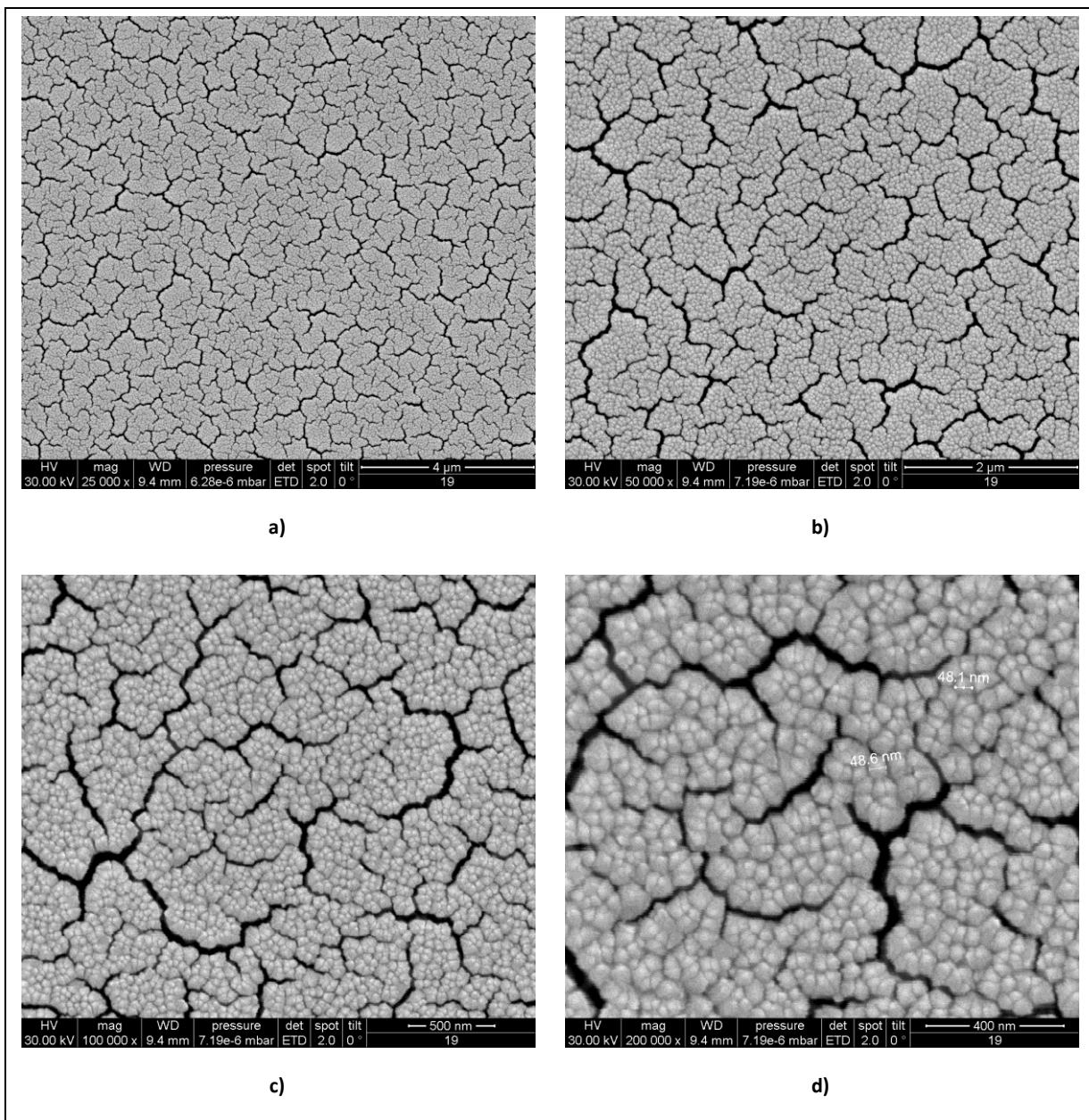


Abb. 6.1: SEM Aufnahmen derselben Probe wie in Abb. 6.5 mit verschiedenen Vergrößerungen (a) 25k, b) 50k, c) 100k, d) 200k fach).

Die bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar Ar hergestellten Proben sind alle mit Rissen durchzogen. Die Risse haben eine Breite von wenigen Nanometern bis zirka 50 nm und eine Länge von bis zu mehreren Mikrometern. Ein Riss verläuft nicht von einer Seite der Elektrode zur gegenüberliegenden Seite quer über die Oberfläche, sondern verliert sich immer wieder irgendwo im Material. Obwohl die Elektrode von so vielen Spalten durchzogen ist, bildet sie dennoch eine zusammenhängende Schicht. Die Platinschicht selber ist aus kolumnar gewachsenen Kristallen mit einer Dicke von ungefähr 20 - 50 nm und einer Höhe von zirka 350 - 500 nm (je nach Probe) aufgebaut. Die Vermessungen fanden dabei direkt am FEGSEM Gerät statt, wie in Abb. 6.1 d) zu sehen ist. Um zu klären, ob die Risse nur oberflächlich oder auch tatsächlich Teil der Dreiphasengrenze sind, wurde in einer „Focused Ion Beam“-Anlage ein Keil aus der Probe geschnitten und die Probe dann aus einem Winkel von 45° betrachtet.

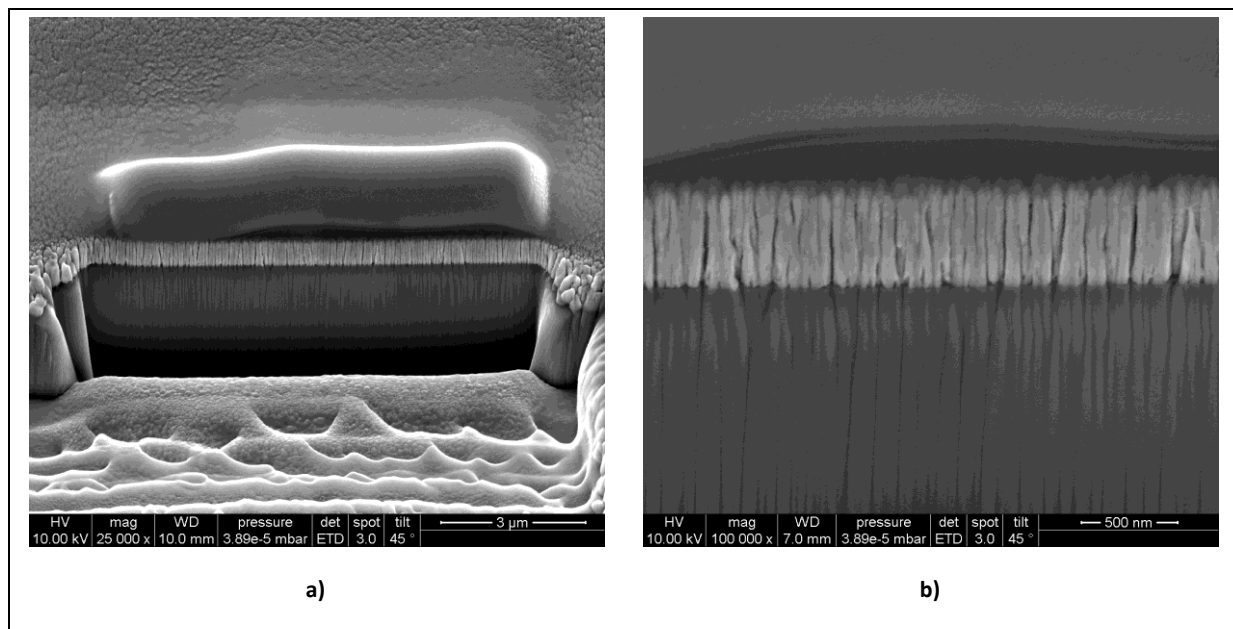


Abb. 6.2: SEM Aufnahmen (45° geneigt) nach einem Schnitt mit FIB. a) 25k und b) 100k fache Vergrößerung

In Abb. 6.2 ist eindeutig zu erkennen, dass die Spalten bis an die YSZ Grenze reichen. Abb. 6.2 a) stellt eine Übersicht über den Schnitt dar. Oben im Hintergrund ist die Struktur der Oberfläche des Platins zu sehen. Weiter Richtung Mitte kommen ein heller und ein dunkler unstrukturierter Streifen. Dies ist eine Schicht Wolfram, die auf die Oberfläche gesputtert wurde, um eine ungewollte Veränderung der Platinschicht zu verhindern. Darunter sind die senkrechten Pt-Säulen zu erkennen und alles darunter ist aus YSZ. In Abb. 6.2 b) sind in der YSZ Schicht ebenfalls senkrechte Linien zu erkennen. Diese sind Artefakte vom FIB Schnitt. In Abb. 6.4 ist der Rand einer solchen Platinschicht abgebildet. Der säulenförmige Aufbau der Platinkristalle - vermutlich Einkristalle - und die Risse sind ebenfalls zu erkennen.

Zusätzlich zu den FEGSEM Aufnahmen wurden auch noch AFM Messungen vorgenommen (siehe Abb. 6.3). Auch hier ist dieselbe Struktur mit einer ungefähren Risstiefe von 150 nm zu erkennen. Die Messung der Risstiefe ist durch die Cantilever-Spitze des AFM begrenzt. Ist der Spalt zu schmal, kann die Spitze nicht bis an dessen Boden gelangen, sodass eine falsche Tiefe vorgetäuscht wird. Für die Messung der Oberflächenrauigkeit ist diese Methode jedoch sehr gut geeignet. Es wurden Höhenunterschiede der Kristalle im Bereich von 30 nm bestimmt.

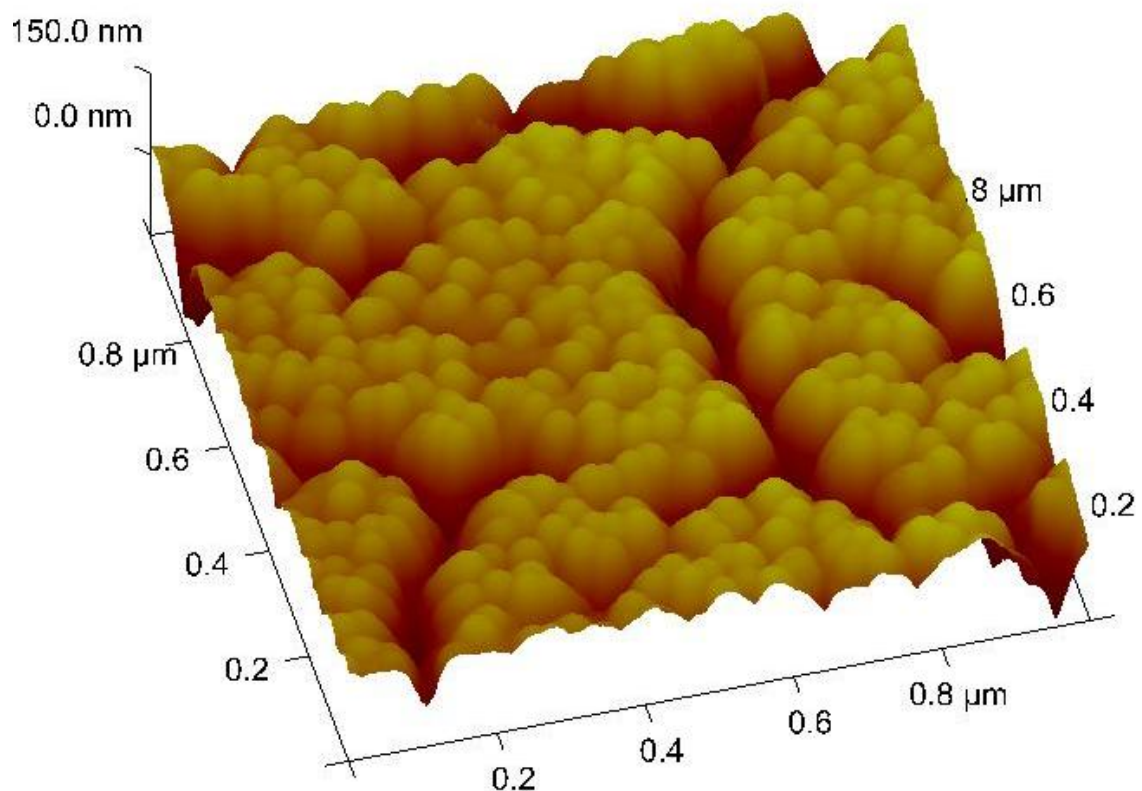


Abb. 6.3: 3D AFM Aufnahme der rissigen Oberfläche von Pt Mikroelektroden.

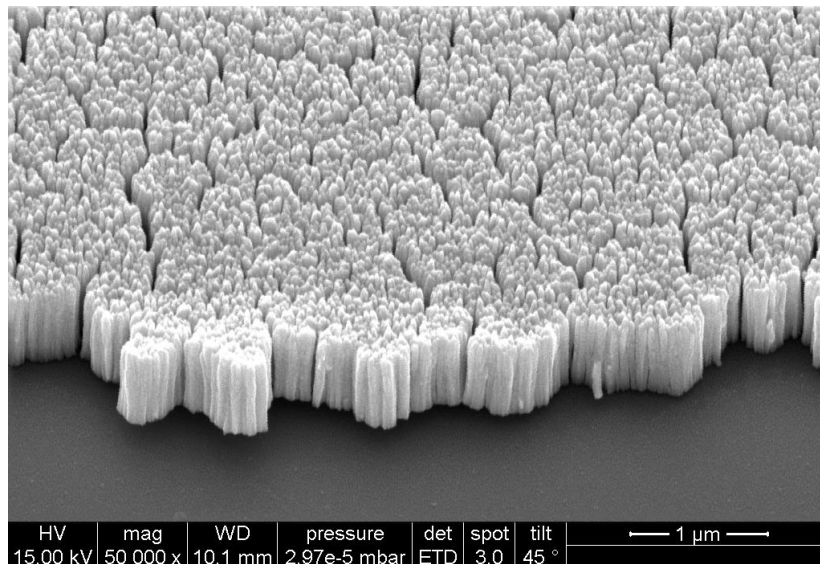
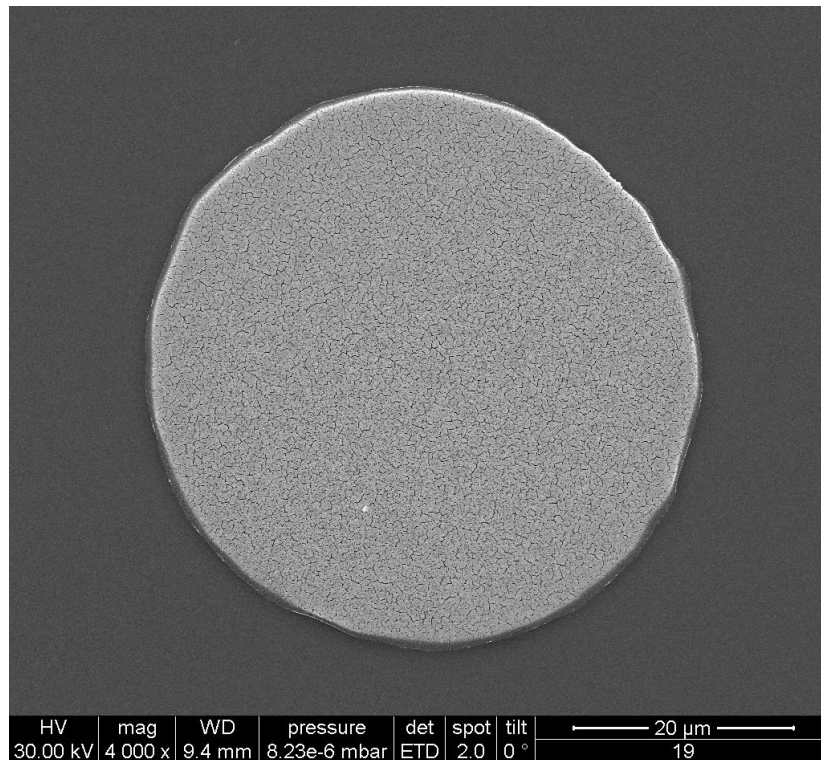
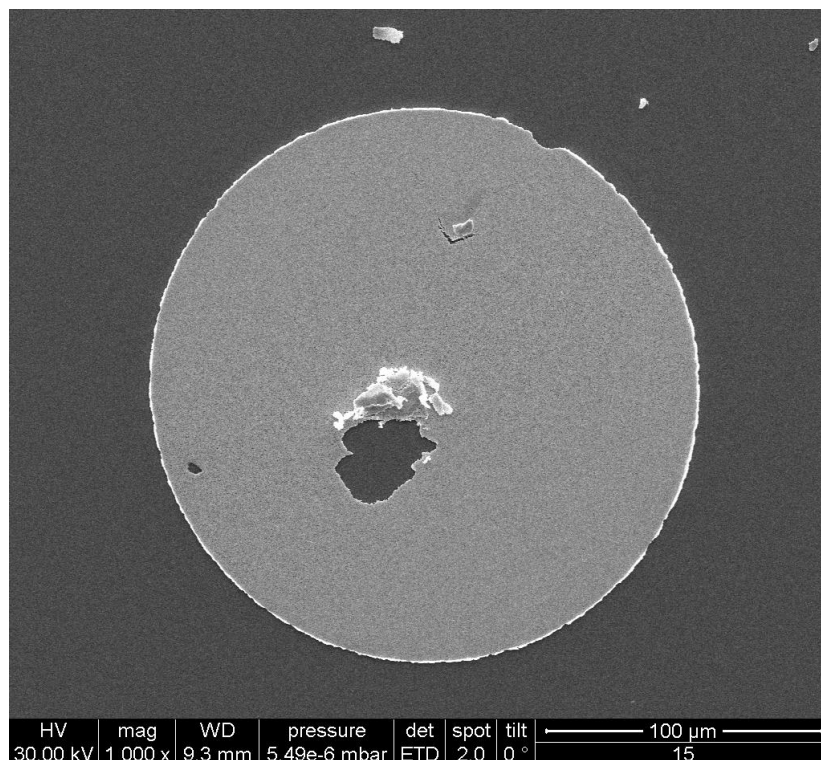


Abb. 6.4: SEM Aufnahme aus dem 45° Winkel, kolumnarer Aufbau der Pt-Schicht, 50k fache Vergrößerung.

6.1.2 Rissige Mikroelektroden

Die mit den erprobten Herstellbedingungen produzierten Mikroelektroden sind in Abb. 6.5 und Abb. 6.6 dargestellt. Beide kreisförmigen Mikroelektroden wurden Temperaturen von 280 - 400°C ausgesetzt. In Abb. 6.6 ist eine Mikroelektrode zu sehen, die bereits im Zuge einer Messung kontaktiert wurde. Die Beschädigung der Schicht, welche deutlich zu sehen ist, entsteht durch die Kontaktierung. Die Rauigkeit des Randes der Mikroelektroden ($< 0,5 \mu\text{m}$) entspricht ungefähr der aller gemessenen Mikroelektroden. Ein darauf zurückzuführender Fehler in der Umfangberechnung in folgenden Abschnitten ist demnach minimal und vernachlässigbar. Die Risse in der Platinschicht sind in beiden Aufnahmen deutlich zu erkennen, in Abb. 6.5 aber noch besser als in Abb. 6.6, weil die Vergrößerung in der ersten der beiden Aufnahmen um das Vierfache stärker ist. Die abgebildete Probe in Abb. 6.5 hat einen Durchmesser von $50 \mu\text{m}$, die in Abb. 6.6 einen Durchmesser von $200 \mu\text{m}$.

Abb. 6.5: Getemperte ME, $\varnothing=50\text{ }\mu\text{m}$.Abb. 6.6: bei 400°C gemessene ME, $\varnothing=200\text{ }\mu\text{m}$.

6.1.3 Bestimmung der Rissigkeit

Die Gesamtlänge der Risse zum Umfang addiert, ergibt die echte Drei-Phasenlänge. Um die Rissgesamtlänge zu bestimmen, wurde eine SEM-Aufnahme in 6 Streifen unterteilt (siehe Abb. 6.7). Die Streifenlänge dividiert durch die Anzahl der Risse, die die Streifen schneiden

(siehe Tab. 6.1), ergibt die Anzahl der Risse pro Streifen. Mit dem eingebrennten Messbalken lässt sich die Länge einer Seitenkante bestimmen und damit wiederum die Häufigkeit eines Risses pro Längeneinheit. Aus der Anzahl der Risse pro Fläche lässt sich die (zusätzliche) Dreiphasenlänge einer Mikroelektrode berechnen. Zwei Näherungen wurden bei dieser Abschätzung verwendet:

1. Jeder Riss wurde als senkrecht zu den roten Streifen verlaufend betrachtet.
2. Die einzelnen Risse wurden gedanklich zu einem Riss zusammenaddiert, welcher die Gesamtlänge einer Seitenkante besitzt, obwohl sie nicht durchgehend sind.

Außerdem wurde von einer homogenen Rissdichte auf der ganzen Probe ausgegangen.

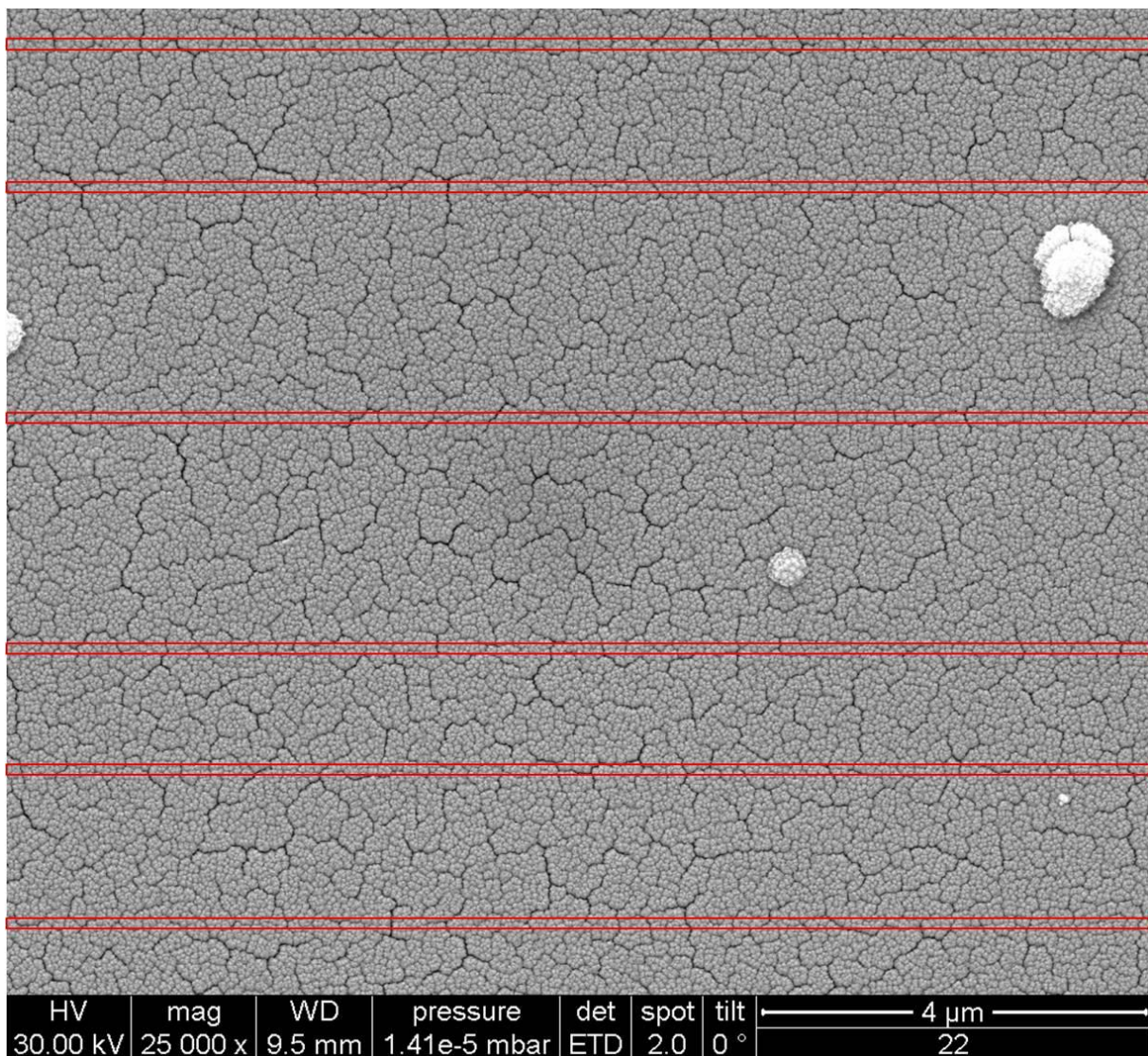


Abb. 6.7: SEM Aufnahme, 25k fache Vergrößerung. Zur Rissanzahlbestimmung wurden die Risse in den rot umrandeten Streifen gezählt.

