Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Konstruktion einer Vakuum-Mikrokontaktapparatur und Impedanzmessungen an mikrostrukturierten Platin- und Nickelelektroden auf Yttrium stabilisiertem Zirconiumoxid in Wasserstoff Atmosphäre

Ausgeführt am Institut für
Chemische Technologien und Analytik, Fachbereich Elektrochemie
der Technischen Universität Wien
unter der Anleitung von
Univ.Prof.Dipl.-Phys. Dr. Jürgen Fleig und DI Alexander Opitz
durch:

Tobias Martin Huber
Am Tabor 18/ 28
1020 Wien

30.November 2010

1 Vorwort

Diese Arbeit entstand am Institut für Chemische Technologien und Analytik in der Gruppe Elektrochemie unter Leitung von Herrn Prof. Jürgen Fleig. Bedanken möchte ich mich für die Betreuung durch DI Alexander Opitz und Prof. Jürgen Fleig, das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheit in der Ausführung der Arbeit. Vielen Dank für das tolle Arbeitsklima, die interessanten und oft auch sehr erhellenden Gespräche an die gesamten restlichen Arbeitsgruppe der Elektrochemie bestehend aus Martin Ahrens, Matthias Gerstl, Markus Kubicek, Elmar Völkl, Lukas Andrejs, Judith Januschewsky, Till Frömling, Stefanie Huber, Hillebrand Philip und auch Udo Starzacher und Kurt Horvath die mich sofort aufgenommen haben, mir viel mit Rat und Tat zu Seite gestanden sind und mir in vielen Situation geholfen und mich unterstützt haben. Speziellen Dank gilt Alexander Opitz und Markus Kubicek für die vielen Nachhilfestunden in denen mir das Wesen der Chemie doch wesentlich näher gebracht wurde.

Bedanken möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern, dass sie mir dieses Studium ermöglicht haben.

Mein Dank gilt auch meinen Betreuern aus meiner Zeit am Institut für Materialphysik der Universität Uppsala Gunnar Karl Pálsson und Björgvin Hjörvarsson und meinem Projektkollegen Marc Dünser. In dieser Zeit hatte ich die Möglichkeit das voraussetzende Wissen für diese Arbeit zu erlernen.

Zuletzt bleibt mir noch für die vielen Spagetti-Admirale Kochrunden, an denen ich teilnehmen durfte, zu danken. In diesem Sinne: „So long, and thanks for all the fish!"[1]

2 Abstract

Eine viel verwendete Messmethode in der Elektrochemie ist die Impedanzspektroskopie, die unter anderem zur elektrochemischen Charakterisierung der Kinetik verwendet wird. Mechanistische Untersuchungen im Bereichen der Festkörperelektrochemie benötigen weiters meist erhöhte Temperaturen, definierte änderbare Gasatmosphären und Apparaturen, die eine Kontaktierung von Mikrostrukturen erlauben. Für diese Spezifikationen wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit eine Mikrokontaktanlage konstruiert und gebaut. Diese Anlage stellt eine Weiterentwicklung der bereits in diesem Forschungsbereich verwendeten Mikrokontaktmessstände dar. Zusätzlich ist durch diese neue Anlage eine Automatisierung der Impedanzmessung an Mikroelektroden möglich, wodurch mehr Messdaten in kürzerer Zeit aufgenommen werden können und dadurch eine bessere statistische Auswertung möglich ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Messungen an Metallmikroelektroden auf Yttrium stabilisiertem Zirconiumdioxid (YSZ) als Elektrolyt durchgeführt. Zur Herstellung der Mikroelektroden wurden dünne Metallschichten (300-500nm) aus Platin und Nickel mittels DC-Sputteranlage auf YSZ Einkristallen abgeschieden. Anschließend wurden die Schichten mittels Foto-Lithographie mikrostrukturiert. Die elektrochemischen Messungen an den so erstellten Mikroelektroden wurden impedanzspektroskopisch in der oben genannten Mikrokontaktanlage in angefeuchteter 2,5% H_2 /97,5% Ar Atmosphäre bei Temperaturen von 550 bis 850°C durchgeführt.

Durch Variation der Elektrodengröße wurden die Geometrieabhängigkeiten der Elektrodenprozesse der Elektrodenreaktionen untersucht. Dadurch konnte der dominierende Anteil des Polarisationswiderstandes als tendenziell dreiphasenlängenabhängig identifiziert werden. Der ratenbestimmende Schritt wäre somit an der Dreiphasengrenze, das heißt der Grenze zwischen Elektrolyt, Metallelektrode und Gasatmosphäre, lokalisiert. Der letzte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit den Einflussfaktoren und Problemen, die während der Messungen auftraten, sowie detaillierten Beschreibungen der Lösungsansätze und deren Einflüssen auf die Messungen.

3 Abstract in English

Impedance spectroscopy (EIS) is a key method in solid state electrochemistry. Modern applications of EIS often require elevated temperatures, defined and changeable gas atmospheres and the possibility to measure on microelectrodes with dimensions in the scale of micrometers. Constructing and building of a micro contact measurement instrument according these specifications was the first part of this master thesis. This machine represents an improvement of existing equipments used in this field and makes it possible to automate the measurements. The benefit of this computerized technique is an easier and faster measurement procedure and due to the larger amount of data, a better statistical evaluation

In the second part of this work, measurements with the new setup are described. Measurements were performed on metal microelectrodes located on yttria stabilized circonia (YSZ). Thin films of nickel or platinum were deposited via DC-sputtering on top of YSZ-single crystals. The microstructures were produced via photolithography and etched in aqua regia. Impedance measurements were performed at elevated temperatures form 550 to 850°C. The atmosphere inside the chamber was moistened with water and contained 2,5% hydrogen and 97,5% argon.

Several properties where investigated such as the activation energy of the rate determining step or resistance, capacitance and geometry dependence of processes taking place on the microelectrodes. The three phase boundary, the border between atmosphere, electrolyte and electrode was identified as the location of the rate determining step for H_2 oxidation. In the last part of this master thesis influence factors and problems occurring during the measurements as well as detailed descriptions and possible solutions are discussed.

1 Vorwort 3
2 Abstract 4
3 Abstract in English 5
4 Einleitung 10
5 Ziele 12
5.1 Problemstellung 13
5.1.1 Konstruktion und Bau 13
5.1.2 Herstellung dichter Metallschichten 13
5.1.3 Mikrostrukturierung und Zeichnung der Fotomaske 14
5.1.4 Elektrochemische Messungen 14
5.1.5 Testen der Stabilitätsgrenzen 14
6 Theoretische Grundlagen 16
6.1 Das elektrochemische Gleichgewicht 18
6.2 Kinetik von Elektrodenreaktionen 21
6.3 Die Wasserstoffelektrode 25
6.4 Anode Ni/YSZ an einer Festelektrolytbrennstoffzelle 26
6.5 Arrhenius-Plot und Leitfähigkeit 31
6.5.1 Temperaturmessung 32
6.6 Impedanzspektroskopie: 34
6.6.1 Ersatzschaltbilder 38
7 Experimentelles 40
7.1 Beschreibung des experimentellen Aufbaus mit Konstruktion 40
7.1.1 Die Kammer 41
7.1.2 Anschlüsse am Vakuumrezipienten 42
7.1.3 Pumpe und Druckmessung 43
7.1.4 Massflowcontroller 44
7.1.5 Mikromanipulatoren 44
7.1.6 Ofen mit integrierter Temperaturmessung 46
7.1.7 Mikroskop, Kamera und Beleuchtung 47
7.1.8 Kamera 48
7.1.9 Gasbefeuchtungssystem 49

7.2 Erweiterungen und Ausblick 51
7.3 Zeichnung der Mikroelektrodenmaske 52
7.4 Probenherstellung 56
7.4.1 Erstellung der Schichten 56
7.4.2 Ni Schichten: 59
7.4.3 Platinschichten 62
7.4.4 Mikrostrukturierung: 62
7.4.5 Aufbringung der Gegenelektrode 66
7.5 Probenerstellungsparameter 68
7.6 Anforderungen an den Herstellungsprozess 68
7.7 Einflussfaktoren auf die Messung: 69
7.7.1 Einfluss der Nadeln 69
7.7.2 Einfluss von Wasserdampf in der Gasatmosphäre 70
7.7.3 Orientierung des YSZ-Kristalls 71
7.7.4 Verunreinigungen 71
7.7.5 Äußere elektromagnetische Störfelder 72
7.7.6 Interne Störfelder durch Heizung 72
7.7.7 Degradation durch Thermospannung 74
7.7.8 Degradation von Nickel-Mikroelektroden in der Literatur 77
7.7.9 Andere Degradationseffekte 78
7.7.10 Degradation von Nickel nach langem Kontakt mit der Atmosphäre 79
7.7.11 Ofensteuerung ersetzt durch Gleichspannungsquelle 82
7.7.12 Streuung der Messergebnisse 83
8 Ergebnisse und Diskussion 84
8.1 Impedanzspektren 84
8.2 Parametrisierung der Impedanzdaten 87
8.2.1 Schlussfolgerung 89
8.3 Tatsächliche Elektrodengröße 90
8.4 Widerstände und deren Geometrieabhängigkeiten 92
8.5 Aktivierungsenergie der Platinelektroden 97
8.6 Aktivierungsenergie der Nickelelektroden 98

8.7 Schlussfolgerungen 99

8.7.1 Vergleich zwischen Platin in Sauerstoff-und Wasserstoffatmosphäre 100

8.8 Doppelschichtkapazitäten von Platinelektroden und deren Geometrieabhängigkeiten 102

9 Zusammenfassung 104

10 Quellenverzeichniss: 106

4 Einleitung

Die primäre Energieversorgung der Welt beruht zu über 80% auf fossilen Brennstoffen [2]. Um mit diesen Energieressourcen Strom zu erzeugen, wird der Brennstoff meist in einer Wärmekraftmaschine verbrannt, in kinetische Energie umgesetzt und diese anschließend mittels Generator in elektrische Energie umgewandelt. Auf diesem Weg geht ein beträchtlicher Teil als nicht nutzbare Energie verloren. Bei der Umwandlung von Wärmenergie in elektrischen Strom über den Umweg von mechanischer Energie durch eine Verbrennungsmaschine fallen sowohl Reibungsverluste als auch Verluste im Carnot-Prozess der Wärmekraftmaschine an. Der theoretische Wirkungsgrad η_{Carnot} eines Carnot-Prozesses gibt das Verhältnis von abgegebener Arbeit zu zugeführter Wärme an [3]. In Abbildung 1 ist der Wirkungsgrad η_{Carnot} eines Carnot-Prozesses als Funktion der beiden Temperaturen T_W und T_K dargestellt

$$\eta_{\mathrm{Carnot}} = \frac{|W|}{Q} = \frac{T_W - T_K}{T_W} = 1 - \frac{T_K}{T_W} \qquad \text{Formel 1}$$

Um gute Wirkungsgrade erzielen zu können, werden hohe Temperaturen T_W benötigt, die wiederum hohe Ansprüche an die Materialien stellen und hohe Kosten verursachen. Die besten Wirkungsgrade unter den Wärmekraft-Maschinen erreichen Gas-und-Dampf-Kombikraftwerke mit ca. 60%. Mit zusätzlichen Verbesserungen wie Abwärmerückgewinnung kann der Wirkungsgrad zwar noch gesteigert werden, dem Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine sind wegen der Temperaturdifferenz (T_W-T_K) allerdings technische Grenzen gesetzt. Einerseits ist es aus materialtechnischen Gründen nicht möglich, beliebig hohe Temperaturen T_W zu erreichen, andererseits ist der Carnot-Wirkungsgrad immer vom Temperaturverhältnis $\frac{T_K}{T_W}$ und somit von der niedrigeren, oft der Umgebungstemperatur vorgegeben.

Der theoretische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist, wie bei allen elektrochemischen Systemen, definiert als Verhältnis der maximal gewinnbaren elektrischen Energie (freie Reaktionsenthalpie) zur Reaktionsenthalpie ΔH der Zellreaktion [4]. Der Wirkungsgrad wird aus historischen Gründen auf diese Weise berechnet, da beim Carnot-Prozess der Wirkungsgrad ebenfalls über ΔH definiert ist. Es ergibt sich

$$\eta_{\mathrm{elch}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \qquad \text{Formel 2}$$

Für einen freiwilligen exothermen Ablauf der Reaktion ist es erforderlich, daß sowohl ΔG als auch ΔH negativ sind. Nimmt dabei die Reaktionsentropie ΔS positive Werte an, hat das zur Folge, dass der theoretische Wirkungsgrad größer als 1 wird. Dies wäre z.B. für die (elektrochemisch noch nicht nutzbare) Reaktion $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ der Fall. Dabei wird allerdings die dazu benötigte Wärme ($Q=T\Delta S$) der Umgebung entzogen. Für die Wasserstoffoxidation sinkt (wegen $\Delta s<0$) aber der Wirkungsgrad mit steigender Temperatur. Der Wirkungsgrad des Carnotprozesses verläuft dann genau in die entgegengesetzt Richtung.

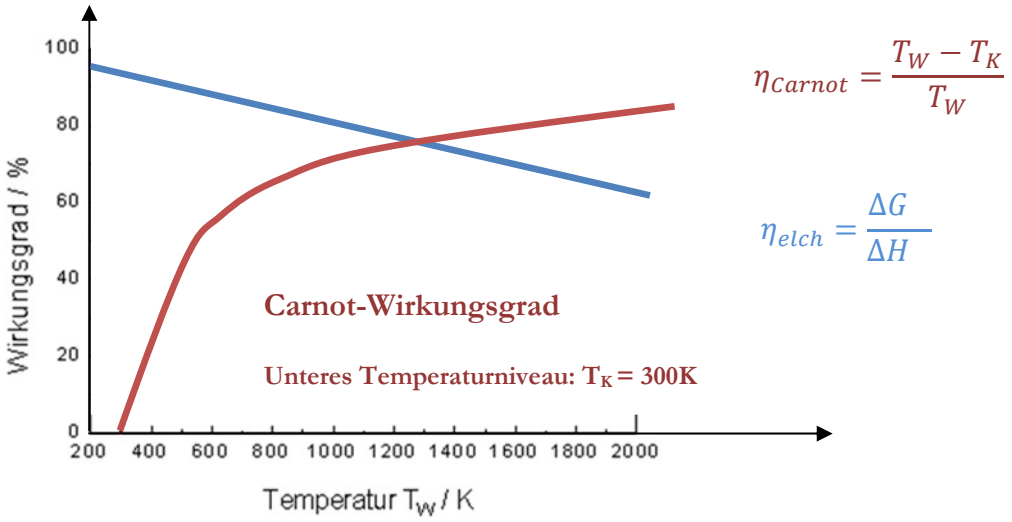

Abbildung 1 Maximalwirkungsgrad einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle

Der in Formel 2 definierte theoretische Wirkungsgrad liegt bei Brennstoffzellen mit Wasserstoff- und Kohlenmonoxydreaktionen bei ungefähr 0.7-0.9 [5]. Auch dies entspricht noch ca. dem doppelten Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine ($\eta_{Carnot\,max}$ ca. 0.35 bis 0.41[6]) was die Attraktivität von Brennstoffzellen zur Stromerzeugung erklärt. Es gibt verschiedene Varianten an Brennstoffzellen zB. alkalische, Polymerelektrolyt-, Phosphorsäure-, Schmelzkabonat- und Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC, engl.: solid oxide fuel cell). Im Folgenden werden speziell die Eigenschaften der SOFC behandelt. Beim Betrieb einer industriellen Festoxid-Brennstoffzelle wird einerseits elektrische Energie erzeugt, als auch, bei manchen Modellen die durch den Stromfluss entstehende Wärme genutzt.

Wie oben erwähnt ist die maximale gewinnbare elektrische Energie der Brennstoffzelle exakt die Gibbsche Energie ΔG der Verbrennungsreaktion wobei diese bei den üblichen Verbrennungsreaktionen ($S>0$) mit steigender Temperatur abnimmt (Formel 2 und Abbildung 1). Aus dieser Sicht wären tiefere Betriebstemperaturen vorteilhaft. Im Gegenzug ist die Kinetik der Elektrodereaktionen und der Stromtransport am Elektrolyten bei hohen Temperaturen besser[5]. Die bei hohen Temperaturen betrieben SOFCs besitzen deshalb trotz kleinerem theoretischen Wirkungsgrad, durch die beschleunigte Kinetik, einen größer realer Wirkungsgrad verglichen mit anderen Brennstoffzellbauarten. Hohe Temperaturen stellen allerdings hohe Anforderungen an die verwendeten Materialien. Ziel ist es die Betriebstemperaturen der SOFCs zu senken, dabei

jedoch die schnelle Kinetik beizubehalten. Gesucht sind also Materialien, die bei niedrigen Temperaturen noch eine schnelle Reaktionskinetik aufweisen.

Der Widerstand des für die Zelle namengebenden Bauteils, der Festelektrolyt, kann durch Verwendung von geeigneten Materialien oder durch konstruktive Maßnahmen, wie Fertigung dünner Schichten gut minimiert werden. Industriell erzeugte SOFC-Brennstoffzellen erreichen so reale Wirkungsgrade von $\eta_{SOFC} = 0{,}5$ bis $0{,}6$. In diesen kommerziell gefertigten Zellen werden poröse, gesinterte Elektroden verbaut um eine möglichst große reaktive Oberfläche zu erhalten. Zur Studie von Reaktionen und zum Untersuchen der Abläufe an Elektroden sind diese porösen Elektroden allerdings aus vielerlei Gründen nur bedingt geeignet. Die Mikrostruktur dieser Elektroden ist lokal unterschiedlich und schwer reproduzierbar herstellbar. Zusätzlich sind diese Strukturen geometrisch zu undefiniert, um quantitativ vergleichbare kinetische Messungen an ihnen durchzuführen. Die Geometrie, wie Kanten und Flächen sowie deren Verhältnisse sind nur schwer messbar. Außerdem können Effekte durch Gasdiffusion im porösen Netzwerk die Auswertung erschweren. Aus diesem Grund wurden die für diese Arbeit verwendeten Elektroden mittels Fotolithographie geometrisch wohldefiniert und reproduzierbar hergestellt. Untersucht wurden diese Proben dann in definierter Gasatmosphäre (2,5%H_2, 97,5% Ar, p_{H2O}=17$\pm$5mbar) in einem Mikrokontaktmesstand mittels Impedanzspektroskopie. Diese Mikrokontaktapparatur wurde im Rahmen dieser Arbeit gebaut und alle gezeigten Impedanzmessungen auch an ihr durchgeführt.

5 Ziele

- Konstruktion und Aufbau einer Mikrokontaktapparatur
- Herstellung morphologisch stabiler Nickel-und Platinschichten in H_2 Atmosphäre und anschließende Mikrostrukturierung der Schichten
- Untersuchung der Geometrieabhängigkeit des Polarisationswiderstandes in H_2 / H_2O
- Testen der Stabilitätsgrenzen der elektrochemischen Messungen

5.1 Problemstellung

5.1.1 Konstruktion und Bau

Es soll eine Mikrokontaktapparatur gebaut werden, die es ermöglicht, auf keramischen Elektrolyten mit einer maximalen Größe von 10x10 mm aufgebrachte, fotolithografisch hergestellte Mikroelektroden (typische Größen: 1- 200µm) zu kontaktieren und in definierten Gasatmosphären mittels Impedanzspektroskopie elektrochemisch zu charakterisieren. Um die benötigte Menge an Gas pro Messung möglichst gering zu halten, soll das Vakuumkammervolumen möglichst klein gehalten werden. Die Messungen sollen ohne kontinuierlichen Gasdurchstrom durchgeführt werden. Dazu muss die Leckrate der Vakuumapparatur ausreichend gering sein. Um das zu erreichen und um Komplikationen im Betrieb zu vermeiden, werden möglichst wenige Vakuumdurchführungen in die Apparatur eingebaut. Zusätzlich werden alle beweglichen Teile komplett in der Kammer angebracht und elektrisch von außerhalb der Vakuumkammer gesteuert. Die kleinsten Strukturen, die mit dieser Anlage kontaktiert werden sollen, haben eine Ausdehnung im Bereich von einem Mikrometer. Um solche Strukturen ausreichend präzise kontaktieren zu können, müssen die Stellmotoren eine Positioniergenauigkeit von unter einem Mikrometer aufweisen. Zusätzlich müssen sie vakuumkompatibel sein und einen maximalen Stellweg von mindestens 10 Millimeter aufweisen (Typische Geometrie: 10x10mm). Gasmischungen variabler Zusammensetzungen (Typische Bestandteile: Ar, N_2, H_2, O_2,…) sollen mit Massflowcontrollern definiert eingestellt und in die Apparatur eingeleitet werden. Die zu messenden Proben müssen auf Temperaturen bis 1000°C erhitzt werden können. Da sich im Vakuumrezipienten viele temperaturempfindliche Teile befinden, muss die Kühlung ausreichend dimensioniert sein, um diese Teile vor hohen Temperaturen zu schützen. Im Deckel des Vakuumrezipienten soll ein Saphirglas zur Betrachtung mittels Mikroskop mit Kamera und zur spektroskopischen Analyse angebracht werden.

5.1.2 Herstellung dichter Metallschichten

Um den Ablauf und die örtliche Lage von Elektrodenreaktionen untersuchen zu können, müssen die Proben einige Voraussetzungen erfüllen. Die Elektroden müssen eine geometrisch definierte und reproduzierbare Struktur besitzen, um sie miteinander vergleichen zu können, da an den Proben sowohl die Abhängigkeit der Reaktionen in Bezug auf Fläche als auch die Dreiphasengrenze (Gas/Metall/YSZ) untersucht wird. Eine Voraussetzung dafür ist eine gleichmäßige, gasundurchlässige, porenfreie und beliebig oft erstellbare Metallschicht. Sie sollen sich außerdem während der Messung in ihren Eigenschaften, Form und Struktur nicht verändern.

5.1.3 Mikrostrukturierung und Zeichnung der Fotomaske

Für die Untersuchung ist es nötig, kleinste Strukturen mit definierten Oberflächen und Kantenlängen zu erstellen. Die zu charakterisierenden Mikroelektroden werden mittels Lithographieprozess (Kapitel 7.4.4) erzeugt. Dazu soll eine Lithograpiemaske (Kapitel 7.3) mit unterschiedlichen Strukturen gefertigt werden. Die Lithographiemaske soll die Herstellung von Strukturen wie Kreisen, Quadraten, Gitternetzen und auch von komplexeren Formen ermöglichen. Ein Beispiel hierfür sind Strukturen mit gleicher Fläche jedoch unterschiedlicher Außenkantenlänge (Dreiphasengrenze) oder gleicher Außenkantenlänge und unterschiedlicher Fläche.

5.1.4 Elektrochemische Messungen

Die elektrochemische Charakterisierung wird mittels Impedanzspektroskopie durchgeführt (Kapitel 7.1). Diese Untersuchungsmethode hat sich zum Standard in der Feststoff-Elektrochemie entwickelt, da mit ihr eine Unterscheidung von elektrochemischen Elementarprozessen, wie zum Beispiel Ladungstransport in Elektrolyten (durch Körner und über Korngrenzen) sowie unterschiedliche resistive und kapazitive Elektrodenprozesse, ermöglicht [7]. In dieser Arbeit wird dabei das Verhalten der Metalle Platin und Nickel in Wasserstoffatmosphäre untersucht. Die Messungen werden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, um die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen zu untersuchen. Außerdem sollen die Messungen an Elektroden unterschiedlicher Größe durchgeführt werden, um die Geometrieabhängigkeit des ratenbestimmenden Schrittes der Elektrodenreaktion untersuchen zu können. Durch den Vergleich geometriebereinigter Polarisationswiderstände, welche an unterschiedlich großén Elektroden gemessen werden, ist eine Identifikation des beteiligten Orts (z.B. Dreiphasengrenze oder Elektrodenoberfläche) möglich.

5.1.5 Testen der Stabilitätsgrenzen

Alle in Brennstoffzellen verwendeten Materialien sind Veränderungsprozessen bzw. Degradationsprozessen unterworfen. Diese Veränderungen verringern den Wirkungsgrad (z.B. Zell- und Übergangswiderstandsveränderung) der Brennstoffzellen beträchtlich[8]. Für den Bau von kommerziellen Brennstoffzellen und deren ökonomischen Einsatz ist es von starkem Interesse, diese Prozesse zu kennen und Lösungen zu finden, um sie zu verhindern. Bisher liegen die Degradationsraten im Bereich von einigen Prozent pro 1.000 h[9]. Bei einer Laufzeit von 5000h haben SOFCs der Firma Versa eine Degradation von 2,5% /1000h[10].

Die Stabilität der Messung und die Reproduzierbarkeit der Messdaten sowie die Erkennung aller Einflussfaktoren (Kapitel 7.7) auf die Messkette ist notwendig, um sinnvolle Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen zu gewinnen. Da der Aufbau der verwendeten Messapparatur Teil dieser Arbeit war, nahm dieser Abschnitt einen großen Teil der Arbeit in Anspruch.

6 Theoretische Grundlagen

Eine elektrochemische Zelle besteht aus zwei Elektroden, die jeweils einzeln oder gemeinsam mit einem Elektrolyten umgeben sind. Im Falle der zwei getrennten Elektrolyten werden diese mittels einer Salzbrücke ionenleitend in Verbindung gebracht. Ein galvanisches Element oder eine galvanische Zelle ist ein Element zur Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Bei einer elektrolytischen Zelle wird eine nicht freiwillig ablaufende Reaktion mit elektrischem Strom erzwungen. Sie wird zum Beispiel zur Gewinnung oder Reinigung von Metallen verwendet.

Das Prinzip der elektrochemischen Zelle beruht auf der räumlichen Trennung der Halbreaktionen bzw. der Trennung von Oxidations- und Reduktionsreaktionen. Die bei der Redoxreaktion von der Anode (Oxidation) zur Kathode (Reduktion) fließenden Elektronen können als Stromquelle genutzt werden. Beide elektrochemischen Teilschritte können zu einer elektroneutralen Bruttoumsatzformel der sogenannten Zellreaktion vereinigt werden.

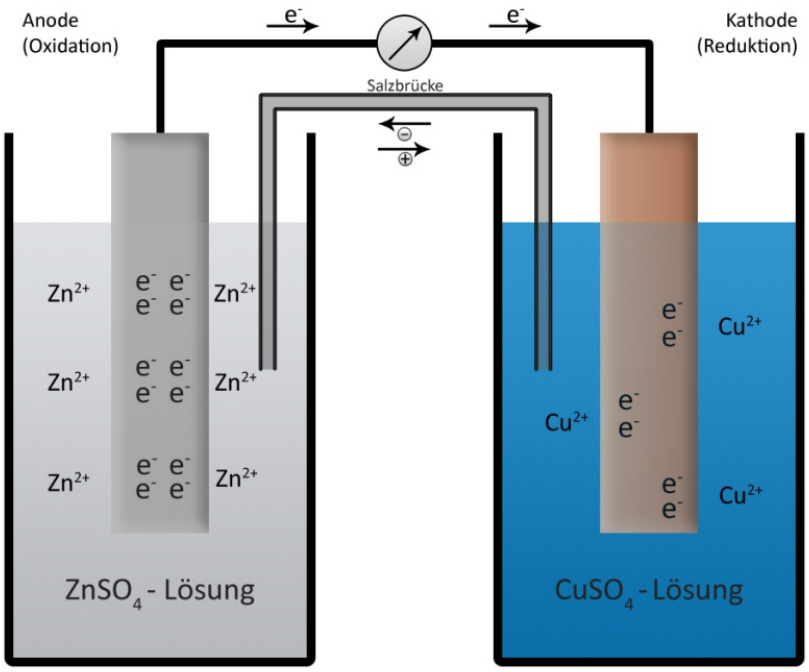

Abbildung 2 Daniell-Ellement[11]

Das Daniell-Element (Abbildung 2) dient wegen seines einfachen Aufbaus heute noch oft als Modell in der Lehre. Es besteht aus einer Kupferelektrode in Kupfersulfatlösung sowie einer Zinkelektrode in Zinksulfatlösung, die mittels einer Salzbrücke leitend verbunden werden. Da Zink unedler ist als Kupfer, das heißt in der elektrochemischen Spannungsreihe ein negativeres Gleichgewichtspotential aufweist, geht es vermehrt in Lösung. Dabei lässt das Zink Elektronen im Metall zurück, wodurch sich eine Potentialdifferenz zwischen metallischem Zink und der

$ZnSO_4$-Lösung ausbildet. Diese Potentialdifferenz nimmt so lange zu, bis sie die Differenz im chemischen Potential (d.h. die Auflösungstendenz) kompensiert. Ist dieser Zustand erreicht, gehen pro Zeiteinheit gleich viele Zn^{2+}-Ionen in Lösung wie sich wieder abscheiden. Es wird von einem dynamischen Gleichgewicht gesprochen. Dabei laufen in den zwei Elektroden die folgenden Reaktionen mit dem Zelldiagramm Zn / Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu ab[4].