Bereichsnummer (von oben nach unten):	1	2	3	4	5	6	Ø
Rissanzahl:	27	28	24	23	16	21	23,2

Tab. 6.1: Bestimmung der Rissanzahl

Die Bild- bzw. Streifenbreite beträgt zirka 12 µm. Somit sind im Durchschnitt alle 0,5 µm ein Riss. Die Risslänge l_R pro Fläche beträgt zirka 4 µm/µm². Die Risslänge mit der Fläche einer Mikroelektrode multipliziert ergibt die Länge der Dreiphasengrenze ($l_{Riss,ges}$), die durch die Risse gebildet wird (38).

$$l_{Riss,ges} = 2 \cdot l_R \cdot \pi \cdot \frac{d_{ME}^2}{4} \quad (38)$$

Zur Berechnung der Länge der Dreiphasengrenze der Mikroelektrode l_{3PG} muss zu $l_{Riss,ges}$ nur der Umfang hinzuaddiert werden (39). d_{ME} ist der Durchmesser der Mikroelektrode. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.2 zusammengefasst.

$$l_{3PG} = l_U + l_{Riss,ges} = \pi \cdot d_{ME} \cdot \left(1 + d_{ME} \cdot \frac{l_R}{2}\right) \quad (39)$$

d_{ME}	A_{ME}	l_U	l_{3PG}	Faktor
200 µm	31 416 µm ²	628 µm	249 808 µm	398
80 µm	5027 µm ²	250 µm	40 120 µm	160
50 µm	1963 µm ²	157 µm	15 731 µm	100

Tab. 6.2: Vergrößerung der Dreiphasengrenze durch die Risse.

Statt einem elektrochemisch aktiven Umfang von 628 µm bei 200µm Mikroelektroden sind somit mehr als 24 cm Dreiphasengrenze an der Sauerstoffeinbaureaktion beteiligt. Dies entspricht einem Faktor von fast 400! (Der Wert ist aufgrund (39) keine Überraschung.)

Rissige Mikroelektroden haben jedoch mehrere Nachteile. Erstens kann die Länge der Dreiphasengrenze nur abgeschätzt werden. Zweitens ist nicht genau bekannt, in welchem Bereich rund um die Dreiphasengrenze der Sauerstoffeinbau stattfindet. Man kann daher nicht sagen, ob nun jede Seite eines Risses als Dreiphasengrenze gezählt werden soll, nur jeder Riss für sich, nur große Spalten oder auch kleinere, usw.. Laut aktuellen

Untersuchungen bewegt sich die Breite der O₂ Einbauzone bei hohen Biasspannungen im µm-Bereich. [36] Für solche Fälle dürfte (39) nicht herangezogen werden, denn es wird in der Rechnung davon ausgegangen, dass beide Kanten eines Risses für sich alleine eine Einbauzone darstellen, die nicht miteinander überlappen. Außerdem sollte zur Ermittlung der Geometrieabhängigkeit des ratenbestimmenden Schrittes ein einfaches Modell gewählt werden. Diese Aufgabe wäre mit porösen Elektroden nicht zufriedenstellend erfüllt.

6.2 Dichte Proben

6.2.1 Herstellung dichter Schichten

Aufgrund der vielen Nachteile rissiger Platin-Mikroelektroden wurden Testreihen durchgeführt um dichte Schichten zu erzeugen. Als entscheidender Faktor stellte sich der Argondruck während des Sputtervorganges heraus. Die Variation des Sputterstromes führte nicht zu dichten Schichten. Die Veränderung der Schicht ist in Abb. 6.8 - Abb. 6.11 zu sehen. In Abb. 6.8 ist eine rissige 350 nm dicke Platinschicht zu sehen. In Abb. 6.9 wurde die Schichtdicke und der Sputterstrom reduziert. Dabei veränderte sich vorwiegend die Kristallstruktur. Die Anzahl der Risse nahm nur leicht ab. Bereits durch die Halbierung des Argondruckes während des Sputtervorganges konnte eine Schicht mit nur wenigen Rissen hergestellt werden (vgl. Abb. 6.10). Die Kristalle sind zwar offensichtlich ungeordnet, jedoch dürfte es sich dabei nur um einen Zwischenzustand handeln. Ab $2 \cdot 10^{-2}$ mbar (und darunter) wurden wie in Abb. 6.11 sichtbar dichte Schichten erhalten, die zudem ein regelmäßiges Kristallwachstum aufweisen. Da bei niedrigerem Druck auch die Sputterrate zurückging, wurden die dichten Proben mit dem maximal möglichen Druck hergestellt.

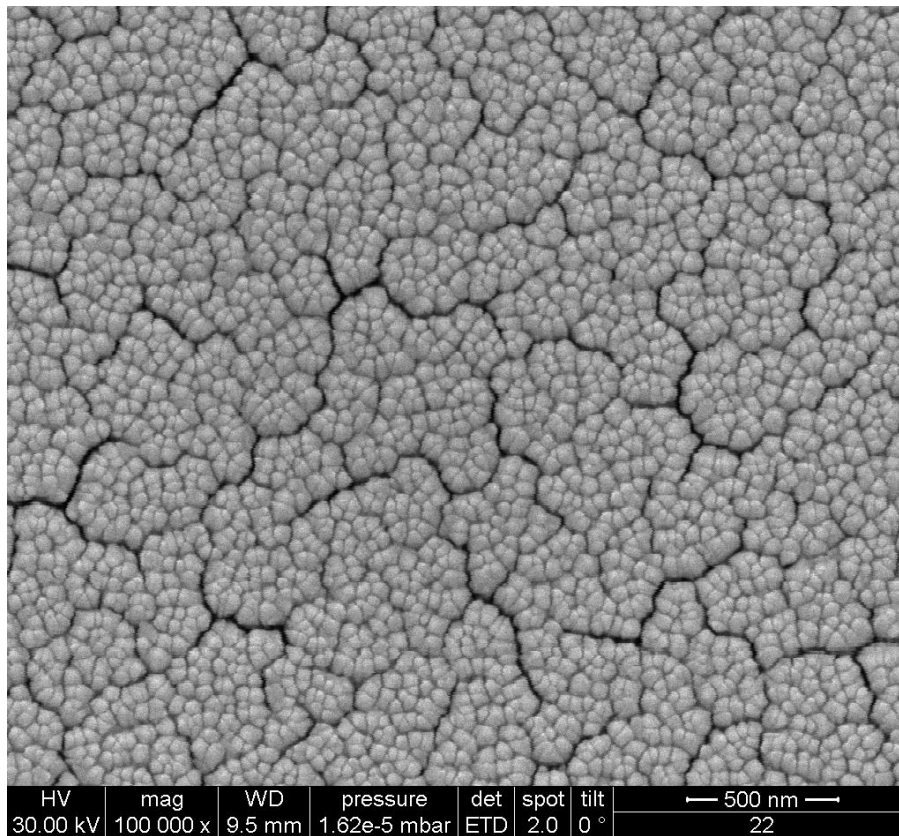


Abb. 6.8: Rissige Pt-Schicht, hergestellt bei $5 \cdot 10^{-2}$ mbar und 100 mA. 100k fache Vergrößerung.

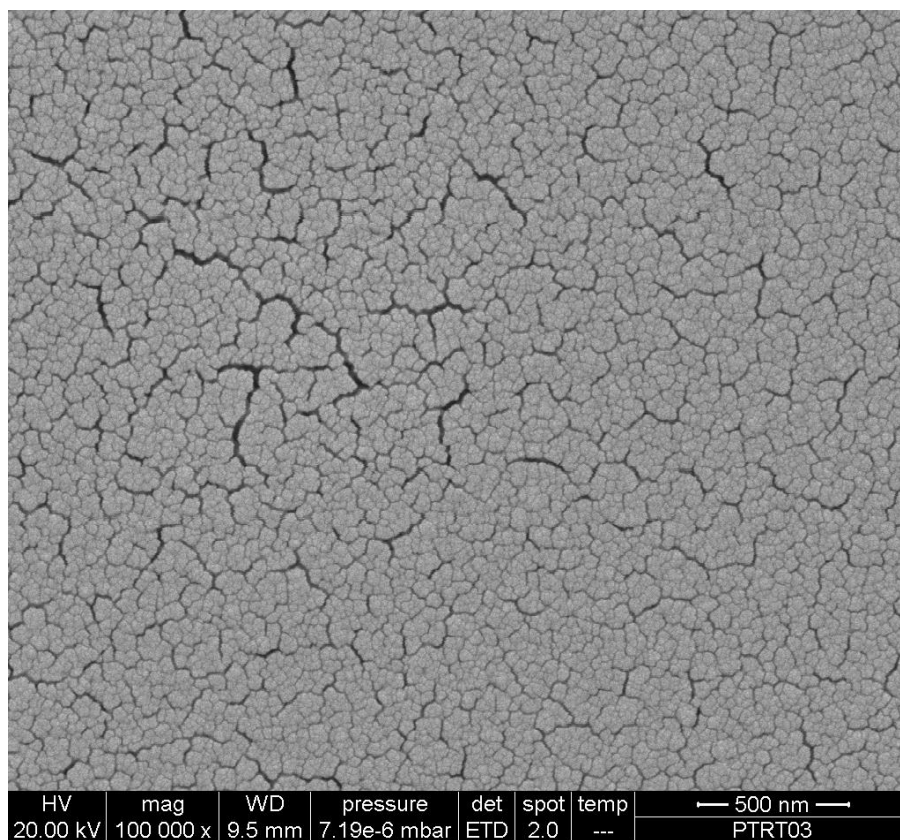


Abb. 6.9: 100 nm dicke Pt Schicht, Herstellungsparameter: $5 \cdot 10^{-2}$ mbar Ar, 35 mA.

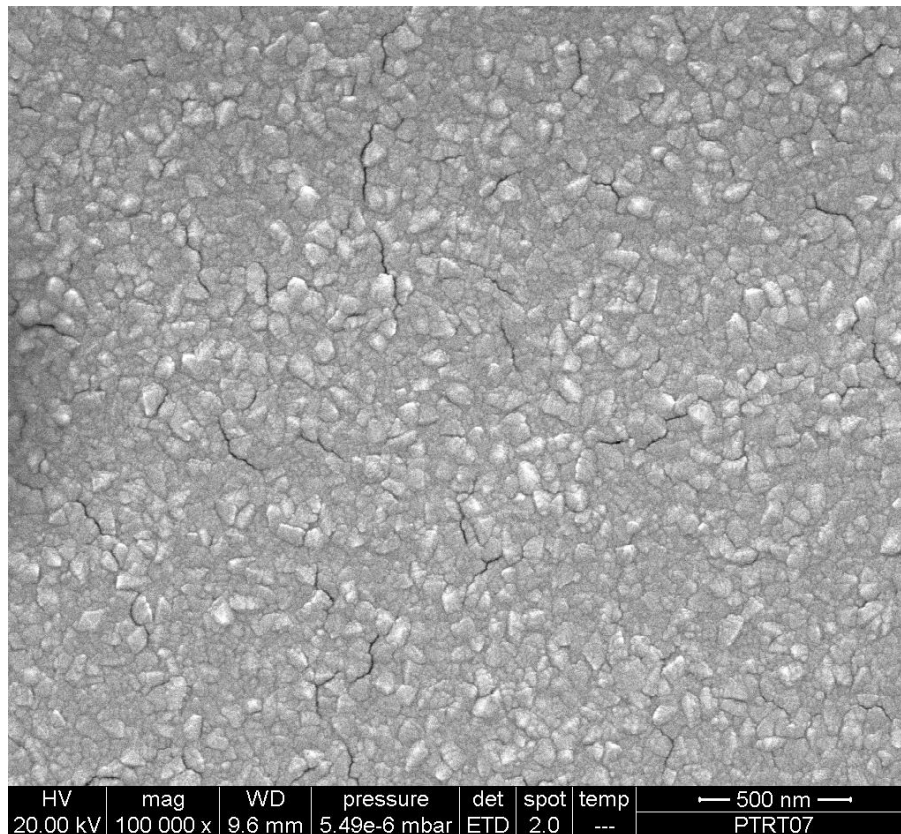


Abb. 6.10: Fast dichte Pt Schicht (350 nm), hergestellt bei $2,4 \cdot 10^{-2}$ mbar Ar, 60 mA.

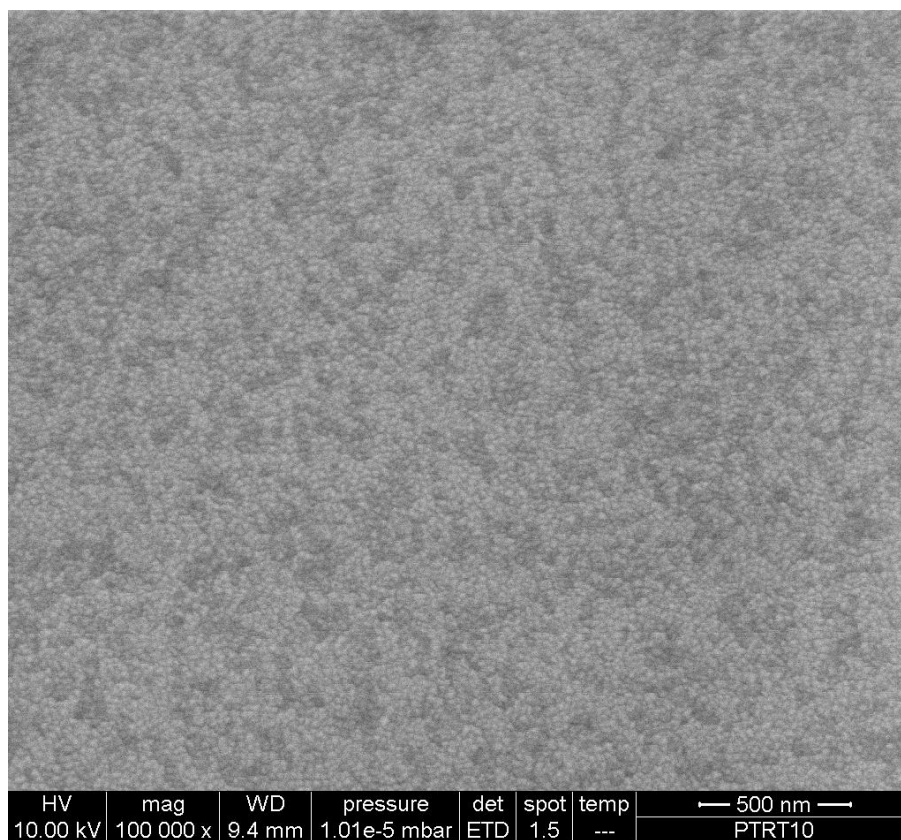


Abb. 6.11: 350 nm dicke, dichte Pt Schicht, $6 \cdot 10^{-3}$ mbar, 100 mA.

6.2.2 Degradation der Schichten

In einem zweiten Schritt wurde die Temperaturstabilität der Schicht kontrolliert. Die dazu bei unterschiedlichen Ar Drücken hergestellten Proben wurden bei 400°C unterschiedlichen Temperzeiten ausgesetzt. Schon nach einer Stunde wurden auf einer Probenoberfläche, die anfänglich wie in Abb. 6.11 aussah, Agglomerate sichtbar (siehe Abb. 6.12). Nach über 65 Stunden Temperzeit hatte sich die Anzahl selbiger stark erhöht und es hatten sich teilweise zusätzlich blasenähnliche Anhäufungen gebildet (siehe Abb. 6.13). Dass es sich bei den wie in Abb. 6.13 sichtbaren Gebilden tatsächlich um Blasen handelt, wurde durch einen einfachen Test festgestellt. Die Blasen konnten unter dem Mikroskop mit einer Nadel niedergedrückt bzw. eingestochen werden, was zum kollabieren der Blase führte.

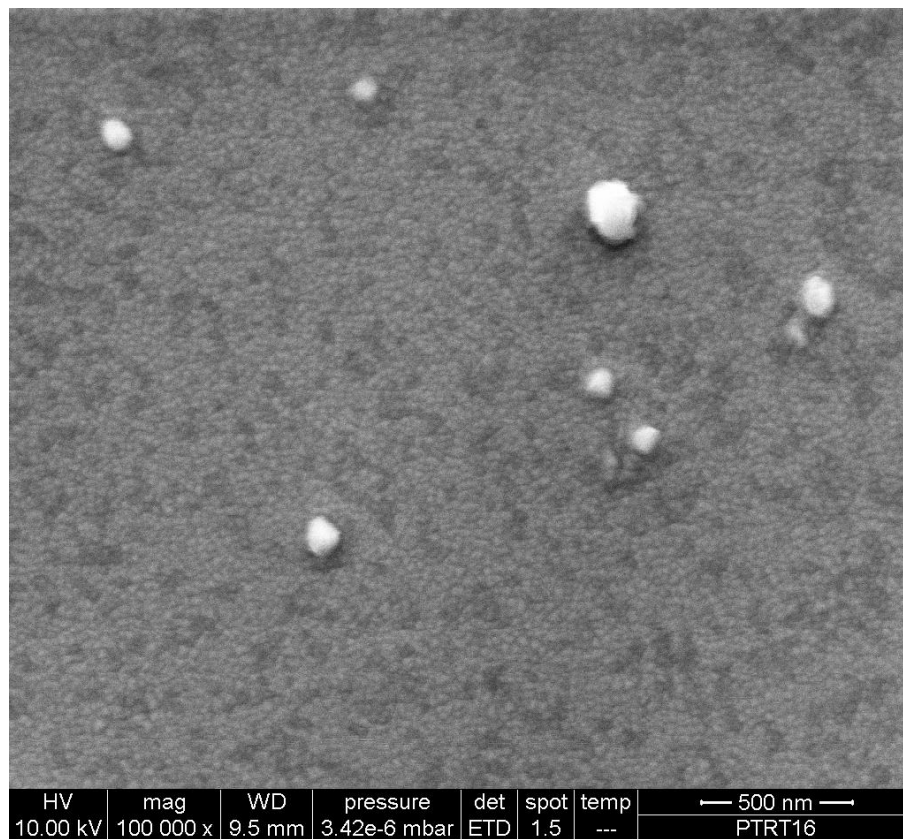


Abb. 6.12: Agglomerate entstehen nach Temperaturbehandlung (400°C, 1h).

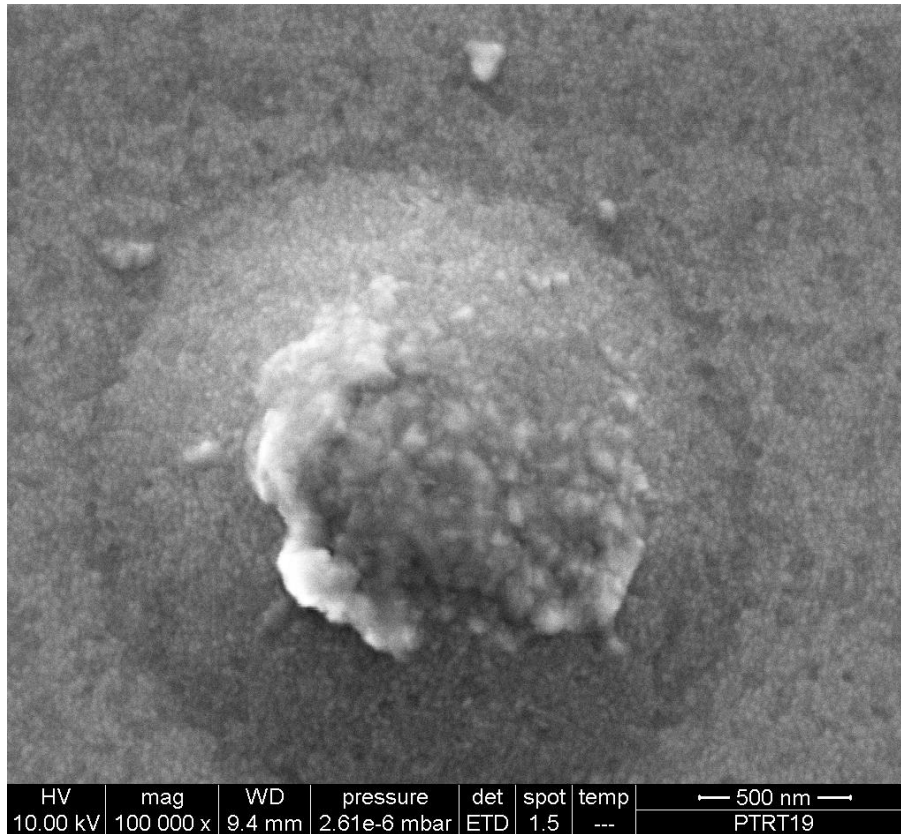


Abb. 6.13: Blasenbildung unter einem Agglomerat nach langem Tempern (400°C, 65h).

Durch eine Videoaufnahme und regelmäßige SEM Aufnahmen während 24 min bei 400°C konnte das Agglomerat- und Blasenwachstum beobachtet werden. Vier ausgewählte Aufnahmen sind in Abb. 6.14 dargestellt. Man sieht deutlich, dass Agglomerate sich auf der ganzen Probe, die Blasen sich jedoch nur auf der rechten Seite bilden. Der Grund hierfür bleibt unbekannt. Es fällt jedoch auf, dass Blasen fast nur dort entstehen, wo Agglomerate oder Verunreinigungen schon vorhanden sind.

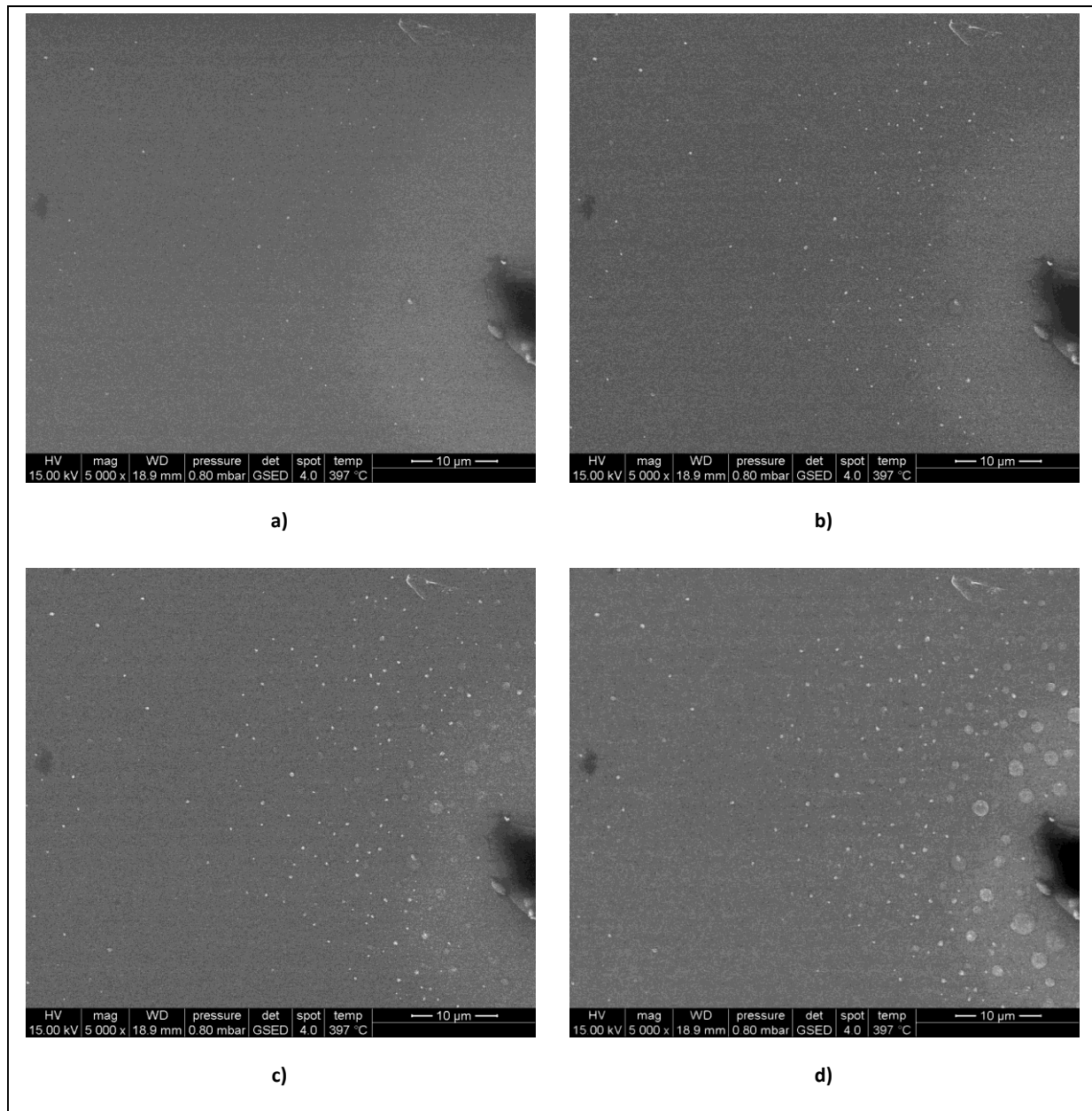


Abb. 6.14: Entstehung von Agglomeraten bei 400°C mit der Zeit: nach a) 0 min, b) 6 min, c) 13 min 30 s, d) 24 min.

Den Aufnahmen in Abb. 6.14 zufolge entstehen bereits nach wenigen Minuten Agglomerate. Da eine Impedanzmessung im Durchschnitt (inklusive Temperzeit) 20 Minuten dauert, muss die Tatsache akzeptiert werden, dass Messungen nur an Mikroelektroden mit Blasen durchgeführt werden können. Auf jeden Fall wurden kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Anzahl oder Größe der Blasen und dem Elektrodenwiderstand festgestellt.

In einer weiteren Probenserie wurden die optimalen Sputterbedingungen zur Herstellung dichter, möglichst agglomerat- bzw. blasenfreier Schichten ermittelt. Bei zu hohen Drücken entstanden Risse in der Schicht, bei zu niedrigen Drücken neigten die Schichten mehr zur Agglomerat- bzw. Blasenbildung.

Als Ergebnis wurde ein Optimum bei 100 mA und $2 \cdot 10^{-2}$ mbar Ar erhalten, welches in Abb. 6.15 zu sehen ist. Die abgebildete Schicht hat noch keine Temperaturbehandlung erfahren. Diese Parameter wurden in weiterer Folge verwendet.

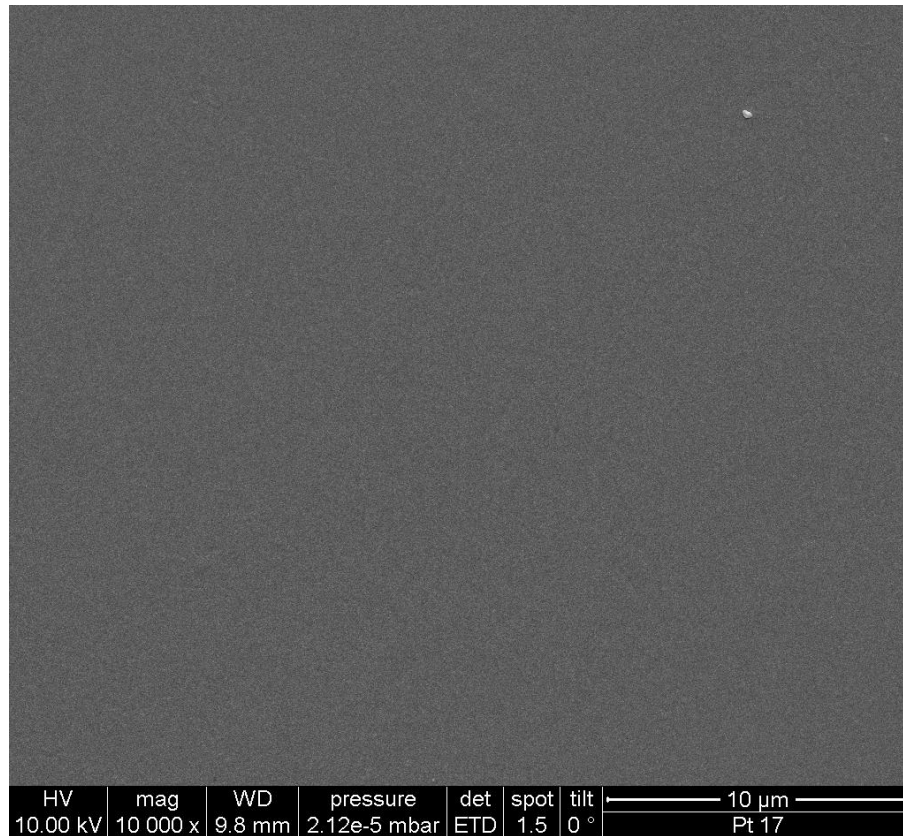


Abb. 6.15: Dichte Schicht ohne Blasen und praktisch ohne Agglomerate, 10k fach vergrößert.

6.2.3 Analyse mittels Röntgendiffraktion

Um die Veränderung der Kristallstruktur genauer untersuchen zu können und zu verstehen wurde eine Röntgendiffraktionsanalyse durchgeführt. Dazu wurden 4 Proben hergestellt:

- Eine Probe mit rissiger Platinschicht,
- eine Probe mit dichter Schicht,
- eine Probe mit dichter Schicht, die für 19h auf 400°C getempert wurde und
- eine Probe mit dichter Schicht, die für 19h auf 700°C getempert wurde.

Die Diffraktogramme sind in Abb. 6.16 - Abb. 6.20 dargestellt, die entsprechenden Reflexlisten sind in Tab. 9.1 und Tab. 9.2 im Anhang zu finden. Auf der Ordinate sind jeweils die Intensitäten aufgetragen, auf der Abszisse die 2θ Werte.

In Abb. 6.16 ist das Diffraktogramm eines YSZ Einkristalles mit rissiger Platinschicht zu sehen. Im Inset ist der Bereich bis zu einer Intensität von 30 000 herausgezoomt. Darin sind nun auch die Platinreflexe zu erkennen. YSZ ist ein reiner (100) Einkristall, Platin hingegen

besteht aus mehreren, unterschiedlich geordneten Kristalliten. Deutlich zu sehen ist das (200) texturierte Platin, welches seine verzerrte Struktur (man vergleiche die Gitterkonstanten von YSZ 5,12 Å und Pt 3,92 Å) aufgrund der vom YSZ vorgegebenen hat. (111) orientiertes Platin ist vermutlich vorwiegend aus den oberen Bereichen und (311) texturiertes Platin als Zwischenschicht eher in der Mitte anzutreffen. Außerdem wurde die Kristallitgröße auf zirka 18 nm bestimmt. Es ist somit nanokristallin. Die nicht beschrifteten Reflexe sind auf K_{β} -Strahlung zurückzuführen. Auch die Absorptionskante des Ni-Filters ist im Inset gut sichtbar.

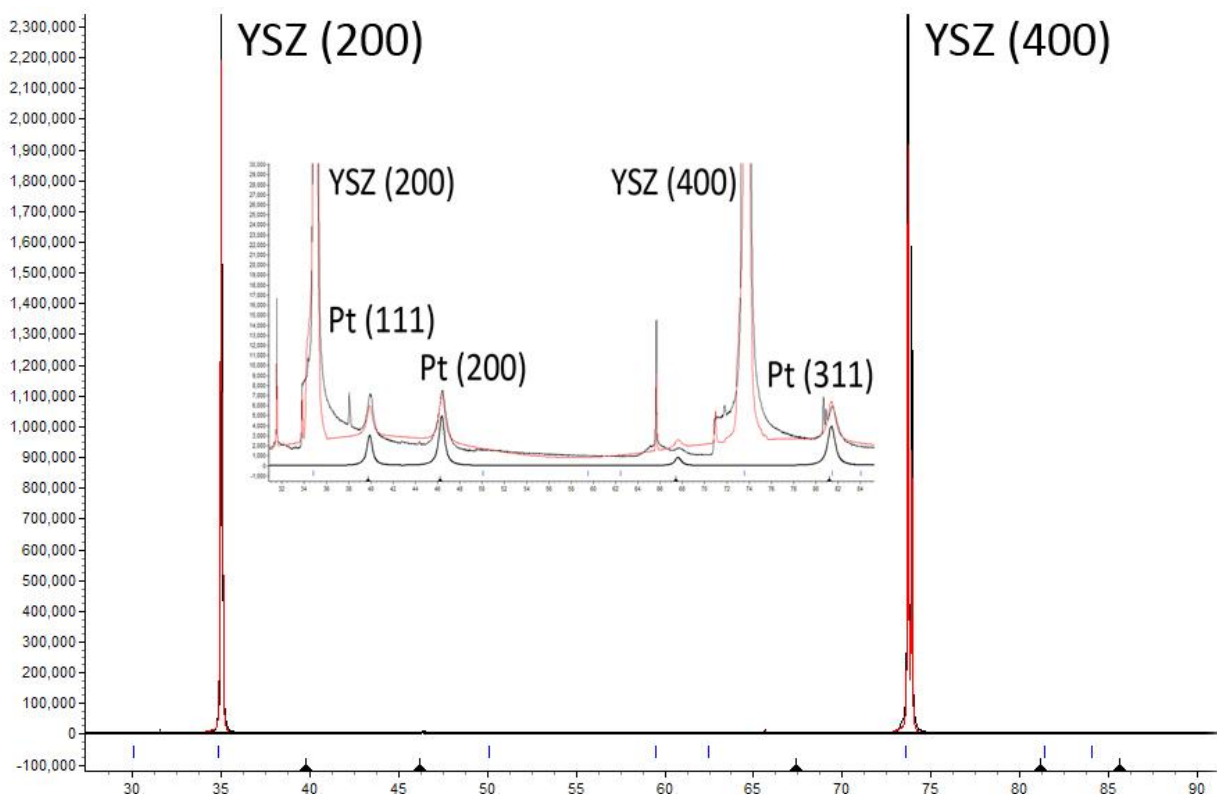


Abb. 6.16: Diffraktogramm der rissigen Probe.

Die Abb. 6.17 - Abb. 6.19 sind von ihrem Aussehen her relativ ähnlich. Man kann nur deutlich sehen, wie der (111) Platinreflex durch das Tempern größer wird. Das bedeutet, dass die Kristallinität der Schicht ansteigt. Dies ist bei polykristallinen Materialien zu erwarten, da durch den Temperaturanstieg Rekristallisations- und Ausheilprozesse stattfinden. Die Platinschicht der Probe von Abb. 6.17 weist eine durchschnittliche Kristallitgröße von zirka 44 nm auf, die bei 400°C getemperte Schicht aus Abb. 6.18 bereits eine Kristallitgröße von zirka 98 nm und die bei 700°C temperaturbehandelte Probe, deren Diffraktogramm in Abb. 6.19 zu sehen ist, hat eine Platinkristallitgröße von zirka 168 nm. Durch die

Temperaturbehandlung können sich auch die Atome in der Elementarzelle neu anordnen und mechanische Spannungen abbauen. Die Gitterkonstante nimmt von 3,933 Å bei der ungeheizten Platinschicht auf 3,923 Å bei der auf 700°C erhitzten Schicht ab.

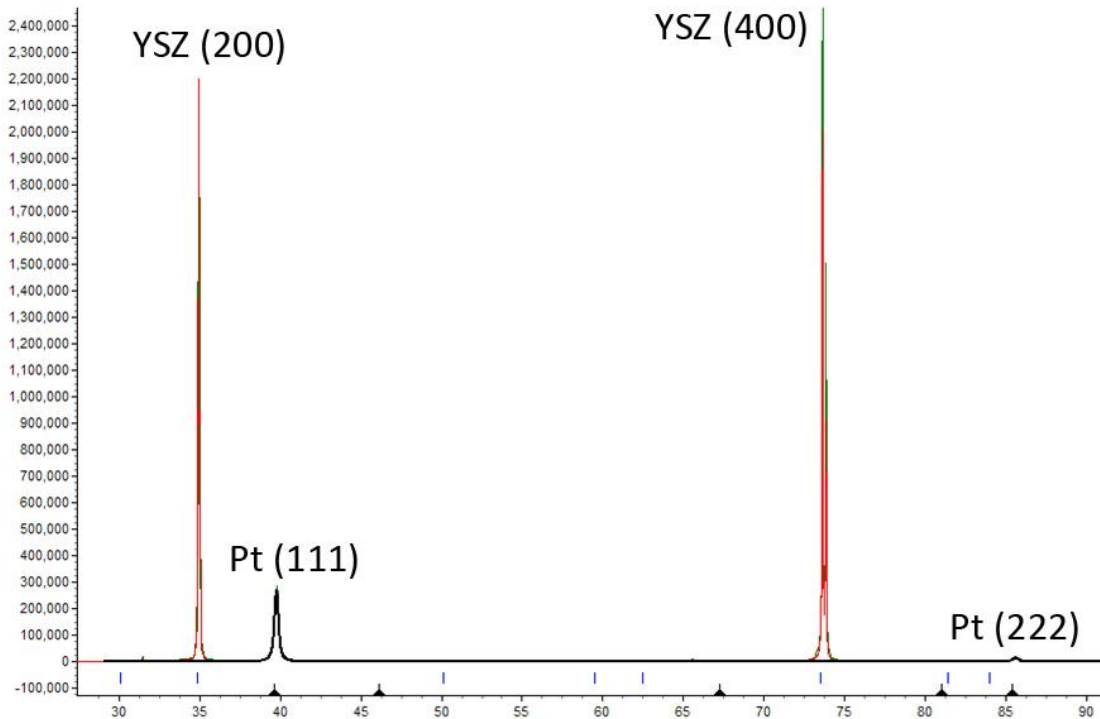


Abb. 6.17: Diffraktogramm der ungetemperten, dichten Probe.

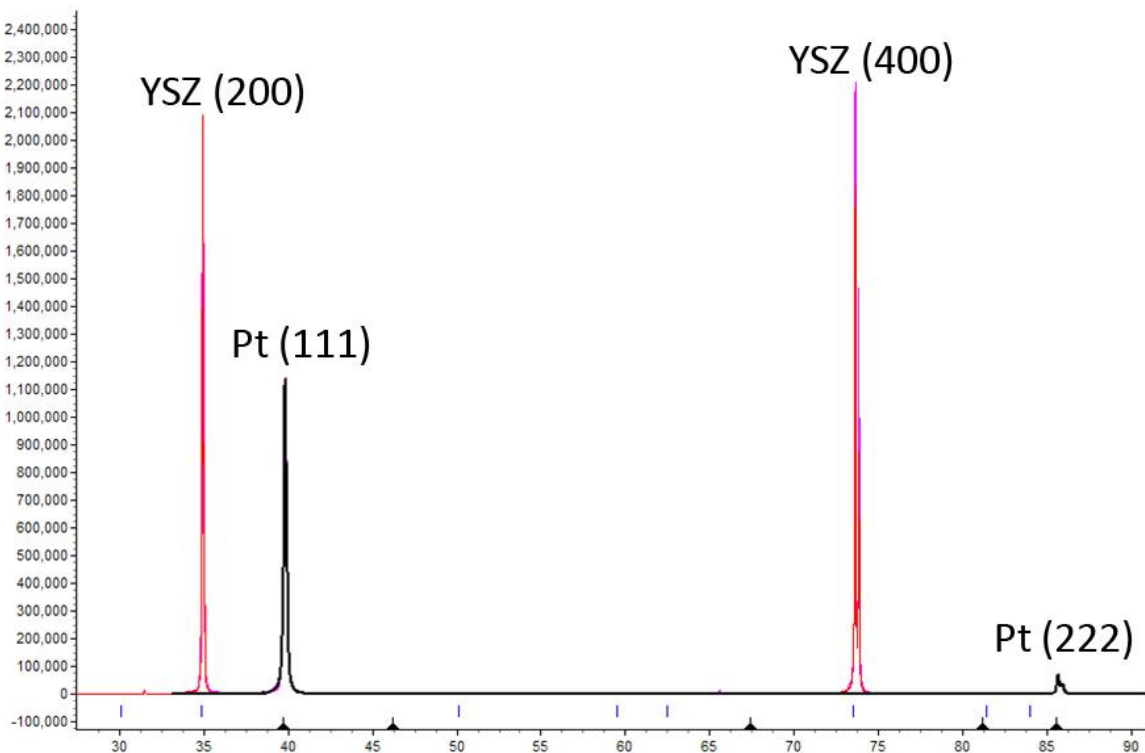


Abb. 6.18: Diffraktogramm der dichten und bei 400°C getemperten Probe.

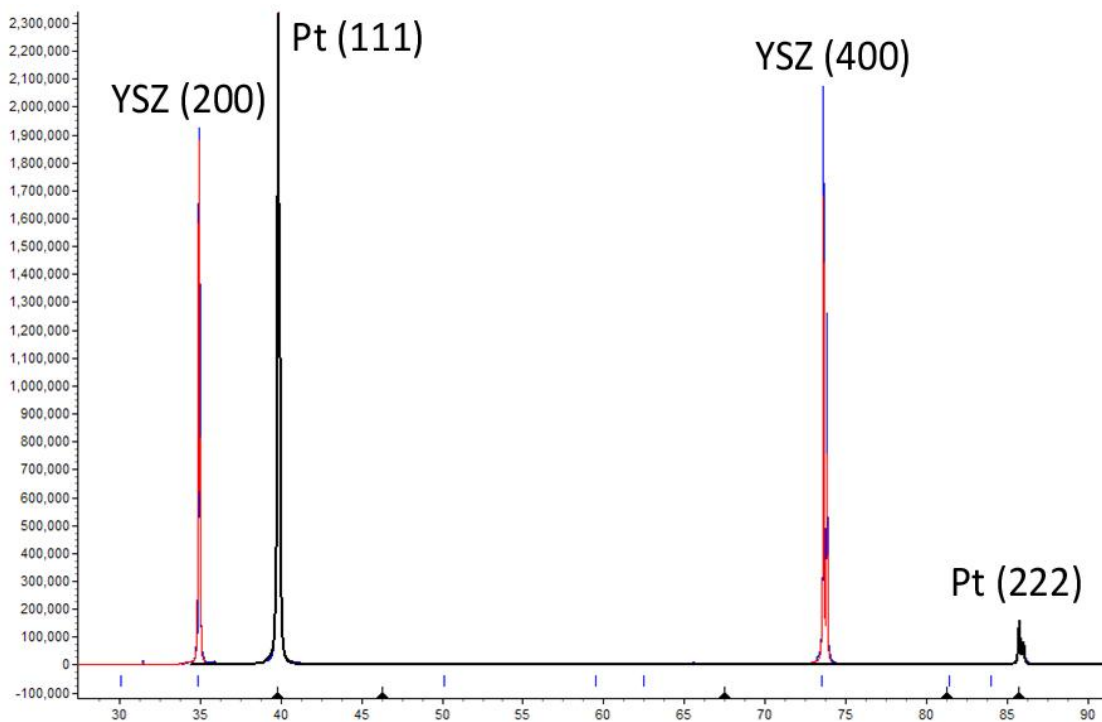


Abb. 6.19: Diffraktogramm der dichten und bei 700°C getemperten Probe.

Durch herauszoomen und übereinanderlegen der Abb. 6.17 - Abb. 6.19 kann man im Bereich von 38 - 50 ° (2θ) zwei Ereignisse beobachten. Das oberste, blaue Beugungsbild ist der bei 700°C getemperten Probe zuzuordnen, das mittlere, rosa Beugungsbild gehört zu der Probe, die bei 400°C getempert wurde und das unterste, grüne Beugungsbild zu der ungetemperten Probe. Betrachtet man den (200) Reflex, sieht man, wie dieser durch die Temperaturbehandlung verschwindet. Stattdessen bildet sich durch das Tempern eine neue Struktur. Der Reflex dieser Struktur wurde mit (???) gekennzeichnet. Sie konnte jedoch nicht zugeordnet werden. Da sie bei der „700°C - Probe“ jedoch einen ziemlich intensiven Reflex besitzt, hat sie offensichtlich eine hochgeordnete Struktur. Dies würde der Vermutung widersprechen, dass es sich dabei um Verunreinigungen handelt. Somit kann man daraus schlussfolgern, dass es sich bei der unbekannten Komponente vielleicht um eine Zwischenphase zwischen YSZ und dem (111) orientiertem Platin handelt.

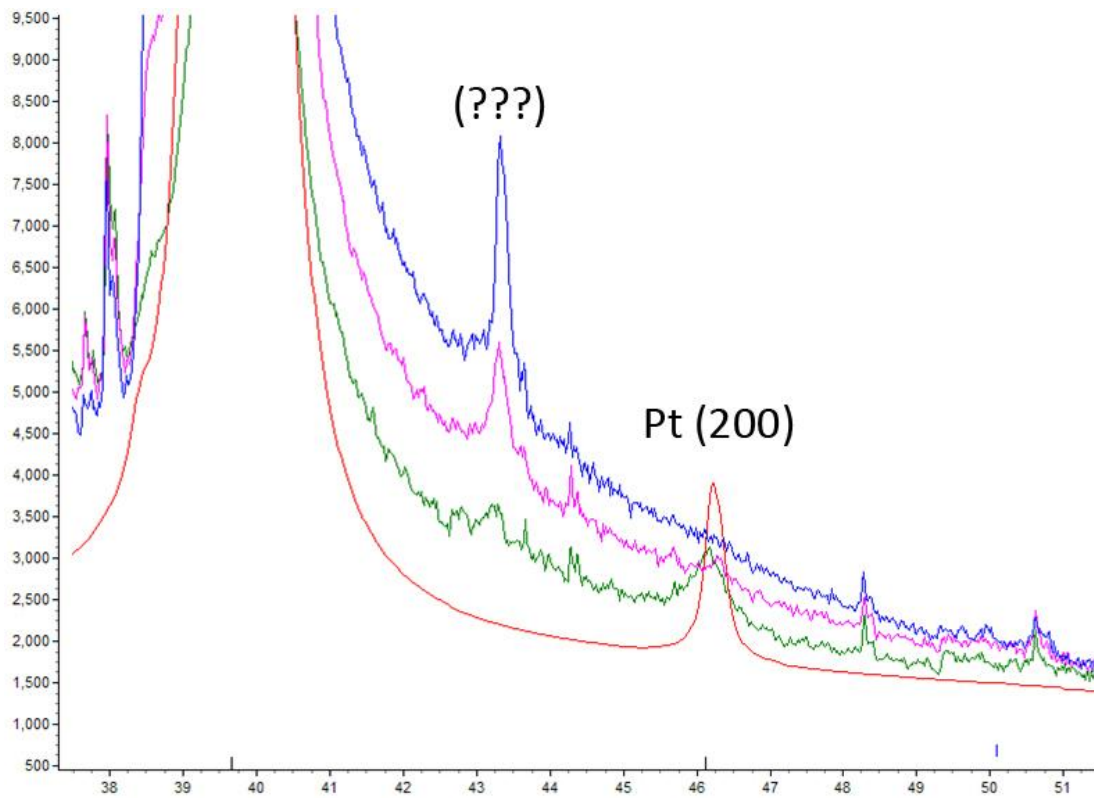


Abb. 6.20: Überlagerung der Abb. 6.17 - Abb. 6.19 im Winkelbereich von 37-52° mit unbekanntem Reflex.

6.2.4 Kreiselektroden

Mit diesen Einstellungen ließen sich auch Mikroelektroden herstellen, die eine fast perfekte, runde Form ohne sichtbare Randrauheit aufwiesen (siehe Abb. 6.21). Die größten darauf abgebildeten Mikroelektroden haben einen Durchmesser von 200 μm , die kleinsten einen Durchmesser von 10 μm .