Allgemeine Reaktion für einen Stab bestehend aus Metall Me mit Ladung x:

$$Me_{(s)} \rightleftarrows Me^{x+}_{(aq)} + xe^- \qquad \text{Formel 3}$$

Hier als Beispiel für Reduktionsreaktion und Oxidationsreaktion an Kupfer- und Zinkelektrode:

$$Cu_{(s)} \rightleftarrows Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad \text{Formel 4}$$

$$Zn_{(s)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad \text{Formel 5}$$

Mit der Gesamtreaktion:

$$Ges: Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightleftarrows Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} \qquad \text{Formel 6}$$

Die maximale elektrische Nutzarbeit, thermodynamisch auch als molare freie Reaktionsenthalpie ΔG bezeichnet, ist nur bei langsamem Stoffumsatz (Strom $I \rightarrow 0$ und $U_{Kl} \rightarrow U_0$) zu gewinnen[4] und wird durch

U_{Kl} … Klemmspannung

U_0 … Spannung im stromlosen Zustand

$$\Delta G = -nFU_0 \qquad \text{Formel 7}$$

beschrieben. Umgeformt ergibt sie die Bedingungsgleichung für elektrochemisches Gleichgewicht der gesamten Zelle:

$$\Delta G + nFU_0 = 0 \qquad \text{Formel 8}$$

6.1 Das elektrochemische Gleichgewicht

Zuerst wird nur eine Halbzelle des Galvanielements betrachtet. Stehen neutrale Teilchen miteinander in Kontakt, so läuft ein Ausgleichsprozess so lange freiwillig ab, bis für das chemische Potential μ gilt [12]:

$$\mu(I) = \mu(II) \qquad \text{Formel 9}$$

Ohne elektrische Felder gilt dies auch für geladene Teilchen. Wird die Kupferelektrode (Phase I) in wässrige $CuSO_4$ – Lösung (Phase II) getaucht, so wird die Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_{Cu^{++}}(Lösung) - \mu_{Cu^{++}}(Metall) = 0 \qquad \text{Formel 10}$$

im Allgemeinen beim Eintauchen nicht erfüllt sein und den Ausgleichsprozess, Abscheiden, oder Auflösen von Metall, in Gang setzen. Beim Abscheiden beziehungsweise Auflösen des Metalls bildet sich jedoch eine elektrische Potentialdifferenz aus, welche verhindert, dass Formel 4 bis zur vollständigen Abscheidung/ Auflösung abläuft. Die elektrostatischen Rückhaltekräfte, die durch diese elektrische Potentialdifferenz entstehen, werden zu groß, um die Brutto-Reaktion weiter ablaufen zu lassen. Dies verändert die Gleichgewichtsbedingung zu:

$$\mu(I) + nF\varphi(I) = \mu(II) + nF\varphi(II) \quad oder \quad \mu^*(I) = \mu^*(II) \qquad \text{Formel 11}$$

n… Ladungszahl

φ… Potential der Phase, sog. Galvani Potential

μ^*… elektrochemisches Potential

F… Faradaykonstante

Die Potenzialdifferenz wird durch die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche der Elektrode realisiert. Die positiv geladenen Kationen lagern sich an die, im Metall verbleibenden negativ geladenen Elektronen an. Im sogenannten Helmholzmodell werden die sich in einem bestimmten Abstand wegen der Form ihrer Solvathüllen an die Elektrode anordnenden Moleküle als eine Seite eines starren Doppelschichtkondensators (äußere Helmholzschicht zu sehen in Abbildung 3) betrachtet. Als zweite Seite des Doppelschichtkondensators fungiert in diesem Modell die Metallelektrode. Dabei werden alle

thermischen Effekte vernachlässigt. Um diese auch zu berücksichtigen, wurde von Otto Stern das so genannte Stern Modell entwickelt. Dabei werden die nahe an der Elektrode liegenden Ionen als starre Grenzschicht, die weiter entfernten als eine diffuse Schicht beschrieben [4].

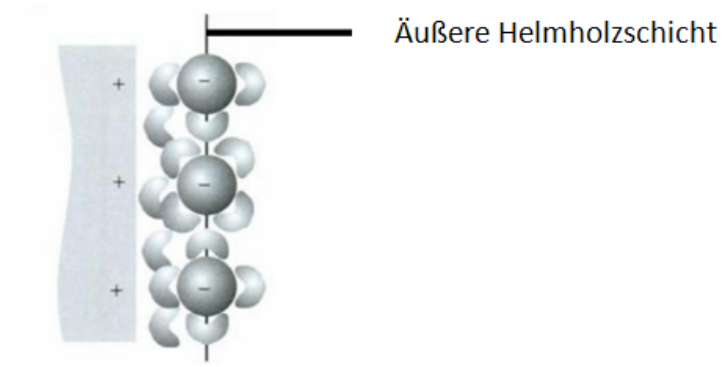

Abbildung 3 Helmholzschicht[12]

Die Differenz $\Delta\varphi = \varphi(I) - \varphi(II)$ aus Formel 11 wird Galvanispannung, Galvanipotentialdifferenz oder Elektrodenpotential genannt. Sie beschreibt die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt. Diese Potentialdifferenz kann nicht gemessen werden, da ein Messgerät mit den beiden Phasen in Kontakt treten müßte und eine weiter Potentialdifferenz zwischen Metall und Messgerät beziehungsweise Elektrolyt und Messgerät mitgemessen würde.

Die Gleichgewichtsspannung der Halbzelle $\Delta\varphi^0$ hängt vom Standardelektrodenpotential $\Delta\varphi_0^0$ und von der Aktivität a der beteiligten Reaktionspartner ab. Dieser Zusammenhang wird über die Nernst'sche Gleichung beschrieben [4]:

$$\Delta\varphi^0 = \Delta\varphi_0^0 - \frac{R\,.\,T}{n\,.\,F}\,.\ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right) \qquad \text{Formel 12}$$

$\Delta\varphi_0^0$… Standartpotentialdifferenz

R… Gaskonstante

T… Temperatur

a… Aktivität

Bei Gasen wird statt der Aktivität a der Partialdruck p in die Gleichung eingesetzt.

Werden nun die beide Halbzellen zu E_0 zusammengefasst, reicht es im Allgemeinen nicht aus, nur φ_1 und φ_2 zu addieren. Da Stromleiter (Nadeln) und Elektroden im Allgemeinen nicht aus dem gleichen Metall gefertigt werden, müssen auch deren Kontaktpotentiale $\Delta\varphi_{K1}$ und $\Delta\varphi_{K2}$ berücksichtigt werden. Zu sehen in Abbildung 4.

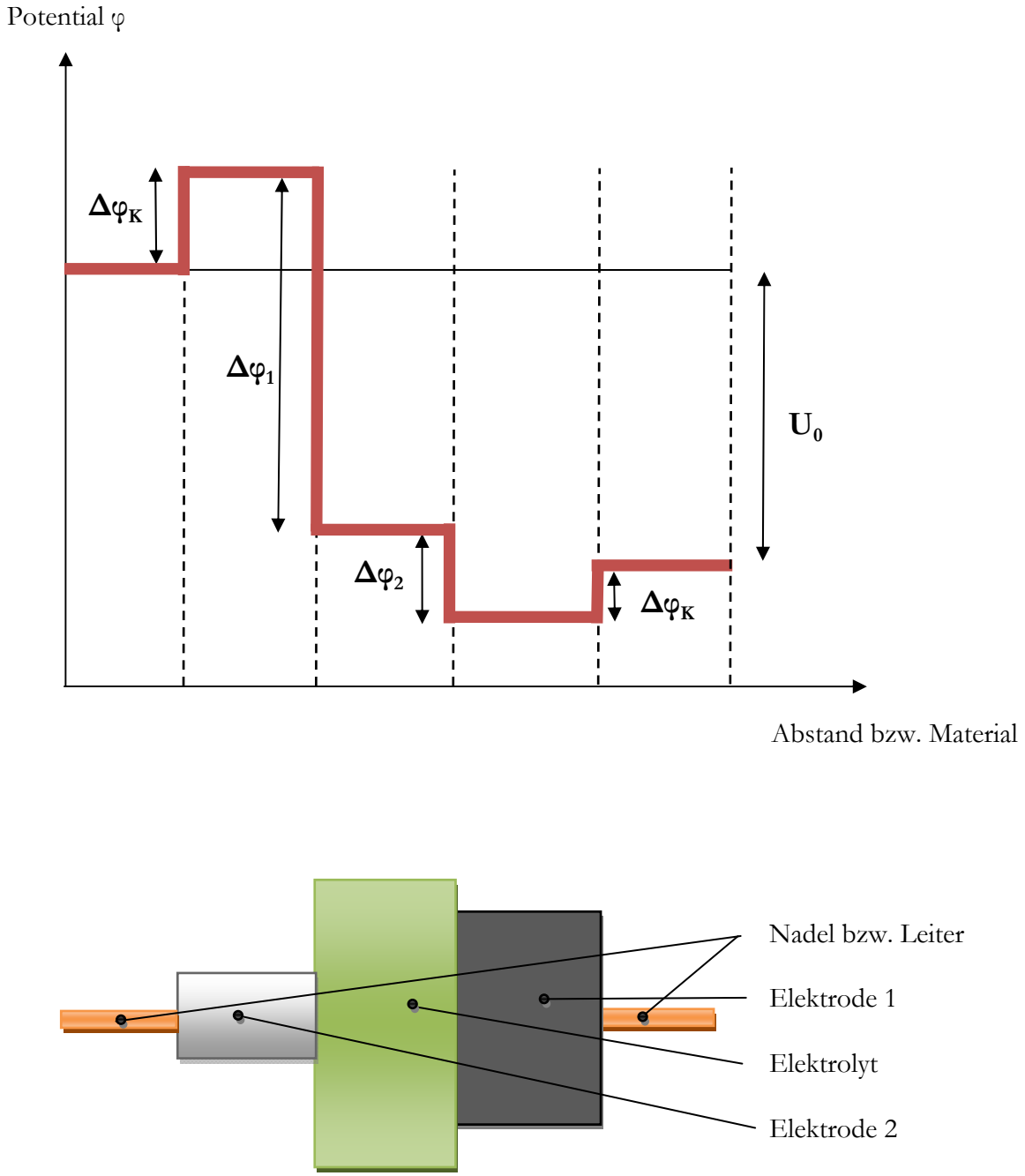

Abbildung 4 Kontaktpotential und Potentialverläufe der Elektrochemischen Zelle

Die Gleichgewichtszellspannung U_z setzt sich aus den beiden Galvanipotentialdifferenzen ($\Delta\varphi_1$ und $\Delta\varphi_2$) und den beiden Kontaktpotentialen ($\Delta\varphi_{K1}$ und $\Delta\varphi_{K2}$) zusammen. Die beiden Galvanipotentialdifferenzen unterscheiden sich auf Grund der unterschiedlichen Redoxpotentiale der beiden Metalle. Aufgetragen werden diese Redoxpotentiale in der elektrochemischen Spannungsreihe, bei der die Zellspannungen auf die Wasserstoffreaktion mit $E_0 = 0$ normiert sind. Für Kupfer (E (Cu) = +0,34 V) und Zink (E (Zn) = -0,76 V) beträgt die Differenz unter Standardbedingungen (Temperatur: 25°C, Druck.: 1,01325bar, Luftdichte: 1.184kg/m^2) 1,1 V. Diese Gleichgewichtszellspannung kann bestimmt werden. Dazu darf zwischen den zwei Elektroden keine elektrische Verbindung bestehen und die Spannung muss mit einem idealen Voltmeter (unendlichem Innenwiderstand) gemessen werden.

6.2 Kinetik von Elektrodenreaktionen

$U_{Kl} < U_0$ bedeutet Stromfluss in einer galvanischen Zelle, im Falle $U_{Kl} > U_0$ wird Elektrolyse betrieben.

$$\text{Galvanisches Element: } \Delta G + nFU_{Kl} < 0 \qquad \text{Formel 13}$$

$$\text{Elektrolysezelle: } \Delta G + nFU_{Kl} > 0 \qquad \text{Formel 14}$$

Die Größe der Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss wird als Überspannung bezeichnet:

$$\eta = \Delta\varphi - \Delta\varphi_0 \qquad \text{Formel 15}$$

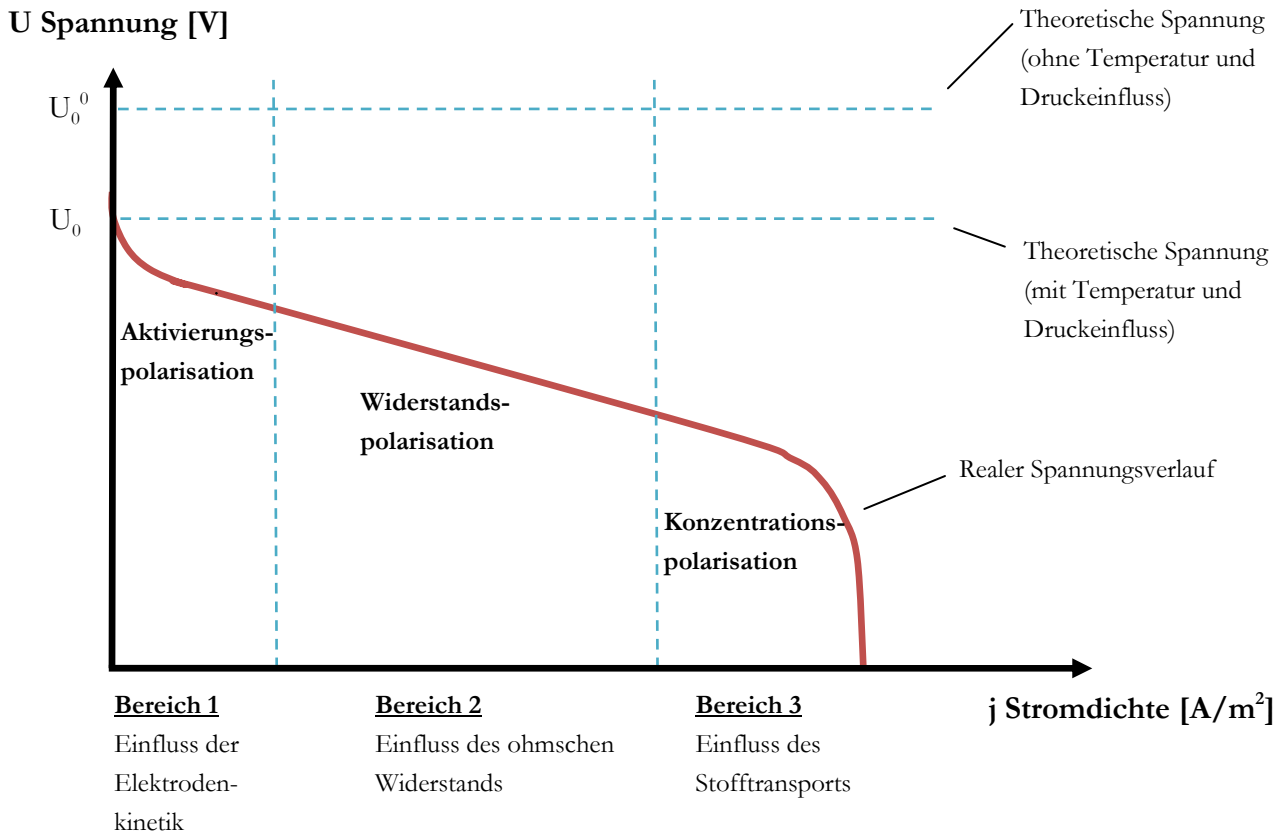

Abbildung 5 Strom/ Spannungskennlilnie

Die Verschiebung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss ist in Form einer Gesamt-Überspannung η durch zahlreiche Faktoren beeinflusst. Häufig ist bei kleinen Strömen die endliche Geschwindigkeit, mit der der Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze zwischen Elektrode und Ionenleiter stattfindet, entscheidend. Diese Durchtrittshemmung ist abhängig von beteiligten Spezies und von den Elektrolyten-und Elektrodeneigenschaften. Begrenzt wird der Strom in diesem Bereich also durch einen Raten bestimmenden Schritt der Ladungsübertragung, der durch die Butler-Volmerkinetik beschrieben wird. (Bereich 1)

Zu dieser stets vorhandenen Durchtrittshemmung kommen im Allgemeinen Hemmungen durch zu langsamen Stofftransport aus der Lösung zur Elektrodenoberfläche oder umgekehrt (Diffusionshemmung (Bereich 3)) oder durch nicht hinreichend gekoppelte Reaktionsschritte (Reaktionshemmung (Bereich 3)) wie Adsorption und Desorption.

Der zweite Bereich ist durch den ohmschen Widerstand des Elektrolyten bestimmt (Bereich 2).

Durchtrittsüberspannung:

Die Stromdichte j ist über die Reaktionsgeschwindigkeit k definiert welche als Produktmenge pro Zeit und Flächeneinheit definiert ist. (z.B. Mol pro Zeit und Fläche oder Formelumsatz pro Zeit und Fläche)

$$k = Be^{-\frac{\Delta G}{RT}} \qquad \text{Formel 16}$$

$$j = Fk \qquad \text{Formel 17}$$

B… Konstanter Vorfaktor

ΔG… Freie Aktivierungsenthalpie

Die Nettostromdichte setzt sich aus der Summe der Hin- und Rückreaktion (A,K) zusammen.

$$Me^{z+} + ze^{-} \rightleftarrows Me \qquad \text{Formel 18}$$

Diese gesamte Stromdichte beträgt dann:

$$j = j_A - j_K$$
$$Fk_A[Red] - Fk_K[Ox] = FB_A[Red]e^{-\frac{\Delta G_A}{RT}} - FB_K[Ox]e^{-\frac{\Delta G_K}{RT}} \qquad \text{Formel 19}$$

Nun soll die Verbindung zwischen Stromdichte j und Galvanipotentialdifferenz Δφ hergestellt werden.

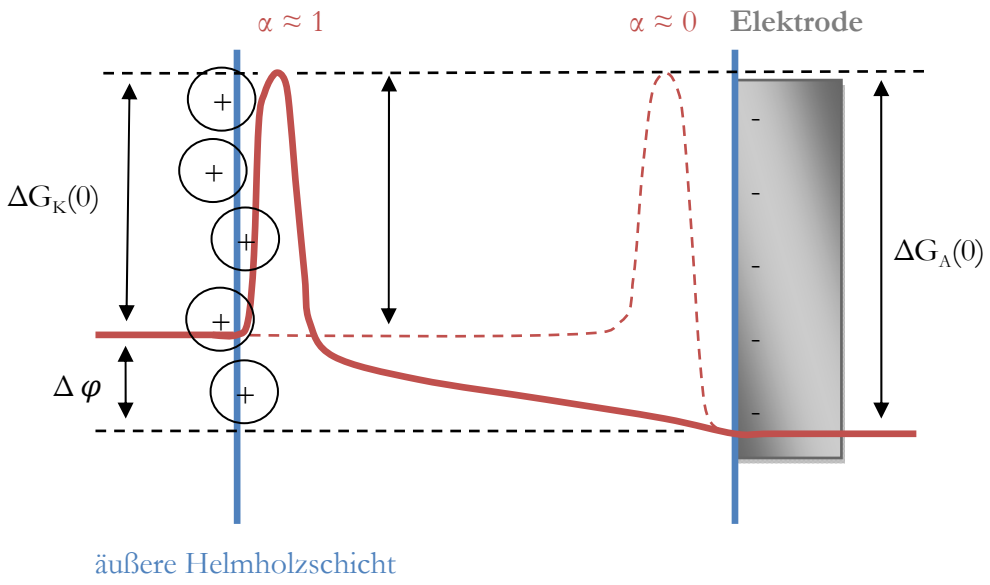

Abbildung 6 Aktivierungsenergien und Helmholzschicht

Der Parameter α heißt Durchtritts- oder Symmetriefaktor und gibt die relative Lage der Aktivierungsenergie zwischen den äußerer Helmholzschichten und Elektrode an (Abbildung 6).

$$\Delta G_K = \Delta G_K(0) + \alpha F \Delta\varphi \qquad \text{Formel 20}$$

$$\Delta G_A = \Delta G_A(0) - (1-\alpha) F \Delta\varphi \qquad \text{Formel 21}$$

Eingesetzt in Formel 17 ergibt das für die Stromdichte j als Funktion der Potentialdifferenz Δφ:

$$j = FB_A[Red]e^{-\frac{\Delta G_A(0)}{RT}} e^{-\frac{(1-\alpha)F\Delta\varphi}{RT}} - FB_K[Ox]e^{-\frac{\Delta G_K(0)}{RT}} e^{-\frac{\alpha F\Delta\varphi}{RT}} \qquad \text{Formel 22}$$

Wird nun $\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \eta$ mit der Überspannung (Formel 15) für die Potentialdifferenz eingesetzt liefert dies die Butler-Volmer-Gleichung:

$$j = j_0 (e^{-(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta}) \qquad \text{Formel 23}$$

$$\text{mit } f = \frac{F}{RT} \text{ und } j_0 = FBe^{-\frac{\Delta G_A(0)}{RT} + \Delta\varphi^0}$$

6.3 Die Wasserstoffelektrode

In wässriger Lösung läuft die Wasserstoffreaktion in saurem pH-Bereich nach der Bruttogleichung

$$H_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2H_3O^+ + 2e^- \qquad \text{Formel 24}$$

im basischen Bereich nach

$$H_2 + 2OH^- \rightleftarrows 2H_2O + 2e^- \qquad \text{Formel 25}$$

ab. In neutralen Lösungen können beide Reaktionen ablaufen. An vielen Metallen wird der Wassersoff adsorbiert ($H_{2,aq} \rightarrow H_{2,ad}$), mit Hilfe der Adsorptionswärme in atomaren Wasserstoff aufgebrochen ($H_{2,ad} \rightarrow 2H_{ad}$) und ionisiert werden. Diese Reaktion ist hier beschrieben anhand anodischer Richtung in saurem Elektrolyten:

$$H_{ad} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + e^- \qquad \text{Formel 26}$$

Anschließend erfolgt der Abtransport der gebildeten H_3O^+-Ionen aus der Doppelschicht mittels Diffusion und Konvektion. Die Reaktionen sind umkehrbar und führen dann zur H_2 -Abscheidung [4]. Dabei sind mechanistisch 2 Reaktionswege zu unterscheiden.

Der Volmer-Tafel-Mechanismus ist ein chemischer Rekombinationsprozess:

$$2(H^+ + e^-) \rightleftarrows 2H_{ad}$$
$$2H_{ad} \rightleftarrows H_{2,ad}\ (Volmer - Tafel - Mechanismus) \qquad \text{Formel 27}$$

Der Volmer-Heyrowsky Mechanismus ist ein elektrochemischer Rekombinationsprozess der adsorbierten Wasserstoffatome. Dabei reagiert der schon vorhandene absorbierte atomare Wasserstoff H_{ad} mit einem hydratisierten Wasserstoff-Ion $(H_{aq}^+)_{Oberfläche}$ und einem Elektron zu einem adsorbierten Wasserstoffmolekül ($H_{2,ad}$):

$$H^+ + e^- \rightleftarrows H_{ad}$$
$$H_{ad} + H_{aq}^+ + e^- \rightleftarrows H_{2,ad}\ (Volmer - Heyrowsky - Mech.) \qquad \text{Formel 28}$$

Wasserstoffoxidation läuft bei schnellem Stofftransport bereits bei geringen Überspannungen in passendem Elektrolyten mit hoher Stromdichte ab. Zum Beispiel Wasserstoffoxidation an platinkatalysierten Gasdiffusionselektroden in Wasserstoff-Sauerstoffbrennstoffzellen mit $j=0{,}5Acm^{-2}$ bei $\eta=100mV$ (80°C, alkalische Lösung)[4].

Die Abläufe in der Zelle werden durch viele Faktoren beeinflusst. Abhängig von pH-Wert, Stromdichte, vom Material des verwendeten Elektrokatalysators und der Oberfläche des Katalysators sind verschiedene Reaktionswege an der Wasserstoffelektrode möglich. Auf diesen unterschiedlichen Wegen können dann verschiedene Teilreaktionen gehemmt sein. Als ratenbestimmender Schritt wird der langsamste Teilschritt des insgesamt schnellsten Reaktionswegs bezeichnet, da er für das elektrochemisch charakteristische (stromlimitierende) Verhalten der Elektrodenreaktion verantwortlich ist. Durch Veränderung der Stromdichte beispielsweise kann es zu Veränderungen in der Kinetik der einzelnen Elementarschritte kommen. Dadurch können bei verschiedene Stromdichten (wie in Abbildung 5 gezeigt) unterschiedliche Elementarschritte ratenbestimmend sein.

6.4 Anode Ni/YSZ an einer Festelektrolytbrennstoffzelle

Der große Unterschied bei der Betrachtung von Zellen mit Flüssig-und Festelektrolyten ist der Mechanismus des ablaufenden chemischen Prozesses. In der „Flüssigzelle“ wird der Wasserstoff im Elektrolyten an der Zwei-Phasengrenze zwischen Gas und Elektrolyt im flüssigen Elektrolyt gelöst und diffundiert durch den Elektrolyten zur Elektrode wo die Oxidation abläuft. Mechanistisch geschieht die Oxidation also an einer Zweiphasengrenze[4]. Im Falle von Festelektrolyten wird der Wasserstoff über die Gasphase geliefert, und kann direkt an der Metallelektrode absorbiert werden. Die absorbierte Spezies (höchst wahrscheinlich H_{ad}) kann anschließend mittels Diffusion zur Dreiphasengrenze (Elektrode, Elektrolyt, Gas) transportiert werden. Dieser Reaktionsweg wird üblicherweise als Elektroden- Oberflächenpfad bezeichnet. Eine weiter Möglichkeit ist ein Transport von Wasserstoff zur Zweiphasengrenze(Elektrolyt, Elektrode) durch die Elektrode hindurch. Dieser Mechanismus wird als Volumspfad bezeichnet. Als dritte Möglichkeit soll noch der Elektrolyt-Oberflächenpfad angeführt werden, mit Adsorption auf dem Elektrolyten und Transport auf der Elektrolytoberfläche zum Ort der Ladungsübertragung (Oxidation). Im Unterschied zum flüssigen Elektrolyten sind somit zwei Gruppen von Reaktionen klar unterscheidbar. Einerseits gibt es Reaktionen die, unter O^{2-} Ein- und Ausbau, an der 3 Phasengrenze (3PG) ablaufen und deren Reaktionsrate oft von der Länge der Dreiphasengrenze bestimmt wird (dies ist nicht der Fall wenn zB. Adsorption der ratenbestimmende Schritt ist). Andererseits können Reaktanten (zumindest theoretisch) sowohl durch die Elektrode als auch entlang der aus Elektrolyten und Elektrode gebildeten Zweiphasengrenze diffundieren und an dieser reagieren.

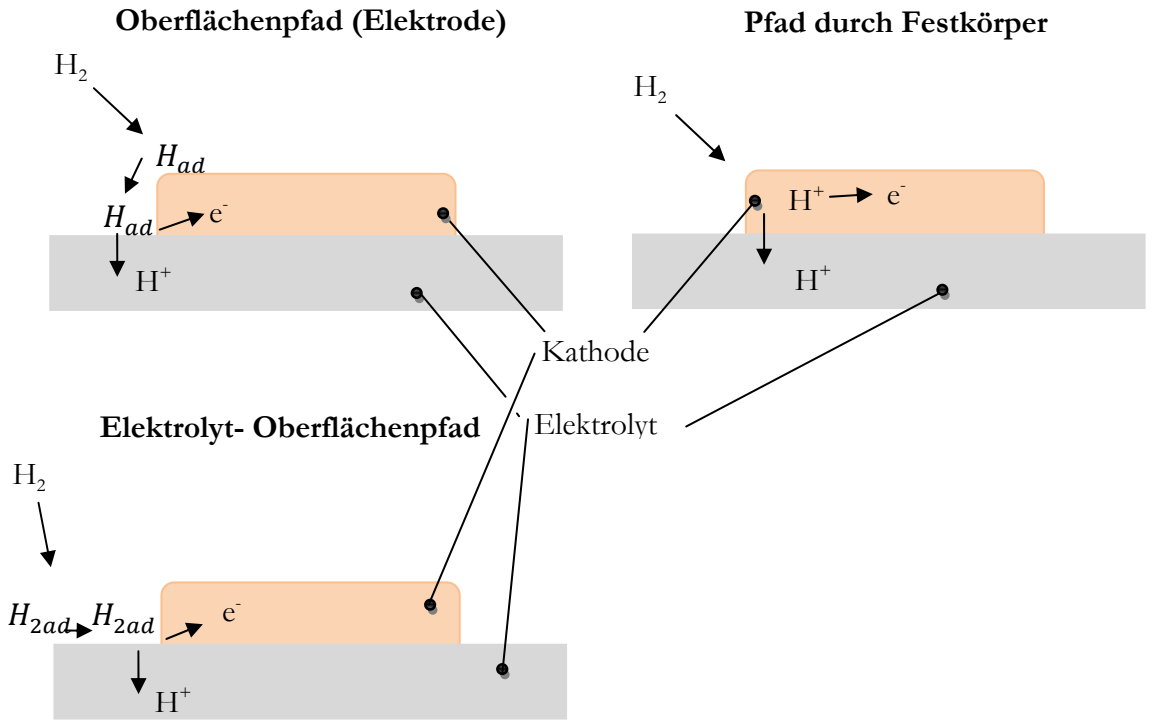

Abbildung 7 Mögliche Reaktionswege der Wasserstoffoxidation in SOFCs, H^+ Reagiert auf Sauerstoffionenleitern jeweils mit O^{2-} zu H_2O.

Trotz der vielen zur Verfügung stehenden experimentellen Daten ist selbst die einfache Reaktion der Wasserstoffoxidation in der Festkörperelektrochemie quantitativ und mechanistisch nicht vollständig verstanden[13].

Die Gleichung kann allgemein (in Kröger- Vink Notation) geschrieben werden als:

$$H_{2,gas} + O_{O\,YSZ}^{X} \rightleftarrows H_2O_{gas} + V_{O\,YSZ}^{\cdot\cdot} + 2e'_{Ni} \qquad \text{Formel 29}$$

Über die Reaktion an der Anode lässt sich sagen, dass die Untersuchungen der Reaktionen an der Drei-Phasen-Grenze den Schlüssel zum Verständnis der Abläufe liefern könnte [14]. Doch obwohl es sehr wahrscheinlich ist, dass im Fall von Nickel und Platin die Dreiphasengrenze das entscheidende Gebiet der Reaktionen ist, gibt es unterschiedliche mechanistische Vorhersagen. Abbildung 7 zeigt einige mögliche Reaktionen. Jeder dieser Adsorptionsschritte ist reversibel und liefert ein Elektron, wobei H^+ dann i.a. mit O^{2-} zu H_2O reagiert.

Im folgenden Absatz werden einige detaillierter Modelle aus der Literatur mit möglichen Reaktionswegen kurz skizziert und besprochen. In Abbildung 8 sind die theoretischen Modelle mit mechanistischem Ablauf gemäß Vogler[13] zu sehen.