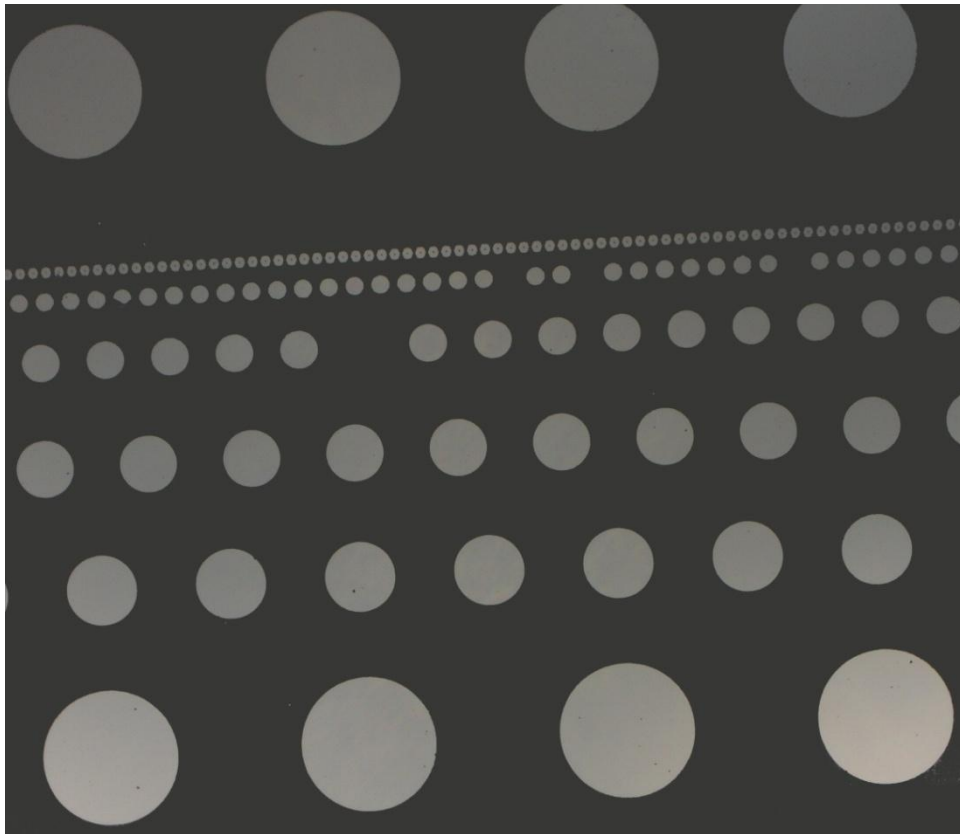


Abb. 6.21: Lichtmikroskopaufnahme: 100fache Vergrößerung von dichten Pt-Mikroelektroden ($\varnothing=10\text{-}200\mu\text{m}$).

Durch die Temperatur, auf die die Probe während der Impedanzmessung gebracht wurde, entstanden auf vielen Mikroelektroden bereits unter dem Mikroskop sichtbare Blasen (siehe Abb. 6.22). Die Blasen erreichten teilweise Durchmesser bis zu $10\text{ }\mu\text{m}$. Bei der Blasenbildung handelt es sich eindeutig um ein irreversibles Phänomen, da ein Abkühlen der Probe zu keiner Wiederherstellung der ungestörten Schicht führte. Der Grund für die Blasenbildung, konnte nicht festgestellt werden. Zwei mögliche Erklärungen sind jedoch:

- 1.) Druckspannungen in der dichten Platinschicht überschreiten bei höheren Temperaturen einen kritischen Punkt, und werden in Form von Blasen abgebaut. Bei tieferen Temperaturen bilden sich die Blasen nicht wieder zurück, da sich sonst die Spannungen wieder aufbauen müssten.
- 2.) Verunreinigungen an der Oberfläche dienen sozusagen als Kristallisationskeime zur Pt-Agglomeratbildung. Diese erleichtern durch einen unbekannten Mechanismus die Blasenbildung. Da tatsächlich Material „verschoben“ wird, kommt es zu keiner Rückbildung der Blasen bzw. Agglomerate.

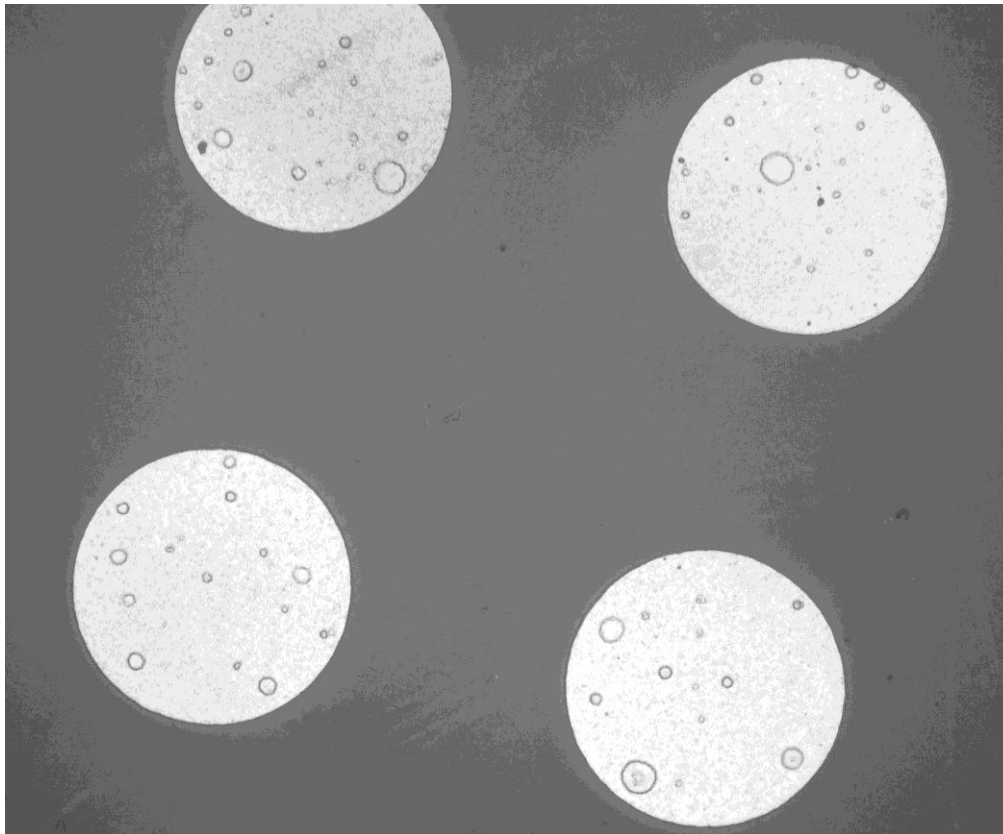


Abb. 6.22: Aussehen von Mikroelektroden (>1h bei 400°C) mit Blasen und Agglomeraten (Punkte) unter dem Mikroskop, 500fach vergrößert.

6.2.5 Streifenelektroden

Da im Zuge der Arbeit die Geometrieabhängigkeit der Reaktionsraten bestimmt werden sollte, wurden auch Streifenelektroden (siehe Abb. 6.23 a)) hergestellt. Sie waren entweder 50 μm oder 20 μm breit und 8 mm lang. Die Abgrenzung der Streifenelektroden war ausreichend genau wie in Abb. 6.23 b) erkennbar. Außerdem ist auf dieser Abbildung eine Blase auf der Mikroelektrode zu sehen. Generell gesprochen haben Streifenelektroden mehrere Vorteile:

- 1.) Die Kontaktierung mit einer Nadel ist einfacher. Beim Kontaktieren schiebt sich die Nadel immer ein bisschen vorwärts. Bei Kreiselektroden mit 20 μm Durchmesser kann es dadurch leicht passieren, dass sich die Nadel über die Mikroelektrode hinauschiebt. Kontaktiert man Streifenelektroden in Längsrichtung, ist dies kein Problem.

- 2.) Wenn $R \sim 1/L_{3PG}$ und $C \sim A$, dann verschiebt sich laut Gleichung (37) durch die Vergrößerung des Umfang-zu-Fläche-Verhältnisses die Peakfrequenz in Impedanzspektren zu höheren Werten. Kreisförmige Mikroelektroden mit Durchmessern unter $50 \mu\text{m}$ konnten nicht mehr kontaktiert werden, Streifenelektroden schon. Dadurch ist es möglich die Impedanzspektren in einen Bereich zu verschieben, in dem ein größerer Teil des niederfrequenten Halbkreises sichtbar ist.
- 3.) Je kleiner der Durchmesser von Mikroelektroden ist, desto größer ist relativ dazu die Nadel. Bei $20 \mu\text{m}$ großen kreisförmigen Mikroelektroden ist die Bedeckung der Elektrode durch die Nadel bei der Kontaktierung nicht mehr vernachlässigbar. Sind Reaktionen von der freien Elektrodenoberfläche abhängig, muss diese mit ausreichender Genauigkeit bestimmbar sein. Dies kann bei so kleinen Mikroelektroden nicht mehr garantiert werden. (Die Fläche, die von der Nadel bedeckt wird, beträgt geschätzt $3-20 \mu\text{m}^2$, die Fläche einer Mikroelektrode mit $20 \mu\text{m}$ Durchmesser beträgt $314 \mu\text{m}^2$.) Werden stattdessen Streifenelektroden benutzt, macht die durch die Kontaktierung bedeckte Oberfläche jedoch nur noch einen Bruchteil der Gesamtoberfläche aus.

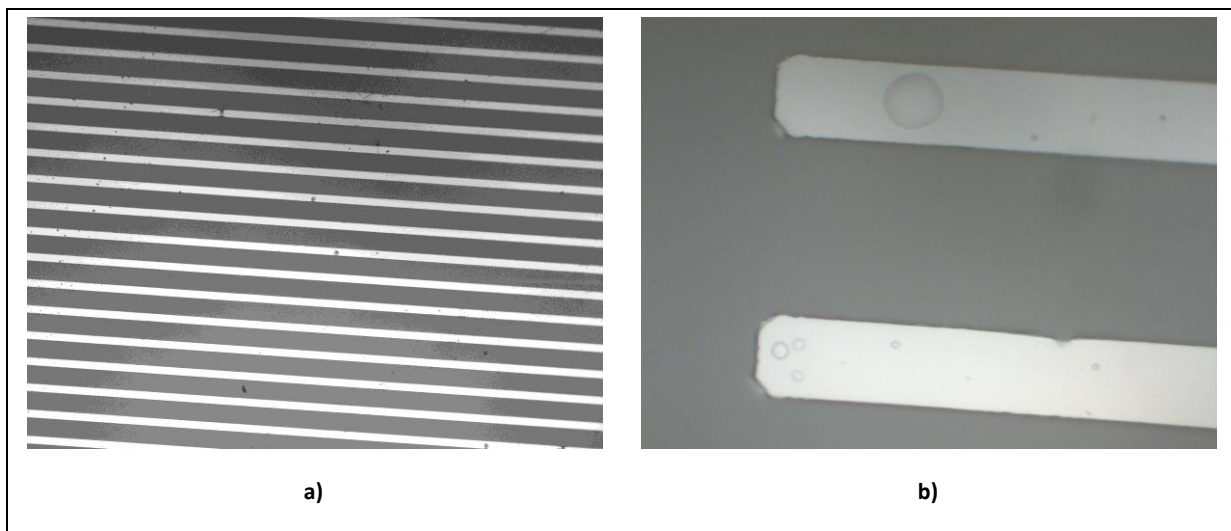


Abb. 6.23: Streifenelektroden $20 \mu\text{m} \times 8 \text{ mm}$, a) 100 fache, b) 1000 fache Vergrößerung.

Leider brachte die Verringerung der Breite (gleichzusetzen mit der Verringerung des Durchmessers bei Kreiselektroden) unerwarteter Weise nicht den erhofften Erfolg einer starken Peakfrequenzveränderung. Darum wurden die kreisförmigen Mikroelektroden weiterverwendet. Sie sind vergleichsweise leichter herzustellen, weil sie im Ultraschallbad besser am YSZ haften, und es passen insgesamt mehr Mikroelektroden auf ein Probenplättchen.

6.3 Impedanzspektren

Die impedanzspektroskopisch gewonnenen Rohdaten wurden im Nyquist-Plot aufgetragen, sodass Spektren wie Abb. 6.24 erhalten wurden. Die Werte für verschiedene Frequenzen wurden dabei zu einem Liniendiagramm verbunden. Die drei abgebildeten Kurven stellen je eine Messung auf jeweils unterschiedlichen Mikroelektroden bei 300°C (rot), 350°C (blau) und 400°C (grün) dar. Die Hochfrequenzhalbkreise (nicht das vollständige Impedanzspektrum der Messungen bei 300 und 350°C ist dargestellt) werden mit steigender Temperatur kleiner, was dem Sinken des Widerstandes entspricht. Der vollständig sichtbare Halbkreis entspricht dem RQ-Glied der Ionenleitung im YSZ. Der rechte Teil der Kurve, der eher wie eine Gerade aussieht, ist in Wirklichkeit der Anfang eines zweiten „Halbkreises“. Zwischen zweitem und drittem Halbkreis kann bei dieser Auftragung nicht unterschieden werden.

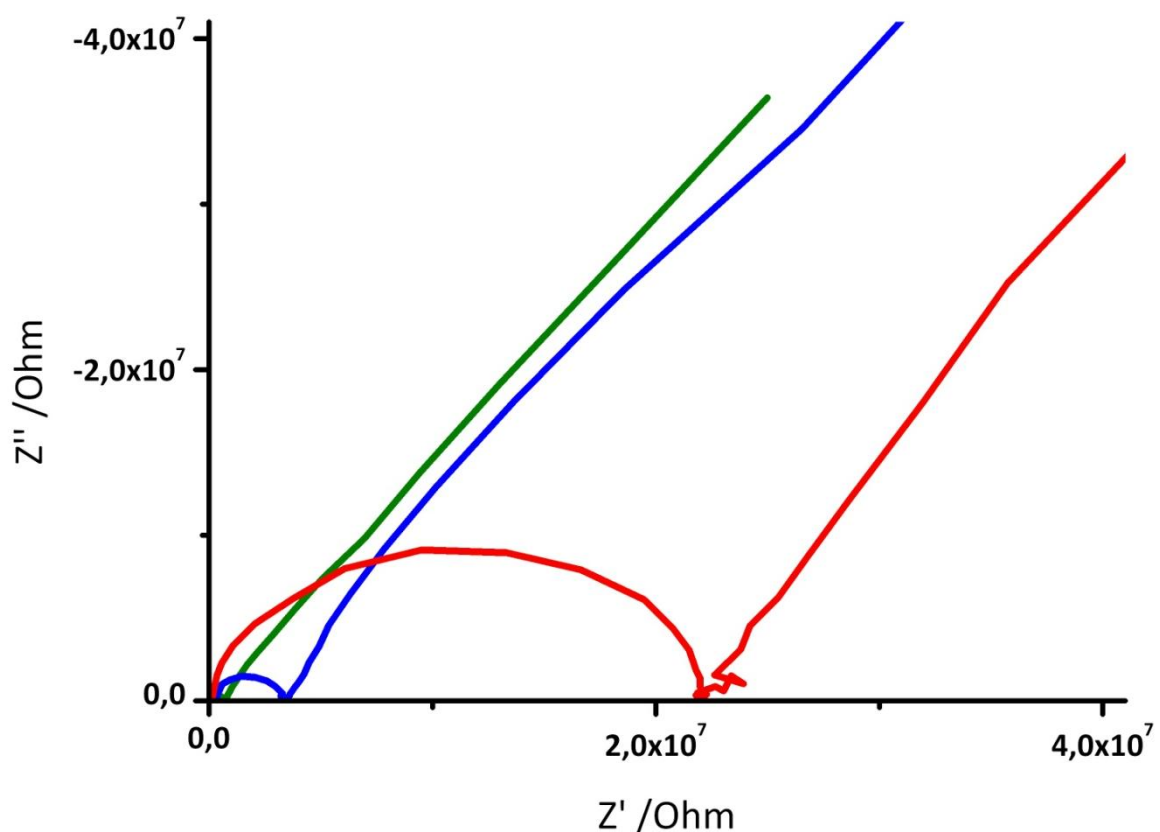


Abb. 6.24: Nyquist-Plot von drei Impedanzspektren bei 300°C (rot), 350°C (blau) und 400°C (grün).

Zur besseren Erklärung werden drei weitere Impedanzspektren bei unterschiedlichen Temperaturen betrachtet. Abb. 6.25 zeigt ein solches Spektrum bei 300°C. In Abb. 6.25 a) sind nur die Werte aufgetragen. Der erste Halbkreis (vgl. Abb. 6.25 b), orange) ist deutlich zu

sehen und der Ansatz des dritten Halbkreises (vgl. Abb. 6.25 b), rot). Der zweite Halbkreis wird hier vom dritten völlig überdeckt.

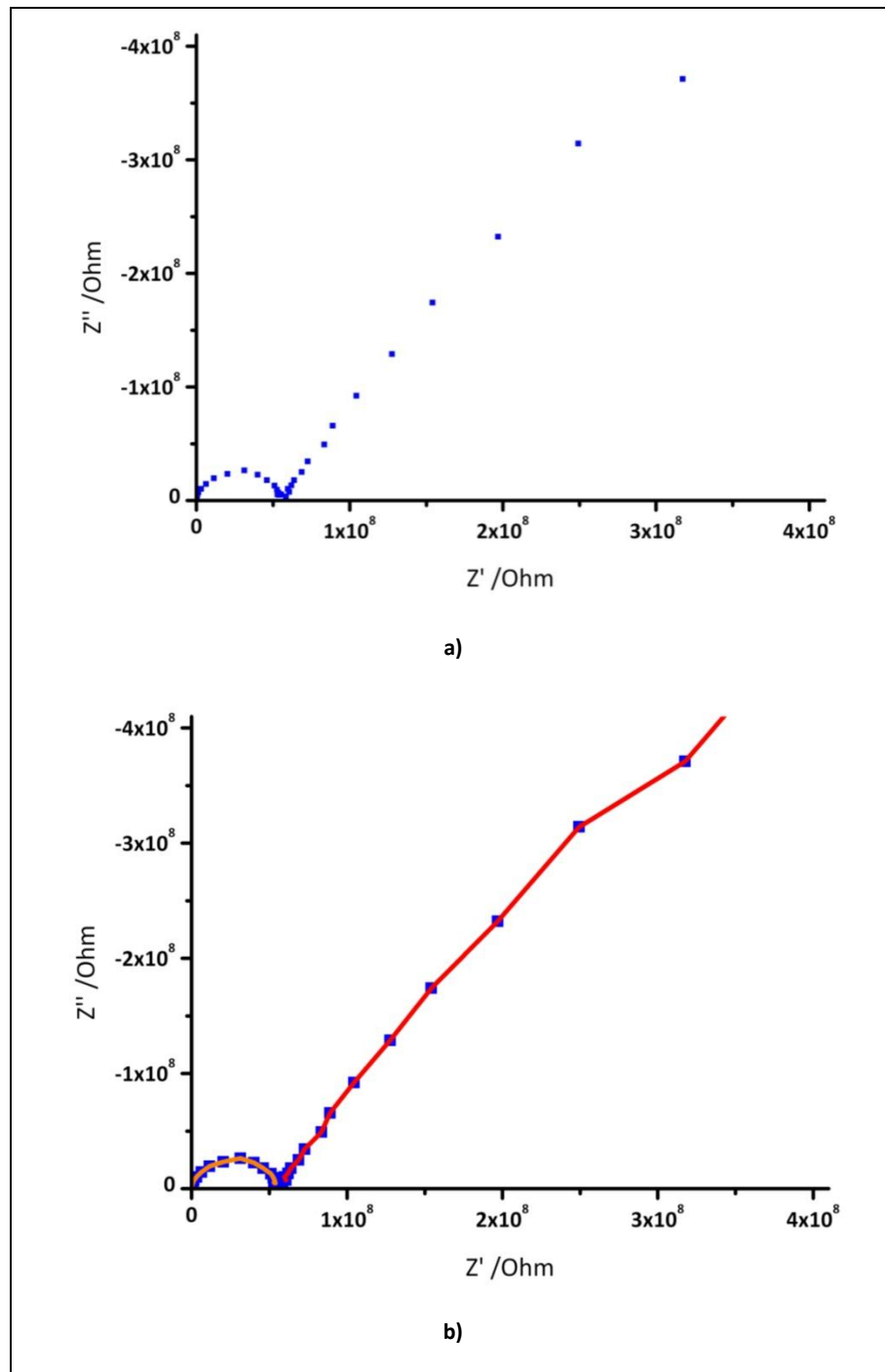


Abb. 6.25: Impedanzspektrum bei 300°C.

In Abb. 6.26 ist ein Impedanzspektrum bei 400°C zu sehen. Darin sind alle drei Halbkreise erkennbar. Derjenige, der der Ionenleitung im YSZ zugeordnet ist, ist orange (b)) gekennzeichnet, der zweite, der möglicherweise auf Blasen und Poren zurückzuführen ist, ist rot (c)) und der dritte, der direkt dem Sauerstoffeinbau entspricht ist braun (d)).

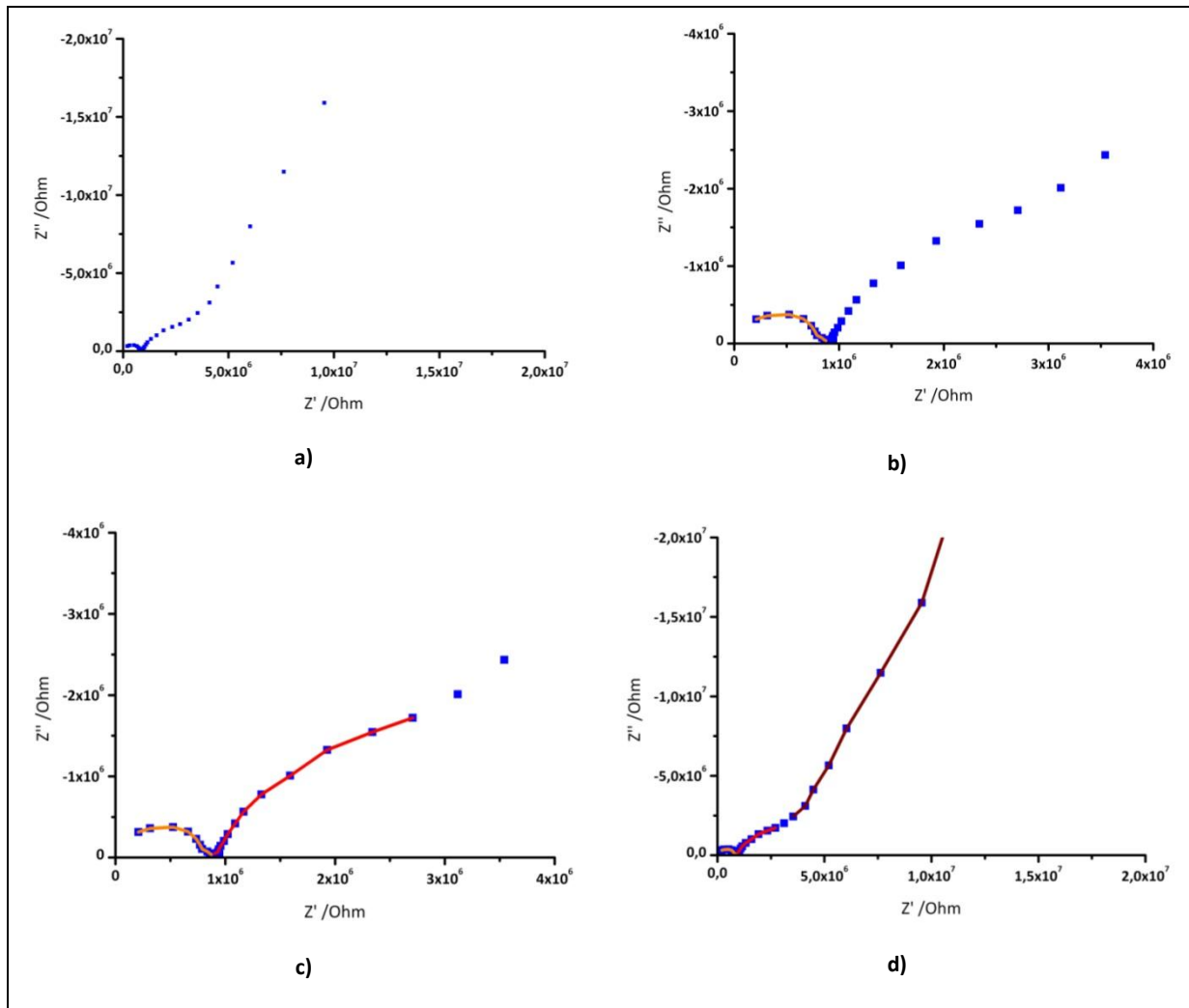


Abb. 6.26: Impedanzspektrum bei 400°C mit farblicher Hervorhebung der 3 Halbkreise.

Bei noch höheren Temperaturen (ab 650°C) konnte der erste Halbkreis nicht mehr gemessen werden. Dies ist in Abb. 6.27 sichtbar. Der zweite (b), orange) ist als Schulter zu Beginn des dritten Halbkreises (c), rot) zu sehen. Dieser ist hingegen bei 750°C vollständig messbar(c).

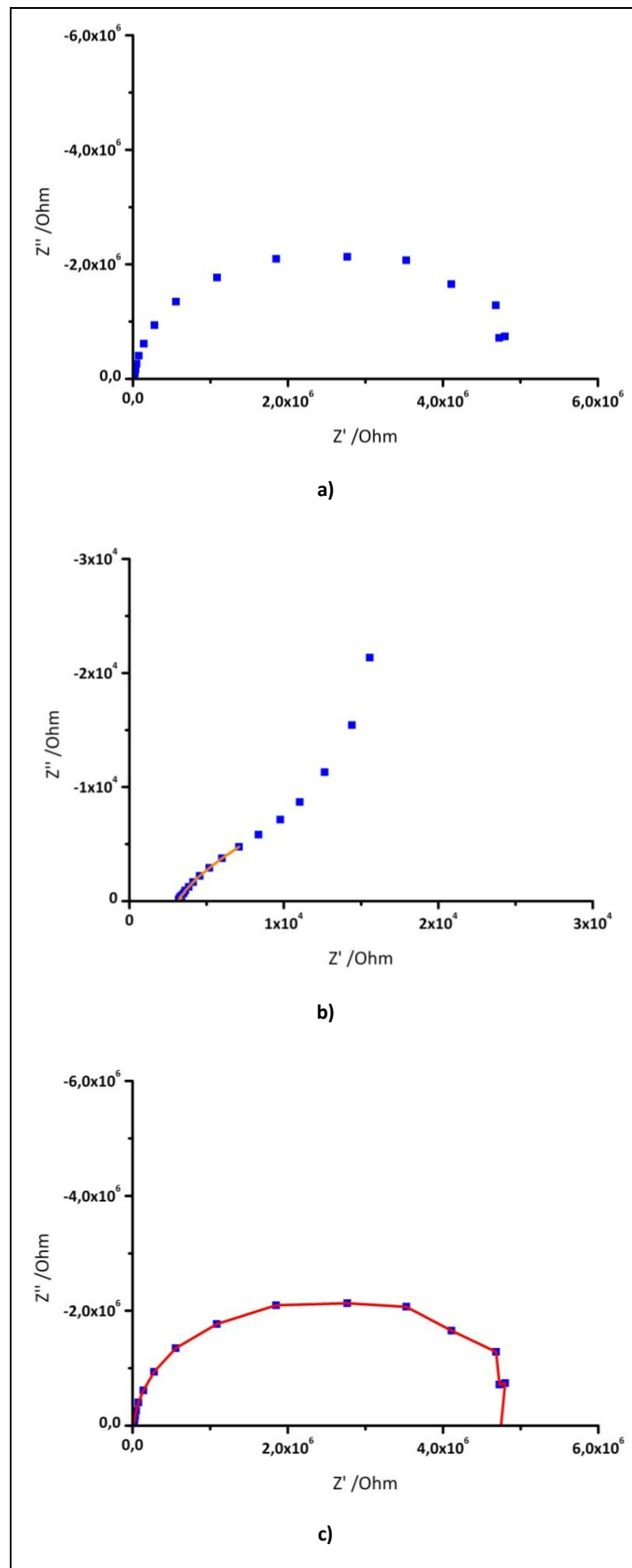


Abb. 6.27: Impedanzspektrum bei 750°C.

6.4 Auswertung der Impedanzspektren

Die Rohdaten aus den impedanzspektroskopischen Messungen wurden mit Scribner's ZView interpretiert und in Origin ausgewertet. Für den ersten Schritt ist es notwendig eine mathematische Funktion an die Werte aus der Impedanzspektroskopie anzupassen. Dieser Vorgang wird „Fitten“ genannt. Die Funktion wird mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes erstellt. Dies wird im folgenden Kapitel erläutert.

6.4.1 Äquivalenzschaltbild

Grundsätzlich ist es möglich, praktisch jede beliebige Wertereihe (im Sinne einer Kurve) durch eine unendliche Anzahl an mathematischen Funktionen anzunähern. Ziel ist es jedoch, jeder Funktion ein physikalisch erklärbares Phänomen zuordnen zu können. Halbkreise werden zumeist als RC oder RQ-Glieder interpretiert. Q wird als nicht ideale Kapazität eingesetzt um reale Systeme besser beschreiben zu können (siehe Kapitel 4.5.5). Wie jedes Material weist YSZ konduktive (Ionen- und Elektronenleitfähigkeit) sowie dielektrische Eigenschaften auf. Da im Wechselstromfall beide zu alternativen Strompfaden führen, kann diese Situation als RC bzw. RQ-Glied beschrieben werden. Elektrochemische Elektrodenprozesse lassen sich im einfachsten Fall ebenfalls als RC oder RQ Element interpretieren. Der Einbau von Sauerstoff an der Dreiphasengrenze hat eine bestimmte Aktivierungsenergie, die als Widerstand gemessen werden kann. Parallel zum Einbau gibt es eine elektrochemische Doppelschicht an der Grenzfläche zur Platinelektrode, die als kapazitives Element mit Q simuliert werden kann. Sind unter der Platinschicht kleine aber geschlossene Poren, ähnlich wie sie in [25] beschrieben werden, kann dies einen weiteren Halbkreis bzw. ein RQ-Glied verursachen. Obwohl für diese Beschreibung ein ineinander verschachteltes Schaltbild notwendig wäre, wurde darauf verzichtet da die Ursache der Schulter hier unbekannt ist. Stattdessen erfolgte die Parametrisierung durch folgendes Äquivalenzschaltbild, mit dem im Prinzip alle Impedanzspektren gefittet wurden (Abb. 6.28):

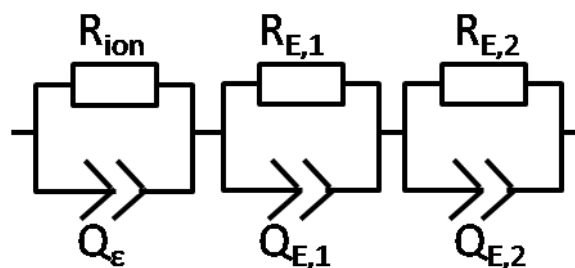


Abb. 6.28: Äquivalenzschaltbild zur Erstellung einer mathematischen Funktion zur Erklärung der Werte

Bei niedrigen Temperaturen (unter 400°C) wird der Halbkreis des RQ-Gliedes, welches möglicherweise von Poren verursacht wird ($R_{E,1}$), oft vom elektrochemischen RQ-Glied ($R_{E,2}$) überdeckt, sodass dieser Teil für den Fit-Vorgang ausgeblendet wurde (vgl. Abb. 6.25). Im Allgemeinfall ist $R_{E,1}$ in der Größenordnung von R_{ion} und kann $R_{E,2}$ gegenüber vernachlässigt werden (vgl. Abb. 6.26). In den Diagrammen Abb. 6.31 - Abb. 6.47 entspricht R_{chem} $R_{E,2}$ bezeichnet. Bei höheren Temperaturen (über 500°C) ist der hochfrequente Halbkreis außerhalb des Messbereichs, sodass nur noch der Achsenabschnitt bestimmt kann (vgl. Abb. 6.29, Inset). Beim Äquivalenzschaltbild, das zum erstellen der Fit-Funktion herangezogen wird, muss daher das Q_ϵ -Element weggelassen werden.

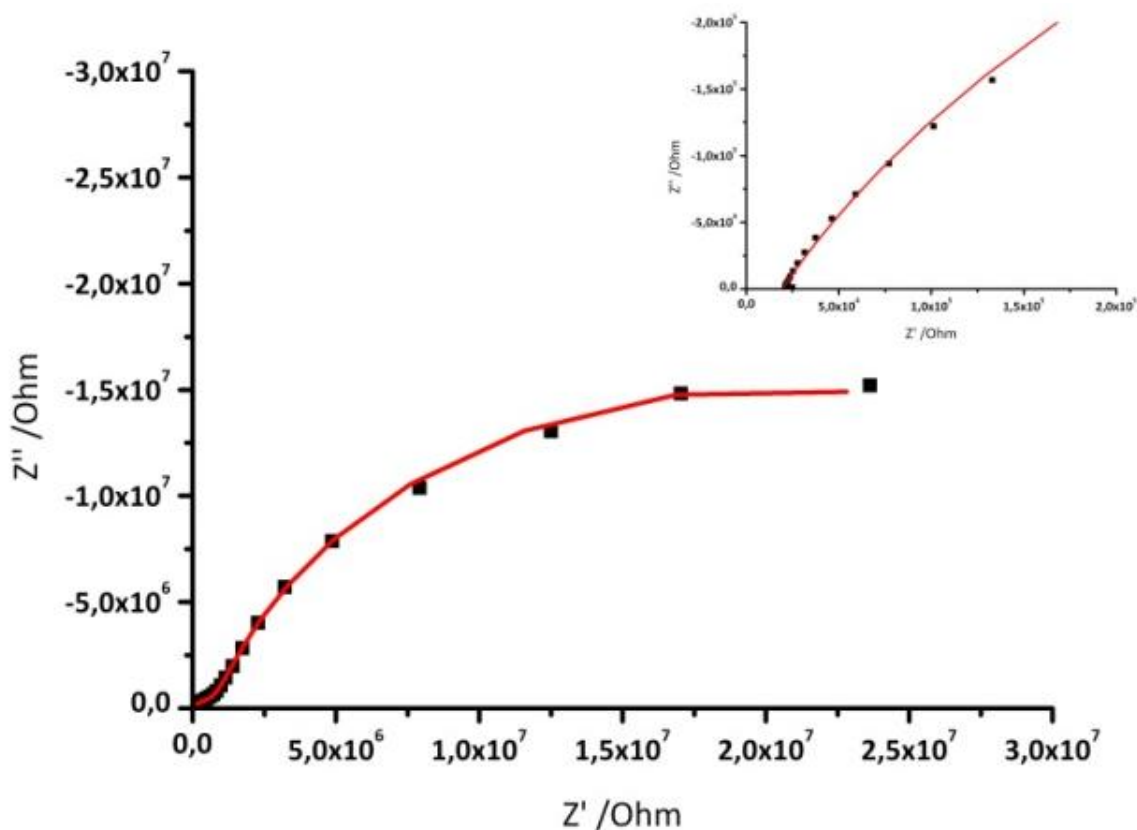


Abb. 6.29: Durch ein Äquivalenzschaltbild an die Rohdaten einer Messung bei 600°C angenäherte Fit-Kurve.

6.4.2 Fitgenauigkeit

Bis 450°C haben die Werte und somit auch die angepassten Kurven meistens eine Form wie in Abb. 6.30. Da vom niederfrequenten Halbkreis nur der Beginn sichtbar war, war es nicht möglich die Rohdaten mit hoher Präzision zu „fitten“. Dieses Problem wurde durch Mitteln über mehrere Werte minimiert.

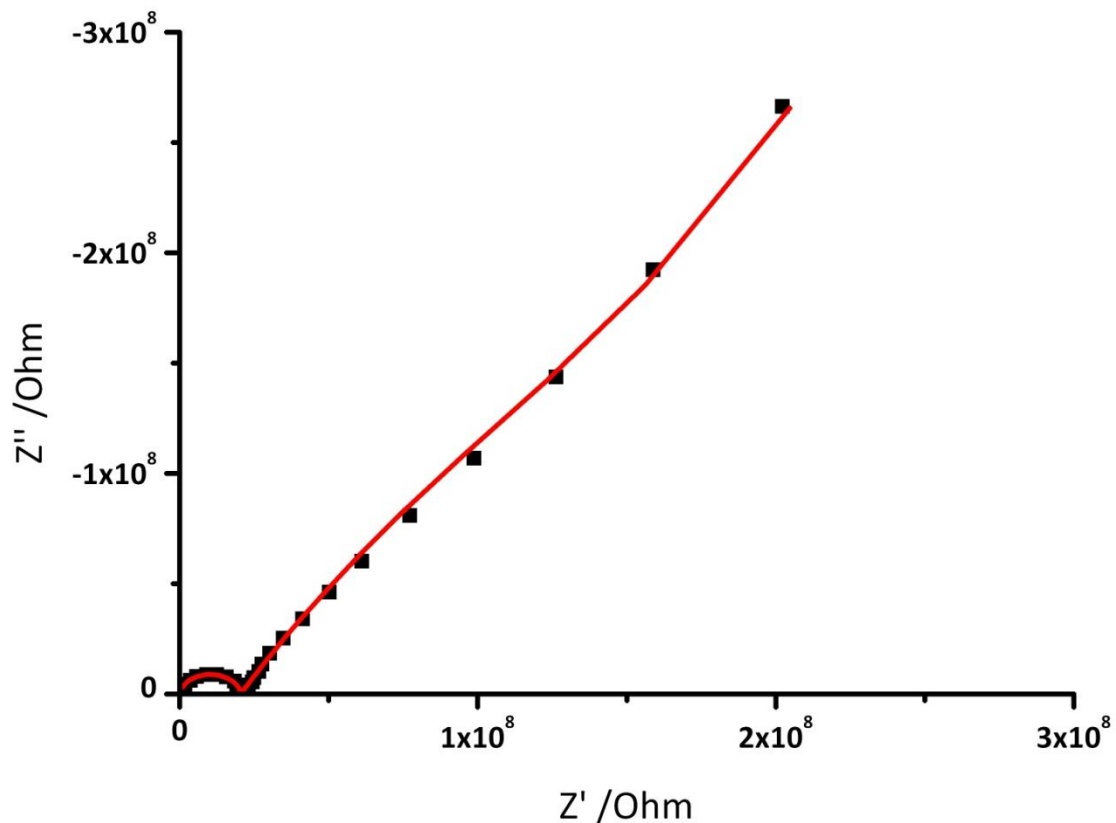


Abb. 6.30: Typisches Impedanzspektrum bis zirka 450°C. Die Punkte geben die Werte wider, die Kurve ist „gefittete“ Funktion.

Eigentlich lässt sich die Fitgenauigkeit über das Chi-Quadrat berechnen. Dies führt das Programm ZView automatisch bei jedem Fit durch. Die Näherungsfunktion kann auch gegen falsche Werte laufen, sodass bessere Startwerte zur automatischen Berechnung eingegeben werden müssen.

Lieferte die Messung offensichtlich Ausreißer und somit einmalige Messartefakte, mussten - je nachdem - die ersten oder letzten Werte des Impedanzspektrums vor dem Fit entfernt werden. Dadurch verschlechterte sich zwar die Genauigkeit, jedoch deutlich weniger, als würde man die falschen Werte behalten.

6.4.3 Reproduzierbarkeit

Durch die Verwendung von Mikroelektroden, die alle nach denselben Bedingungen auf einem YSZ-Plättchen hergestellt wurden, existiert eine Vielzahl von messbaren „Mikroproben“, die eigentlich alle dieselben Ergebnisse liefern sollten. Aufgrund eventueller Verunreinigungen, Schäden während der Herstellung, Unterschiede bei anderen unbekannten Gründen, schwanken die Messwerte jedoch. Von den Messwerten zu den Ergebnissen darf der Schritt der Näherung bei der Parametrisierung nicht vergessen werden.

Auch dabei können Fehler bzw. Abweichungen vom wahren Wert entstehen. Als repräsentatives Beispiel wurde die Standardabweichung der Sauerstoffeinbauwiderstände von drei verschiedenen Mikroelektroden im Temperaturbereich von 250 - 450°C bestimmt (siehe Tab. 6.3).

Ω^{-1}	ME _{50μm}	ME _{80μm}	ME _{200μm}
Standardabweichung:	0,38	0,38	0,46

Tab. 6.3: Standardabweichung der logarithmierten Leitwerte

Da es sich bei den Messungen um Oberflächenphänomene handelt, sind relativ große Streuungen nicht überraschend. Weiters sind die Experimente im Bereich der Grundlagenforschung angesiedelt, wo es noch viele unbekannte Faktoren gibt. Ungeachtet der Streuung der Einzelwerte konnte durch eine ausreichende Zahl an Messwerten eine vernünftige Statistik und somit klare Ergebnisse und Schlussfolgerungen erzielt werden.

Die Messungen fanden jeweils an unterschiedlichen Mikroelektroden statt. Beim Dekontaktieren blieb im Normalfall ein Loch (vgl. Abb. 6.6) in den Mikroelektroden zurück, sodass an ihr keine weitere Messung mehr durchgeführt werden konnte. Außerdem wurde in unterschiedlichen Bereichen der Probe gemessen, sodass ein Einfluss rein lokaler Phänomene (genauerer siehe Kap. 7.1) wie Inhomogenitäten ausgeschlossen werden konnte. Aus diesen Gründen kann man davon ausgehen, dass die meisten Ausreißer erkannt und aus den verwerteten Ergebnissen entfernt wurden.

6.4.4 Degradation

Bei den rissigen Proben wurde keinerlei Degradation bemerkt. Wiederholte Messungen an der gleichen Mikroelektrode (ohne zu dekontaktieren) führen nur zu Schwankungen der Messwerte, nicht jedoch zu einer deutlichen Zeitabhängigkeit. Auch mit FEGSEM konnte keine eindeutige Verbreiterung der Risse beobachtet werden.

Während des ersten Aufheizens dichter Mikroelektroden über 200°C bilden sich Blasen auf der dichten Platinoberfläche. Nach mehreren Stunden bei 400°C ist diese Bildung, die möglicherweise die Folge eines Ausheilungsprozess ist, beendet. Trotz der Veränderung des Materials wurde nach der ersten Stunde keine Auswirkung mehr auf die elektrochemische Einbaureaktion beobachtet. Die Werte zeigen bei längeren Messungen keine oder nur geringe Erhöhungen. Innerhalb der ersten Minuten ist gelegentlich eine Verschlechterung der O₂ Einbaukinetik zu beobachten. Ein Grund könnte die Veränderung der

Platinmikroelektrode sein, ein anderer eine Siliciumanreicherung an der Dreiphasengrenze (vgl. [4]). Genauere Untersuchungen fehlen bislang.

6.5 Geometrieabhängigkeit

Die Geometrieabhängigkeit des Widerstandes bietet eine Möglichkeit, den ratenbestimmenden Schritt der Sauerstoffeinbaureaktion zu lokalisieren (vgl. Kap. 4.4.5). Dabei gibt es unter anderem zwei kinetische Szenarien für den Sauerstoffeinbau: Schnelle Adsorption, Reduktion und Einbau direkt an der Dreiphasengrenze (O_2 , Pt, YSZ) haben zur Folge, dass der eventuell an der genannten Pt-Oberfläche adsorbierende Sauerstoff und die damit verbundene Reaktion vernachlässigt werden kann. Der Einbauwiderstand hängt somit von der Dreiphasengrenze ab. Wird jedoch primär der an der gesamten Oberfläche adsorbierte Sauerstoff reduziert und muss dieser erst über das Platin an die Dreiphasengrenze wandern, so ist der Einbauwiderstand von der Fläche abhängig. Bei unterschiedlich großen Mikroelektroden variiert auch das Verhältnis zwischen Oberfläche und Umfang, sodass festgestellt werden kann, welches der beiden Modelle zutrifft.

6.5.1 Rissige Proben

Ein Arrhenius-Plot, auf dem nur der inverse Widerstand der Elektrodenreaktion gegen die Temperatur aufgetragen wurde, ist in Abb. 6.31 zu sehen. Auf der Abszisse ist die Temperatur in $^{\circ}C$ abzulesen, obwohl sie in Kelvin (bzw. eigentlich $1/T$) eingesetzt wurde. Dies dient der besseren Darstellbarkeit. Deshalb ist die Skala nicht linear. In Abb. 6.32 und Abb. 6.33 wurden diese Widerstände dann auf die Fläche und Dreiphasenlänge normiert. Geht man - wie in diesem Fall - davon aus, dass jeder noch so schmale Riss eine Dreiphasengrenze darstellt, so muss auch die Gesamtlänge aller Risse zur Länge des Umfanges hinzugezählt werden. Da die Anzahl der Risse jedoch von der Fläche abhängt und der Umfang selber nur einen winzigen Teil zur Dreiphasenlänge beiträgt, ist es bei diesen Proben nicht möglich zwischen Flächen- und Dreiphasengrenzenlängenabhängigkeit zu unterscheiden (siehe Abb. 6.32 und Abb. 6.33). Bis auf die Werte auf der Ordinate sehen die beiden Diagramme Abb. 6.32 und Abb. 6.33 gleich aus. Der Unterschied ist so marginal, dass er nur beim direkten Zahlenvergleich auffällt.

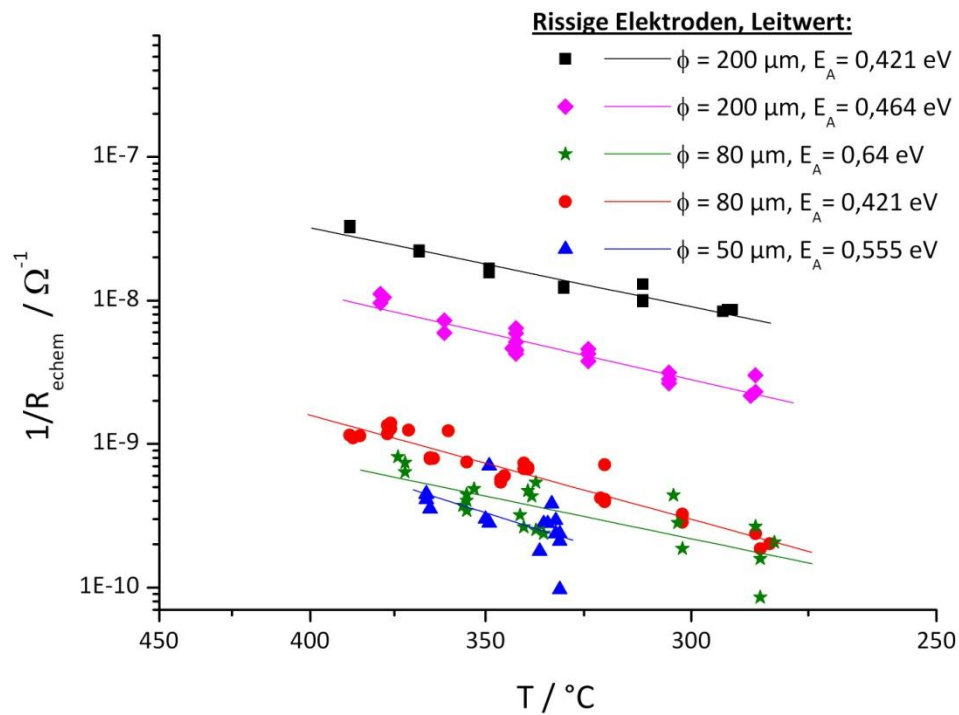


Abb. 6.31: Arrhenius Plot der O_2 Reduktion an rissigen Mikroelektroden unterschiedlicher Größe. Die schwarzen Quadrate und roten Kreise wurden auf einer zweiten Probe gemessen.

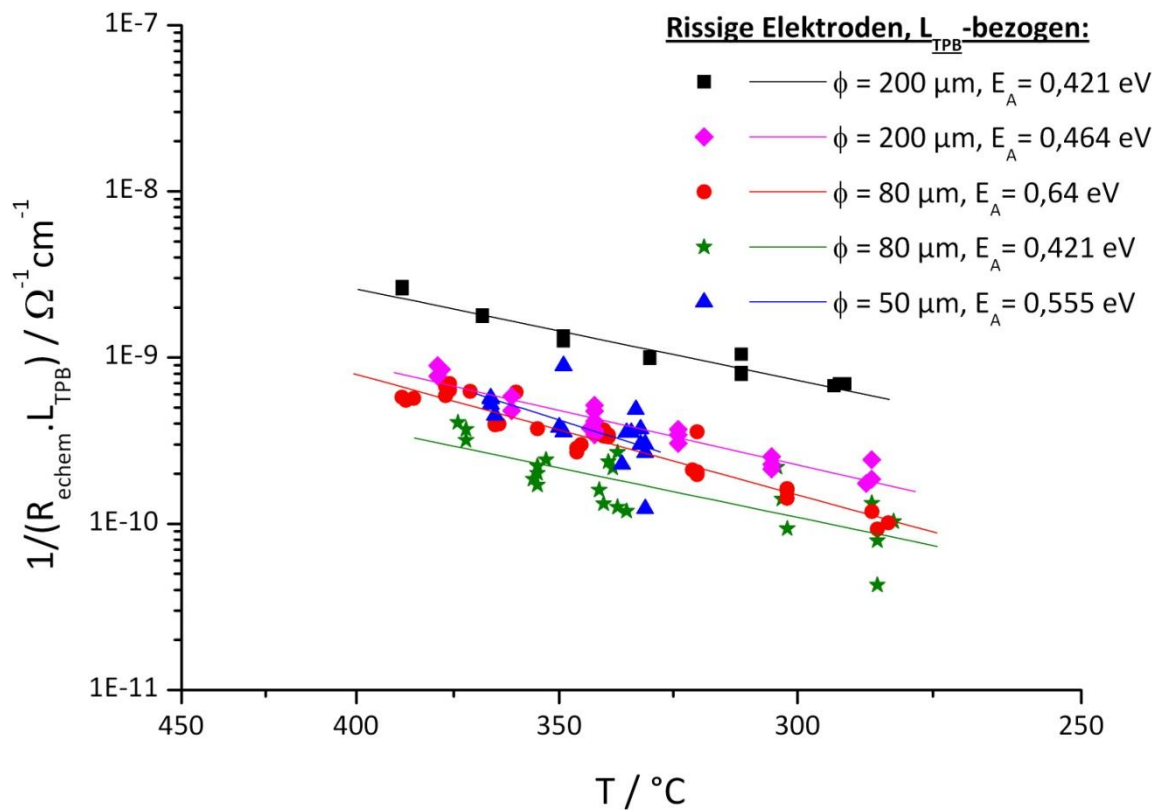


Abb. 6.32: Arrhenius-Plot der zur O_2 Reduktion gehörenden Elektrodenwiderstände an rissigen Mikroelektroden, dreiphasengrenzlängenabhängig (engl. Three Phase Boundary, TPB).