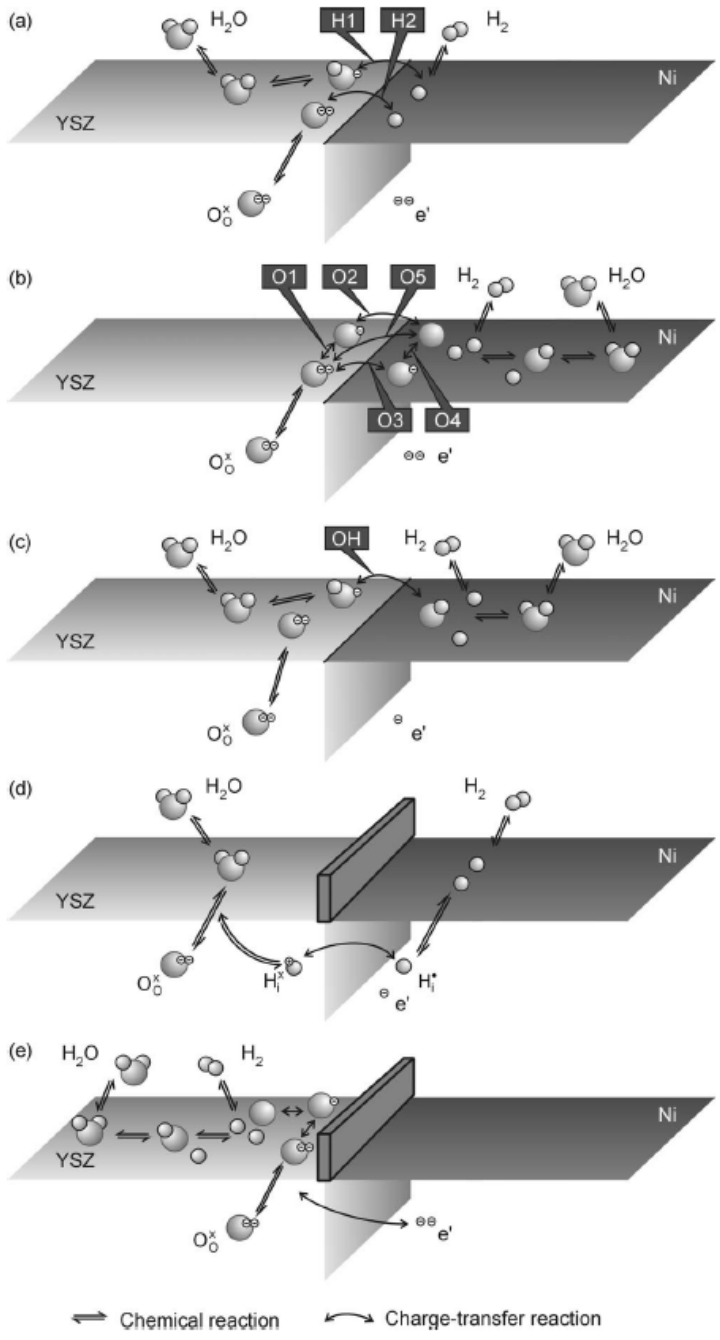

Abbildung 8 Elementare Kinetik an Ni/YSZ Dreiphasengrenze[13]

(a) Wasserstoff-Spillover: Auf dem Nickel adsorbierter Wasserstoff diffundiert auf die YSZ Oberfläche und verbindet sich dort entweder mit einem OH^- Ion (H1 Reaktion) oder einem Sauerstoffion (H2 Reaktion). Die Reaktion würde durch mehr Wasser in der Gasathmosphäre eher gehemmt als beschleunigt. Da diese Reaktion an der Grenze zwischen Keramik und Metall abläuft, wäre der durch sie verursachte Polarisationswiderstand dreiphasenlängenabhängig.

(b) Sauerstoff-Spillover: Sauerstoffionen (O_{YSZ}^{2-}) aus dem Elektrolyten werden von der Keramik- zur Nickeloberfläche transportiert. Dabei durchlaufen die Sauerstoffionen zwei Ladungsübertragungen, die vor, während, oder nach dem Sprung von der Keramik auf das Metall erfolgen können. Auf dem metallischen Nickel liegt Sauerstoff dabei in atomarer adsorbierter Form vor. Wie Reaktion (a) wird diese Reaktion durch zusätzliche H_2O Moleküle in der Gasphase nicht beschleunigt. Auch diese Reaktionsrate wäre wie in Modell (a) dreiphasenlängenabhängig.

(c) Hydroxyl-Spillover: Sauerstoff wird aus dem YSZ ausgebaut, bildet mit einem H_2O Molekül (auf YSZ adsorbiert) zwei OH^- Ionen und wandert auf die Metallseite. Dort reagiert es mit dem dissoziativ adsorbiertem Wasserstoff zu Wasser. Da Wasser an der Reaktion beteiligt ist, kann diese durch den H_2O-Gehalt der Gasphase beeinflusst werden. Wie (a) und (b) wäre auch dieser Prozess von der Dreiphasenlänge abhängig.

(d) Direkter-Wasserstofftransfer: Diese Reaktion läuft an der Zweiphasengrenze zwischen Nickel und YSZ ab. Zwischen Nickel und YSZ diffundiert atomarer Wasserstoff im Nickel wodurch der Ladungsaustausch stattfindet. Der Wassererstoff (H_i^x) im Zwischengitterplatz des Nickels bildet, mit dem Sauerstoff (O_o^x) aus dem YSZ H_2O. Da die Reaktion überall zwischen den beiden Festkörpern abläuft, skaliert dieser Prozess mit der Zweiphasengrenzfläche vorausgesetzt, der Abtransport des entstandenen H_2O erfolgt ausreichend schnell. Die Balken symbolisieren mögliche Verunreinigungen.

(e) Reaktiver Elektrolyt: Dieses Modell beschreibt die Möglichkeit der Wasserstoffadsorption am Elektrolyten. Hier dient die Elektrode nur zum Ladungsabtransport. Das heißt alle Reaktionsschritte laufen an der Elektrolytoberfläche ab. Der Wasserstoff wird am YSZ aufgespalten und reagiert mit dem ebenfalls aus dem YSZ kommenden Sauerstoff. Da dieser Prozess von der Diffusionslänge der Elektronen und Sauerstoffatome im Elektrolyten abhängig ist, ist dieser Effekt für hinreichend kleine Diffusionslängen dreiphasenlängenabhängig. Die Balken symbolisieren mögliche Verunreinigungen.

In Abbildung 9 werden zwei Modelle von Mogensen und Skaarup sowie Holtappels und von Jiang et al. beschrieben.

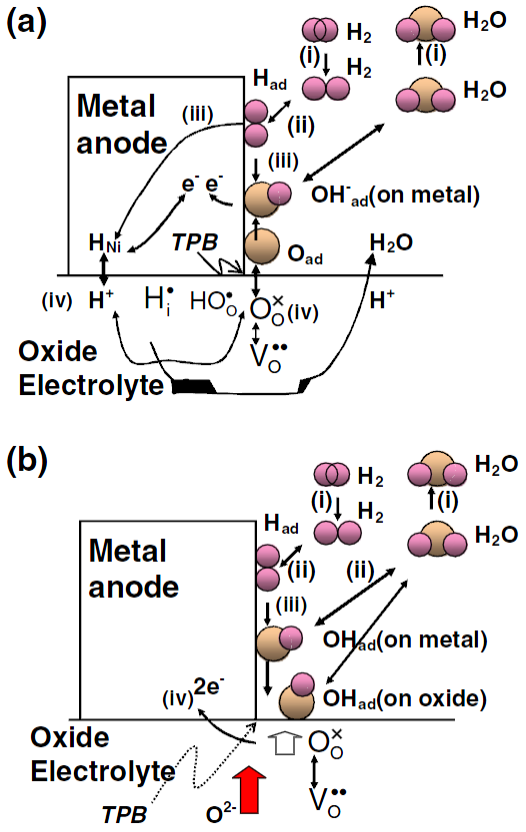

Abbildung 9 Zwei Modelle für Reaktionswege[15]

(a) Modell von Mogensen und Skaarup sowie Holtappels [16]: In diesem Modell werden zwischenzeitlich Wasserstoff und Hydroxyl an der Ni/YSZ- Grenzfläche angelagert. Nickel kann Wasserstoff sehr gut aufnehmen (Löslichkeit in Ni: $H/M \approx 10^{-4}$, Diffusion: $D_H \approx 10^{-5} - 10^{-4}$ cm^2s^{-1}) und kann damit die Reaktion in diesem Modell beeinflussen.

(b) Modell von Jiang et al. [17]: Vom H_2O und H_2 Gasgemisch lagert sich H_2O bevorzugt an der Nickeloberfläche an. Dieses bildet dann OH-Ni Adsorbate. Der Wasserstoff wird ebenfalls an der Metalloberfläche adsorbiert.

$$H_{ad} - S_M \text{ und oder } H_{ad} - O - S_M \rightarrow H_{ad,oxide}(an\ TPB) \qquad \text{Formel 30}$$

$$O^{2-}(oxide) + 2H_{ad,oxide} \rightarrow H_2O + 2e^-(oxide, nahe\ TPB) + V_O^{\cdot\cdot}(oxide) \qquad \text{Formel 31}$$

S_M… aktiver Metalloberflächenplatz für Adsorbtion

O-S_M… aktiver Metalloberflächenplatz mit O_{ad} Nachbar

6.5 Arrhenius-Plot und Leitfähigkeit

Eine Möglichkeit der Quantifizierung kinetischer Experimente ist die Darstellung der Messwerte im Arrhenius-Plot. In diesem werden $\ln\left(\frac{1}{R}\right)$ (bzw. $\ln(\sigma)$) gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_A}{k_B T}} \qquad \text{Formel 32}$$

Dadurch kann aus der Steigung der Gerade die Aktivierungsenergie E_A bestimmt werden (zu sehen in Formel 32 und Abbildung 10). Die Annahme zu Berechnung der Leifähigkeit beruht darauf, dass nur ein Prozess beim Ladungsübertrag beteiligt ist. Der abgelesene Wert entspricht dann genau der Aktivierungsenergie des betrachteten Prozess.

Diese Annahme stimmt für die Leitfähigkeit im Elektrolyten, da angenommen werden kann, dass der Sprung des Sauerstoffs O^{2-} an Leerstellen, den einzigen beteiligte Prozess darstellt. Bei komplizierteren Abläufen wie Elektrodenprozessen sind in der Regel mehrere Prozesse beteiligt. Dennoch kann als Vereinfachung der Elektrodenleitwert $\frac{1}{R_{Pol}}$ durch einen Schritt, den sogenannten ratenbestimmenden Schritts und damit durch eine Aktivierungsenergie beschrieben werden.

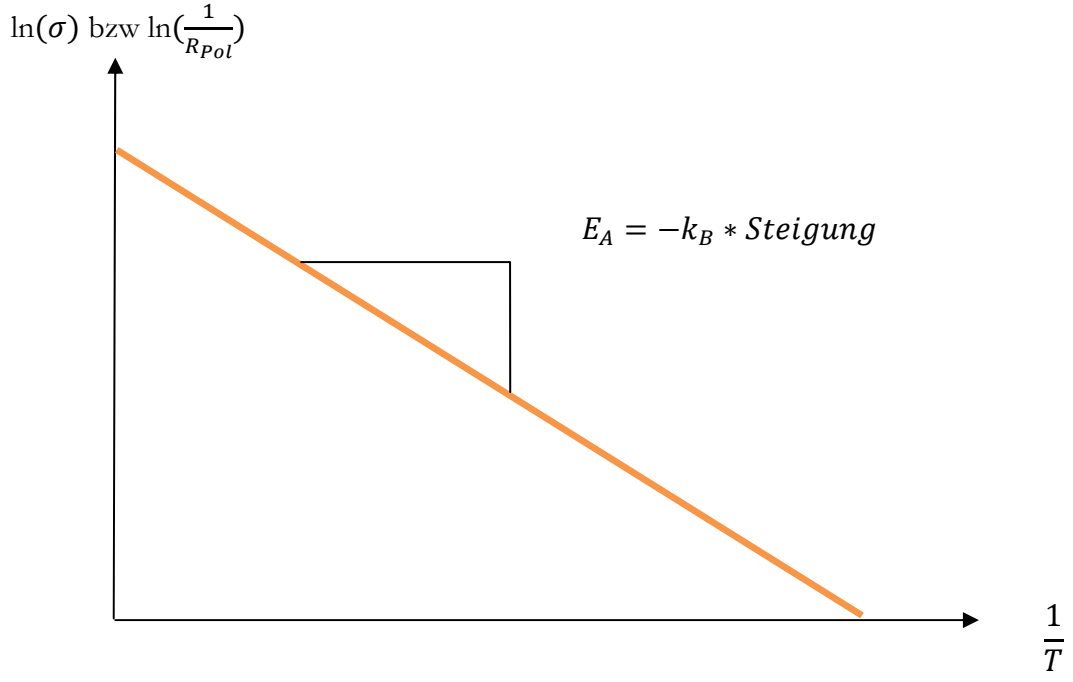

Abbildung 10 Arrhenius-Plot mit Ablesung der Aktivierungsenergie

6.5.1 Temperaturmessung

Die Temperaturregelung erfolgt durch ein in den Ofen eingebautes Thermo-Element. Dieses ist an der Kontaktfläche der Probe mit dem Ofen montiert und gibt so die Temperatur an der Unterseite der Probe wieder. Durch die Keramik und auch durch den Wärmeübergang auf die Metallelektrode entsteht ein Temperaturgradient, da die Probe nur einseitig von unten beheizt wird. Zusätzlich wird über die Kontaktnadeln Wärme entzogen. Dieser Effekt kann durch dünne Nadeln verkleinert werden. Eine weiterer Temperaturunterschied kommt durch elektrische Schirmungsplättchen, die zwischen Probe und Ofen platziert werden, zustande. Aus diesen Gründen entspricht die Temperatur der gemessenen Elektrode nicht der Set-Temperatur, die am Steuergerät des Ofens eingestellt wird. Abhilfe schafft die Möglichkeit, die Temperatur der gemessenen Elektrode über die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten YSZ zu berechnen [18]: Die Leitfähigkeit des Elektrolyten YSZ σ_{ion} lässt sich dank der einfachen kreisförmigen Geometrie der Elektrode (Durchmesser d_{me}) mit dem Engewiderstand des YSZ R_{bulk} verknüpfen [7]. Die folgende Formel ist allerdings nur für kreisförmige Elektroden zulässig:

$$\sigma_{ion} = \frac{1}{2 * R_{bulk} * d_{me}} \qquad \text{Formel 33}$$

Die Leifähigkeit ist in diesen Temperaturbereichen exponentiell von der Temperatur abhängig. Dadurch kann sie in sogenannter Arrheniusform angeschrieben werden (Formel 32).

Die Aktivierungsenergie wird aus der Steigung des Arrheniusplots (Kapitel 6.5), bei dem $\ln(\sigma)$ über $\frac{1}{T}$ aufgetragen werden, errechnet. Die entsprechende Leifähigkeit wurde an einem YSZ-Einkristall in sogenannter „makroskopischer Anordnung“ im Temperaturbereich von 200-1000°C bestimmt (siehe Abbildung 11).

Temperatur-Bereich	E_a	σ_0
200-550°C	1,136	21091,8 $[\frac{1}{\Omega\,\mathrm{cm}}]$
>700°C	0,767	157,9 $[\frac{1}{\Omega\,\mathrm{cm}}]$

Tabelle 1 Aktivierungsenergie und Leitfähigkeit für die beiden Temperaturbereiche

Werden die Aktivierungsenergie und die Leitfähigkeit des Elektrolyten YSZ in Formel 34 eingesetzt, kann auf die tatsächliche Temperatur der Mikroelektrode rückgerechnet werden:

$$T = \frac{E_A}{k * \ln\left(\frac{\sigma_{ion}}{\sigma_0}\right)} \qquad \text{Formel 34}$$

Diese einfache lineare Näherungsformel gilt allerdings nur im unteren (bis 550°C) beziehungsweise oberen Bereich (ab 675°C) der Kurve aus Abbildung 11. Vor allem der Bereich des „Knicks“ zwischen den genannten Bereichen kann mit Formel 34 nicht beschrieben werden.

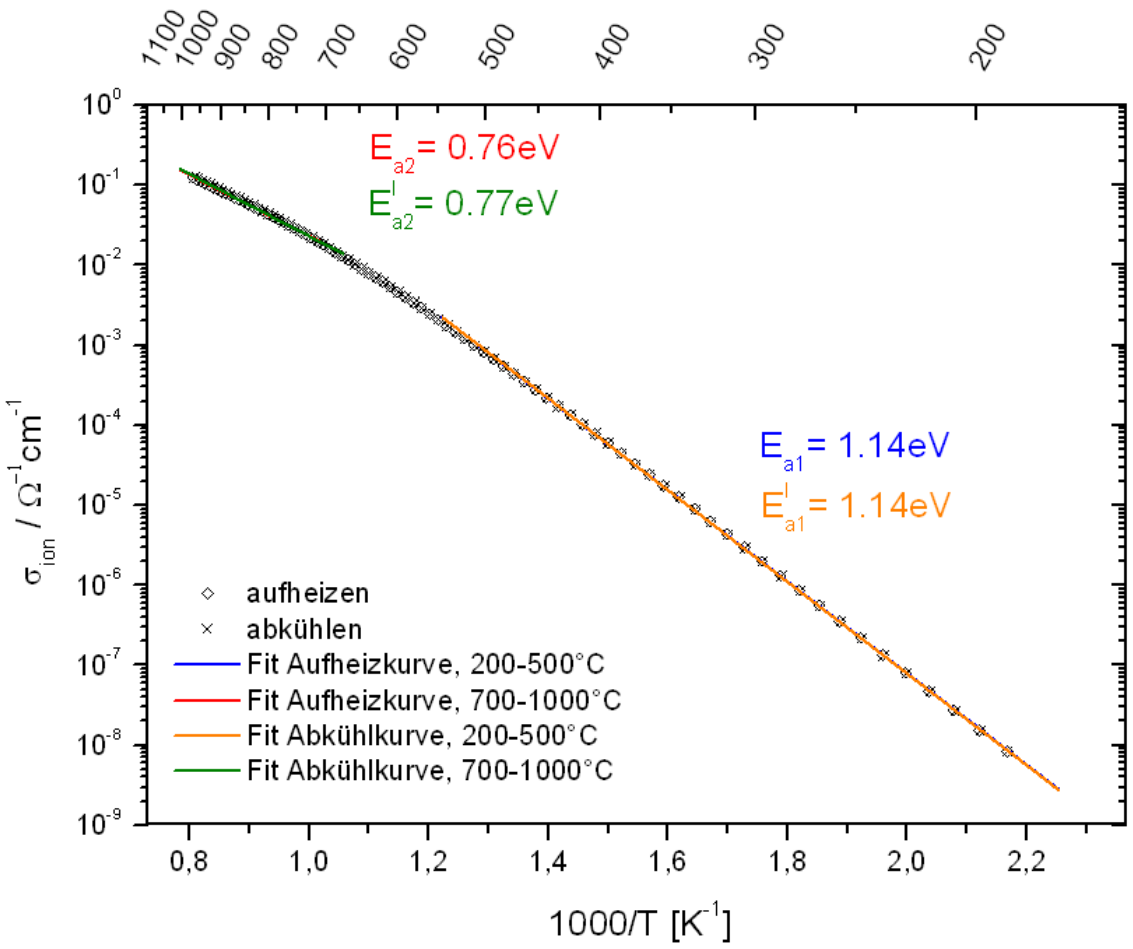

Abbildung 11 Messkurve der Leitfähigkeit von Einkristallen mit Polynom- Fit

Eine pragmatische, wenn auch physikalisch nicht interpretierbare Lösung ist die Beschreibung der Leitfähigkeit-Temperatur-Beziehung mit einem Polynom fünfter Ordnung:

$$T = \frac{1}{Fitpolynom}$$ Formel 35

$$= \frac{10^4}{4{,}797 - 4{,}34801 * \sigma_{ion} - 1{,}00649 * \sigma_{ion}{}^2 - 0{,}198446 * \sigma_{ion}{}^3 - 0{,}0195494 * \sigma_{ion}{}^4 - 0{,}000757244 * \sigma_{ion}{}^5}$$

6.6 Impedanzspektroskopie:

In der zu bauenden Mikrokontaktapparatur ist Impedanzspektroskopie eine mögliche Messmethode. Bei dieser Art der Messung wird die Probe für eine AC-Messung in Zweipunkt-Methode mit Nadeln kontaktiert und frequenzabhängig deren Impedanz bzw. Leitwert gemessen. Diese Art der Messung ermöglicht die Trennung von kapazitiven, ohmschen und induktiven Eigenschaften sowohl von Materialien als auch von chemischen Prozessen. Induktivitäten werden im Folgenden vernachlässigt. Die komplexen Impedanzen resistiver (Z_R) und kapazitiver (Z_C) Prozesse sind wie folgt definiert [7]:

$$Z_R = R \qquad [R = \varrho \frac{l}{A} = \frac{1}{\sigma}\frac{l}{A}]$$ Formel 36

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \qquad [C = \varepsilon \frac{A}{l}]$$ Formel 37

ϱ… Spezifischer Widerstand

l… Länge

A… Fläche bzw. Querschnitt

ω… Kreisfrequenz

In festen Ionenleitern beispielsweise fließt der Strom über einen resisitven bzw. kapazitiven Pfad parallel durch das sogenannte RC- Glied ab. Daraus folgt:

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + \frac{1}{i\omega C} \rightarrow Z_{RC} = \frac{R}{1 + i\omega RC}$$ Formel 38

Impetanzspektrum eines RC-Glieds (Abbildung 12):

Der Winkel φ zwischen der Ortskurve (reelle Achse) und Vektor 2 gibt die Phasenverschiebung des jeweiligen Punktes an. Bei Variation der Frequenz ist es möglich, die zwei Extremfälle und alle kombinierten Zustände dazwischen zu untersuchen.

- Sehr niedrige Frequenz (Fall [1]): Strom fließt fast ausschließlich über reellen Widerstand mit einer Phasenverschiebung φ von 0°. Zu sehen an Pfeil [1] bzw. Weg [1].
- Sehr hohe Frequenz (Fall [3]): Strom fließt fast ausschließlich über Kapazitiven Widerstand mit einer Phasenverschiebung φ von 90°. Zu sehen im Ursprung [3] bzw. Weg [3].

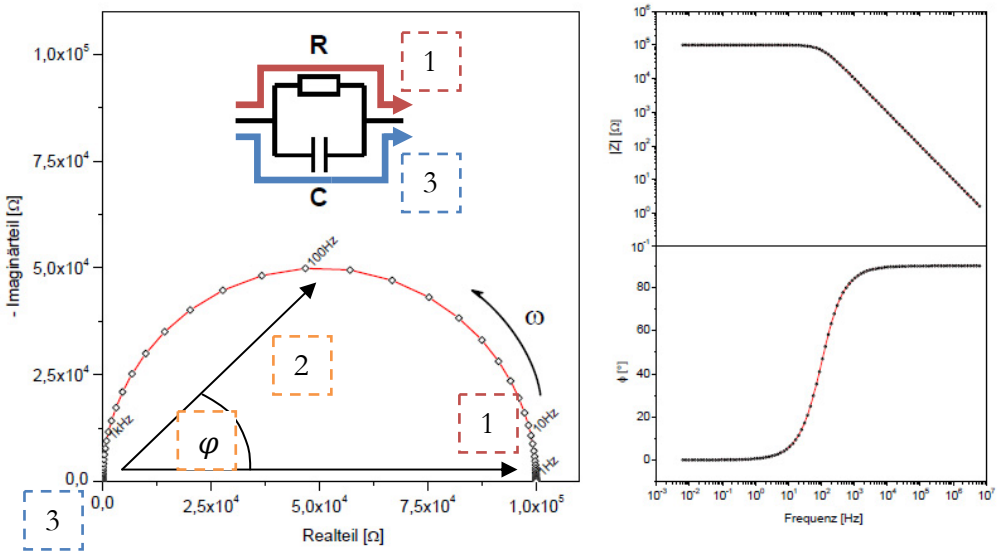

Abbildung 12 Simuliertes Impedanzspekrum eines RC-Gliedes mit Interpretation

Kombination von mehreren RC-Gliedern (Abbildung 13):

- Bei hohen Frequenzen in (Punkt [1] im Spektrum) wird der Strom über beide Kondensatoren fließen (Pfeil [1]).
- Bei mittlerer Frequenz (Punkt [2]) fließt der Strom im ersten RC-Glied über den Widerstand R_1, im zweiten RC-Glied fließt der gesamte Strom über den Kondensator C_2 und schließt den Widerstand R_2 somit kurz. Auf der Realachse ist nun nur noch der Widerstand R_1 zu sehen.
- Im letzten Punkt [3] fließt der gesamte Strom über die beiden reellen Widerstände R_1 und R_2.
- Am Scheitelpunkt des Impedanzspekrums in der komplexen Impedanzebene fließt der Strom zu gleichen Teilen über Kapazität und reellen Widerstand. Aus den gleichgesetzten

Widerständen kann so die zugehörige Kreisfrequenz ω_r errechnet werden. Daraus ergibt sich eine geometrieunabhängige Materialkonstante:

$$Z_R = Z_C \quad , \quad \left|\frac{1}{\sigma}\frac{l}{A}\right| = \left|\frac{l}{i\omega_r \varepsilon A}\right| \qquad \text{Formel 39}$$

$$\omega_r = \frac{\sigma}{\varepsilon} \;\; oder \;\; \omega_r = \frac{1}{RC} \quad (\omega_r = 2\pi f) \qquad \text{Formel 40}$$

Beispiel für zwei zu untersuchende Schichten: $R_1 < R_2$, $C_1 < C_2$. Dies entspricht einer Serienschaltung zweier RC-Glieder (Abbildung 13):

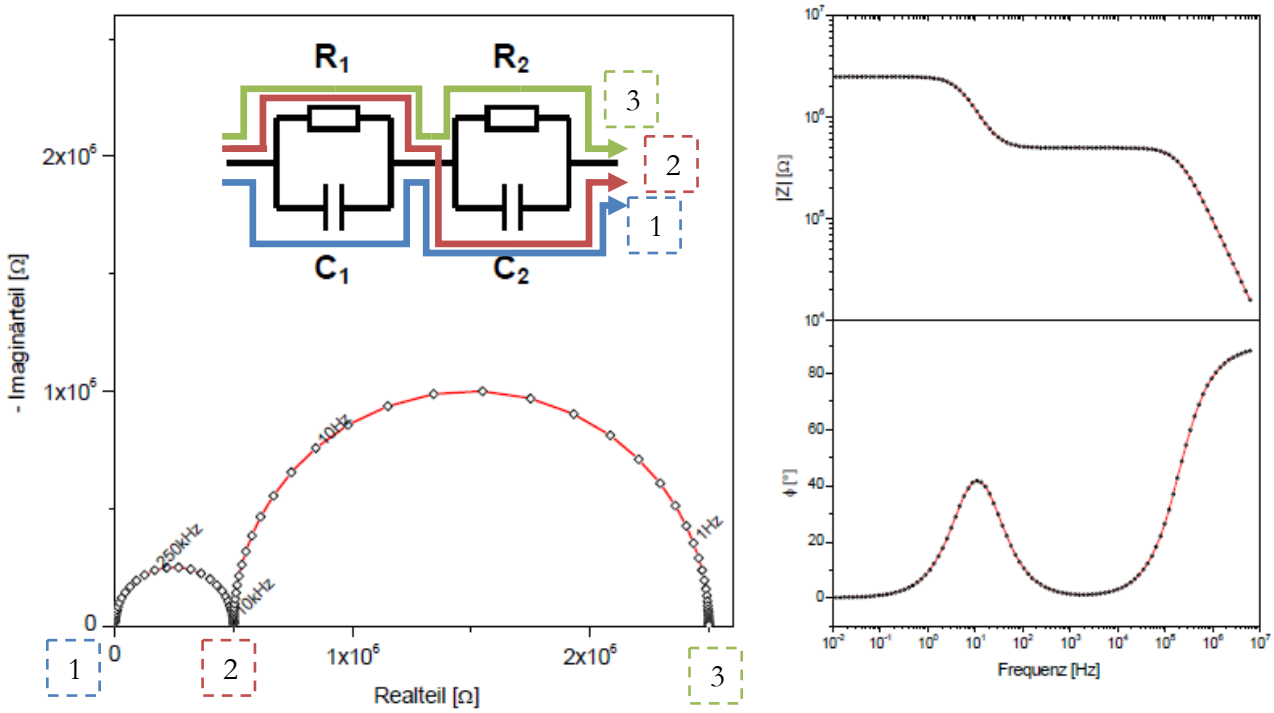

Abbildung 13 Simuliertes Impedanzspekrum zweier RC-Glieder mit Interpretation

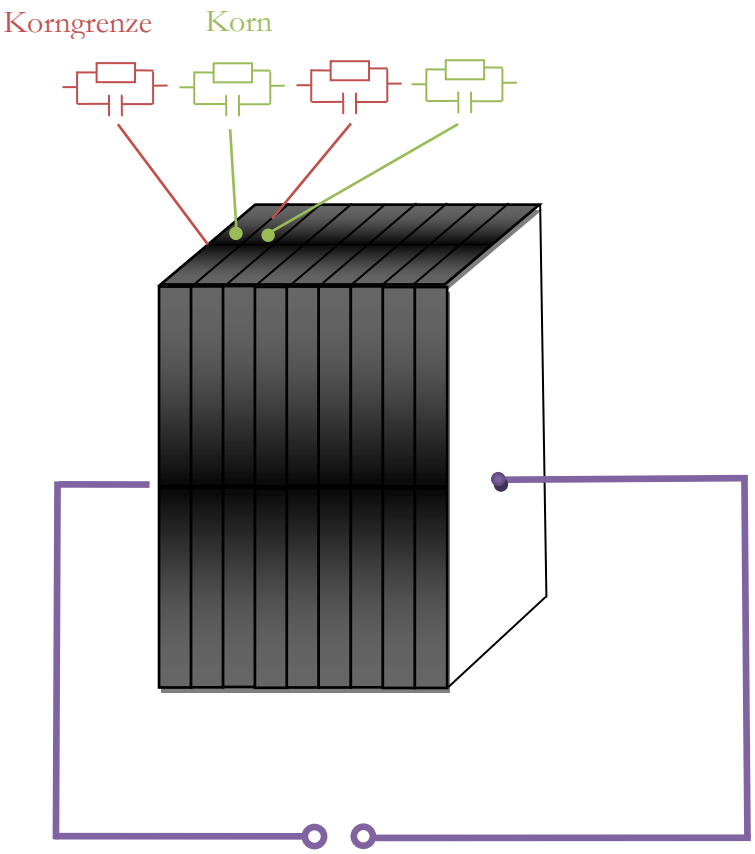

Abbildung 14 Polykristalliner Elektrolyt mit symbolisierten Korngrenzen und Schichten

Wird der Elektrolyt ohne Elektrode betrachtet, sind im Spektrum typischerweise zwei verschiedene RC-Glied Anteile zu sehen. Diese lassen sich wie in Abbildung 14 gezeigt, mit den verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Korngrenzen und der Elektrolytschichten (Körner hier nur eindimensional gezeichnet) erklären. Im Idealfall hat ein Material nur rein kapazitive und resisitve Eigenschaften. Wird nun zusätzlich eine Elektrode in die Messkette geschaltet, sind dann im Idealfall drei getrennte RC-Glieder zu sehen.

Bei der Messung an realen Proben sehen die Messergebnisse meist nicht ideal aus. Die drei häufigsten Einflüsse bzw. Probleme werden hier kurz erklärt:

- Liegt die charakteristische Frequenz eines zu untersuchenden Materials bzw. Prozesses weit außerhalb der Messgrenzen ist es nicht möglich, diese zu erfassen. Die Messgrenzen der verwendeten Messgeräte (Novocontrol) liegen zwischen 3 MHz und der durch die Wartezeit limitierte tiefste Frequenzen (im mHz Bereich).
- Oft liegen Halbkreise vor, die nicht eindeutig zuordenbar sind. Ohne Zusatzexperimente in denen zum Beispiel die Variation des umgebenden Gases, die Temperatur, Materialeigenschaften, Geometrieeigenschaften, uvm… bestimmt werden, können diese

Kurven meist nicht eindeutig physikalischen oder chemischen Prozessen zugeordnet werden.

- Oft führen bekannte oder unbekannte Phänomene zu „plattgedrückten“ Halbkreisen die dann „depressed“ genannt werden. Solche Kurven werden statt mit einem idealen Kondensator mit einem „Element konstanter Phase“ angepasst (Kapitel 6.6.1.2)

6.6.1 Ersatzschaltbilder

Aus theoretischen Überlegungen über den chemischen Ablauf von Reaktionen an einer Modellelektrode können unterschiedliche Modelle erdacht werden. Aus diesen resultieren dann in Folge verschiedene Ersatzschaltbilder. Die Parameter der Elemente im Ersatzschaltbild werden an die Messergebnisse angepasst. Dieser Prozess wird im Laborjargon als „fitten“ bezeichnet. Zunächst werden alle möglichen Teilschritte der Reaktion aus elektrischen Schaltungsbildern zusammengestellt. Diese mathematischen Modelle werden dann durch Variation der einzelnen Parameter an die Messkurven angepasst. Die Kurve mit geringsten statistischen Abweichungen (vorausgesetzt sie ist nicht überparametrisiert) wird dann oft zum Auswerten der Daten verwendet. Der Prozess wird durch diese Daten allerdings nicht automatisch physikalisch korrekt beschrieben. Die Korrektheit der physikalischen Interpretation kann zum Beispiel durch Variation der Geometrie überprüft werden.

Zu den in den Ersatzschaltbildern verwendeten gewöhnlichen Bauteilen wie den bereits erwähnten Widerständen und Kondensatoren kommen noch zusätzliche kompliziertere, beziehungsweise wegen der nicht Idealität der Prozesse leicht veränderte Bauteile zum Einsatz. Hier werden die zwei in dieser Arbeit verwendeten Bauteile kurz erklärt.

6.6.1.1 Gerischer Element

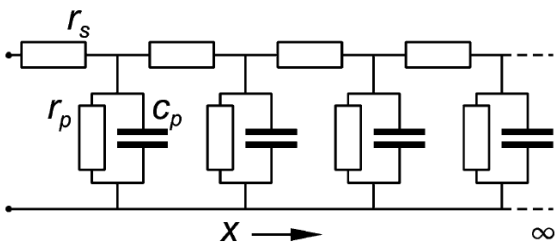

Abbildung 15 Schaltbild eines Gerischer Elements

In seiner einfachsten Form (Formel 41, Abbildung 15) beschreibt das Gerischer-Element einen Adsorptionsprozess gekoppelt mit lateralem Transport der adsorbierten Spezies. (mögliche Modellbeschreibung in Kapitel 8.2.1)

$$Z(\omega) = \frac{Z_0}{\sqrt{k + j\omega}}$$ Formel 41

Die Übertragungsfunktion kann direkt aus dem zweiten Fickschen Gesetz abgeleitet werden[19]. Das Gerischer-Element ermöglicht Abbildungen von nicht idealen Halbkreisen, die nicht durch einfache RC-Glieder beschrieben werden können[19].

Ist der Widerstand r_s groß im Vergleich zu einem sehr kleinen Widerstand r_p, wird das Verhalten des Gerischer-Element, mehr vom Widerstand r_s beherrscht. Dann lässt sich das Schaltbild durch ein Warburg Element beschreiben. Auch kann im Extremfall, bei sehr dominanten Widerständen, das Schaltbild durch einen ohmschen Widerstand ersetzt werden.

6.6.1.2 Constant-Phase-Element (CPE)

In realen Systemen treten selten ideale Kapazitäten auf. Abhilfe dafür schafft das Constant-Phase-Element (CPE):

$$Z = \frac{1}{T(i * \omega)^n}$$ Formel 42

Das CPE Element wird über zwei Parameter definiert, CPE-T und CPE-n. Wenn CPE-n den Wert 1 besitzt, dann entspricht die Gleichung der des idealen Kondensators. Der Wert T entspricht dann der Kapazität C des Kondensators. Wenn CPE-n den Wert 0.5 hat ergibt das eine 45° Linie im Plot der Komplexen Ebene (Warburg-Impedanz). Für einfache RT Glieder mit n nahe 1 (ca ab 0.8) lässt sich die Kapazität des Kondensators wie folgt berechnen.[20]

$$C = (R^{1-n} * T)^{\frac{1}{n}}$$ Formel 43

Dies gilt allerdings nur für einfache R-CPE Glieder. Für kompliziertere Ersatzschaltbilder ist diese Näherung nicht zulässig.

7 Experimentelles

7.1 Beschreibung des experimentellen Aufbaus mit Konstruktion

Der Mikrokontaktmesstand besteht aus einer Vakuumkammer über der ein Mikroskop montiert ist (Abbildung 18). In der Mitte der Vakuumkammer, zu sehen in der Prinzipskizze, Abbildung 16, ist ein Kühlkörper (grün) angebracht, neben dem ein Motorblock (orange), bestehend aus drei Piezomotoren zu sehen ist. In der Mitte des Kühlkörpers wird der Ofen montiert (Abbildung 20). Die Konstruktion des Gesamtaufbaus erfolgte mittels der Software ProEngineer (PTC, USA), die Einzelteilzeichnungen wurden teilweise in AutoCad (Autodesk, Deutschland) teilweise in ProEngineer gezeichnet.

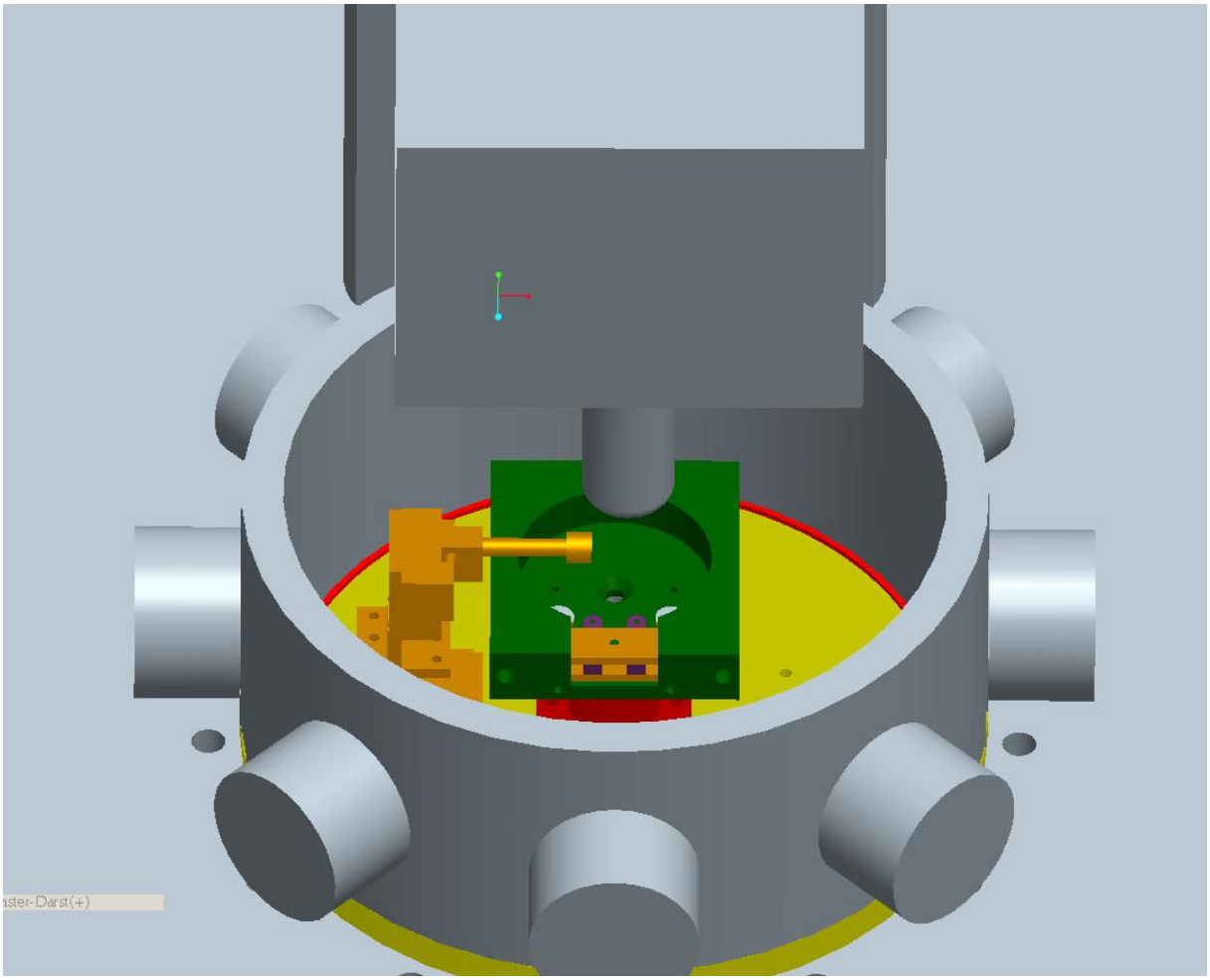

Abbildung 16 Prinzipskizze in ProE mit einem Dreiachsenverstellelement (orange), Kühltisch (grün) und Mikroskopplatzhalter (grau, oben).

7.1.1 Die Kammer

Der Edelstahl-Körper (Abbildung 17) der Vakuumkammer wurde von der Firma Hositrad (Holland) gefertigt. Anschlüsse in Kapitel 7.1.2.

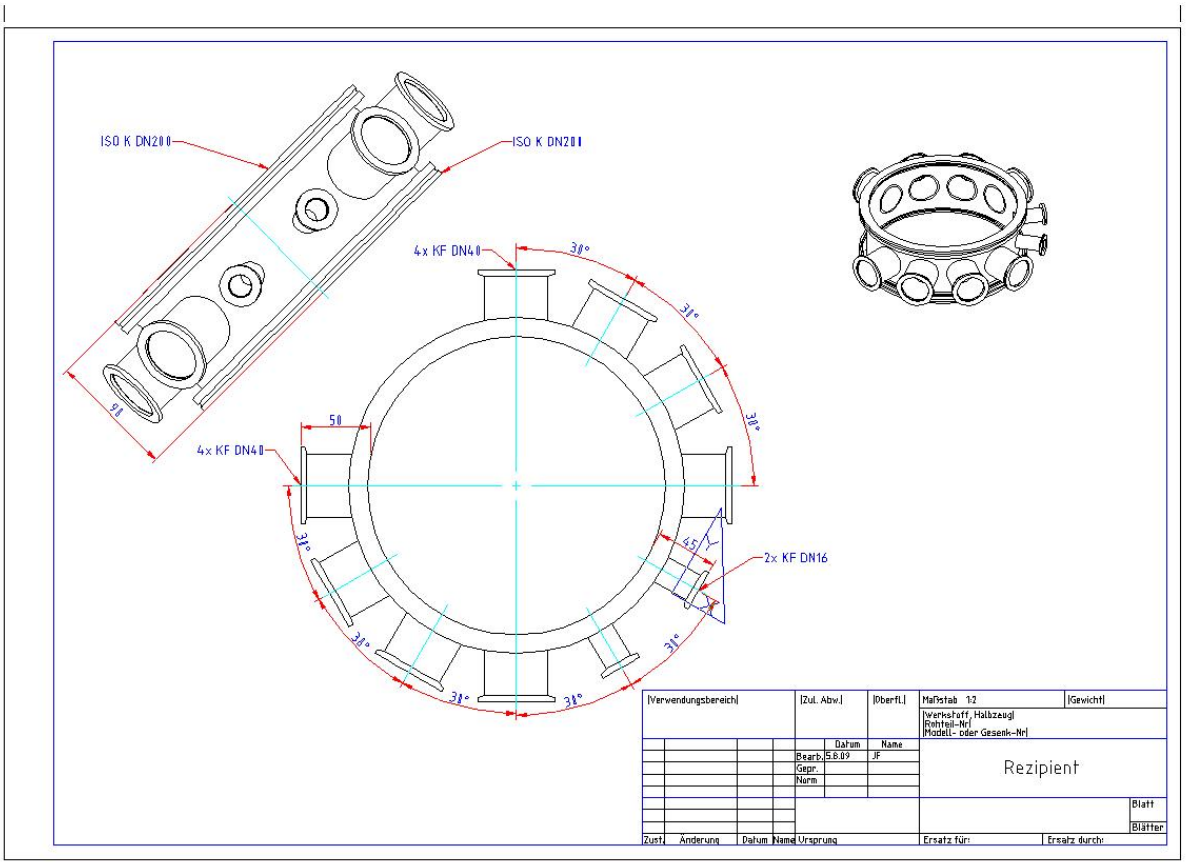

Abbildung 17 Konstruktionszeichnung des Vakuumrezipienten

7.1.2 Anschlüsse am Vakuumrezipienten

Die Messkammer besitzt acht KF 40 und zwei KF 16 Flansche. An diese werden die Leitungen und Zuführungen der Gerätschaften im Inneren der Kammer angeschlossen. Diese sind:

- Wasserkühlung durch 6mm Rohre
- Steuerverbindung zu den 9 Piezomotoren über zwei KF 40 Flansche
- Stromversorgung zum Ofen über KF 25
- Temperaturmessung mittels Thermocouple Typ S über KF 25 Flansch
- $^{18}O_2$ Kapillare über Swagelok 1/16 Zoll
- 3 Koaxialkabel für die Impedanzspektroskopie über KF 40 Flansch
- Gaszufuhr über drei Massflowcontroller sowie Dreiwegeventil zum Absperren der Gaszufuhr mit inkludierbarem Überdruckventil über Swagelok 6mm
- Pumpenanschluss mit zwei Druckmessdosen, sowie optionale Lambdasonde über KF 25

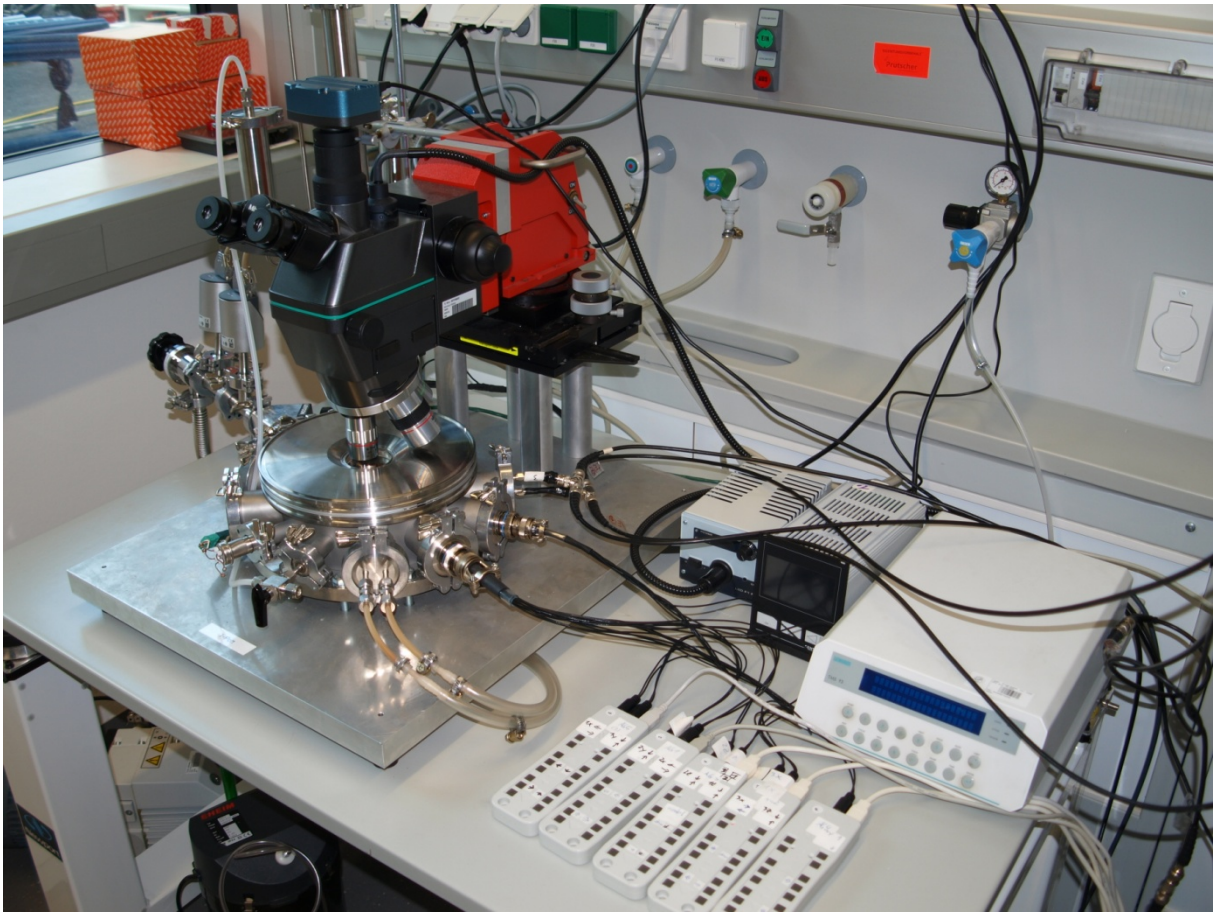

Abbildung 18 Fertiger Mikrokontaktmessstand mit Messgeräten

Die Mitte des Deckels bildet ein Schauglas aus Saphir mit einem Durchmesser von 49mm. Direkt unter dem Schauglas befindet sich der Ofen auf dem die zu untersuchende Probe liegt. Das Fenster ist groß genug dimensioniert um eine grobe Positionierung der Nadeln ohne Mikroskop zu ermöglichen.

7.1.3 Pumpe und Druckmessung

Zum Einsatz kommt eine Drehschieberpumpe der Firma Oerlikon Leybold Vakuumtechnik. Typenbezeichnung: Drehschiebervakuumpumpe TRIVAC D 4 B; 230 V, 50 Hz.

Daten der Pumpe:

- Saugvermögen 50/60 Hz nach DIN 28 400 — 4,2 / 5 m^3/h
- Endpartialdruck ohne Gasballast nach DIN 28 400 — $1*10^{-4}$ mbar
- Endtotaldruck ohne Gasballast nach DIN 28 400 — $< 2*10^{-3}$ mbar
- Endtotaldruck mit Gasballast nach DIN 28 400 — $< 5*10^{-3}$ mbar
- Wasserdampfverträglichkeit nach DIN 28 400 — 30 mbar

Im Betrieb wird nach kurzer Zeit ein Druck im Bereich von 10^{-2} mbar erreicht. Dieser Druckbereich verursacht keine signifikante Verunreinigung der eingeleiteten Gase. Der limitierende Faktor für das Vakuum ist hier Wasser, das nur langsam aus dem Rezipienten abgepumpt werden kann. Durch Erhöhung der Pumpzeit ist es möglich niedrigere Drücke zu erreichen. Da in den Rezipienten jedoch teilweise angefeuchtete Gase geleitet werden, ist nach jeder Neufüllung erneut lange zu pumpen.

Vor der Pumpe ist ein Kondensatabscheider angebracht. Dieser ist nötig, um die Wassderdampfkonzentration vor dem Pumpsystem auf einen für die Pumpe verträgliches Grad zu verringern.

Die Druckmessung erfolgt über zwei Meßköpfe der Firma Leybhold Vakuumtecknik mit einem Messbereich von 1000 Torr bis 1 Torr sowie 1 bis 0,001 Torr. Typenbezeichnung: Messkopf CTR100.

Daten der Messköpfe:

Medienberührende Werkstoffe	Keramik (Al_2O_3), Edelstahl 316, Vacon 70
Max. Überdruck	2000 Torr
Messunsicherheit	0,2% vom Messwert ± Temp.einflüsse
Auflösung	0,003% vom Vollausschlag
Ansprechzeit	< 30 ms
Nenntemperatur-Bereich	5 – 50 °C
Versorgungsspannung	DC +14 bis 30 V
Temperatureinflüsse für Nullpunkt	0,005 vom Vollausschlag % / °C
Temperatureinflüsse für Messbereich	0,01 vom Messwert % / °C

Als Anzeigegerät kommt das Center Two Betriebsgerät der Firma Leybhold Vakuumtecknik zum Einsatz. Dieses Gerät kann mittels Labviewprogramm ausgelesen werden. Die Speicherung der Druckverläufe im Rezipienten ist sinnvoll, um Materialen zu identifizieren die ausgasen. Zusätzlich kann die Druckmessung zur Lecksuche im System verwendet werden.

7.1.4 Massflowcontroller

Der Rezipient kann entweder direkt über verschiedene Gasflaschen mit Gasen versorgt werden oder mit Mischungen aus verschiedenen Gasen über Massflowcontroller befüllt werden. Die Massflowcontroller wurden bei der Firma Advanced Energy erworben.

Typenbezeichnung: FCPAR780C Massendurchflußregler, Digital (0-5VDC + RS-485) Aera 9-pin subD Multi-4 4V

7.1.5 Mikromanipulatoren

Die Kontaktierung von Proben, zum Beispiel in dieser Arbeit Mikroelektroden, auf Keramik, erfolgt mittels Piezomotoren. Diese Stellelemente haben viele Vorteile gegenüber dem Handbetrieb, wie sie bei den bereits im Labor in Verwendung stehenden Mikrokontaktanlagen montiert sind. Sie ermöglichen eine völlig berührungslose Steuerung über Fernsteuerung. Dadurch können ungewünschte Schwingungen, ausgelöst durch den Bediener der Anlage, vermieden werden. Zusätzlich ist es möglich, die Messungen zu automatisieren und die Kontaktierung computergesteuert arbeiten zu lassen.

Als Stellelemente kommen Motoren der Firma Newport zum Einsatz. Bezeichnung: Serie Agilis™ Lineartisch mit Piezomotor (Abbildung 19).

Abbildung 19 Agilis™ Lineartisch

Verstellbereich	12 mm
Kleinste Schrittweite	0,05 µm
Absolute Positioniergenauigkeit	100 µm
Maximale Geschwindigkeit	> 0,5 mm/s ohne axiale Belastung
	> 0,2 mm/s mit axialer Belastung (1,7 N)
Belastbarkeit	3 N
Haltekraft	3 N
Axiale Belastbarkeit (Bewegungsrichtung)	2 N
Neigen, Gieren	100µrad
Material Gehäuse	Edelstahl
Gewicht	70 g
Verbindungskabel	1,2 m Länge, 4-Pin-Mini-DIN-Stecker
Lebensdauer	> 1000 m (> 500.000 Zyklen von ± 1 mm)

7.1.6 Ofen mit integrierter Temperaturmessung

Als Ofen (Abbildung 20) wurde die Heizeinheit des TS1000 EV 17/3 von Linkam verwendet. Dieser Ofen besteht aus einer Keramikhülle mit integriertem Heizdraht und Typ S Thermocouple.

- Maximale Temperatur 1000°C
- Maximaler Probendurchmesser 17mm
- Tiefe 3mm
- Heizrate 150°C/min, durch Regler auf 130°C/min limitiert
- Thermocouple Typ S Pt 10% Rh/Pt

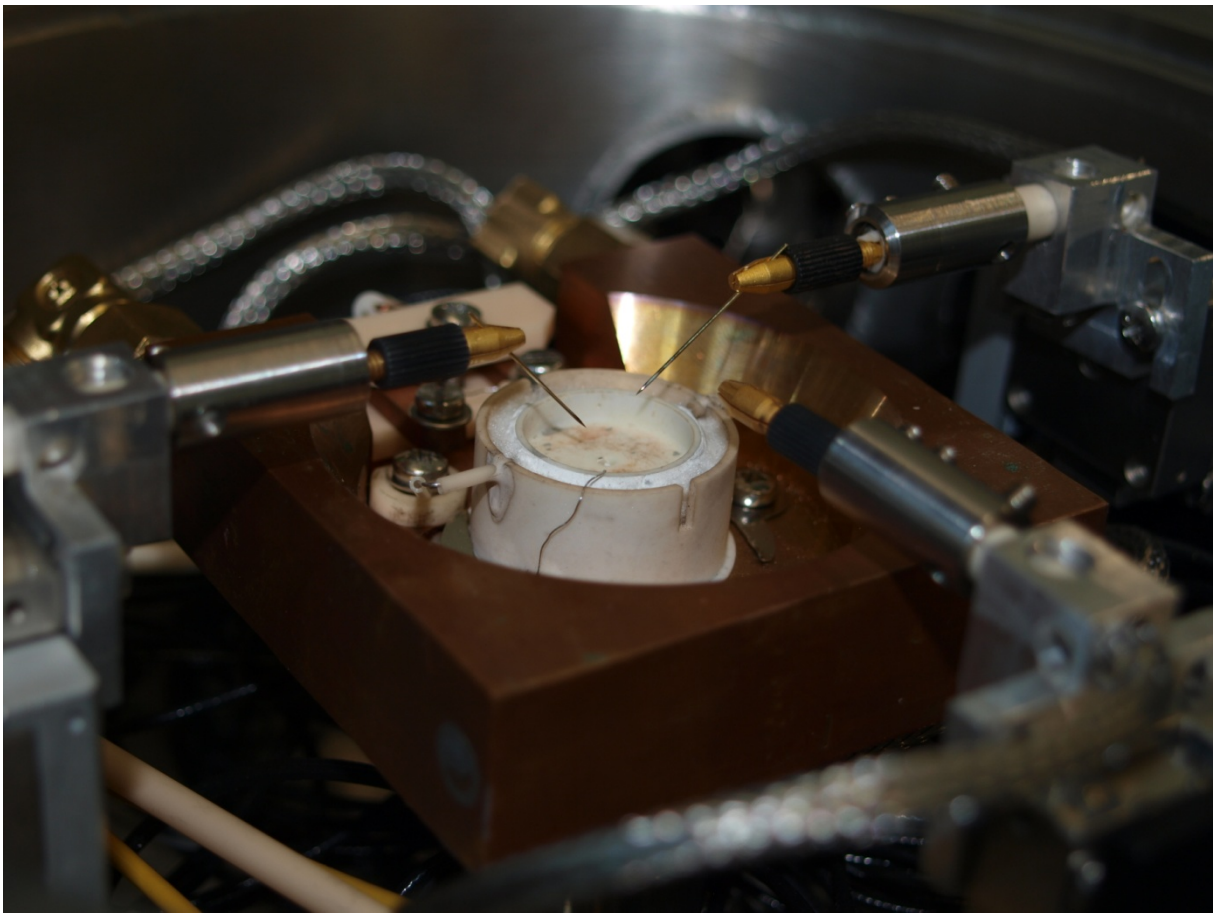

Abbildung 20 Ofen auf Kühlkörper mit Messnadelhalter im Vakuumrezipienten

7.1.7 Mikroskop, Kamera und Beleuchtung

Die kleinsten zu kontaktierenden Strukturen haben Abmessungen im Bereich von 5 Mikrometer. Um diese Strukturen auf den Proben sehen und kontaktieren zu können wird ein Mikroskop benötigt. Verwendet wurde das FS70-S der Firma Mitutoyo.

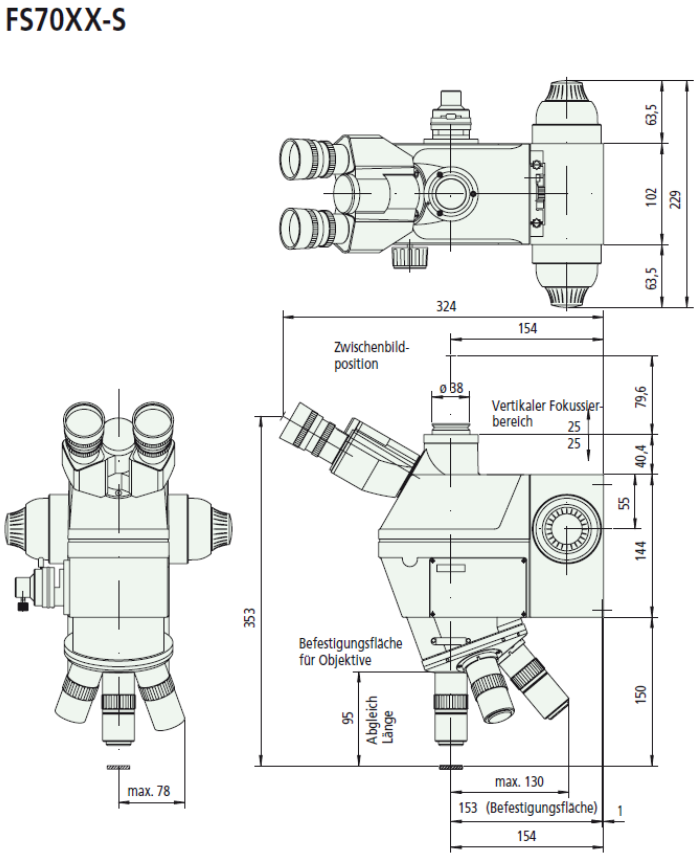

Abbildung 21 Montagezeichnung für Mikroskop

Das Mikroskop (Abbildung 21) wurde direkt über der Mitte des Vakuumrezipienten über dem Saphirglas positioniert. Es verfügt über Hell-als auch Dunkelfeldobjektive und kann mit Objektivvergrößerungen von 2x bis 100x ausgestattet werden.

Die 4 verwendeten Objektive:

- 20x, max. Auflösung: 0,7 µm, reales Sichtfeld: Ø 1,2 mm
- 10x, max. Auflösung: 1 µm, reales Sichtfeld: Ø 2,4 mm
- 5x, max. Auflösung: 2 µm, reales Sichtfeld: Ø 4,8 mm
- 5x Dunkelfeld, max. Auflösung: 2 µm, reales Sichtfeld: Ø 4,8 mm

Das Okular hat eine 20-fache Vergrößerung und besitzt eine integrierte Strichskala zur leichteren Vergleichbarkeit von Strukturgrößen. Zusätzlich zu Objektiv und Okular kann im Mikroskopkörper noch eine 2-fache Vergrößerung zugeschalten werden.