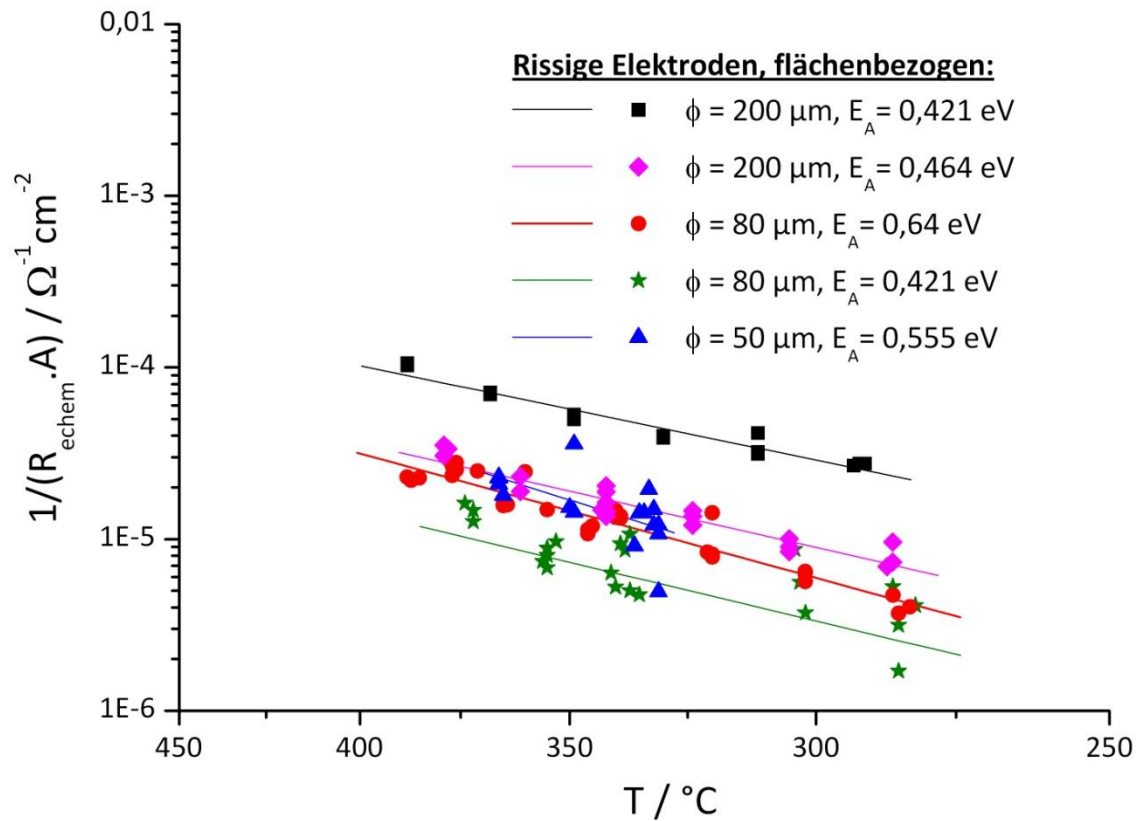


Abb. 6.33: Arrhenius-Plot der O₂-Reduktion an rissigen Mikroelektroden, flächenabhängig.

Dieselben Farben bzw. geometrischen Figuren beziehen sich in allen drei Diagrammen (Abb. 6.31 - Abb. 6.33) jeweils auf dieselben Messungen. Die Werte, welche mit den schwarzen Quadraten bzw. roten Kreisen gekennzeichnet sind, wurden auf einer anderen Probe gemessen als die anderen drei. Sie besitzen aber eine ähnliche Aktivierungsenergie (besonders die schwarzen Quadrate). Dies deutet darauf hin, dass die Temperaturabhängigkeit reproduzierbar ist. Je nach Probe variiert jedoch der Einbauwiderstand. Hierin sieht man die Schwankungen von Probe zu Probe, obwohl sie parallel hergestellt wurden. Insgesamt ergibt sich eine durchschnittliche Aktivierungsenergie von $0,5 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$. Abb. 6.33 zeigt, dass auf ein und derselben Probe in erster Näherung die flächennormierten Widerstände übereinstimmen und deshalb die Reaktionsrate mit der Fläche (und damit auch mit der echten Dreiphasenlänge) skaliert.

Damit ist die Aktivierungsenergie um ca. 1 eV niedriger als in der Literatur, wo Messungen sowohl bei höheren [5] als auch bei ähnlichen [4] Temperaturen durchgeführt wurden. Dies lässt die Vermutung zu, dass durch diese Herstellungsmethode der Sauerstoffeinbau über einen anderen Mechanismus erfolgt, für den eine geringere Aktivierungsenergie ausreichend

ist. Der Widerstand selbst ist ungefähr in derselben Größenordnung wie jener aus der Literatur (nicht siliciumfreie YSZ-Elektrolyte). [4]

In weiteren Messungen wurde jeweils die erste Messung direkt nach der Herstellung und die zweite (von verschiedenen Proben) verglichen (siehe Abb. 6.34, gleiche Farbe und Form bedeutet gleiche Probe, hohle Punkte bezeichnen die Werte der zweiten Messung). Dabei wurde keine Veränderung festgestellt, obwohl die Proben im zweiten Durchgang bereits für mindestens eine Stunde Temperaturen von 350 - 450°C ausgesetzt waren. Auch die Aktivierungsenergie hat sich nicht verändert. Zudem wurden Messungen von 280°C bis 400°C durchgeführt und Messungen von 400°C bis 280°C. Auch dabei wurde kein Unterschied im Ergebnis festgestellt.

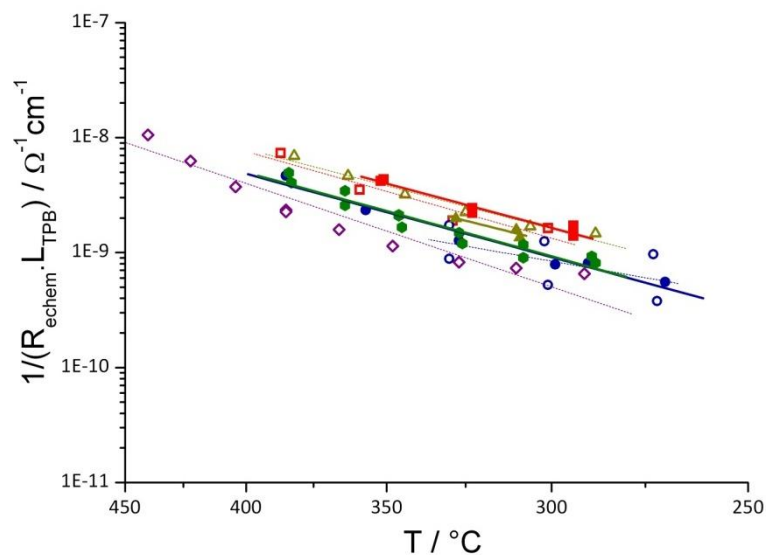


Abb. 6.34: Vergleich zwischen erster (leere Punkte, gepunktete Linien) und zweiter (volle Punkte, dicke durchgezogene Linien) Messung. $E_A=0,55 \pm 0,1$.

6.5.2 Dichte Proben

Um die Geometrieabhängigkeit des Einbauwiderstandes mit höherer Verlässlichkeit zu bestimmen mussten die Messungen an dichten Mikroelektroden durchgeführt werden. Die Ergebnisse wurden in zwei wesentliche Bereiche aufgeteilt; der Niedertemperaturbereich bezieht sich auf Temperaturen unter 450°C, der Hochtemperaturbereich auf Temperaturen zwischen 450 und 750°C. Wie im Folgenden deutlich werden soll, unterscheiden sich die beiden Bereiche in ihrem Verhalten. Zunächst werden jedoch die Messungen an Streifenelektroden begutachtet. Auch sie liefern bereits erste Hinweise auf den ratenbestimmenden Schritt bei Temperaturen bis 450°C.

6.5.2.1 Streifenelektroden

Vorweg ist zu sagen, dass nur wenige solcher Proben hergestellt wurden. Darum gibt es nur wenige Messungen, die aber bereits deutliche Hinweise auf die Geometrieabhängigkeit der Sauerstoffeinbaukinetik liefern.

In Abb. 6.35 - Abb. 6.37 sind die inversen Widerstände der O_2 -Reduktion an Platinmikroelektroden von zwei unterschiedlich dicken (aber jeweils 8mm langen) Streifenelektroden gegen die Temperatur aufgetragen. Abb. 6.35 und Abb. 6.36 unterscheiden sich vom Aussehen her eigentlich kaum. In beiden Diagrammen ist der Abstand der zwei Regressionsgeraden durch die Messpunkte ungefähr gleich groß. Dies zeigt somit, dass keine Abhängigkeit der Sauerstoffeinbaureaktion von der Länge der Dreiphasengrenze besteht. In Abb. 6.37 liegen die Ausgleichsgeraden der Einbauwiderstände praktisch übereinander, was die Schlussfolgerung zulässt, dass die Sauerstoffreduktion in diesem Fall von der Fläche der Elektrode abhängt. Die Aktivierungsenergien für diesen Prozess sind mit 0,11 und 0,16 eV jedoch ziemlich niedrig. Eine Erklärung hierfür bleibt jedoch ausstehend.

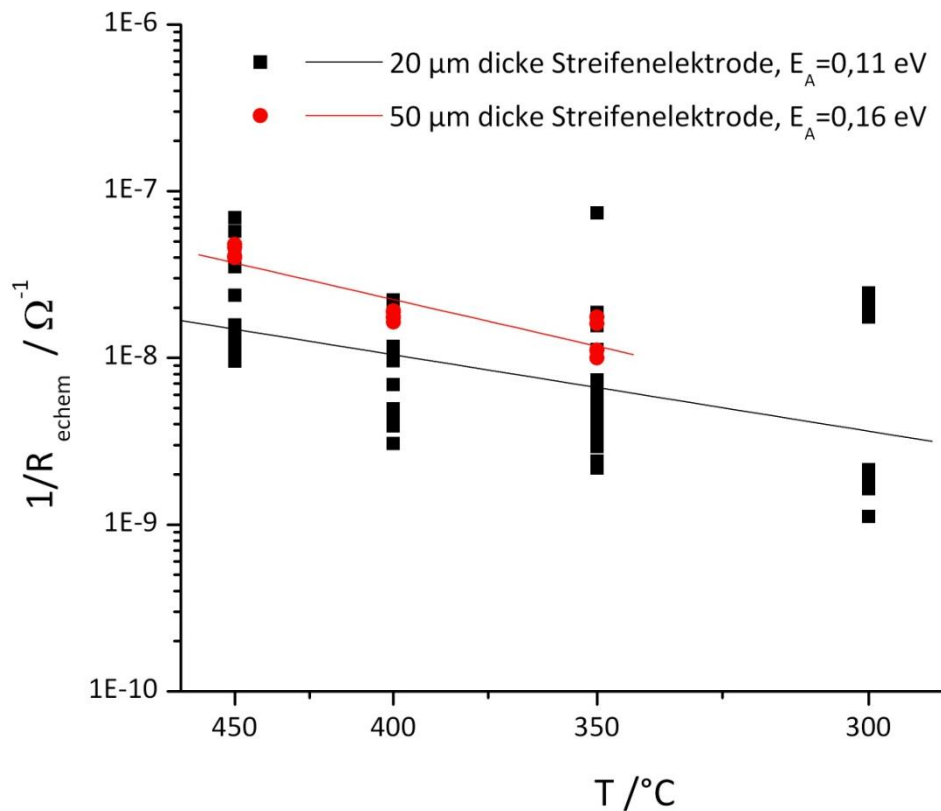


Abb. 6.35: Arrhenius Plot: Inverser Widerstand der Elektrodenreaktion gegen die Temperatur von dichten Streifenelektroden unterschiedlicher Breite.

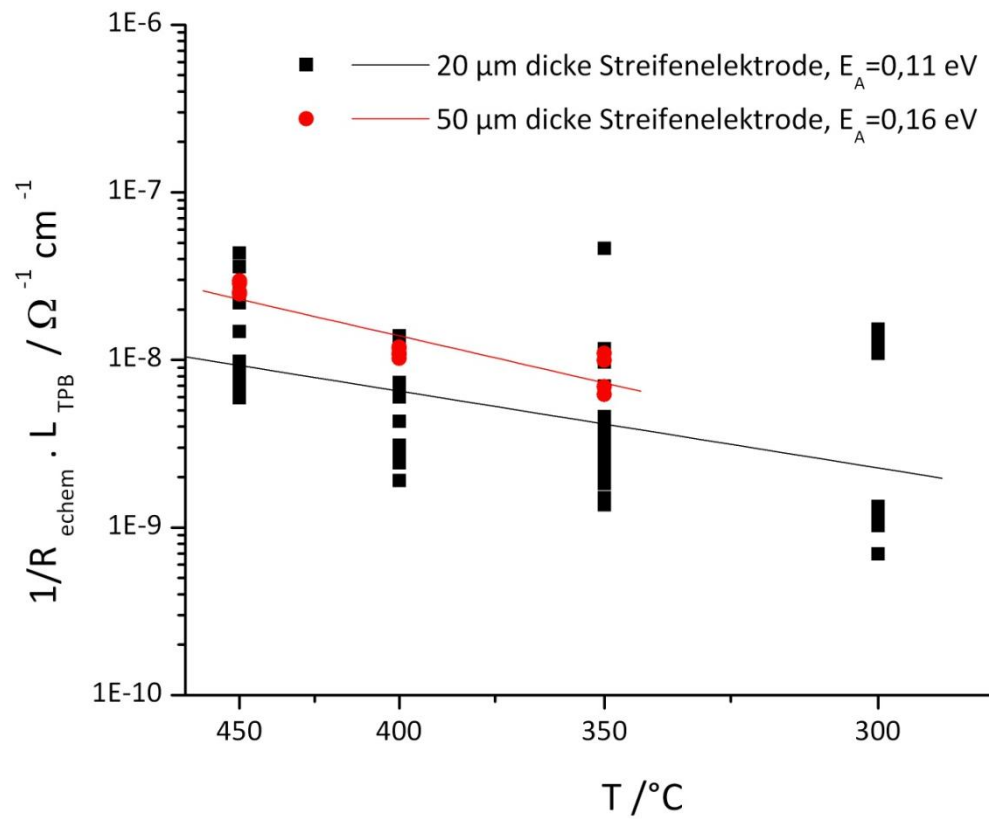


Abb. 6.36: Auf die Länge der Dreiphasengrenze normierter inverser Widerstand der Sauerstoffeinbaureaktion bei unterschiedlichen Temperaturen.

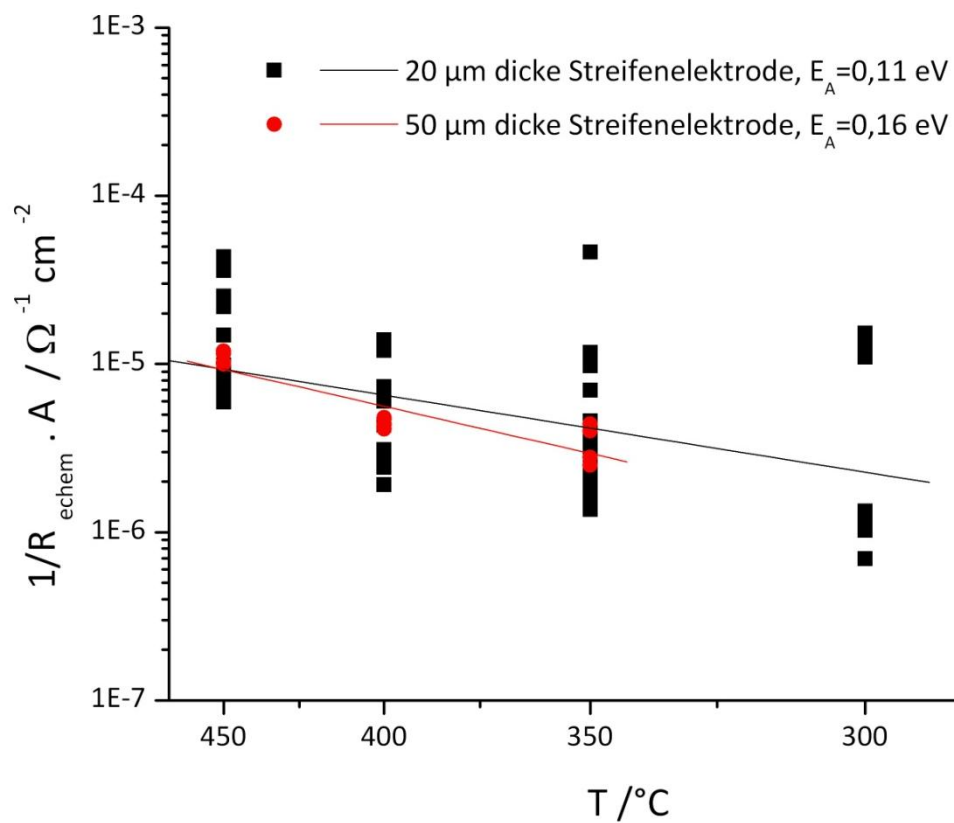


Abb. 6.37: Auf die Fläche normierter inverser Widerstand der Sauerstoffeinbaureaktion an unterschiedlich großen Streifenelektroden in Abhängigkeit von der Temperatur.

6.5.2.2 Kreismikroelektroden - Niedertemperaturvergleich

In Abb. 6.38 - Abb. 6.40 ist erneut der Einbauwiderstand und dessen Flächen bzw. Dreiphasenlängennormierung gegen die Temperatur aufgetragen, nun allerdings für dichte kreisrunde Mikroelektroden. Im ersten Fall (Abb. 6.38) werden die Mikroelektroden anhand ihres absoluten Widerstandes verglichen. Die Ausgleichsgeraden liegen entsprechend der Größe der Mikroelektroden weit auseinander. Die Wertepunkte für jede einzelne Messung wurden in diesem Diagramm ebenfalls noch eingetragen, um eine Vorstellung der Schwankung zu bekommen. Für Abb. 6.39 und Abb. 6.40 wurden zur deutlicheren Darstellung nur die Ausgleichsgeraden eingezeichnet. In Abb. 6.39 wird der Leitwert durch die Dreiphasenlänge dividiert bzw. genormt. Die Differenz zwischen den Linien ist schon geringer geworden. In Abb. 6.40 schließlich fallen die Ausgleichsgeraden beinahe übereinander. Da sich die Messergebnisse auf denselben Wert normieren lassen, existiert eine eindeutige Flächenabhängigkeit des Widerstandes der Sauerstoffeinbaureaktion in diesem Temperaturbereich!

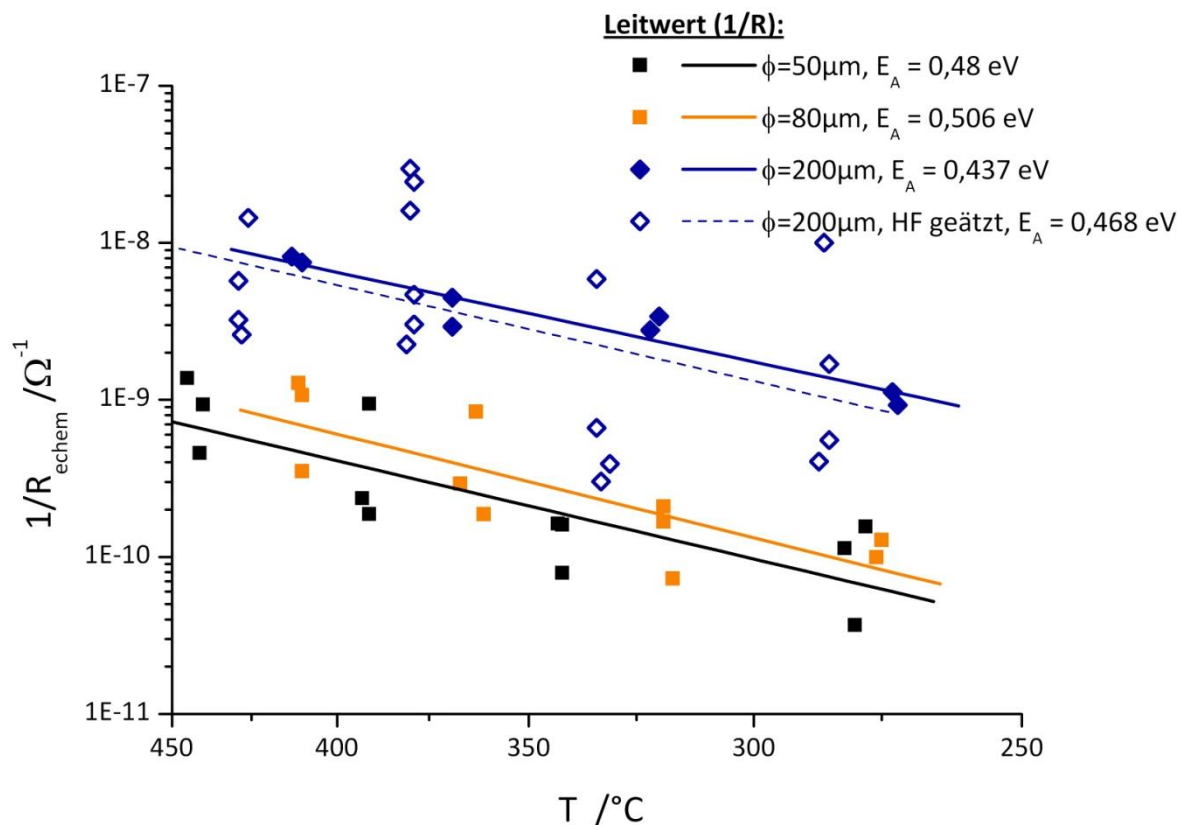


Abb. 6.38: Vergleich der Widerstände dichter Mikroelektroden unterschiedlicher Größe.

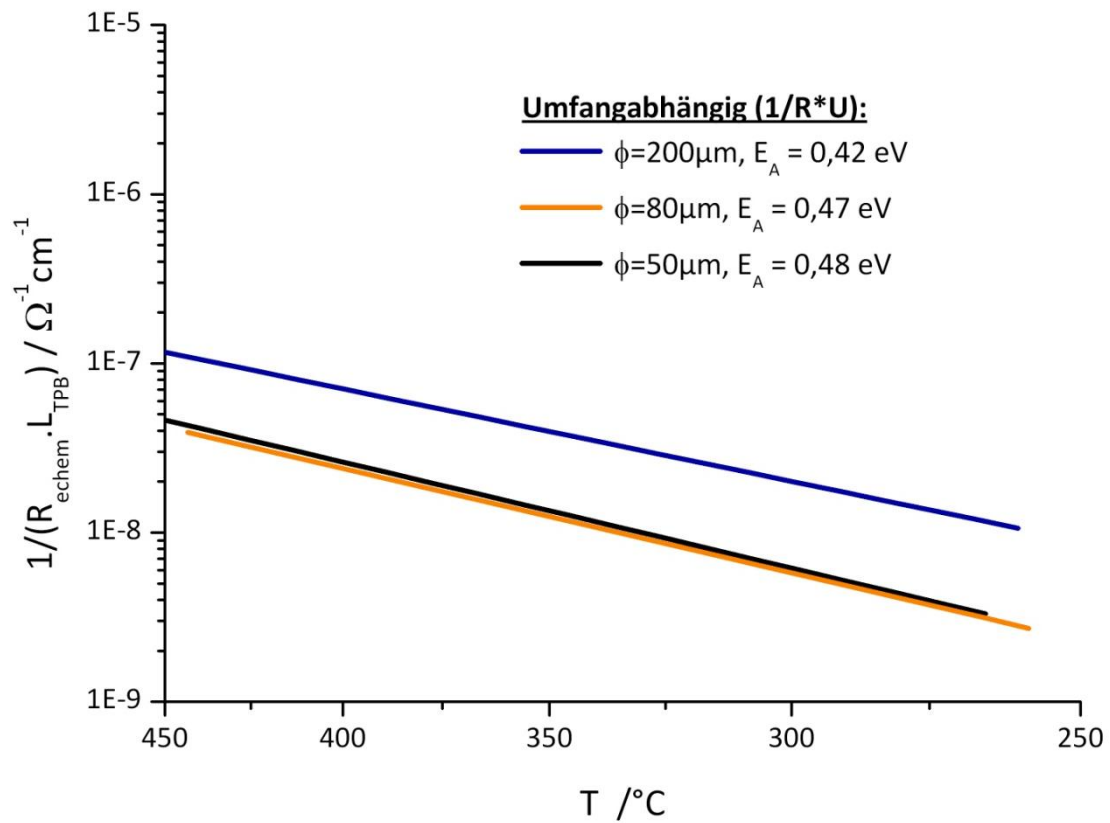


Abb. 6.39: Vergleich auf die Dreiphasenlänge genormter Widerstände dichter Mikroelektroden gegen die Temperatur.