7.1.8 Kamera

Da die Piezomotoren im Inneren der Kammer mittels Fernsteuerung bedient werden, ist es von Vorteil und erleichtert das Arbeiten ungemein, wenn die Anlage direkt vom Computer zu steuern ist. Die Kamera bietet zusätzlich den Vorteil, das System beim Bedienen nicht berühren zu müssen. Beim Kontaktieren von sehr kleinen Strukturen (im µm Bereich) können schon kleinste Erschütterungen zu Dekontaktierungen oder zum Zerkratzen der Elektroden führen. Zusätzlich ist es möglich für die Dokumentation der Arbeit mit der Kamera auch Fotos und Videos aufzuzeichnen (Abbildung 22).

Die Kamera wurde von der Firma Tecmon bezogen:

Sensor	Micron MT9T001
Sensor Format	1/2" Zoll
Pixel Size	3.2µm * 3.2µm
Anschluss	C-mount
Bildwiederholrate (Auflösung)	11fps (2048 * 1536)
	30fps (1024 * 768)
	60fps (640 * 480)
	80fps (512 * 384)
S/N Ratio	43dB
Dynamic Range	61dB
Sensitivity	1.0V/Lux-sec(550nm)
Maße	87mm x44mm x 69mm

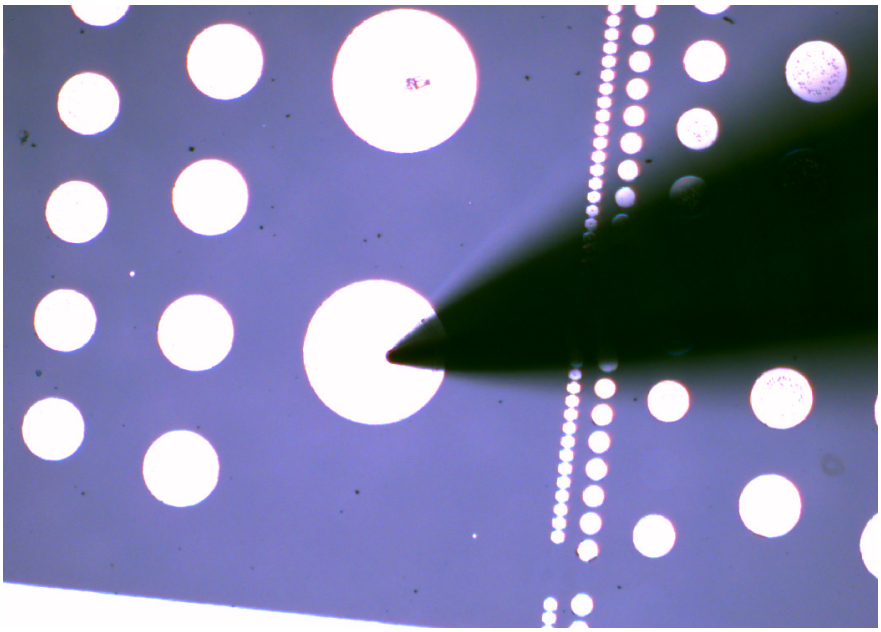

Abbildung 22 Foto der Mikroskopkamera beim Kontaktieren einer 200µm Elektrode

7.1.9 Gasbefeuchtungssystem

Der Wassergehalt im Arbeitsgas wirkt sich auf die Reaktionskinetik [21] und somit auf den Polarisationswiderstand des Systems aus. Bei konstanter Temperatur und konstantem H_2 Partialdruck variiert der Polarisationswiderstand oder die Austauschstromdichte in Abhängigkeit der H_2O Konzentration[22].

Die Partialdrücke stellen sich nach in der Reaktion aus Formel 44 in Abhängigkeit von der vorliegenden Temperatur ein.

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows \mathrm{H_2O}$$ Formel 44

Aus der definierten Menge H_2O, die deutlich größer als die für die Reaktion nötige Menge sein muss, und dem bekannten Wasserstoffpartialdruck, kann ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit von der Temperatur eingestellt werden.

Um das Gas anzufeuchten, ist in die Gaszuleitung eine Überdruckwaschflasche integriert. Beim Einlassen des H_2 / Ar Gemisches in die Vakuumkammer durchströmt dieses unter Raumtemperatur H_2O. Bei genügend großer Oberfläche und geringer Strömungsgeschwindigkeit kann das Gas als mit Wasser gesättigt betrachtet werden. Dies kann angenommen werden, da in die Waschflasche eine Fritte zur Oberflächenmaximierung der Gasbläschen eingebaut ist und die Einlassgeschwindigkeit mittels Ventil am Rezipienten gesteuert werden kann. In der Kammer

wird Gas durch die Laborkühlung auf konstante Temperatur gekühlt. Da das Kühlsystem die niedrigste Temperatur im System aufweist, ein großes Wärmereservoir darstellt und unterhalb der Raumtemperatur liegt, wird sich der Wasserpartialdruck nahe des Dampfdruckes von Wasser bei der Temperatur des Kühlkörpers einstellen. Im Betrieb kondensiert Wasser am Kühlkörper. Dies deutet darauf hin, dass die Gasatmosphäre im Vakuumrezipienten mit Wasser gesättigt ist.

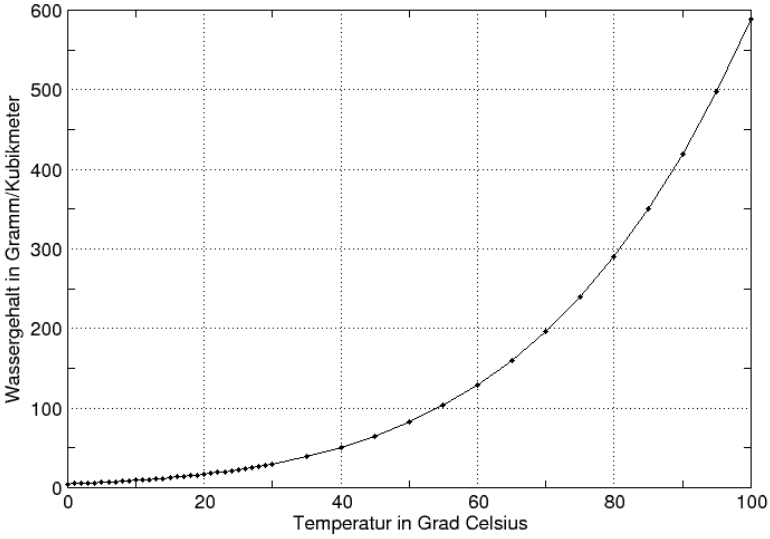

Abbildung 23 Sättigungsmenge von Wasserdampf in Luft[23]

Es wird angenommen, dass sich die Gase im gesamten Messbereich ideal verhalten. Aus diesem Grund können die Vereinfachungen und Annahmen wie beschrieben getroffen werden. Aus Abbildung 23 lässt sich der Wassergehalt unter Normaldruck ablesen. Da nur Vergleichsmessungen gemacht werden, ist der Fehler der Annahmen und möglicher Nichtidealität vertretbar.

Abbildung 24 Waschflasche zur Anfeuchtung von Gasen mit Überdruck

Die Waschflasche (Abbildung 24) besteht aus Edelstahl KF-Normvakuumteilen die mittels Zentrierringen miteinander verbunden wurden. Diese Konstruktion dichtet dank der Zentrierringe zuverlässig höhere Überdrücke ab und erlaubt es so, die Waschflasche direkt mit der Druckleitung der Gasflasche zu versorgen.

7.2 Erweiterungen und Ausblick

- Sauerstoffaustausch- Experimente: Es wurden bereits die nötigen Anschlüsse gekauft, um die im Labor verwendete $^{18}O_2$ Kapillare in den Rezipienten zu integrieren.
- Lambdasonde: Die im Labor verwendeten Lambdasonden können direkt an die Apparatur angeschlossen und sofort verwendet werden.
- Programmierung der automatischen Kontaktierung: Erste Tests haben gezeigt, dass die teilweise Automatisierung durch Computersteuerung zu realisieren ist. Die Programmierung erfolgt in Labview und soll es ermöglichen, die Elektroden durch die Computersteuerung automatisch kontaktieren zu lassen.
- Massenspektrometer: Zur Untersuchung der Gasatmosphäre, zum Finden von Gasverunreinigungen und zum Untersuchen von Veränderungen der Gasatomsphäre.

7.3 Zeichnung der Mikroelektrodenmaske

Zur Herstellung der Mikroelektroden (Kapitel 7.4.4) mit Hilfe der Fotolithographie werden Fotomasken benötigt. Die Strukturen der Masken werden mittels Laser-Lithographie auf Glasplatten gefertigt. Konstruiert wurden die Masken in AutoCAD, gefertigt von der Firma Rose in Bergisch Gladbach, Deutschland.

Daten:

Fotomake:	3“ x 3“, 90 mil, Quarz, LRC
Kleinste Linienbreite:	5 µm
Defekte:	0,5 cm^2 <= 3 µm (keine Defekte im kritischen Bereich)

Aufbau:

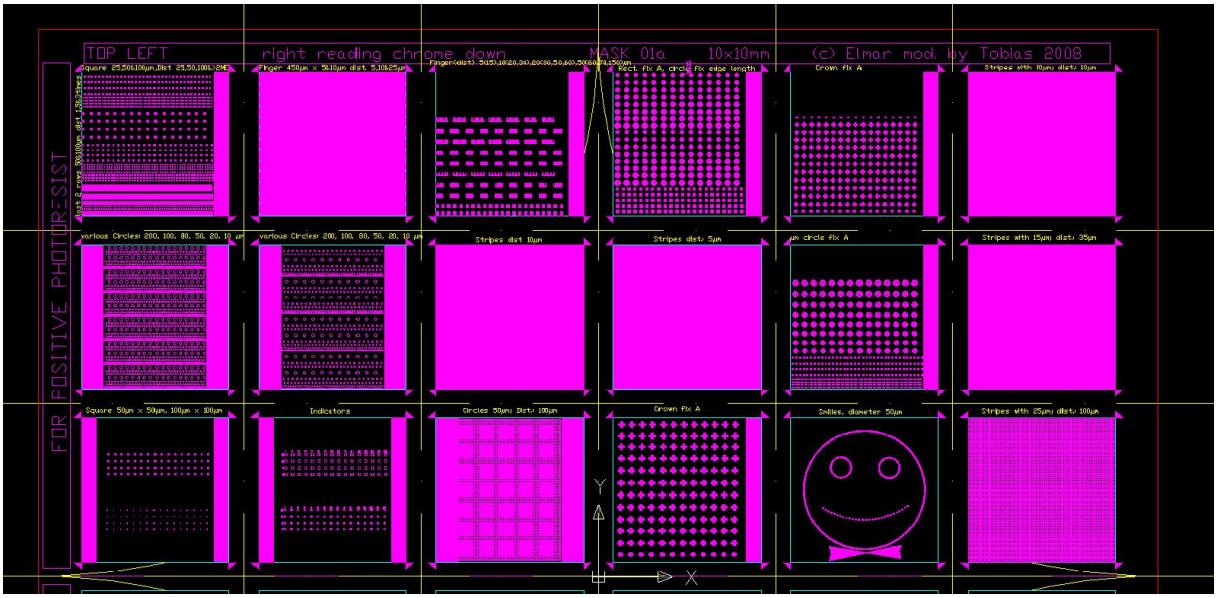

Abbildung 25 Gesamtansicht der Mikroelektrodenfotoplatte in positiver Darstellung.

Eine Fotomaske enthält 18 positive sowie 18 negative Elektrodenmasken (Abbildung 26). Die Maske beinhaltet auch eine „Praktikumsmaske“, auf der ein Smiley zu sehen ist, der aus Mikroelektroden-Smileys aufgebaut ist. (In Abbildung 25 ist lediglich die Positiv-Seite zu sehen.)

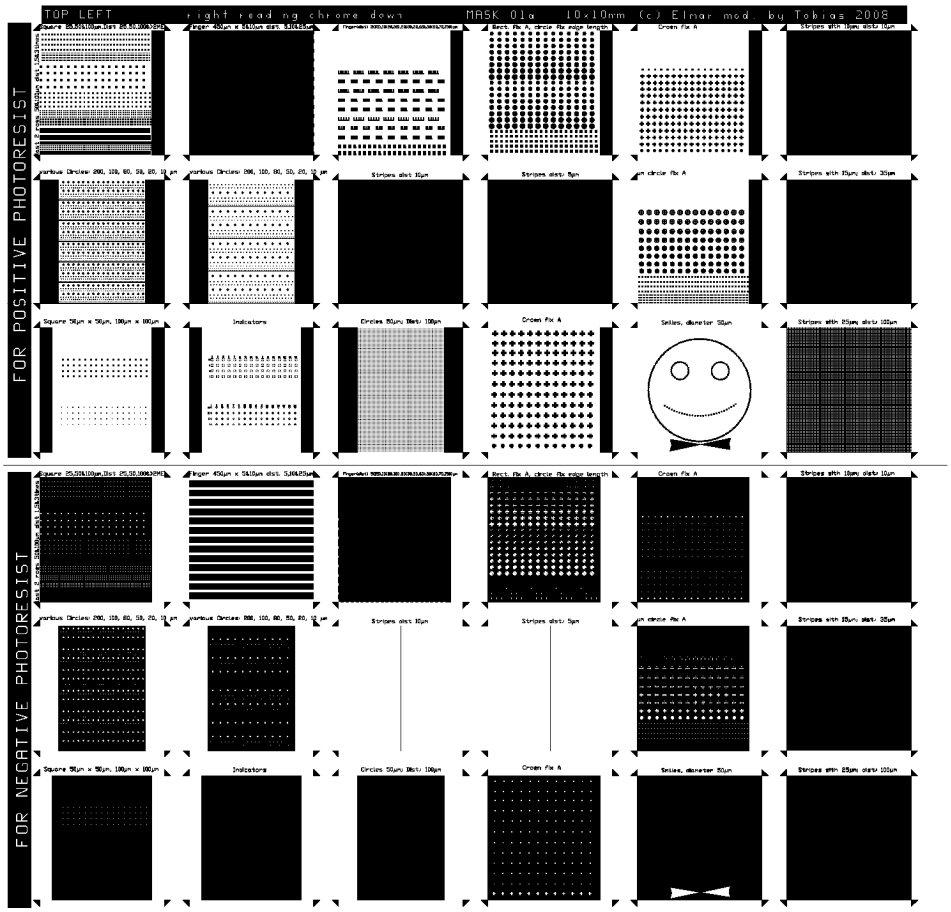

Abbildung 26 Abbildung der fertigen Maske.

Um die Flächen- bzw. Dreiphasenlängenabhängigkeit von Polarisationswiderständen oder Elektrodenkapazitäten zu überprüfen, werden Strukturen erstellt, bei denen die Fläche konstant gehalten wird und die Kantenlänge variiert, beziehungsweise die Kantenlänge konstant gehalten wird und die Fläche variiert. Auf der gesamten Fotomaske sind verschiedene Strukturen dieser Art enthalten. Die Formen sind Masken mit kronenförmiger konstanter Fläche, Rechtecke mit Ausnehmungen und konstanter Fläche, Kreise mit Ausnehmungen und konstanter Kantenlänge und Kreise mit Ausnehmungen und konstant bleibender Fläche.

Beispielhaft wird der Aufbau an der Maske aus Abbildung 27, 28, und 29 mit Strukturen mit gleichen Projektionsflächen bei gleichzeitiger Variation der Kantenlänge erläutert. Dies ist hier durch stetig mehr und dünner werdende Finger realisiert.

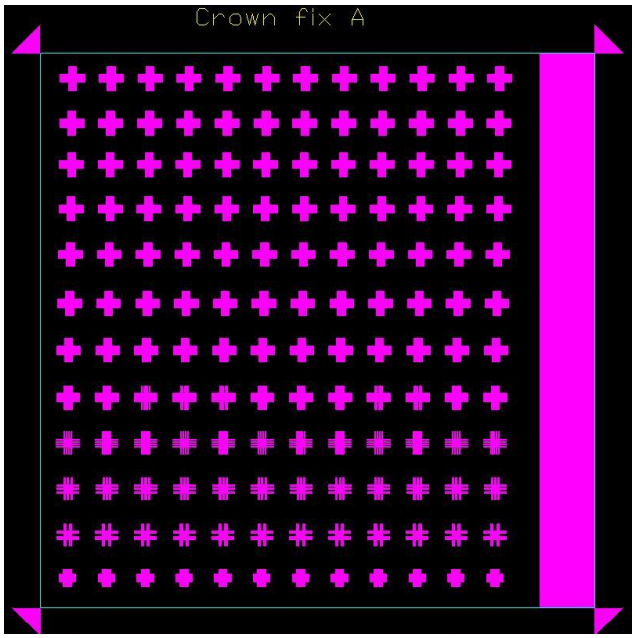

Abbildung 27 Gesamtelektrodenmaske mit variierender Kantenlänge

Beginnend mit einem Grundblock von 100 x 100 μm und einem Kamm von 100 x 50 μm,

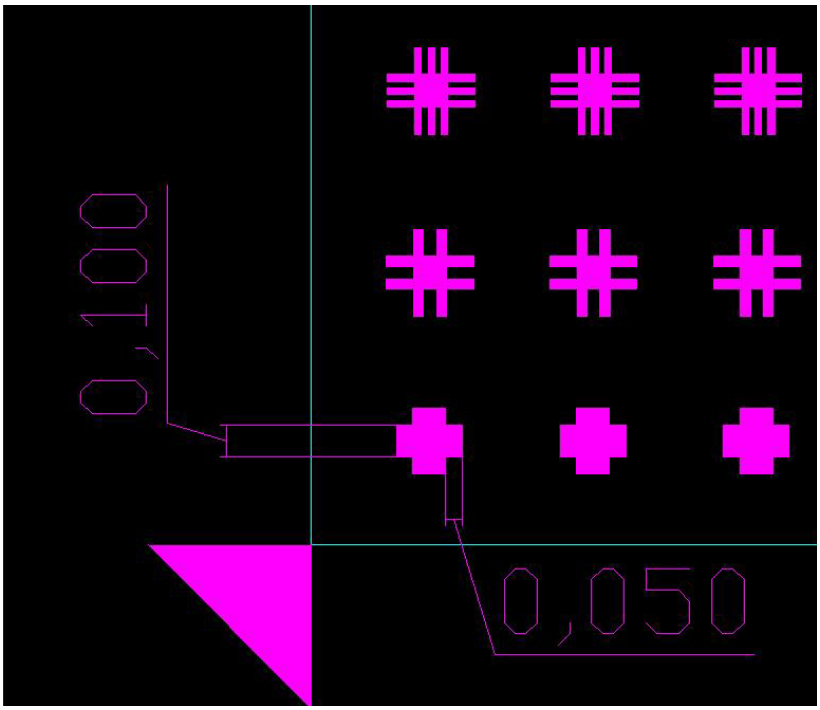

Abbildung 28 Mikroelektrode mit größtem Kamm

bis zu einem Grundblock von 100 x 100 μm und Kämmen von 96 x 5 μm. Dabei variiert die Kantenlänge der Elektrode von 0,8 mm bis 9,6 mm.

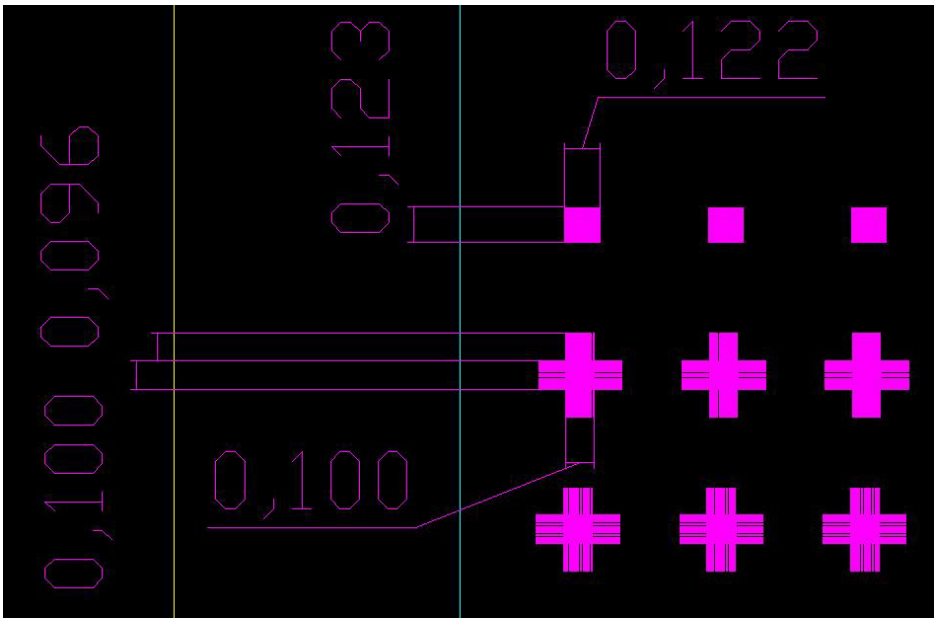

Abbildung 29 Mikroelektrode mit kleinstem Kamm und Quadrat

Fläche mit Fingern bei konstanter Fläche:

x	a	b	A Finger	A +x*a*b	Finger anz:	kantenl:
1	0,05	0,1	0,005	0,015	1	0,8
2	0,08333333	0,03	0,005	0,015	2	1,73333333
3	0,08333333	0,02	0,005	0,015	3	2,4
4	0,0875	0,01428571	0,005	0,015	4	3,2
5	0,09	0,01111111	0,005	0,015	5	4
6	0,09166667	0,00909091	0,005	0,015	6	4,8
7	0,09285714	0,00769231	0,005	0,015	7	5,6
8	0,09375	0,00666667	0,005	0,015	8	6,4
9	0,09444444	0,00588235	0,005	0,015	9	7,2
10	0,095	0,00526316	0,005	0,015	10	8
11	0,09545455	0,0047619	0,005	0,015	11	8,8
12	0,09583333	0,00434783	0,005	0,015	12	9,6
Quadrat	0,12247449			0,015		

Tabelle 2 Berechnung der Flächen und Kantenlängenabhängigkeit

7.4 Probenherstellung

Um den Mechanismus einer Elektroden-Reaktion mithilfe von Mikroelektroden untersuchen zu können, ist eine Kenntnis der Eigenschaften dieser Mikroelektroden notwendig. Viele der Eigenschaften können relativ einfach mit optischen Verfahren ermittelt werden. Darunter fallen die genaue Größe der Elektrode, die Kristallitgröße, die Dicke und die Gleichmäßigkeit bzw. Dichtigkeit der Schichten. Die mit dem REM bestimmte Dichtheit der Schicht, sowie die Länge der sogenannten Dreiphasengrenze sind wichtige Informationen für die spätere Bestimmung der Geometrieabhängigkeit einzelner Elektrodenschritte. Aus den Informationen über die Gleichmäßigkeit der Oberfläche bzw. die Anzahl der vorhandenen Poren und deren Größe ist es möglich, genauere Aussagen über die tatsächliche Form und Geometrie der Elektroden zu geben. Diese Information ist von zentraler Bedeutung, da Poren die Dreiphasenlänge zwischen Elektrolyt, Metall und Reaktionsgas signifikant verändert. Bei Kenntnis des Durchmessers kann im Falle von kreisförmigen Mikroelektroden außerdem vom Engewiderstand des Elektrolyten[7] auf die tatsächliche Temperatur rückgeschlossen werden[14] (Kapitel 6.5.1).

7.4.1 Erstellung der Schichten

Die Metallschichten, hier Nickel und Platin, wurden mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern) aufgebracht. Dabei werden durch Beschuss energiereicher Ionen (hier Argon-Ionen) aus einem Festkörper, dem Target (Ni oder Pt), Atome herausgelöst. Wenn diese Metallatome auf dem Substrat auftreffen, werden sie entweder direkt, das bedeutet in der Zeit von ein bis zwei Gitterschwingungen (ca. 10^{-13} s) reflektiert, oder sie geben ihre Energie an das Kristallgitter des Substrats ab und werden als sogenannte Adatome lose gebunden. Diese Adatome diffundieren über die Oberfläche, bis sie sich an einen stabilen Keim anlagern, selbst einen stabilen Keim bilden oder wieder desorbieren. Die Beweglichkeit und damit das Verhalten der Teilchen auf der Oberfläche ist durch die Substrattemperatur und die kinetische Energie der auftreffenden Teilchen steuerbar[24].

Bei geringer Substrattemperatur gibt es praktisch keine Desorption. Die auftreffenden Teilchen bleiben nahezu an ihrem Auftreffpunkt, diffundieren zwar auf der Oberfläche, aber lediglich solange bis sie zwei oder mehrere andere Teilchen treffen und einen Keim bilden. Wird die Substrattemperatur erhöht, steigt mit ihr auch die Beweglichkeit und die Wahrscheinlichkeit der Desorption der Teilchen. Beim Sputterprozess gibt es drei wesentliche Parameter mit der sich das Verhalten, der auf dem Substrat auftreffenden Teilchen steuern lässt. Das sind die bereits besprochene Substrattemperatur sowie der Gasdruck im Rezipienten und die kinetische Energie der auftreffenden Teilchen, welche über Beschleunigungsspannung und Sputterstrom gesteuert

werden. Mit dem Argondruck in der Sputterkammer lässt sich die räumliche Verteilung und die Energie der auftreffenden Teilchen steuern. Bei höherem Gasdruck in der Kammer kommt es vermehrt zu Stößen, somit zur teilweisen Abbremsung der Teilchen und dadurch auch zu einem breiteren Einfallswinkel am Substrat. Dabei kann es zu Abschattungseffekten kommen. Bei einer geringeren Gasdichte im Rezipienten treffen die Beschichtungsteilchen geradlinig mit sehr hoher Energie auf das Substrat und erzeugen dort Oberflächendefekte, welche die Keimbildung stark erhöhen. Andererseits übertragen diese Teilchen ihren Impuls auf die bereits leicht gebundenen Adatome und erhöhen damit ihre Mobilität. Durch den stärkeren Energieübertrag kommt es auch zur Aufheizung des Substrates. Bei zusätzlichem Ionenbombardement entsteht bei gegebenem Verhältnis von Temperatur T zu Schmelztemperatur T_m (T/T_m) im Vergleich zum Fall ohne Ionenbeschuss eine Struktur aus Kristalliten, die dichter gepackt sind (Abbildung 30). Dieser Effekt kann durch zusätzliches Aufheizen des Substrates nicht erklärt werden [24]. Bei jeder Physical Vapor Deposition (PVD) ist das Ionenbombardement ein kritischer Faktor, der die Struktureigenschaften der wachsenden Filme stark beeinflusst[25]. Typischer Weise existiert eine dichte Plasmaregion bis 60mm unterhalb des Targets. Wird das Substrat innerhalb dieser Region platziert, wird dieses mit Ionen bombardiert, deren Energie sich mit einer negativen Bias-Spannung am Substrat verstärken lässt [25].

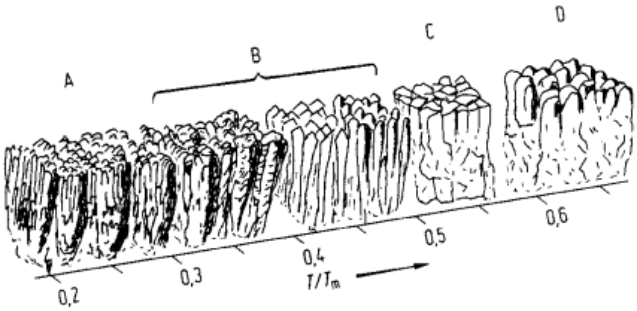

Abbildung 30 Aufbau von Schichten in Abhängigkeit von T/T_m [24]

Für die Erstellung der für diese Arbeit benötigten stabilen und dichten Mikroelektroden auf YSZ ergeben sich durch vorangegangene Überlegungen zwei Varianten.

- In der ersten Variante wird das Beschichtungsmaterial auf unbeheiztem Substrat mit hohen Beschichtungsraten schnell abgeschieden. Dabei entstehen amorphe, teils multikristalline Strukturen die leicht ätzbar sind. Nach dem Mikrostrukturieren werden die Proben wärmebehandelt, um die Metallschichten ausheilen zu lassen. Durch das Ausheilen haben die amorphen Strukturen die Möglichkeit stabilere Kristallgefüge mit wachsenden Kristalliten zu bilden.
- Die andere Möglichkeit stabile gleichmäßige Schichten zu erstellen, ist, das Metall auf geheiztes Substrat abzuscheiden. Bei Temperaturen knapp unterhalb des Metallschmelzpunkts ist die Mobilität der auftreffenden Teilchen so hoch, dass bei geeignet langsamer Sputterrate stabile Kristallstrukturen wachsen können[24]. Diese

Methode hat den Vorteil, dass die Schichten äußerst stabil, homogen und widerstandsfähig sind. Der Nachteil dieser Herstellungsmethode liegt in der langsamen Ätzgeschwindigkeit. Zusätzlich variiert die Ätzgeschwindigkeit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Kristallorientierungen. Wird eine Schicht über einige hundert Nanometer Dicke auf diese Weise produziert, kann es passieren, dass der Fotolack von der Säure bereits zerstört ist, bevor die Bereiche zwischen den Elektroden vollständig aufgelöst wurden (Kapitel 7.4.4). Dieser Effekt ist in Abbildung 31 zu sehen.