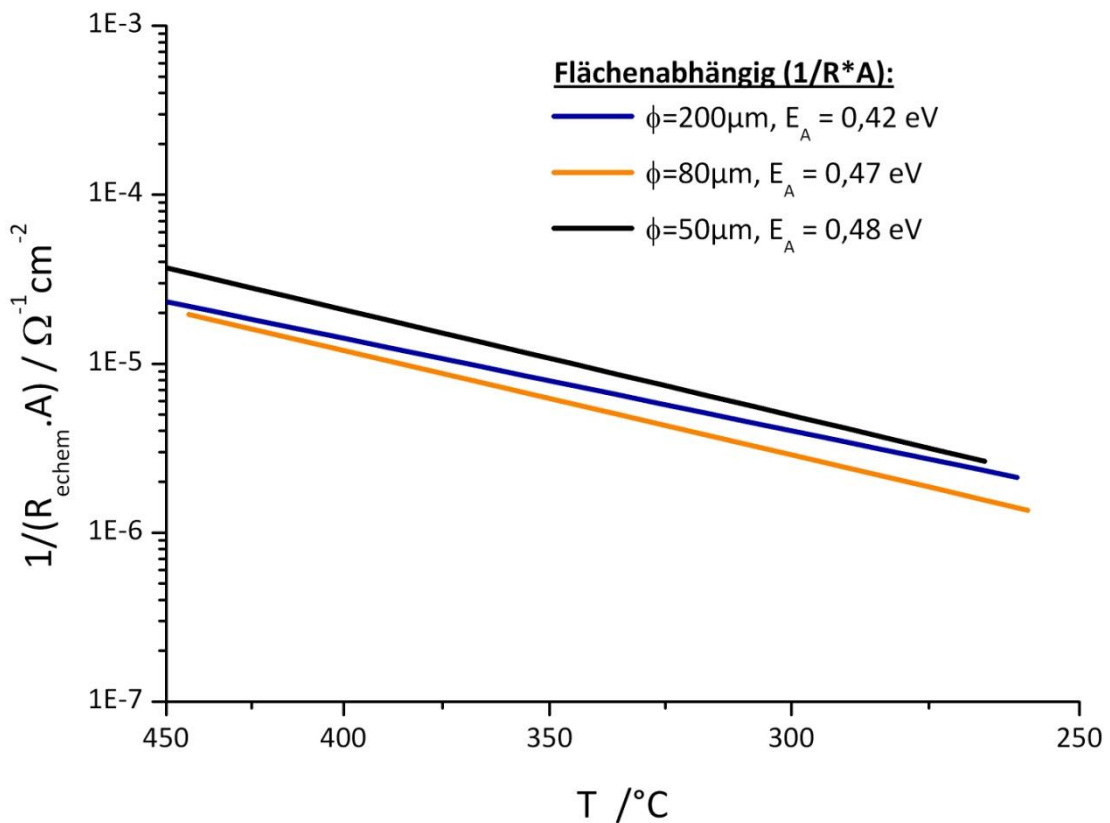


Abb. 6.40: Vergleich auf die Oberfläche genormter Widerstände dichter Mikroelektroden gegen die Temperatur.

Es ist anzumerken, dass der Abstand der Geraden in Abb. 6.40 nur noch im Streubereich der Messungen liegt. Die Aktivierungsenergien (siehe Abb. 6.40) des Prozesses ($0,46 \pm 0,03$ eV) schwanken in einem ähnlichen Bereich wie zuvor bei den rissigen Mikroelektroden. Es dürfte sich demnach um denselben Reaktionsmechanismus bzw. ratenbestimmenden Schritt handeln.

6.5.2.3 Kreismikroelektroden - Hochtemperaturvergleich

Vergleicht man die Messungen, die über 550 °C durchgeführt wurden, miteinander, erhält man ein anderes Ergebnis. Wieder zu keiner Übereinstimmung führt der Vergleich des Leitwertes (siehe Abb. 6.41). Im Gegensatz zu den Niedertemperaturmessungen stimmen aber die Messungen überein, wenn man sie auf den Umfang der Mikroelektroden normiert (siehe Abb. 6.42). In Abb. 6.43 (Normierung auf die Fläche) sind die Ausgleichsgeraden jedoch wieder weit voneinander entfernt. Auch die Aktivierungsenergien sind nun deutlich höher ($1,4 \pm 0,2$ eV). Aus diesen beiden Ergebnissen (Abb. 6.42 und Abb. 6.43) kann man davon ausgehen, dass es sich in diesem Fall um einen anderen kinetischen Elementarschritt handelt, der den Widerstand verursacht. Der Sauerstoffeinbau an Platinmikroelektroden in YSZ ist bei hohen Temperaturen offensichtlich dreiphasengrenzlängenabhängig!!

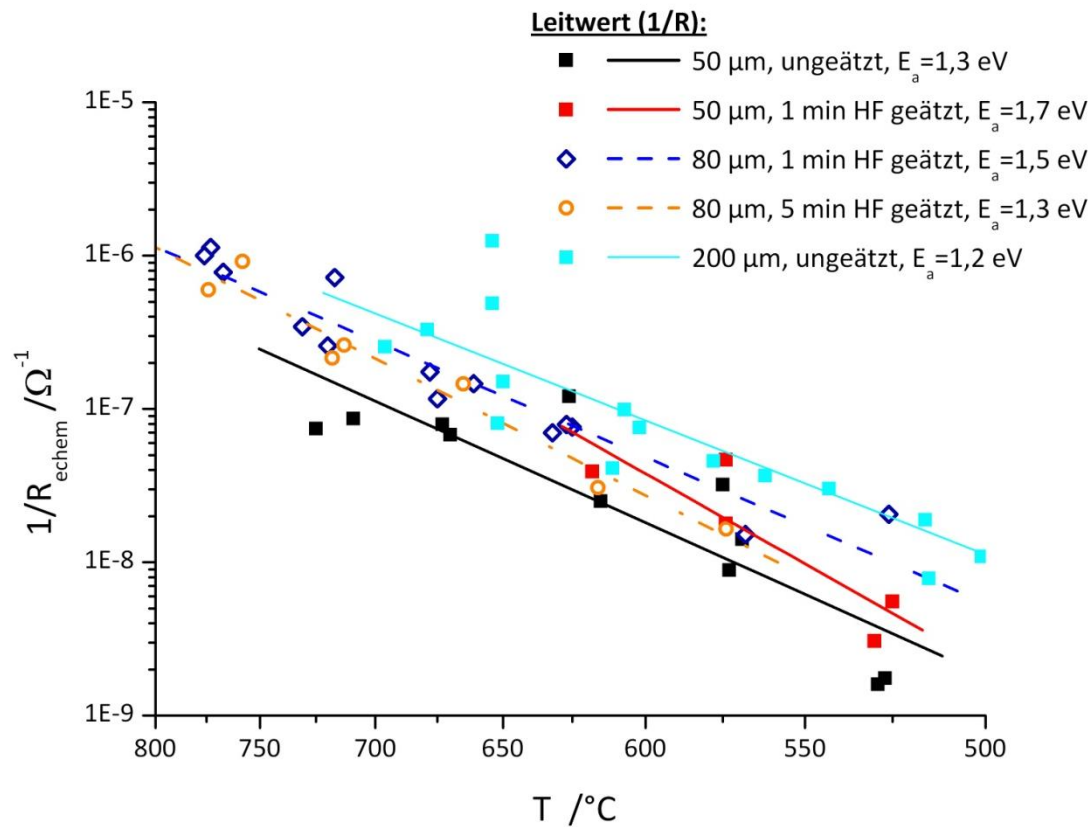


Abb. 6.41: Vergleich der inversen Widerstände der O_2 -Reduktion dichten Proben unterschiedlicher Größe oberhalb von 500°C .

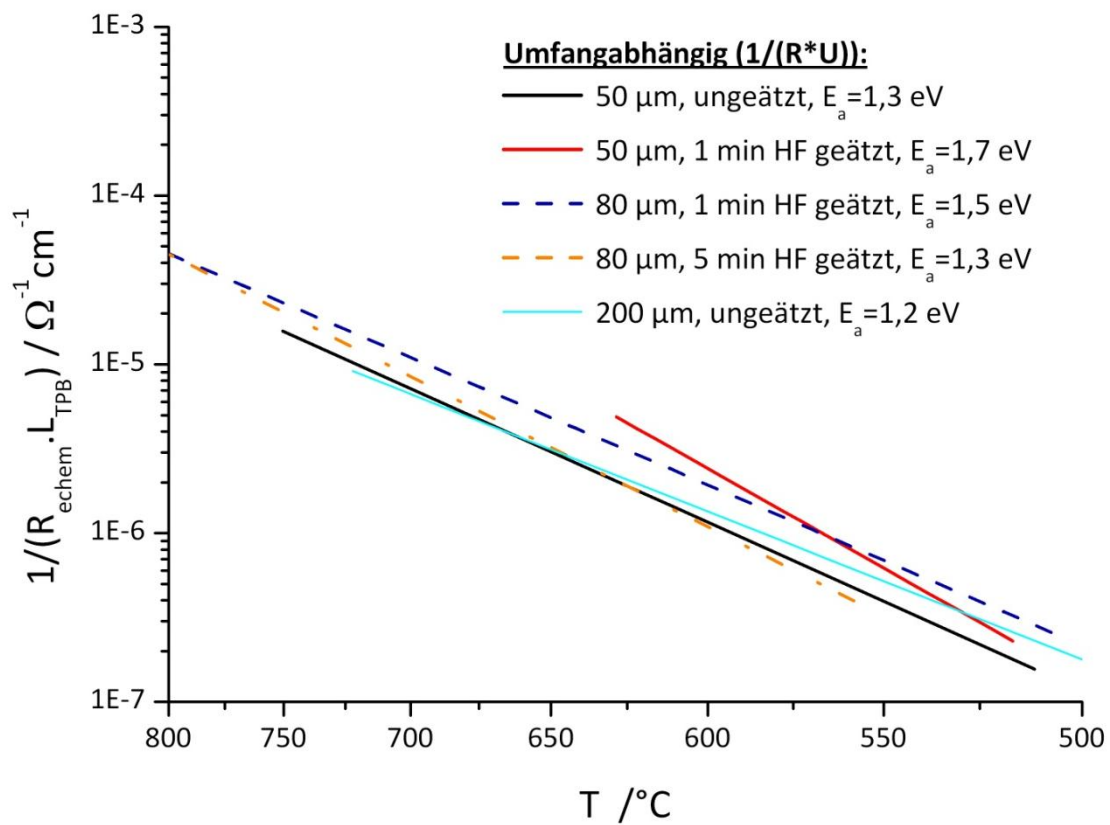


Abb. 6.42: Vergleich auf den Umfang genormter Widerstände dichter Proben gegen die Temperatur.

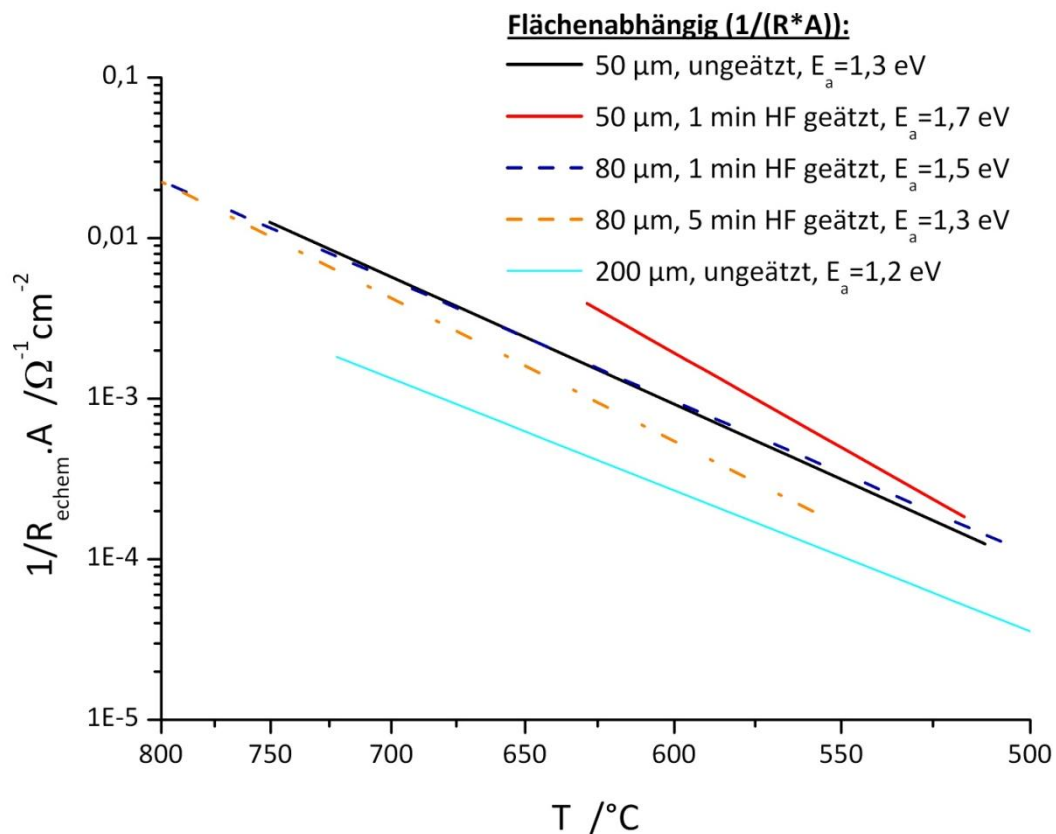


Abb. 6.43: Vergleich auf die Oberfläche genormter Widerstände dichter Proben gegen die Temperatur.

6.5.2.4 Schwierigkeit der Si-freien Messung

In Abb. 6.38 und Abb. 6.41 bis Abb. 6.43 sind bewusst auch Messungen eingetragen, die direkt nach chemischen Ätzungen stattgefunden haben. Dies dient dazu um zu zeigen, dass Ätzungen mit Flusssäure (auch wenn nicht explizit angeführt, ist immer die Ätzung mit 40%iger Flusssäure gemeint), welche Siliciumanreicherungen rund um die Dreiphasengrenze entfernen sollten, keinen erkennbaren Einfluss auf die Sauerstoffeinbaukinetik haben. Hertz et al. hat Experimente mit äußerst reinem YSZ (Si-Gehalt 3,6 ppm) durchgeführt, welche besonders niedrige Einbauwiderstände (bis zu 3 Größenordnungen niedriger) zeigten. [4] Daraus lassen sich drei Schlüsse ziehen: Entweder wurden mit dieser Ätzmethode nicht ausreichend große Mengen Silicium entfernt, oder Silicium hat bei Raumtemperatur abgeschiedenen Pt-Mikroelektroden keinen Effekt auf die Sauerstoffreduktion, oder die Siliciumionenwanderung in YSZ ist bei 300°C bereits so hoch, dass zum Zeitpunkt der Messung Silicium bereits wieder an der Dreiphasengrenze angereichert war. Es gibt Möglichkeiten um den Effekt und das Vorhandensein von Silicium nachzuweisen (z.B. SIMS Messungen). Dies ist jedoch nicht im Zuge dieser Arbeit geschehen.

6.5.2.5 Zwei Prozesse

Kombiniert man die in den Kapiteln 6.5.2.1 und 6.5.2.3 besprochenen Geraden, erhält man den Verlauf über den „gesamten“ Temperaturbereich. Dabei erkennt man die unterschiedlichen Prozesse und kann die Temperatur erahnen, bei der die offensichtliche Änderung des Reaktionsmechanismus vonstatten geht. Man sieht deutlich wie die Geraden bei Temperaturen unter zirka 500°C im flächenabhängigen Arrhenius-Plot (Abb. 6.44) zusammenfallen und die Geraden oberhalb von zirka 500°C im umfangabhängigen Diagramm (Abb. 6.45) übereinanderliegen. Der Wechsel des ratenbestimmenden Schrittes findet demnach in diesem Temperaturbereich statt.

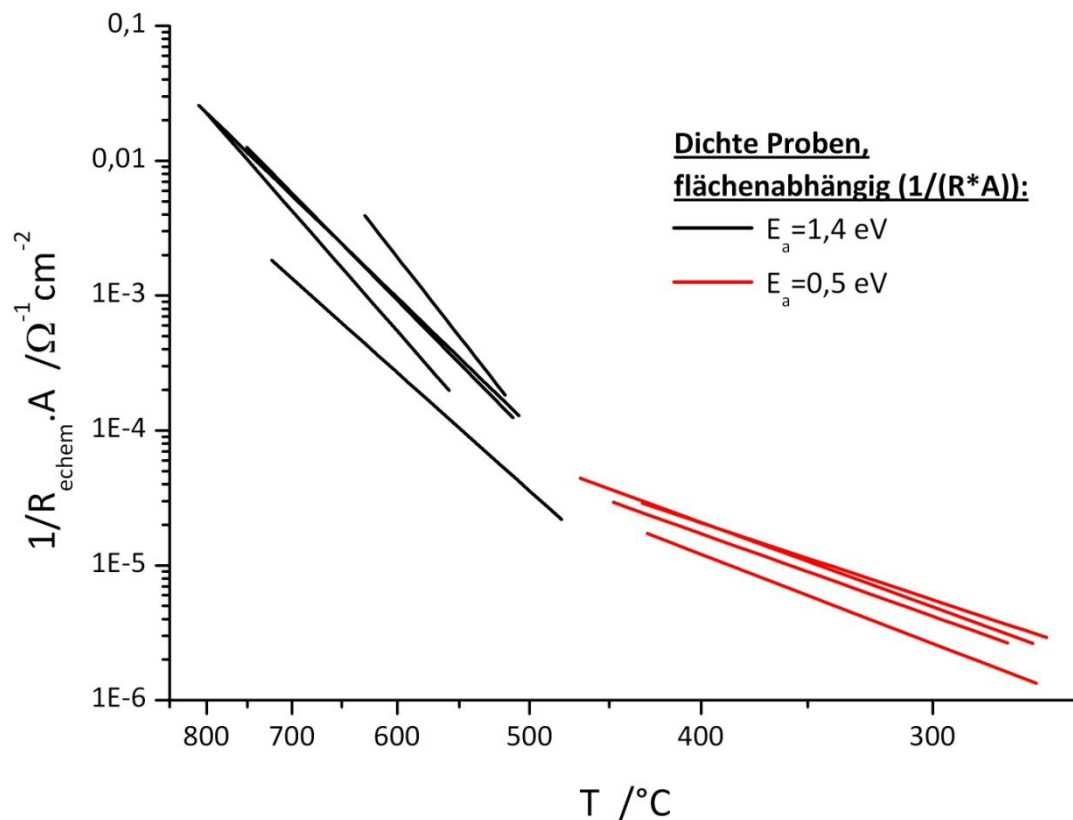


Abb. 6.44: Arrhenius-Plot mit sichtbarer Flächenabhängigkeit des Einbauprozesses bei niedrigen Temperaturen.

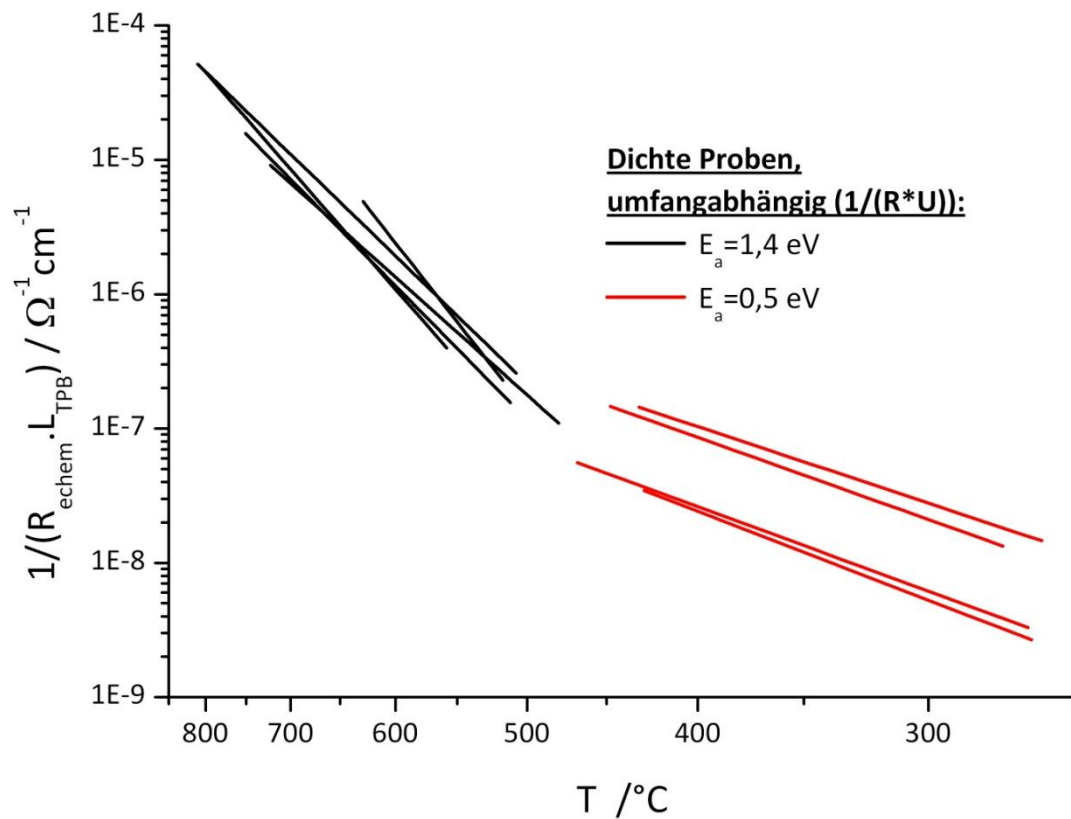


Abb. 6.45: Arrhenius-Plot mit deutlicher Umfangabhängigkeit der Reduktion bei hohen Temperaturen.

6.5.2.6 Literaturvergleich

Um die Ergebnisse in die der aktuellen Forschung einzureihen, wurden zwei Literaturvergleiche angestellt (siehe Abb. 6.46 und Abb. 6.47). Im ersten Fall wurden die Ergebnisse der Hochtemperaturmessungen mit denen von A. Opitz [5] verglichen. Die eigenen Werte weisen im Durchschnitt um 1,5 Größenordnungen höhere auf die Dreiphasengrenzlänge normierte Leitwerte auf, als die heißabgeschiedenen Pt Elektroden. Da die Aktivierungsenergien aber vergleichbar sind, kann man vermuten, dass der Einbauprozess über denselben Mechanismus verläuft. (Dies ist aber nur ein Indiz und kein Beweis!).

In einem zweiten Schritt wurden die eigenen Hochtemperaturmessungen mit denen von J. Hertz et al. [4] verglichen. Die Aktivierungsenergien sind wiederum ähnlich und die Werte scheinen fast auf derselben Gerade zu liegen. Nimmt man jedoch die eigenen Niedertemperaturwerte hinzu, stellt sich eine grundlegende Frage: Wenn ein so deutlicher Knick in der Aktivierungsenergie sichtbar ist und es sich dabei (wie vorgeschlagen) um zwei unterschiedliche Prozesse handelt, die für den ratenbestimmenden Schritt verantwortlich

sind, ist es möglich, dass die Literaturwerte [4] ebenfalls einen Knick machen würden, wären sie bei noch tieferen Temperaturen durchgeführt worden?