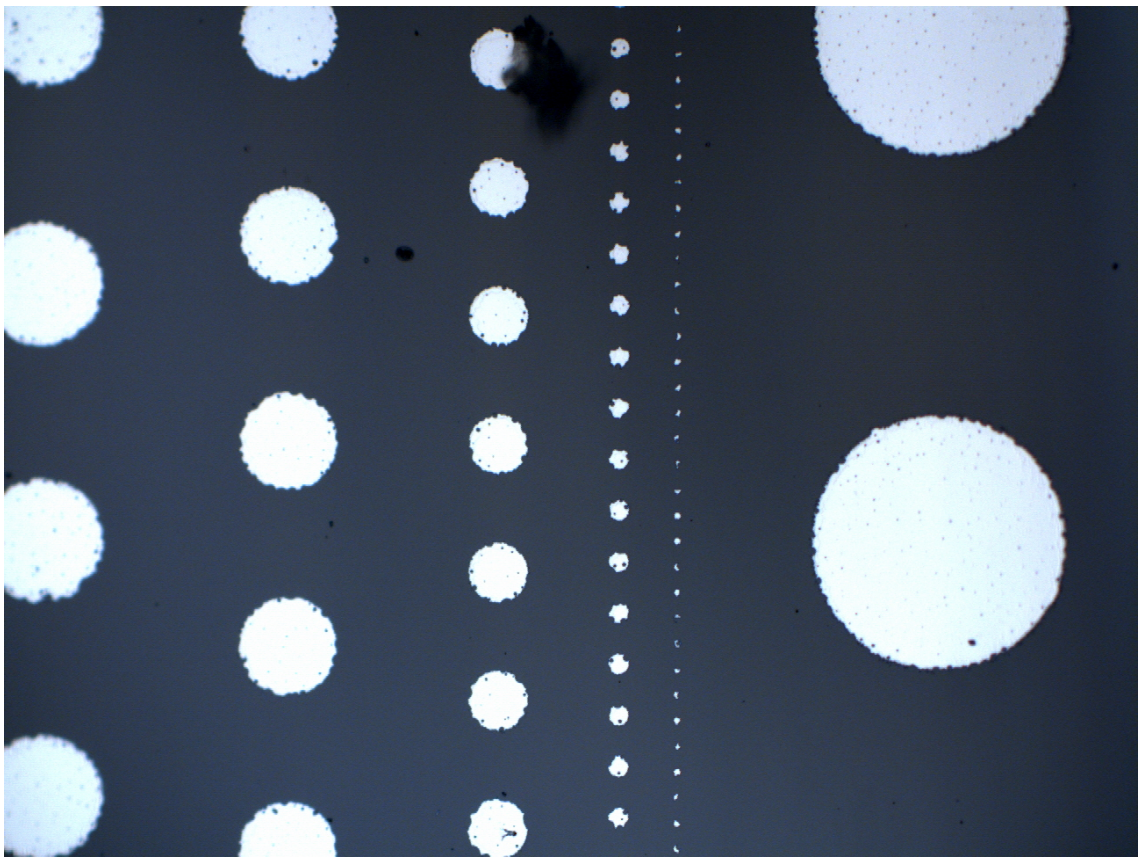

Abbildung 31 Überätzte Mikroelektroden, Fotolack beim Ätzen abgelöst Probe PtPt4

Die Schichten wurden mittels einer DC Sputteranlage der Firma Bal-Tec erstellt. (BAL-TEC MED 020 Coating System, Deutschland). Als Substrat dienten YSZ (Ytrium stabilisiertes Zirconiumdioxid)-Einkristalle (CrysTec, Berlin) mit Abmessungen von 10mm x 10mm x 0.5mm. Die zu beschichtende polierte Seite ist parallel zur (100) Kristallebene geschnitten und besitzt laut Herstellerangaben eine Oberflächenrauheit von 0,095 nm. Die Root-mean-square-roughness betrugt laut Datenblatt 0,145 nm. Vor der Beschichtung wurden die Einkristalle mit p.a. Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit Stickstoff trocken geblasen.

Abbildung 32 DC Sputteramlage der Firma Bal-Tec

Nach dem Einbringen der YSZ-Einkristalle in den Rezipienten der Sputteranlage (Abbildung 32) wurde dieser bis ca 10^{-5} mbar evakuiert. Um ein ausreichend reines System zu erhalten, wurde erst nach dem Erreichen dieses Druckes Argon mit gewünschtem Arbeitsdruck durch den Rezipienten geleitet. Das Schichtdickenwachstum wurde mittels Quarzwaage kontrolliert. Die durchschnittliche Sputterrate lag in der Größenordnung von ca 1 nm/s.

7.4.2 Ni Schichten:

Im ersten Schritt wurde eine Nickelschicht (erstellt mit Nickel-Target der Firma Baltech) auf einem (100)-orientierten YSZ-Einkristall aufgebracht. Da kleinere Oberflächen für die Schicht- und Oberflächenuntersuchungen ausreichten, wurden die 10 x 10 mm Einkristalle, um Material zu sparen, mittels Diamantspitze geritzt und in vier 5x5 mm Teile zerbrochen. Anschließend wurden die Proben in 97,5 % Argon und 2,5 % Wasserstoffatmosphäre wärmebehandelt. Durch das Tempern bildeten die Schichten stabile rekristallisierte und dichte Schichten. Für die in der Impedanzmessung verwendeten Proben wurde vor dem Wärmebehandeln noch die Mikrostrukturierung vorgenommen, da wie in Kapitel 5.1.2 erwähnt, die noch nicht rekristallisierten Schichten nach dem Ätzen höhere Kantenschärfe zeigen.

Erster Versuch: Bei dünnen Schichten wurde Argondruck und Sputterstrom variiert. Danach kamen die so erstellten Schichten 2,5h zur Wärmebehandlung bei 750°C in Wasserstoffatmosphäre.

Untersucht wurden die Proben am Rasterelektronenmikroskop/REM (Quanta 200, FEI, Holland).

Die Proben mit Namen und Herstellungsparametern sind in Kapitel 7.5 angeführt.

Erste Versuche von Ni Schichten mit Dicken zwischen 100 und 150 nm (Abbildung 33):

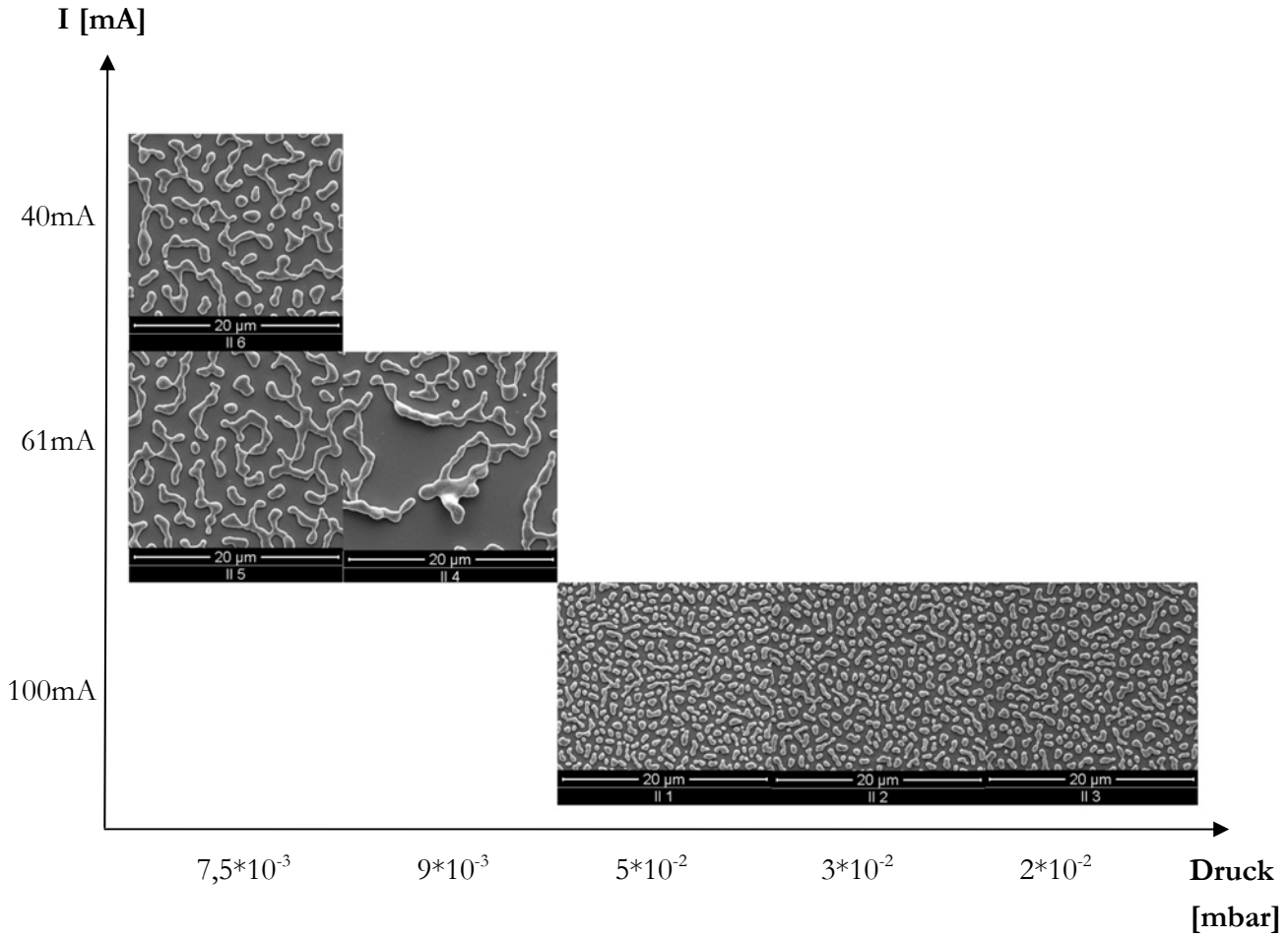

Abbildung 33 Schematische Aufstellung von Nickelschichten, untersucht mit REM

		Druck[mbar]				
		$7,5*10^{-3}$	$9*10^{-3}$	$5*10^{-2}$	$3*10^{-2}$	$2*10^{-2}$
I[mA]	40 (1)	II 6				
	61 (2)	II 5	II 4			
	100 (3)			II 1	II 2	II 3

Tabelle 3 Abscheideparameter mit Probenzuordnung

Ergebnis:

Höherer Strom und niedrigerer Druck sollten tendenziell stabilere Schichten liefern, da unter diesen Bedingungen größere und teilweise zusammenhängende Tröpfchen gebildet wurden. Die gewählte Schichtdicke war allerdings zu gering.

Im zweiten Versuch wurde der Sputterstrom konstant bei 150mA eingestellt. Dabei wurden Dicke der Schicht, Druck und anschließende Ausheiztemperatur variiert (Abbildung 34):

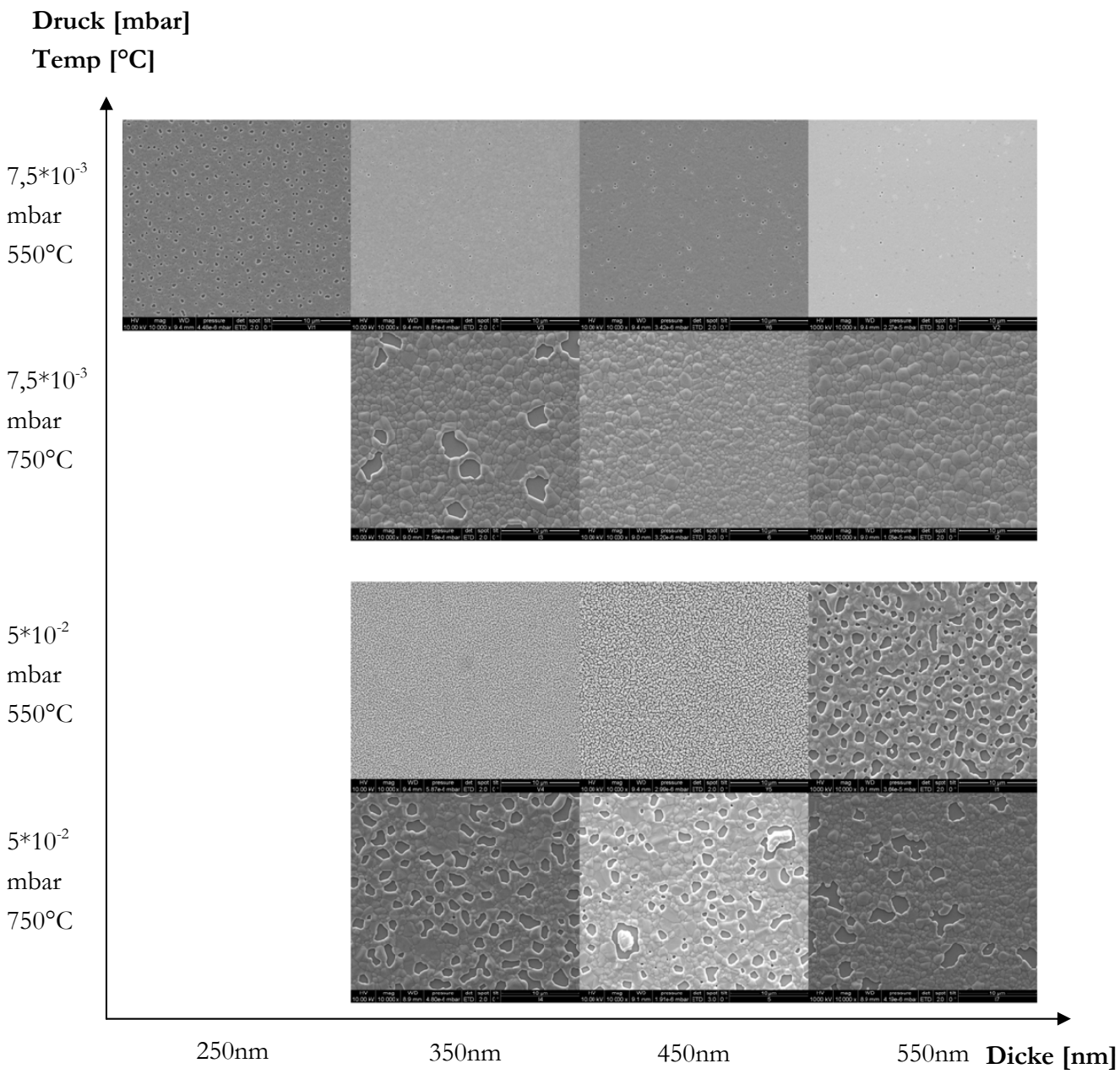

Abbildung 34 Aufstellung von Nickelschichten, Nickelschichten untersucht mit REM

		Dicke[nm]:			
Druck[mbar]:	Temp (2,5h):	250	350	450	550
$7{,}5*10^{-3}$	550°C (1)	VI 1	V3	V6	V2
	750°C (2)		I3	I6	I2
$5*10^{-2}$	550°C (3)		V4	V5	V1
	750°C (4)		I4	I5	I1

Tabelle 4 Abscheideparameter

Ergebnis:

Beste Resultate wurden bei einer Dicke von 550 nm, einem Argondruck von $7{,}5*10^{-3}$ mbar und einer Ausheiztemperatur von 750°C erzielt. Durch die höheren Stromstärke und die geringere Gasdichte erhöhte sich auch die Temperatur des Substrats, da das Substrat durch den Beschuss aufgeheizt wird.

7.4.3 Platinschichten

Die Platinschichten wurden nach bereits im Labor verwendeten Methoden hergestellt [26]. Verwendet wurde das Target: 99.95% Pt von ÖGUSSA. (Parameter Kapitel 7.5)

7.4.4 Mikrostrukturierung:

Aus den Schichten wurden im nächsten Schritt Mikroelektroden hergestellt. Die bereits mit Metallschichten besputterten 10 x 10 mm YSZ Einkristalle wurden mittels Spincoater (Delta 6RCTT, Suss+ Microtec, Deutschland) mit Fotolack (ma-N 1420 Negativ Photoresist, micro resist technology GmbH, Deutschland) beschichtet. Fotolack wird als graue Schicht in Abbildung 35 dargestellt.

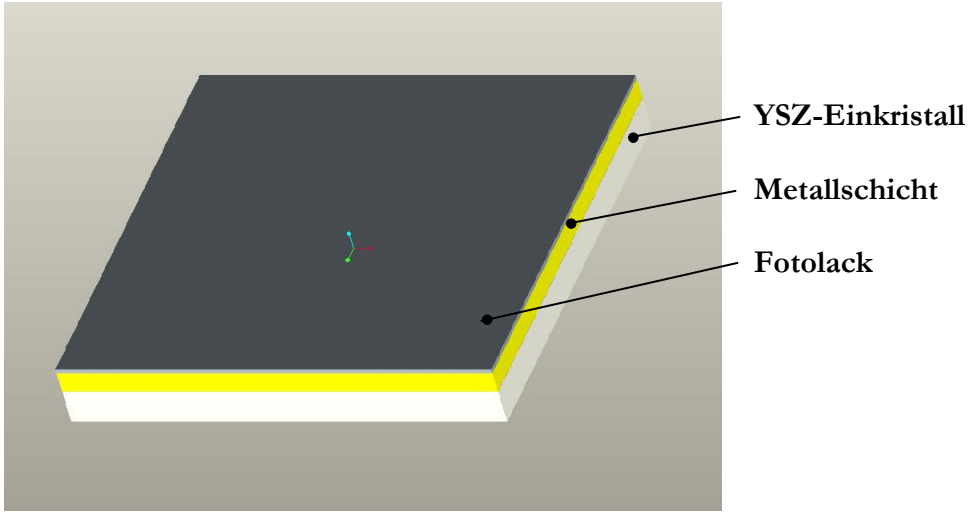

Abbildung 35 Substrat mit Metall- und Fotolackschicht

Einstellungen der Abscheideparameter für Nickel und Platinschichten sind in Kapitel 7.5 nachzulesen.

Die Proben wurden nach dem Auftragen des Lacks für zwei Minuten bei 100°C auf der Heizplatte getrocknet. Nach dem vollständigen Aushärten des Fotolacks, wurden die Proben einzeln mittels einer Fotomaskenhalterung unter der Fotomaske positioniert (Abbildung 36) und durch leichten Druck von unten die Maske mit der Lackschicht in Kontakt gebracht.

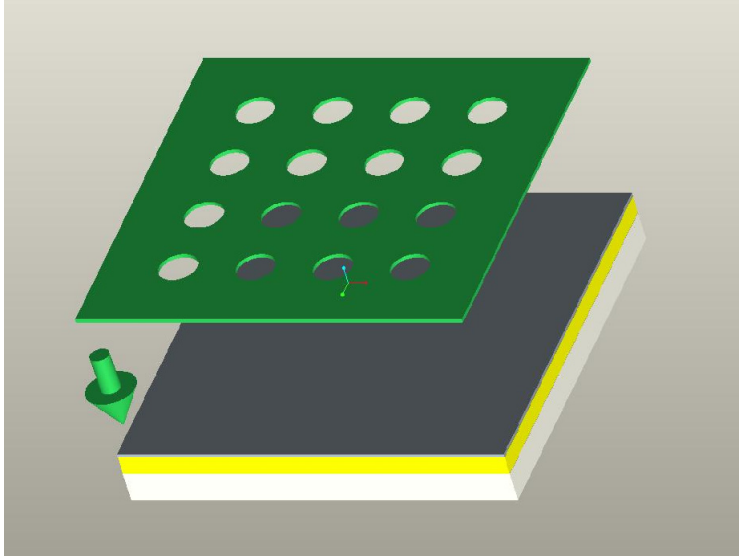

Abbildung 36 Aufbringung der Fotomaske

Die Fotomaskenhalterung wurde nun mit Fotomaske und Probe unter eine Quecksilberdampflampe (Hochdruck Hg-Dampflampe, Ushio Inc., Japan) positioniert und für 80 Sekunden belichtet (Kontaktbelichtung zu sehen in Abbildung 37).

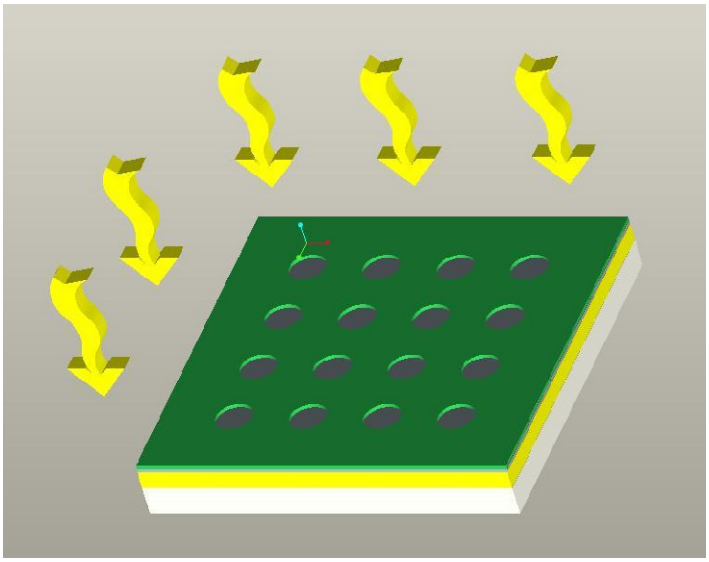

Abbildung 37 Belichtung des Fotolacks (Gelbe Pfeile symbolisieren UV-Licht)

Nach entfernen der Fotomaske (Abbildung 38) und anschließendem Belichtungsschritt wurde der Fotolack entwickelt. Dazu wurde die Probe 50 bis 80 Sekunden in alkalischer Entwicklerlösung (ma-D 533 S Entwickler für Photortesist, micro resist technology GmbH, Deutschland) geschwenkt. Eine praktische Methode, den Endpunkt der Entwicklung zu erkennen, war die Interferenzstreifen (verursacht durch die Lackschicht) auf der Probe zu beobachten. Sobald diese verschwunden waren, wurden der Entwicklungsprozess durch Eintauch der Probe in deionisiertes Wasser gestoppt.

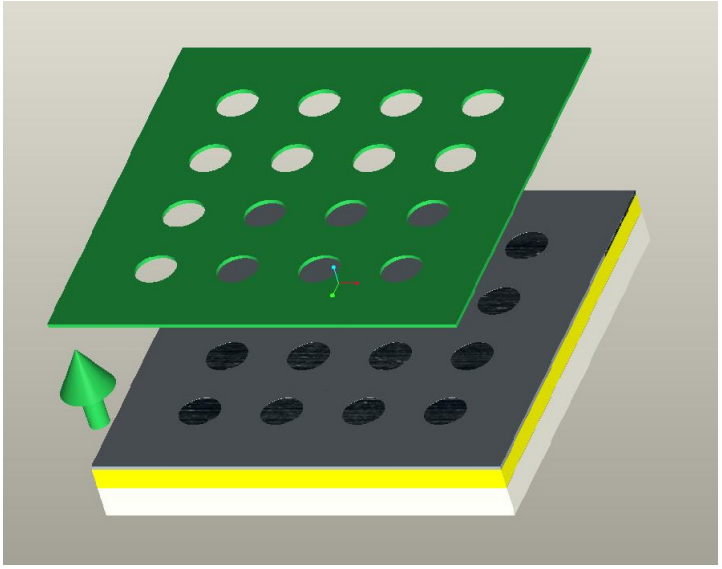

Abbildung 38 Entfernung der Fotomaske (belichteter Fotolack durch dunkle stellen zu erkennen)

Zur Kontrolle des Ergebnisses wurde die Probe mit Stickstoff trocken geblasen und die hergestellten Mikrostrukturen im Mikroskop kontrolliert. Der Prozess des Entwickelns kann bei nicht ganz fertig entwickelten Proben beliebig oft wiederholt werden. Darum empfiehlt sich, im Zweifel, den Prozess mittels deionisiertem Wasser zu stoppen, die Probe im Mikroskop zu kontrollieren und anschließend, bei Bedarf, den letzten Schritt zu wiederholen. Bei nicht fertig entwickelten Proben sind die bereits beschriebenen Interferenzringe, im Mikroskop, als farbige Schleier auf der Oberfläche der Probe zu erkennen. Im letzten Schritt wurde die eigentliche Mikrostrukturierung durch Ätzen der Metallschicht hergestellt. Dabei wurden die nicht mit Lack bedeckten Metallschichtbereiche entfernt. Sowohl Nickel- als auch Platinschichten werden in Königswasser (HCl konz. + HNO_3 konz. im Verhältnis 3+1) geätzt. Nickelschichten lösten sich sehr gut bei Raumtemperatur. Bei Platinschichten musste das Königswasser zuerst bis 120°C zum Sieden erhitzt werden.

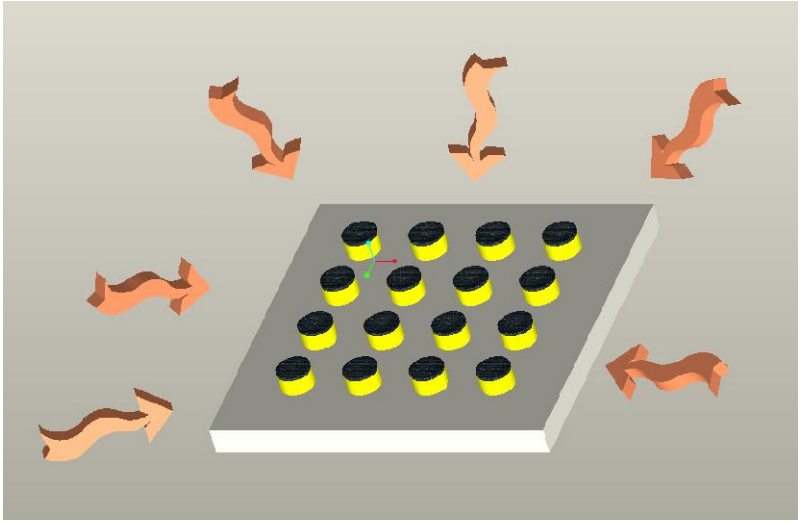

Abbildung 39 Ätzen der Metallschicht (Rote Pfeile symbolisieren Königswasser)

Der Herstellungsablauf war bei beiden Materialien gleich. Zuerst wurde die Probe in Königswasser geschwenkt (Abbildung 39) bis der durchsichtige Kristall zu sehen war. Anschließend wurde die Probe in deionisiertes Wasser gelegt, um den Ätzvorgang zu stoppen. Wie auch zuvor bei der Entwicklung, wurde die Probe mit Stickstoff trocken geblasen und das Ergebnis unter dem Mikroskop kontrolliert. Waren noch nicht alle unerwünschten Schichten weggeätzt, konnte der Vorgang beliebig oft wiederholt werden. Abschließend wurde der Fotolack mit Aceton entfernt (Abbildung 40).

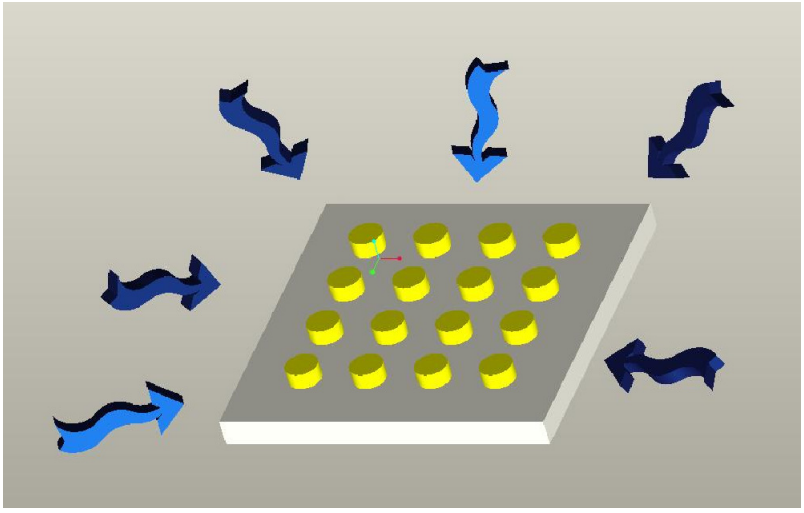

Abbildung 40 Entfernung der Lackschicht (blaue Pfeile symbolisieren Aceton)

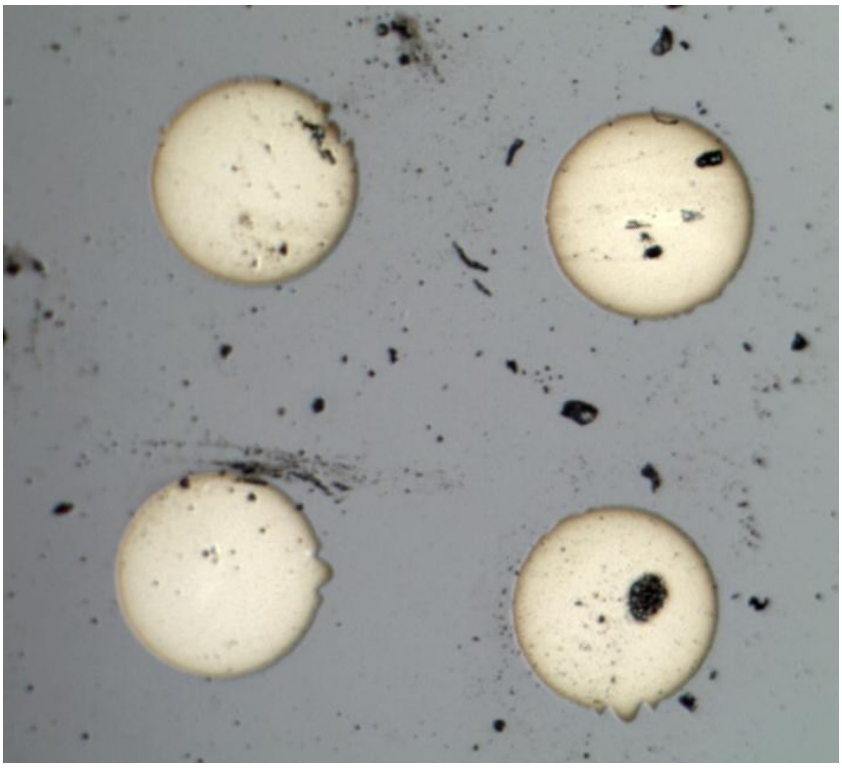

Abbildung 41 Verunreinigte Mikroelektroden PtPt3

Beim gesamten Lithographieprozess ist auf Sauberkeit zu achten, da Verunreinigungen durch Staub das Ergebnis maßgeblich beeinflussen (Abbildung 41).

7.4.5 Aufbringung der Gegenelektrode

Für die Impedanzmessung wird eine Gegenelektrode zur Messelektrode benötigt. Von der Gegenelektrode wird gefordert, dass sie die Messung nicht merkbar beeinflusst. Ihr Polarisationswiderstand sollte um mindestens 2-3 Größenordnungen unter jener der Mikroelektroden liegen. Dies wurde erreicht durch Variation der Fläche um mehrere Größenordnungen (Fläche ca. um Faktor 10^4 bis 10^6 größer), sowie durch größere elektrochemische Aktivität, die durch die höhere Porosität erreicht wurde. Die Gegenelektrode bedeckt die komplette Rückseite des YSZ-Einkristalls und reicht an einer Kante bis auf die Vorderseite der Probe, um eine einfache Kontaktierung zu ermöglichen (Abbildung 42). Als Gegenelektrode wurde Silber- oder Platinpaste verwendet. Diese wurde mittels Pinsel auf die Rückseite, auf eine Kante, sowie auf einen schmalen Streifen auf der Vorderseite des YSZ-Einkristalls aufgebracht und anschließend bei 120°C für einige Minuten auf der Heizplatte getrocknet.

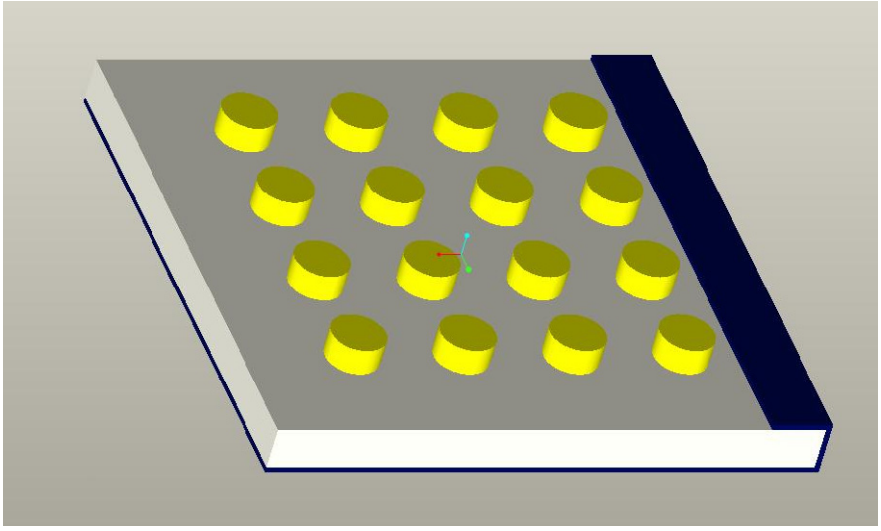

Abbildung 42 Aufbringung der Gegenelektrode (symbolisiert durch dunkelblaue Schicht)

Nachdem die Schicht vollständig getrocknet ist, wird eine zweite Schicht aufgetragen und wieder auf der Heizplatte getrocknet. Beim Aufpinseln ist darauf zu achten, dass die Schichten gleichmäßig das Plättchen benetzen und ein durchgehender Kontakt von der Rückseite bis auf die Vorderseite des Plättchens vorhanden ist (Abbildung 42). Im letzten Schritt der Herstellung werden die Proben getempert. Dies ist nötig, um die Gegenelektrode „einzubrennen“ und dabei die Lösungsmittel aus der Metallpaste verdampfen zu lassen. Gleichzeitig wurden bei dieser Wärmebehandlung die bereits mikrostrukturierten Elektroden und die Metallpartikel zu einer porösen Struktur versintert. Durch das Tempern der durch Sputtern aufgebrachten Metallschicht rekristallisiert diese und bildet eine dichte Schicht, die in Abbildung 43 oder Abbildung 34 ($7{,}5*10^{-3}$ 750°C) zu sehen ist.

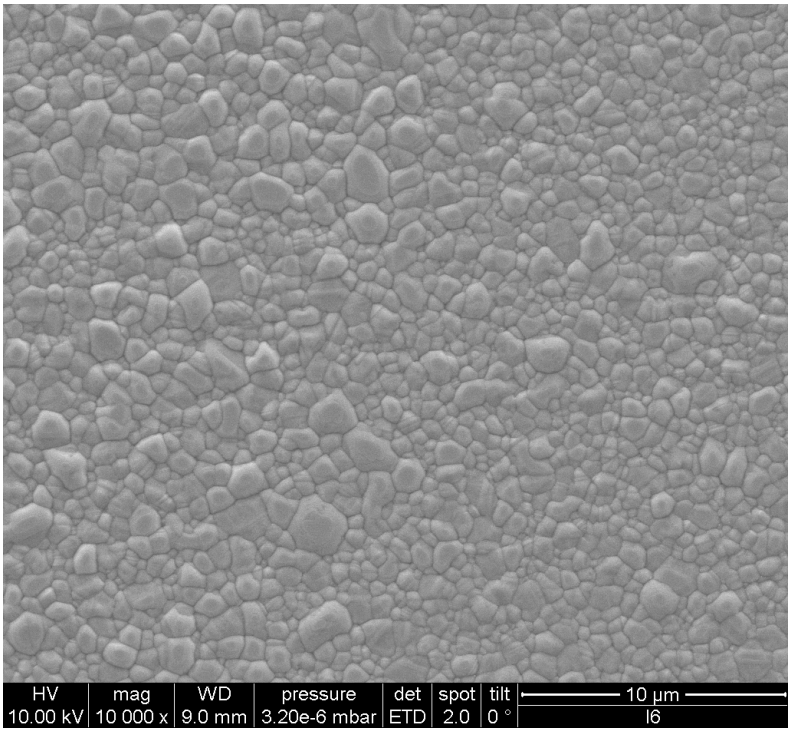

Abbildung 43 REM Aufnahme einer 450nm Nickelschicht bei 10 000 facher Vergrößerung nach Wärmebehandlung.

7.5 Probenerstellungsparameter

Hier ist sind die Parameter der Probenerstellung aufgelistet. Für die Arbeit wurden Schichten aus Nickel und Platin laut Kapitel 7.4.1 ersellt.

Beim Sputtern erwärmte sich das Substrat durch den Teilchenbeschuss. Bei einem Druck von $7{,}5.10^{-3}$mbar, einem Sputterstrom von 150mA und einer Schichtdicke von 550nm erhöhte sich die Temperatur des Probenhalters von Raumtemperatur (24°C) auf 92°C.

Name	Material	Set-Temp	Druck	Dicke	Gegenel
A1	Ni	700°C	$7{,}5.10^{-3}$	550	Pt
A2	Ni	0°C	$7{,}5.10^{-3}$	550	Pt
A3	Ni	200°C	$7{,}5.10^{-3}$	550	Pt
A4	Ni	0°C	$7{,}5.10^{-3}$	550	Pt
A5	Ni	400°C	$7{,}5.10^{-3}$	550	Pt
PtPt1 /2	Pt	0°C	$2{,}2.10^{-2}$	350	Pt
PtPt3 /4	Pt	850°C	$2{,}2.10^{-2}$	350	Pt
35	Pt	Nach[26]	Nach[26]	Nach[26]	Ag

Tabelle 5 Abscheideparameter

7.6 Anforderungen an den Herstellungsprozess

Ziel ist es, für die Zeit und unter den Bedingungen der Messung reproduzierbare, homogene, chemisch, physikalisch und thermisch stabile Proben zu erzeugen. Beim Sputtern der Schicht müssen mehrere meist konkurrierende Prozesse beachtet werden. Für mechanische Stabilität ist eine dicke Schicht von Vorteil, diese kann sich allerdings unter ungünstigen Bedingungen leichter ablösen als dünne Schichten. Die Wahrscheinlichkeit, dichte Schichten zu erhalten, erhöht sich ebenfalls mit der Dicke. Bei stabilen Schichten kann es allerdings zu Problemen beim Ätzen führen. Ist die zu ätzende Schicht zu dick, kann es passieren, dass das zu entfernende Material noch nicht vollständig geätzt ist, die Elektroden aber schon so weit unterätzt sind, dass der Fotolack abgelöst wird.

Zusätzlich sollte auch die Oberflächenrauigkeit der Probe beobachtet werden. Verändert sich diese, verändern sich mit ihr auch die Eigenschaften der Probe und die Vergleichbarkeit zwischen den Proben wird erschwert.

7.7 Einflussfaktoren auf die Messung:

In diesem Kapitel werden die Einflussfaktoren und ihre Auswirkungen auf die Messergebnisse diskutiert. Es kann allerdings nur eine Auswahl der am wichtigsten erscheinenden Punkte besprochen werden. Auf in dieser Arbeit nicht zu verändernde Einflussfaktoren, wie Zusammensetzung der Beschichtungsmaterialien, Gasverunreinigungen und Zusammensetzung beziehungsweise Verunreinigungen des Elektrolyten wird hier nicht eingegangen.

Zu bemerken wäre hier, dass die in der Entwicklungszeit der Anlage behobenen Probleme nicht alle gleichzeitig gelöst wurden. In vielen Fällen sind in Bildern, Diagrammen oder Messergebnissen noch Einflüsse von nicht behobenen Problemen zu bemerken. Auf mögliche Problemlösungen, die zu diesem Zeitpunkt oder mit dieser Anlage noch nicht möglich waren, auf Überlagerungen von Einflussfaktoren oder noch nicht untersuchte Einflussfaktoren wird jeweils am Ende jedes Unterpunktes unter Folgeuntersuchungen oder Schlussfolgerungen eingegangen.

7.7.1 Einfluss der Nadeln

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Wolframnadeln mit einem Spitzenradius von 1µm verwendet. Diese Nadeln sind in der Wasserstoffatmosphäre sehr stabil und zeigen auch bei hohen Temperaturen keine auffallenden optischen Veränderungen. Es war kein Einfluss der Nadeln in den Ergebnissen der Messungen zu sehen.

Bei Kontakt der Nadel mit der Mikroelektrode kühlt diese verglichen mit den anderen Mikroelektroden auf der Probe stärker ab. Dieser Effekt kann durch dünne Nadeln mit geringer Masse minimiert werden. Auch kühlen unterschiedlich große Mikroelektroden unterschiedlich stark ab. Durch diesen Effekt sind Messungen verschiedener Mikroelektroden bei gleicher Set-Temperatur nicht direkt zu vergleichen (Siehe Abbildung 44).

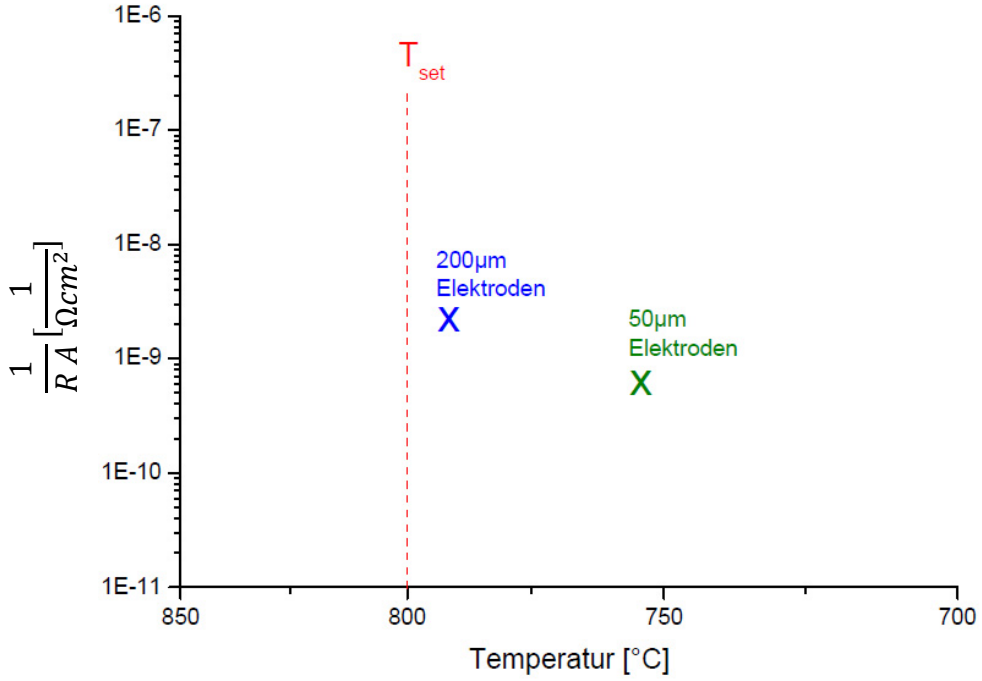

Abbildung 44 Einfluss verschiedene Elektrodendurchmesser auf die Probentemperatur bei gleicher Set-Temperatur[26]

Der Abkühlungseffekt durch den Kontakt der Nadel mit der Elektrode führt zu einem Temperaturgradienten auf der Probe. Dieser beeinflusst abhängig von der Elektrodengröße und Geometrie die verschiedenen Mikroelektroden höchst wahrscheinlich unterschiedlich. In Abbildung 44 ist der Abkühlungseffekt auf unterschiedlichen Probengrößen dargestellt. Die kontaktierte Nadel kühlt kleinere Elektroden wegen ihrer geringeren Masse deutlich stärker ab. Dies kann zu Unterschieden in den Ergebnissen führen und ist möglicherweise ein Grund für die unterschiedlichen Steigungen in den Diagrammen aus Kapitel 8.4.

Theoretisch wäre es außerdem möglich, dass Nadelmaterial abdampft und die Probe benetzt. Dieser Effekt wurde in der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt.

7.7.2 Einfluss von Wasserdampf in der Gasatmosphäre

Die verwendete Waschflasche (Kapitel 7.1.9) erlaubte keine Regulierungsmöglichkeit des Wassergehalts in der Gasatmosphäre. Das Gas wird bei hinreichend langsamer Füllung des Vakuumrezipienten als mit Wasser gesättigt angenommen. Für Abweichungen von Messergebnissen könnte wechselnder Wassergehalt eine mögliche Ursache gewesen sein. Mit den zur Verfügung stehenden Messapparaturen war es allerdings nicht möglich, diese Hypothese zu belegen. Die Aktivierungsenergie des Polarisationswiderstands kann durch Wassergehalt in der Atmosphäre nicht verändert werden, der elektrokatalytische Effekt von Wasser beeinflusst allerdings die Strom-Spannungskurve [22].

Interessante Folgeuntersuchungen:

- Tatsächlicher Einfluss des Wasserstoffgehalts in der Gasatmosphäre.
- Definierte Veränderung des Wassergehalts während der Messung und bei Temperaturänderung.

7.7.3 Orientierung des YSZ-Kristalls

Laut Literatur kann sich die Orientierung des verwendeten YSZ-Einkristalls signifikant auf die Messergebnisse auswirken. Doppelschichtkapazitäten gemessen an Nickelelektroden in Wasserstoffatmosphäre, im Temperaturbereich von 723-823K variieren abhängig von der Orientierung um den Faktor 1,5, Widerstände um den Faktor 1,09 [27]. Die größten Polarisationswiderstände und DS-Kapazitäten liefert die <110> Orientierung, <111> liegt in der Mitte und <100> liefert die niedrigsten Werte. Die Messwerte der polykristallinen Proben liegen zwischen den Extremwerten der verschiedenen Einkristalle[27]. In dieser Arbeit wurden ausschließlich <100> orientierte Einkristalle verwendet.

Interessante Folgeuntersuchungen:

- Polarisationswiderstände, DS-Kapazitäten und Degradation abhängig von der Orientierung untersuchen

7.7.4 Verunreinigungen

Nach längerer Messzeit zeigten alle Elektroden ein deutliches Ansteigen des Polarisationswiderstandes. Diese Degradationseffekte waren auch in anderen Mikrokontaktanlagen zu beobachten, verliefen allerdings in der neuen Apparatur wesentlich schneller. Einer der möglichen Gründe dafür war das Abdampfen von Kunststoffen in Folge der hohen Temperaturen im Vakuumrezipienten. Daraufhin wurden alle Kunststoffisolierungen, auch ausdrücklich als vakuumtauglich klassifizierte, bei denen die Möglichkeit bestand, durch Keramikbauteile ersetzt. Erste Messungen zeigten ein positives Ergebnis. Langzeitmessungen stehen noch aus.

Interessante Folgeuntersuchungen:

- Langzeittest der Degradation

- Finden der Gründe für Degradation

7.7.5 Äußere elektromagnetische Störfelder

Durch die Verwendung eines Edelstahl-Vakuumrezipienten werden Störfelder aus der Umgebung außerhalb der Mikrokontaktanlage sehr gut abgeschirmt. Einflüsse über Messleitungen werden mittels der Pseudovierpunktmessung minimiert (Kapitel 7.7.7). Zu Beginn der Messungen verwendete lange Anschlusskabel zeigten im Messspektrum im Bereich von 5Hz ein starkes Rauschen (siehe Abbildung 45). Nach dem Austausch der Kabel, und somit direktem Anschluss der Pseudovierpunktmessung an die Vakuumdurchführung, waren diese Einflüsse völlig verschwunden.

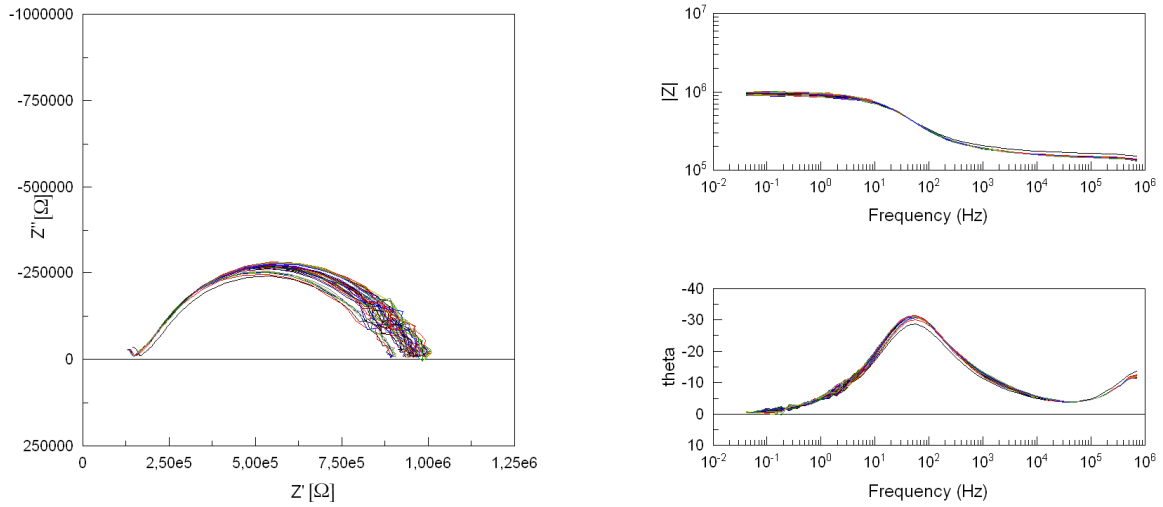

Abbildung 45 Impedanzspektrum von 20 Messungen an Probe A2, A3. Zu sehen ist ein Rauschen verursacht durch zu lange Kabel. Messung erfolgte mit Schirmung.

7.7.6 Interne Störfelder durch Heizung

Die Probe wird möglichst nahe an der Heizung und dem Temperatursensor platziert. Allerdings können auch im geschirmten Vakuumrezipienten Störsignale die Messung erschweren. Wird die Probe direkt auf dem Ofen platziert, induzieren die Heizwicklungen und Stromzuführungen zum Ofen ein Rauschen, das bei niedrigeren Frequenzen deutlich sichtbar wird. Dies ist in Abbildung 46 zu sehen.

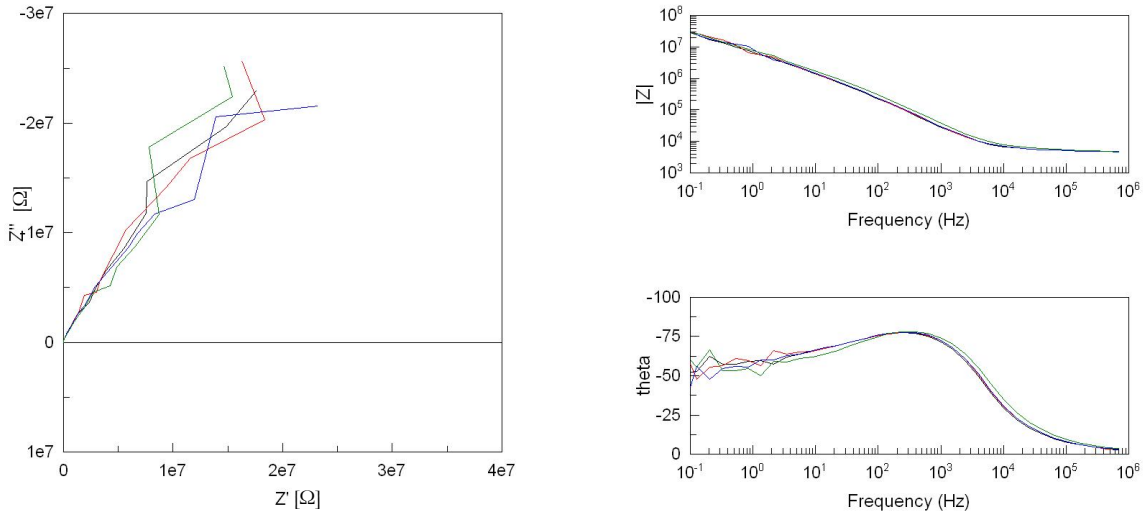

Abbildung 46 4 Impedanzspektren, gemessen ohne Schild ohne Erdung und ohne Kondensator

Das Rauschen kann durch Abschirmung minimiert werden (Abbildung 47). Dazu wird ein Korund- oder Saphirplättchen (Dicke 0,25mm) einseitig mit Platin beschichtet (ca. 300nm besputtert) und anschließend mit der Metallseite nach unten zwischen Ofen und Probe platziert.

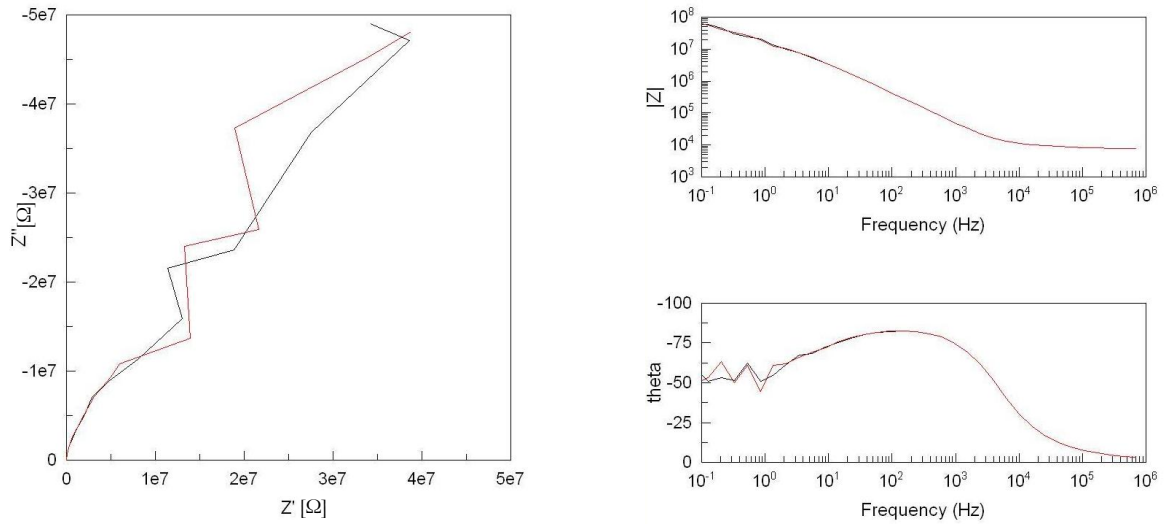

Abbildung 47 2 Impedanzspektren, gemessen mit Schild ohne Erdung und ohne Kondensator

Erst durch Erdung des Schildes werden die Messungen signifikant besser (Abbildung 48). Der Nachteil dieses Schildes ist eine zusätzliche thermische Entkopplung und dadurch eine weitere Abkühlung der Probe. Durch möglichst dünne Schildplättchen und Verwendung von Saphir kann der Isolationseffekt minimiert werden. Da die tatsächliche Temperatur der Elektroden über Widerstandsmessung (Kapitel 6.5.1) ermittelt wird, ist Temperaturminderung durch diesen Abschirmungseffekt hinnehmbar.

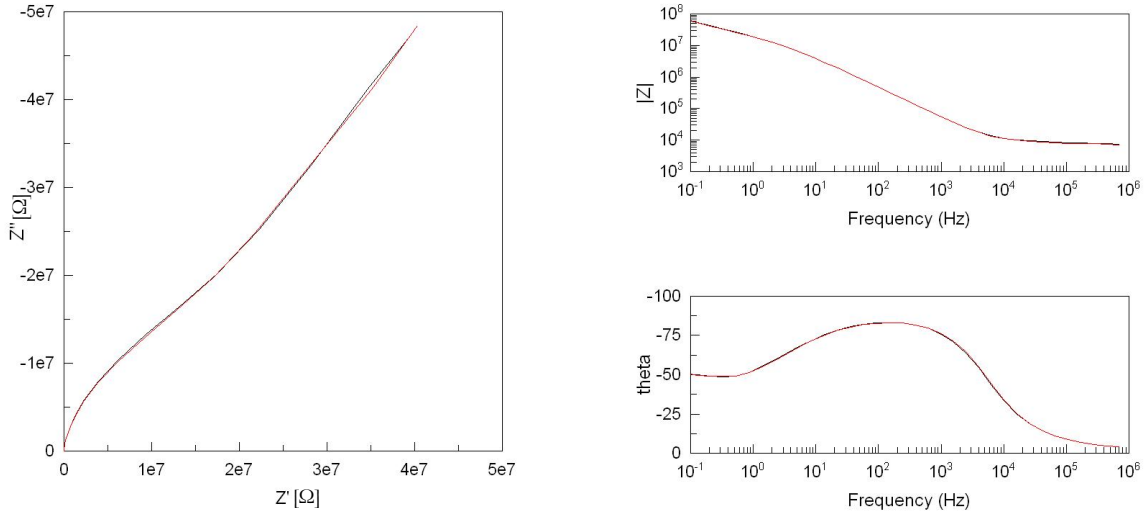

Abbildung 48 2 Impedanzspektren, gemessen mit Schild mit Erdung und ohne Kondensator

Bei den Messungen dieses Kapitels wurde ein Temperatursteuerungsgerät mit Gleichspannungsausgang verwendet. Beim zuvor verwendeten Gerät (mit Eurotherm Reglern und Wechselspannungsversorgung) war trotz geerdeter Schirmung noch ein Störsignal in den Messdaten zu sehen. (Beschreibung in Kapitel 7.7.11)

7.7.7 Degradation durch Thermospannung

Durch das Zusammenführen unterschiedlicher Metalle in der Messapparatur (Elektrodenmaterial, Gegenelektrodenmaterial und Messspitzen) entstehen auf Grund des Seebeck-Effekts Thermospannungen. Da der Eingangswiderstand des Impedanzanalysators virtuell auf OΩ geregelt wird, schließt das Messgerät die Probe kurz. Der resultierende Strom hat zwei gravierende Folgen: erstens wird die Elektrode polarisiert, was bedeutet, dass die Impedanzmessung nicht mehr im Gleichgewichtszustand erfolgt. Das bedeutet, es wird genau genommen nicht mehr die Austauschstromdichte bestimmt. Zweitens kann der, wenn auch sehr kleine, Stromfluss zu irreversiblen Veränderungen an der Elektrode (z.B. durch Akkumulation von Verunreinigungen an der Dreiphasengrenze) führen. Der genaue Wert der Thermospannung ist wegen der sehr hohen Widerstände der Probe nicht direkt messbar gewesen. Um dem Kurzschließen und damit dem DC-Stromfluss entgegenzuwirken, wird ein Kondensator in die Pseudo-4-Punkmessung geschlossen. (Abbildung 49) Der Aufbau der Pseudo Vierpunktmessung erlaubt die Installation des Kompensationskondensators in der Messkette ohne dass dessen Einfluss in den Messergebnissen, unter vorher erwähnten Bedingungen, zu sehen ist. Die Messapparatur (Novocontrol) ist mit zwei signalgebenden Ausgängen (Counter Elektrode + Working Elektrode) und zwei Messausgängen (Reference Elektrode + und -) ausgestattet. Die

Pseudovierpunktmessung wird in diesem System verwendet, um die Einflüsse der Kabel von Messaparatur bis zum Vakuumrezipienten zu minimieren.

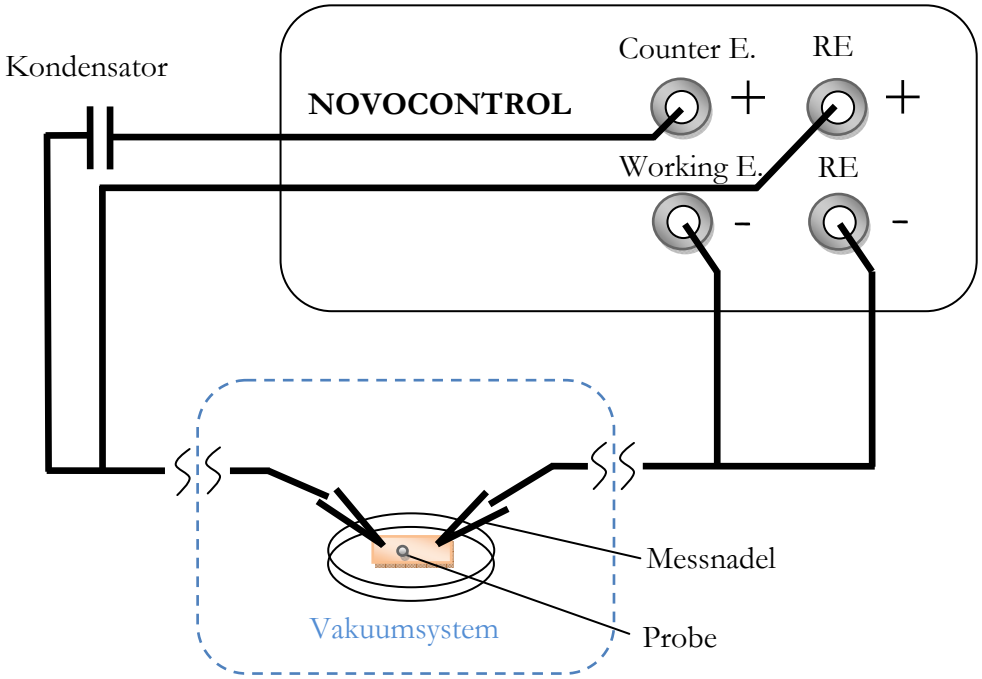

Abbildung 49 Messprinzip der Pseudo Vierpunktmessung mit Kompensationskondensator

In Abbildung 50 ist eine 100µm Mikroelektrode einer Platinprobe mit Platingegenelektrode zu sehen, die bei 600°C unter 500mbar Argon Wasserstoffgemisch gemessen wurde. Hier wurde angenommen, dass die irreversiblen Änderungen durch Thermospannungen verursacht wurden.