Es zeigt sich also, dass trotz der an sich konsistenten Ergebnisse dieser Arbeit wichtige Fragen offen bleiben und vermutlich ein unbekannter bzw. nicht kontrollierter „Parameter“ (z.B. Segregation, Orientierung, etc.) die Ergebnisse verschiedener Studien stark beeinflusst.

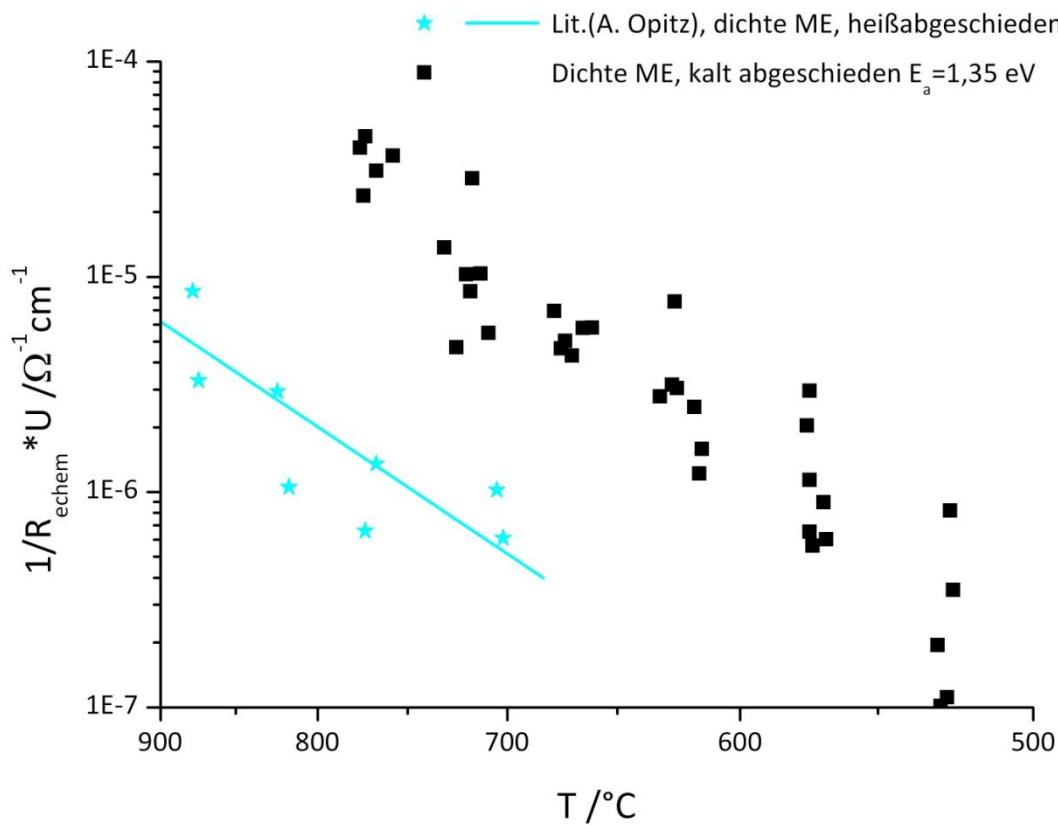


Abb. 6.46: Literaturvergleich der eigenen Werte mit heißabgeschieden von [5].

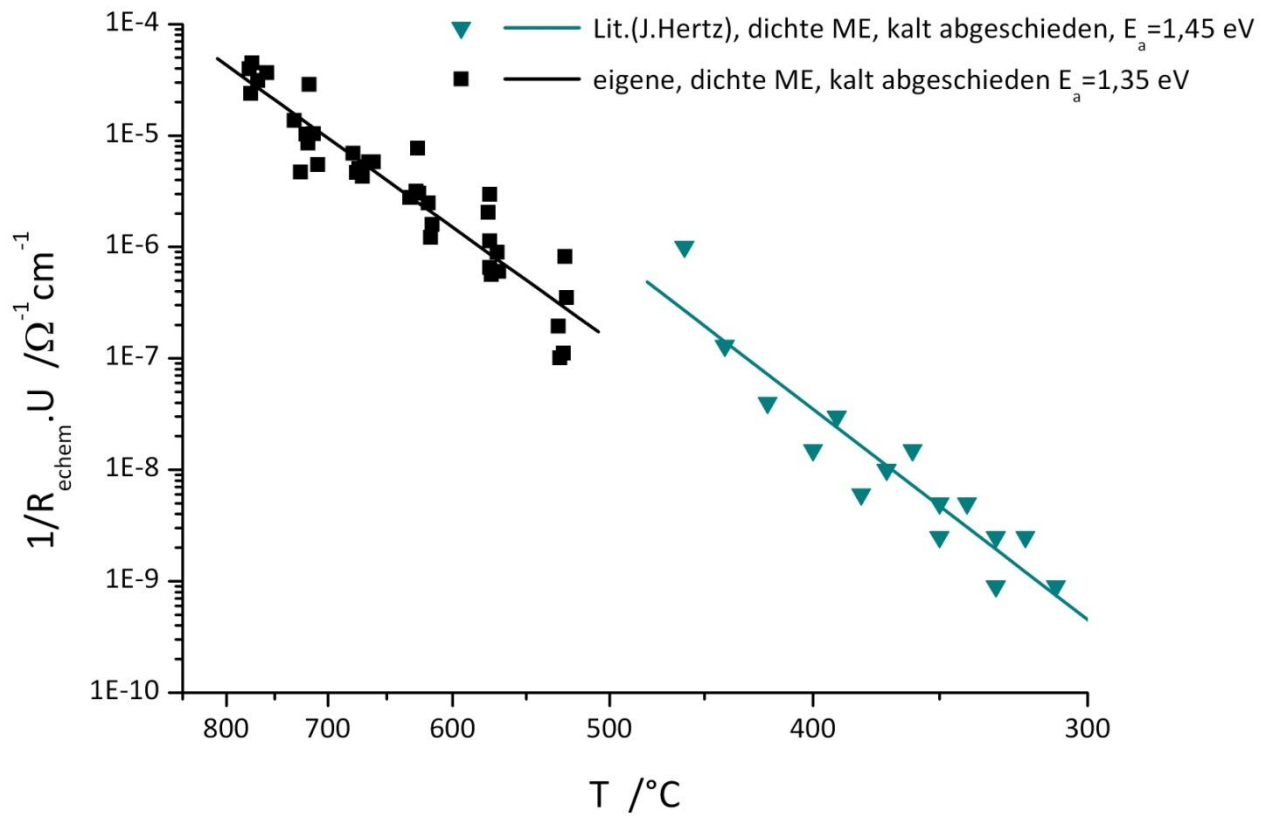


Abb. 6.47: Literaturvergleich der eigenen Werte mit denen aus [4].

7 Zusammenfassung der Ergebnisse und abschließende Diskussion

Diskussion

Durch Kombination von Sputterbeschichtung und photolithographischer Mikrostrukturierung wurden geometrisch wohldefinierte Platin Mikroelektroden auf (100) orientiertem YSZ hergestellt. Durch Variation des Ar-Druckes während des Sputterprozesses konnten sowohl rissige ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) als auch dichte ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar) Pt-Filme bei Raumtemperatur hergestellt werden. Durch Röntgendiffraktion konnte die Kristallitgröße der rissigen Schicht auf 18 nm geschätzt werden. Dabei wurden 3 unterschiedliche Ausrichtungen der Platinschicht erkannt: eine zu YSZ epitaktische Schicht mit (200) Orientierung, eine (311) und eine für Platin übliche (111) Texturierung. Eine mögliche Erklärung für die Rissentstehung sind Spannungen im Kristallgitter in den ersten Pt-Lagen auf YSZ, die sowohl durch die unterschiedliche Orientierung als auch die unterschiedlichen Gitterkonstanten (3,9 Å gegenüber 5,1 Å) entstehen. Werden diese Spannungen zu groß, reißt die Schicht auf. Diese Risse erhöhen die Dreiphasengrenzlänge um über 2 Größenordnungen. Aufgrund der homogenen Verteilung der Risse über die gesamte Fläche ist eine Unterscheidung zwischen Flächen- und Dreiphasengrenzlängenabhängigkeit der Widerstände bei diesen Elektroden nicht mehr möglich.

Dichte Platinschichten wurden ebenfalls röntgenographisch untersucht. Bei getemperten Proben wurde eine Erhöhung der Kristallitgröße von ursprünglich 44 nm auf 168 nm festgestellt, welche auf einen Ausheilungs-/ Rekristallisationsprozess zurückgeführt werden kann. Außerdem wurde festgestellt, dass mit steigender Temperatur (200) orientierte Pt-Kristalle verschwinden und stattdessen eine unbekannte, hochkristalline Struktur entsteht. Es wurde jedoch kein Einfluss der kristallographischen Veränderung auf die Einbaukinetik des Sauerstoffs festgestellt.

Die dichten Platinschichten wiesen eine weitere, bereits unter dem Mikroskop sichtbare Materialveränderung im Zuge der ersten Temperaturbehandlung auf. Dabei bildeten sich sowohl Platinagglomerate als auch Blasen an der Oberfläche. Die Entstehung beider Strukturen konnte besonders in der Nähe von Verunreinigungen beobachtet werden. Die Veränderung des Einbauwiderstandes von Sauerstoff aufgrund dieser Degradationserscheinungen konnte nicht nachgewiesen werden.

Aufgrund der sehr kleinen Peakfrequenzen bei tiefen Temperaturen (<mHz) war es nicht möglich ein vollständiges Impedanzspektrum bei Temperaturen unter 650°C aufzunehmen. Obwohl ein höheres Umfang-zu-Fläche Verhältnis - verbunden mit einer Verringerung der Breite - nach Gleichung (37) zu einer Verschiebung der Peakfrequenz zu höheren Werten führen hätte sollen, konnte dies durch den Einsatz von dichten Streifenelektroden nicht nachgewiesen werden. Da Streifenelektroden keine Verbesserung für die wissenschaftlichen Ergebnisse darstellten, wurde mit Kreiselektroden weitergearbeitet.

Die Ergebnisse aus den impedanzspektroskopischen Messungen wurden mit Hilfe eines Äquivalenzschaltbildes angenähert, welches 3 RQ-Glieder enthält. Für das zweite RQ-Glied, das eine kleine Schulter am Elektrodenhalbkreis repräsentiert, konnte keine physikalische Erklärung gefunden werden, es vereinfachte jedoch die Parametrisierung. Da die Spektren besonders bei tiefen Temperaturen nicht vollständig waren, mussten Schwankungen bei den Fits im Bereich von etwa 40% hingenommen werden. Diese wurden - wo möglich - durch Mittelung über mehrere Messungen kompensiert.

Im Temperaturbereich unter 500°C wurde eine Flächenabhängigkeit des elektrochemischen Polarisationswiderstandes festgestellt. Dies gilt sowohl für dichte Streifen- als auch Kreismikroelektroden. Bei Temperaturen über 500°C wurde eine Abhängigkeit von der Länge der Dreiphasengrenze, welche in dem Fall dem Umfang gleichzusetzen ist, festgestellt.

Die auf die Fläche normierten Widerstände der Sauerstoffreduktion von rissigen und dichten Elektroden bei tiefen Temperaturen sind in Tab. 7.1 verglichen. Dabei fällt auf, dass sich die gemessenen flächennormierten Widerstände in der gleichen Größenordnung bewegen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass der zugrundeliegende Prozess auf der Oberfläche der Pt-Elektroden abläuft. Bei einem Prozess an der Dreiphasengrenze müssten sich die Werte um die Länge der durch die Risse verursachten zusätzlichen Dreiphasenlänge (mehr als 2 Größenordnungen) unterscheiden.

Temperatur	1/(R*A) rissiger Kreiselektroden	1/(R*A) dichter Kreiselektroden
375°C	$3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$
325°C	$1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$
280°C	$6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$	$3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$

Tab. 7.1: Vergleich normierter Sauerstoffeinbauwiderstände rissiger und dichter Kreismikroelektroden.

Aus Tab. 7.2 ist zu entnehmen, dass die Prozesse unter 500°C unabhängig von ihrer Morphologie und Größe deutlich niedrigere Aktivierungsenergien haben, als die Hochtemperaturprozesse. Die Aktivierungsenergie oberhalb von 500°C stimmt mit den Werten wie sie auch in der Literatur ([4] 1,5 eV, [5] 1,36 eV) angegeben werden gut überein.

	rissige Mikroelektroden	Dichte Schichten			
		Streifenelektroden	Kreismikroelektroden		
	Unter 500°C			Über 500°C	
E _A	0,5 ± 0,1 eV	0,13 ± 0,02 eV	0,46 ± 0,03 eV	1,4 ± 0,2 eV	

Tab. 7.2: Vergleich der Aktivierungsenergien aller Proben.

Weiters zeigen die Elektroden bei hohen Temperaturen wie in der Literatur eine direkte Beziehung zwischen Elektrodenwiderstand und Dreiphasenlänge. In den Diagrammen der Sauerstoffeinbauwiderstände über den gesamten Temperaturbereich von 250 - 750°C (Abb. 6.44 und Abb. 6.45) ist bei 500°C ein deutlicher Knick der Regressionsgeraden - was einer Änderung der Aktivierungsenergie gleichbedeutend ist - erkennbar. Die sehr charakteristischen Änderungen mit steigender Temperatur lassen schließen, dass zusätzlich zum Reaktionspfad über die Dreiphasengrenze (Oberflächenpfad) parallel Sauerstoffreduktion über den Volumenpfad stattfindet. Durch die deutlich geringere Aktivierungsenergie des letzteren (0,5 eV) dominiert dieser bei tiefen Temperaturen. Wie Sauerstoff durch die dichten Elektroden gelangt, verbleibt jedoch ungeklärt; möglicherweise über die Korngrenzen.

Es wurde versucht weitere Hinweise auf einen gehinderten Sauerstoffeinbau durch Silicium zu finden, wie er von Hertz et. al beschrieben wird. [4] Dieser Effekt wurde jedoch bei keiner Niedertemperaturmessung festgestellt. Da bei tiefen Temperaturen offensichtlich eine Flächenabhängigkeit des Sauerstoffeinbauwiderstandes existiert, ist der Einfluss von Si an der Dreiphasengrenze nicht bemerkbar. Die Ionenwanderung (von Verunreinigungen) in Festkörpern ist stark temperaturabhängig (29). Es ist daher auch möglich, dass die Anreicherung von Silicium an der Ober- bzw. Dreiphasengrenzfläche bei 400°C so langsam stattfindet, dass sie bei den Experimenten nicht beobachtet werden konnten.

7.1 Ungeklärte Phänomene

Einige zusätzliche Phänomene wurden während der Impedanzmessungen bemerkt. Die Gründe für ihr Auftreten konnten jedoch nicht geklärt werden, weshalb es sich entweder um

zufällige Messartefakte oder um noch unbekannte Eigenschaften handeln kann. Die folgenden Beobachtungen konnten nicht mit ausreichender Sicherheit nachgewiesen werden:

- Es ist eine Erhöhung des Widerstandes der Sauerstoffeinbaureaktion bei wiederholten Messungen im direkten Umfeld einer bereits gemessenen Mikroelektrode aufgefallen.
- Eine mögliche Abhängigkeit des Leitwertes der Sauerstoffreduktion von der Entfernung zur Silbergegenelektrode,
- von Blasengröße bzw. -anzahl auf der gemessenen Mikroelektrode und von der Haftung der (Mikro)elektrode am YSZ-Einkristall wurde beobachtet.
- Besonders bei längerer Kontaktierung oder einer Vielzahl an durchgeführten Messungen wurde eine Silberkontamination auf der Oberfläche von Mikroelektroden beobachtet, die sich in der Nähe der Gegenelektrode befanden.

7.2 Ausblick für zukünftige Messungen

- Um Einflüsse von Silber als Gegenelektrode eliminieren zu können, könnten der Versuch gestartet werden die Messungen mit Platin Gegenelektroden durchzuführen.
- Die Ergebnisse sollten mit Materialien mit größerer Reinheit [4] überprüft werden, um den Effekt von Verunreinigungen sowohl im Platin als auch im YSZ genauer bestimmen zu können.
- Wie in [10] erwähnt, könnte der Einfluss der Luftfeuchtigkeit und des Sauerstoffpartialdrucks auf die Einbaureaktion untersucht werden.
- Durch ^{18}O -Tracerimplantation und anschließende SIMS Messungen könnte der Weg des Sauerstoffeinbaues genauer untersucht werden. Dies würde Rückschlüsse auf den Einbaumechanismus erlauben.
- Ebenfalls durch SIMS Messungen kann vielleicht die Diffusion bzw. Anreicherung von Verunreinigungen wie Si nachgewiesen werden, sowie deren Effekte auf die Sauerstoffeinbaureaktion.
- Andere Proben, deren Herstellung in der Literatur beschrieben wurde, könnten ebenfalls auf den Wechsel des Sauerstoffeinbaumechanismus hin untersucht werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] J.W. von Goethe, Faust - Eine Tragödie - erster Theil, C. van der Post Jr., 1842
- [2] S. Adler, Chem. Rev. 104 (2004) 4791-4844.
- [3] H. Huang, M. Nakamura, P. Su, R. Fasching, Y. Saito, F. Prinz, Journal of The Electrochemical Society. 154 (2007) B20.
- [4] J. Hertz, A. Rothschild, H. Tuller, Journal of Electroceramics. 22 (2009) 428-435.
- [5] A. Opitz, Institut der Chemischen Technologien und Analytik, Technische Universität Wien, Wien, 2008, p. 145.
- [6] J. Schiel, Brennstoffzellen/ Windenergie im VDMA-Fachverband Power Systems, verm. 2008
- [7] S. Geitmann, Wasserstoff& Brennstoffzellen: Die Technik von Morgen!, 2 ed., Hydrogeit Verlag, 2002.
- [8] W.V. Carl H. Hamann, Elektrochemie, 4 ed., Wiley-VCH, 2005.
- [9] N. Minh, Journal of the American Ceramic Society. 76 (1993) 563-588.
- [10] M. Mogensen, K. Jensen, M. Jørgensen, S. Primdahl, Solid State Ionics. 150 (2002) 123-129.
- [11] B. Morel, R. Roberge, S. Savoie, T. Napporn, M. Meunier, Applied Catalysis A, General. 323 (2007) 181-187.
- [12] P. Jasinski, T. Suzuki, F. Dogan, H. Anderson, Solid State Ionics. 175 (2004) 35-38.
- [13] T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, M. Sano, Solid State Ionics. 127 (2000) 89-98.
- [14] A. Infortuna, A. Harvey, L. Gauckler, Advanced Functional Materials. 18 (2008).
- [15] K. Chour, J. Chen, R. Xu, Thin Solid Films. 304 (1997) 106-112.
- [16] M. Hendriks, J. ten Elshof, H. Bouwmeester, H. Verweij, Solid State Ionics. 154 (2002) 467-472.
- [17] M. Hendriks, J. Ten Elshof, H. Bouwmeester, H. Verweij, Solid State Ionics. 146 (2002) 211-217.
- [18] J. Januschewsky, M. Ahrens, A. Opitz, F. Kubel, J. Fleig, (2009).

- [19] J. Fleig, Journal of Power Sources. 105 (2002) 228-238.
- [20] E. Koep, C. Compson, M. Liu, Z. Zhou, Solid State Ionics. 176 (2005) 1-8.
- [21] J. Janek, B. Luerßen, E. Mutoro, H. Fischer, S. Günther, Topics in Catalysis. 44 (2007) 399-407.
- [22] F. Baumann, J. Fleig, H. Habermeier, J. Maier, Solid State Ionics. 177 (2006) 1071-1081.
- [23] H. Fukunaga, M. Ihara, K. Sakaki, K. Yamada, Solid State Ionics. 86 (1996) 1179-1185.
- [24] G. Beck, H. Fischer, E. Mutoro, V. Srot, K. Petrikowski, E. Tchernychova, M. Wuttig, M. Rühle, B. Luerßen, J. Janek, Solid State Ionics. 178 (2007) 327-337.
- [25] E. Mutoro, S. Günther, B. Luerßen, I. Valov, J. Janek, Solid State Ionics. 179 (2008) 1835-1848.
- [26] T. Murai, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Otake, H. Matsumoto, T. Kawada, J. Mizusaki, Solid State Ionics. 176 (2005) 2399-2403.
- [27] S. Koc, G. La O, T. Golfopoulos, Y. Shao-Horn, ECS, 2007.
- [28] E. Riedel, Anorganische Chemie, 4 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1999.
- [29] B. Nacke, M. Kudryash, T. Behrens, B. Niemann, D. Lopukh, A. Martynov, S. Chepluk, 2006.
- [30] P.W. Atkins, Physikalische Chemie, 3 ed., Wiley-VCH, Arno Höpfner, 2002.
- [31] N. Minh, Solid State Ionics. 174 (2004) 271-277.
- [32] P. Kurzweil, Brennstoffzellentechnik, 1 ed., Friedr. Vieweg & Sohn Verlag/GWV Fachverlage GmbH, 2003.
- [33] J. Fleig, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Ulm, 2002.
- [34] J. Maier, Festkörper - Fehler und Funktion, B.G. Teubner Stuttgart, Leipzig, 2000.
- [35] R. Radhakrishnan, A.V. Virkar, S.C. Singhal, Journal of The Electrochemical Society. 152 (2005) A927-A936.
- [36] A. K. Opitz, A. Schintlmeister, H. Hutter and J. Fleig, ECS Transactions 25 (2009) 2783
- [37] J. Fleig, Kurze Einführung in die Impedanzspektroskopie.

9 Anhang

h	k	l	m	d	2 θ
1	1	1	8	2,27075	39,660
0	0	2	6	1,96653	46,121
0	2	2	12	1,39055	67,278
3	1	1	24	1,18586	81,018
2	2	2	8	1,13538	85,446

Tab. 9.1:hkl-Werte, Gitterkonstanten und 2 θ -Winkel von Platin.

h	k	l	m	d	2 θ
1	1	1	8	2,97182	30,045
0	0	2	6	2,57367	34,831
0	2	2	12	1,81986	50,083
3	1	1	24	1,55198	59,515
2	2	2	8	1,48591	62,450
0	0	4	6	1,28684	73,539
3	3	1	24	1,18088	81,432
0	4	2	24	1,15098	84,019
4	2	2	24	1,0507	94,299

Tab. 9.2: hkl-Werte, Gitterkonstanten und 2 θ -Winkel von vollstabilisiertem YSZ.

10 Lebenslauf

ALEXANDER LUTZ



KONTAKTDATEN: Hackingerstraße 42-44 4 21
A-1140 Wien
Austria
Mobil: +43 (0) 650 203 67 72
Email: alex1xela@gmx.at

STAATSBÜRGERSCHAFT: Österreichisch

GEBOREN AM: 1.November.1984

GEBOREN IN: Baden bei Wien, Austria

FAMILIENSTAND: In einer Beziehung

FORSCHUNGSGEBIET: Metallurgie, Material- und Werkstoffwissenschaft, Elektrochemie

AUS- UND
WEITERBILDUNG:

- Matura, Akademisches Gymnasium, Linz, Juni 2002
- Grundwehrdienst 2003
- Studium an der Technischen Universität Wien:
 - * BSc Technische Chemie 2008
 - * MSc Werkstofftechnologie und -analytik Abschluss verm. Nov 2009

BERUFSERFAHRUNG: Aug. 2007: Ceratizit AG, Reutte, Austria (Produktion, Hartmetallsinterei)
Sept. 2007: Plansee Ag, Reutte, Austria (F&E Brennstoffzellen, Interconnectoren)
Aug. 2008: Treibacher Industrie AG (F&E Metallurgie und Nicht-Oxidkeramiken)

PUBLIKATIONEN: Poster: A. Lutz, A. Opitz, J. Fleig, Factors Governing the Electrochemical Activity of Platinum Electrodes on a Solide Electrolyte, GÖCH 19. Internationale Chemietagung 2009

SPRACHKENNTNISSE: Deutsch: Muttersprache
English: Fließend
Französisch: Mittelmäßig
Niederländisch: Anfänger, lernend

COMPUTERKENNTNISSE: Office (97-2007): Erfahren
LaTeX: Mittelmäßig
HTML Programmierung: Basiskenntnisse
Origin (7.5, 8): Basiskenntnisse

SOZIALE AKTIVITÄTEN: Rotaract Club Wien-Oper (seit 2007, Sozialbeauftragter 2008/09)
Pfadfinder (Unterstützung der Leiter 2007)

PERSÖNLICHE
INTERESSEN: Fußball spielen, Klettern, Skifahren, Radfahren, Laufen, Wandern, Tanzen
Reisen, Kino, Computer