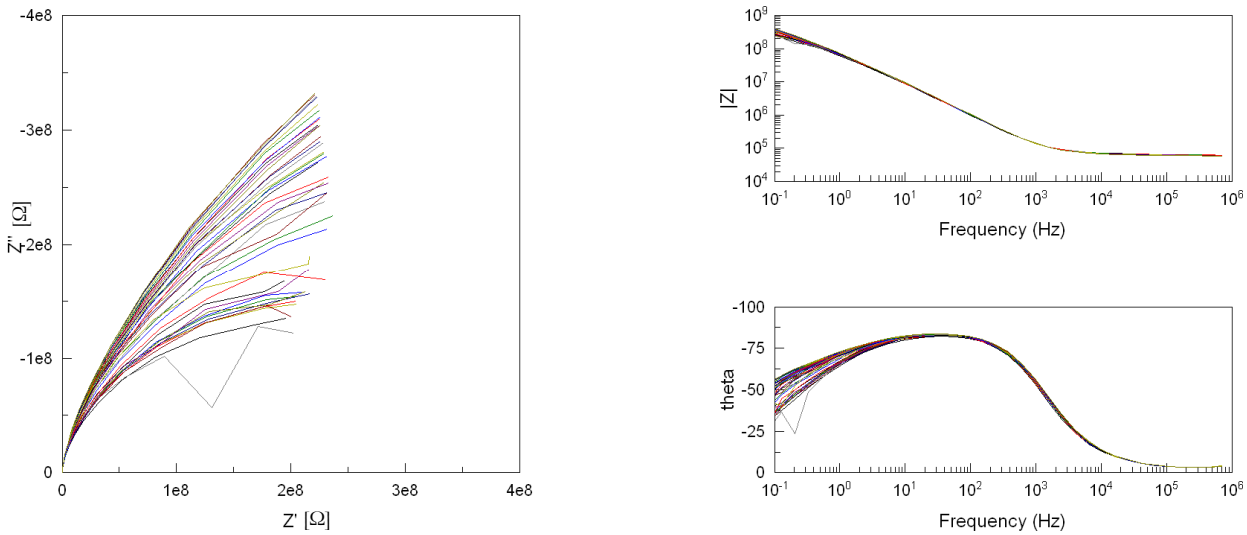

Abbildung 50 33 aufeinander folgende Impedanzmessungen auf einer Platinelektrode (PtPt2) 100µm bei 600°C Set-Temperatur in 2,5%H_2, 97,5% Ar, p_{H2O}=17±5mbar Atmosphäre ohne Kondensator

Eine Möglichkeit die Degradationen durch Thermospannung zu verhindern ist, einen geeigneten Kondensator in die Messleitung der Messkette zwischen Impedanzmessgerät (Novocontrol) und die Probe zu schalten. Dieser Kondensator, der zusammen mit der resistiven Probe als Hochpassfilter fungiert, unterbindet nach anfänglicher Ladezeit den Gleichstromfluss. Bei der Messung muss unbedingt darauf geachtet werden, dass der Kondensator möglichst voll aufgeladen wurde. Der Ladevorgang dauert, abhängig von Probenwiderstand und Kapazität des Kondensators, zwischen einigen Sekunden und einigen Minuten. Zusätzlich muss darauf geachtet werden, dass die Grenzfrequenz f der Schaltung um ein bis zwei Größenordnung unter der minimalen Messfrequenz f_{mess} liegt, da sonst Einflüsse des Kondensators im Messspektrum zu sehen sind.

Das Finden der richtigen Werte für die Kapazität und damit auch für die Aufladezeit des Kondensators benötigt mindestens eine Probemessung der Elektrode, bevor mit der eigentlichen Messung begonnen werden kann. Nach dieser vorbereitenden Messung kann mit Hilfe des Probenwiderstandes R und der Hilfskapazität in der Formel 46 die Zeitkonstante τ (bei 5 x τ Ladung des Kondensators zu mehr als 99%) bestimmt werden. Wegen des asymptotischen Verlaufes der Ladekurve kann nicht bis zur vollständigen Ladung des Kondensators gewartet werden.

$$\omega = 2\pi f = \frac{1}{RC}$$ Formel 45

$$\tau = \frac{1}{\omega} = RC = \frac{1}{2\pi f}$$ Formel 46

Die Messungen mit dem 100nF Kondensator (Abbildung 51) wurden zeitlich nach der Messung ohne Kompensationskondensator (Abbildung 50) gemacht. Der Vergleich zeigt deutlich, dass die in Abbildung 51 zu erkennenden Degradationsprozesse deutlich verringert werden. Die Messungen wurden an zwei verschiedenen Mikroelektroden auf der gleichen Probe in gezeigter Reihenfolge durchgeführt. Bei jeder Kontaktierung einer neuen Probe war zu sehen, dass diese nicht durch die Thermospannung degradiert wurde. Lediglich die kontaktierten und bereits gemessene Elektroden zeigten irreversible Veränderungen. Dadurch war gezeigt, daß die nicht kontaktierten Elektroden von der Messung nicht beeinflußt wurden.

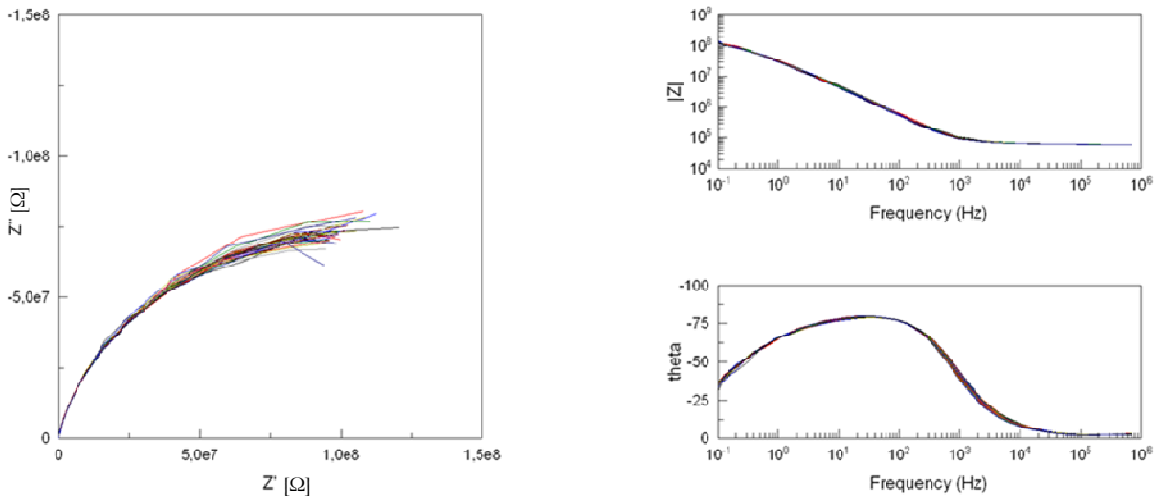

Abbildung 51 16 aufeinander folgende Impedanzmessungen auf einer Platinelektrode (PtPt2) 100µm bei 600°C Set-Temperatur in H_2 Atmosphäre mit 100nF Kondensator

7.7.8 Degradation von Nickel-Mikroelektroden in der Literatur

Nickelelektroden durchlaufen einen starke Aktivierungs-und Degradationsprozesse. Dieser verändert in wenigen Stunden Eigenschaften wie Polarisationswiderstände der Elektroden in Größenordnungen von 60% [21]. Zurückzuführen sind diese drastischen Eigenschaftsänderungen möglicherweise auf veränderte Korngrößen und andere Oberflächenrauigkeiten.

Zusätzlich wurde eine Degradationsrate abhängig von der Gaszusammensetzung von 0,4%/h gefunden. Zu der Degradation kommt zusätzlich ein langsamer Relaxationsprozess. Bei Konzentrationsänderungen von Wasser ist ein Relaxationsprozess in den ersten 2 bis 3 Stunden beobachtbar, bei Wasserstoff in den ersten 5 bis 8 Stunden. Vermutet wird, dass dieser Prozess durch Partialdruckänderungen von Wasser oder Wasserstoff die jeweilige Spezies im Volumen und Elektrode variiert. Eine reproduzierbare Zellaktivierung während anodischer Polarisation in den ersten Sekunden der Messung, gefolgt von einer ca. 20 Stunden dauernden Relaxation ist ebenfalls zu beobachten[28].

7.7.9 Andere Degradationseffekte

In diesem Kapitel werden Effekte gezeigt, die möglicherweise durch die in der Literatur gefundenen Degradationseffekte erklärt werden können. Abbildung 52 und 53 zeigen Langzeitmessungen (Zeit > 12h) an jeweils einer Nickelelektrode.

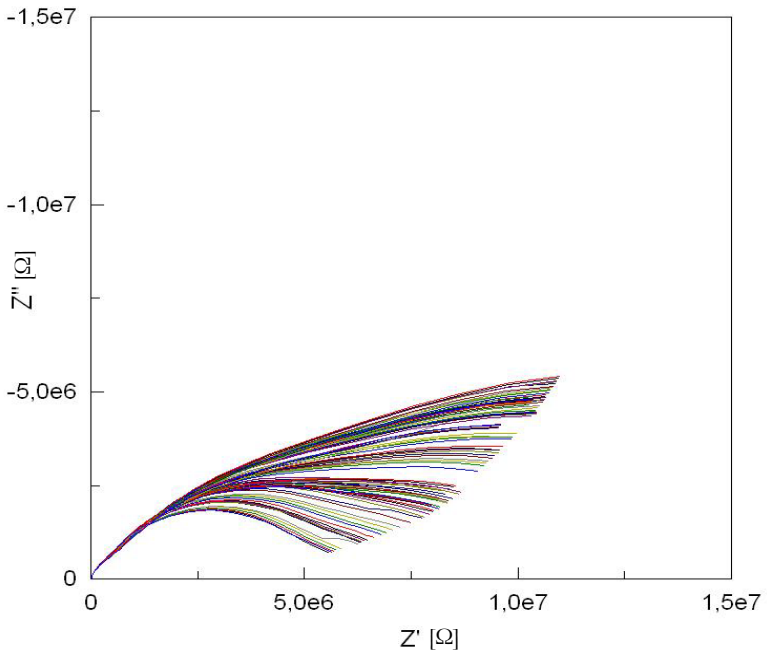

Abbildung 52 Aufeinander folgende Impedanzmessungen einer einer Nickelprobe (A4) in H_2 Atmosphäre, Messzeit >12h

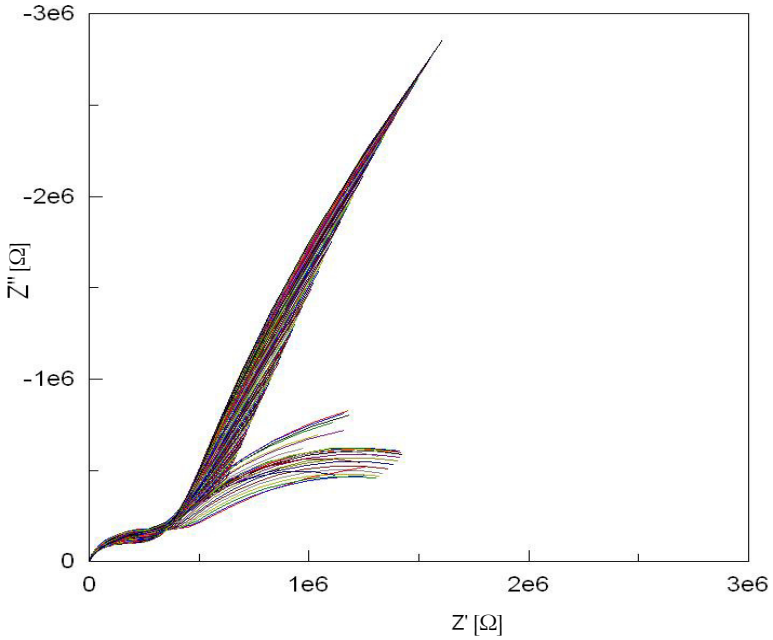

Abbildung 53 Aufeinander folgende Impedanzmessungen einer einer Nickelprobe (A5) in H_2 Atmosphäre, Messzeit >12h

Zusätzlich muss beachtet werden, dass Mikroelektroden in Wasserstoffatmosphäre den Wasserstoff langsam adsorbieren und im Metallgitter speichern. Dieser Prozess kann abhängig von Material und Temperatur über viele Stunden beobachtet werden [21].

Schlussfolgerung:

Es werden mindestens zwei verschiedene Effekte vermutet:

- Durch Thermospannung bedingtes Wandern der Verunreinigungen an die Oberfläche
- Andere Degradierungseffekte (Diese können mit unter zu extrem hohen Widerständen führen)

7.7.10 Degradation von Nickel nach langem Kontakt mit der Atmosphäre

An Luft sind auch bei Raumtemperatur an Nickelproben innerhalb von wenigen Tagen deutliche Degradationseffekte zu bemerken. Die Proben verfärben sich und zeigen auch eine deutliche Veränderung im Impedanzspektrum.

Bei industriell hergestellten porösen SOFC-Nickelelektroden treten folgende Degradationseffekte maßgeblich auf [29]:

- Nickeloxidation, Nickelaustrag, Nickelsinterung
- Kohlenstoffablagerung
- Schwefelvergiftung

Treten Oxidation und anschließende Reduktion häufiger auf, werden diese Abläufe Redoxzyklen genannt. Die schädigende Wirkung der Redoxzyklen wird verursacht durch die bei der Oxidation von Nickel zu Nickeloxid auftretende Volumenzunahme von ca. 51 Vol.%[29]. (Dichten von Nickel 8,8g/cm^3 und Nickeloxid 7,45g/cm^3) Redoxzyklen an der Oberfläche der Metallelektroden können ein möglicher Grund für schnelle Degradation der untersuchten Proben sein.

Kohlenstoffablagerung durch Kunststoffabdampfungen auf Nickel könnte eine mögliche Ursache für die in Kapitel 7.7.4 beschriebenen, schneller erfolgten Degradationseffekte sein.

Eine Schwefelvergiftung erscheint in diesem Versuchsaufbau mit Verwendung von Wasserstoffatmosphäre unwahrscheinlich.

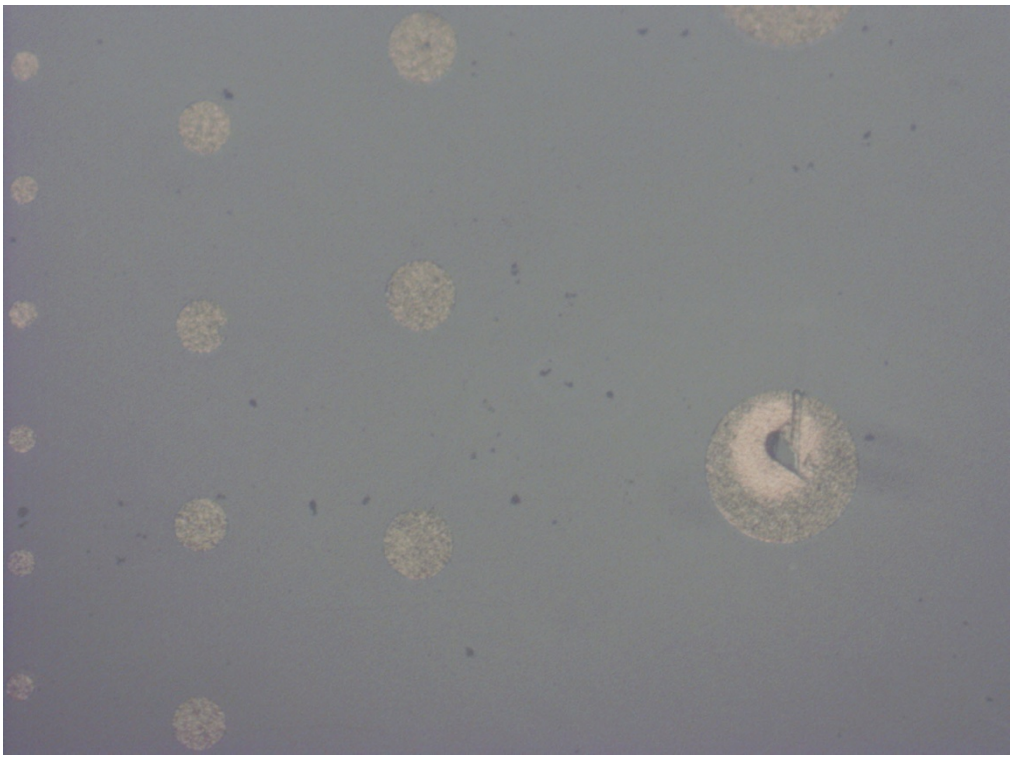

Abbildung 54 Degradierte Nickelelektroden nach Messung bei 700°C Set-Temperatur H_2 Atmosphäre auf Probe A5

Die Probe in Abbildung 54 (hergestellt siehe Kapitel 5.1.2) war einige Tage der Atmosphäre unter Normalbedingungen ausgesetzt. Bei einer anschließenden Messung unter 500mbar Argon-Wasserstoffatmosphäre (97,5% Ar, 2,5% H_2) zeigten die Mikroelektroden eine im Mikroskop zu beobachtende Degradation. Bei 700°C Set-Temperatur hatten die Mikroelektroden eine hellgraue metallische Färbung. Während der Messung begannen sich die Mikroelektroden von außen zur Mitte hin langsam zu verfärben. An der kontaktierten Elektrode verlief der Prozess langsamer und war nach der Messung noch nicht komplett abgeschlossen (Abbildung 54). Die Oberfläche degradierter Proben, die zu lange unter Luft gelagert wurden, zeigten ähnliche farbliche und strukturelle Veränderungen (Abbildung 55). Daher wurde bei den Elektroden in Abbildung 54 eine Oxidation durch Spill-over Sauerstoff[30] vermutet.

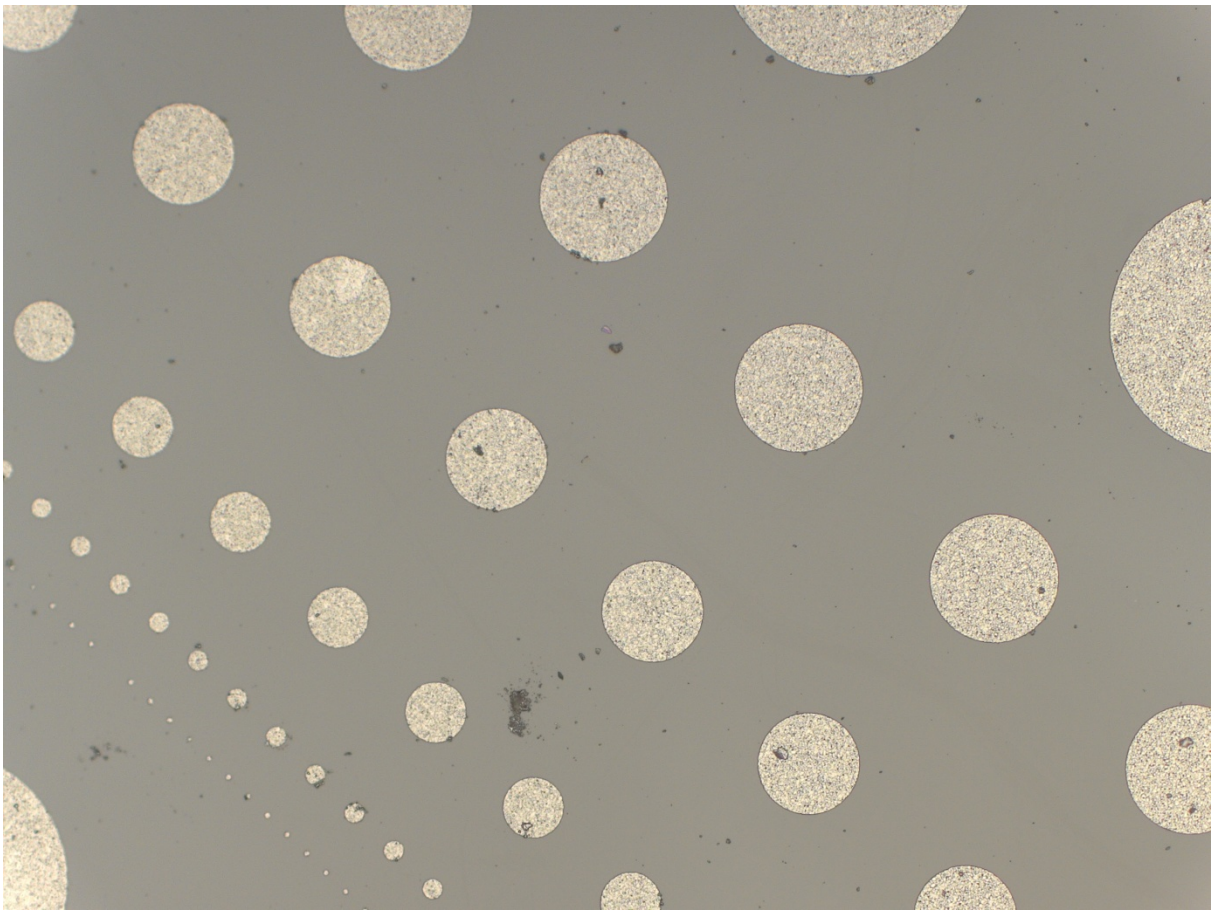

Abbildung 55 Degradierte Nickelelektroden (I2) nach Lagerung in Umgebungsatmosphäre

Die Elektroden mittels Gleichstrom zu reduzieren, brachte die Oberfläche jedoch nicht zurück in den Ausgangszustand. Es könnte sich allerdings auch um einen anderen, nicht oxidativen Degradierungsprozess handeln (z.B. Spill-over von Verunreinigungen). Von der Degradation waren alle Elektroden auf der Probe betroffen. Dies spricht gegen eine Degradation durch Thermospannung.

Vorschlag für Experimente:

- Nickelproben an Athmosphäre oxidieren lassen und anschließend unter Wasserstoff zu reduzieren versuchen. Hinweise auf Oxidation suchen.
- Hochreines polykristallines YSZ als Substrat verwenden.
- Degradationsmechanismen bestimmen

7.7.11 Ofensteuerung ersetzt durch Gleichspannungsquelle

Bei den ersten Messungen war ein gewisses Rauschen in den Messergebnissen zu sehen. Im Extremfall waren die Messergebnisse völlig unbrauchbar (Abbildung 56). Die Messergebnisse verschiedener Proben waren teilweise sehr unterschiedlich stark von diesem Rauschen betroffen.

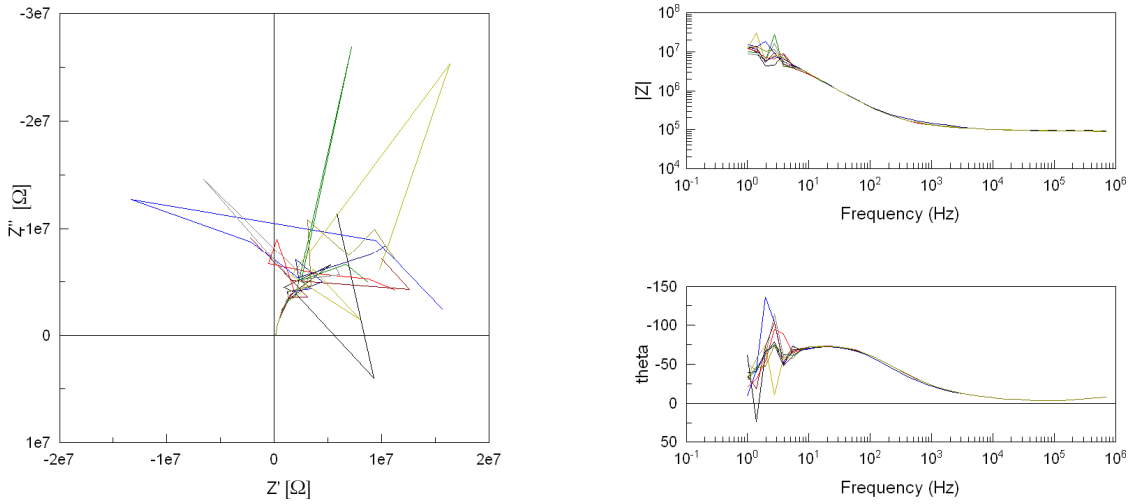

Abbildung 56 Impedanzspektrum von 7 Messungen an einer Elektrode auf der Nickelprobe A3, Temperatur ca. 430°C (über Widerstand berechnet) Heizregler: Eurotherm

Der verwendete Heizer mit einem Regler der Firma Eurotherm arbeitete mit gepulstem Wechselstrom. Der erste Versuch das Problem zu lösen, den Heizer durch eine Gleichspannungsquelle zu ersetzen zeigte gute Ergebnisse (Abbildung 57).

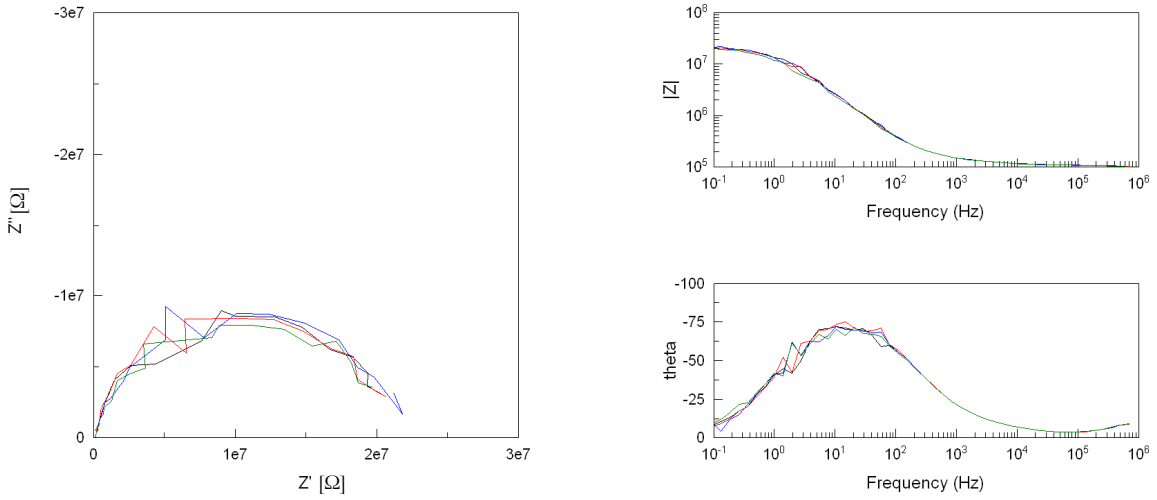

Abbildung 57 Impedanzspektrum von 4 Messungen an einer Elektrode der Nickelprobe A3 bei einer Temperatur von ca. 430°C (über Widerstand berechnet) Heizer: Gleichspannungsquelle

In Abbildung 57 ist bereits der gesamte Halbkreis zu erkennen. Der Eurotherm-Regler wurde in Folge durch einen Gleichspannungsregler der Firma Linkam ersetzt.

Interessante Folgeuntersuchungen:

- Welche Bedingungen rufen Rauschen hervor?
- Ist das Rauschen abhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial?
- In welchen Frequenzbereichen tritt das Rauschen stärker auf?

7.7.12 Streuung der Messergebnisse

Teilweise waren die Ergebnisse von verschiedenen Elektroden auf einer Probe stärker gestreut als die Veränderungen der Elektroden durch Degradation.

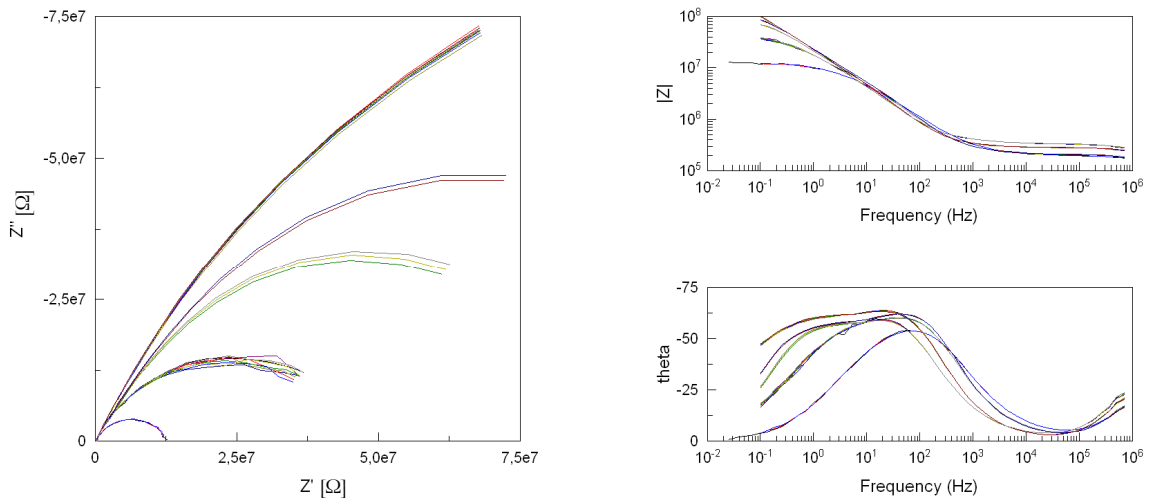

Abbildung 58 Impedanzspektrum von 5 aufeinander folgende Messungen an verschiedener Elektroden mit jeweils mehreren Messungen an der Nickelprobe A2, bei Set-Temperatur 500°C

Abbildung 58 zeigt Messungen bei 500°C Set-Temperatur an 5 verschiedenen Nickel-Elektroden mit Durchmessern von 200µm auf der selben YSZ-Probe. Ansteigend von unten sind Messung Nummer 1,5,2,3 und 4 zu sehen. Bei Messung 1 bis 4 deutet der Anstieg auf eine Degradation der Probe hin. Messung 5 zeigt allerdings wieder einen deutlich geringeren Widerstand als Messung Nummer 4. Die Elektroden wurden unmittelbar nacheinander ohne Gas- und Temperaturänderungen gemessen. Streuungen wurden auch bei Platin(O_2) Messungen beobachtet[26,31].

8 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel soll die Auswertung der Messergebnisse und anschließend die Ergebnisse der Messungen selbst gezeigt und diskutiert werden. Untersucht wurden sowohl dünne Nickel- als auch Platinmikroelektroden auf YSZ-Einkristallen in Wasserstoffatmosphäre (2,5% H_2 / 97,5% Ar). Alle Messungen wurden mit der, im Zuge dieser Arbeit gebauten, Mikrokontaktapparatur (Kapitel 7.1) durchgeführt. Die Lösungsansätze und Vermeidung von ungewünschten Einflussfaktoren (z.B. Degradation) wurden in Kapitel 7.7 zusammengefasst.

8.1 Impedanzspektren

Die Analyse der Impedanzspektren wird hier beispielhaft anhand von Platin-Mikroelektroden mit den Durchmessern 50, 100, 200µm bei 750°C Set-Temperatur und anhand von 5 Platin-Mikroelektroden mit einem Durchmesser von 200µm, bei Temperaturen von 550°C bis 800°C. Bei allen Proben konnten Beiträge des Elektrolyten und der Elektrode impedanzspektroskopisch getrennt werden.

Lediglich im Ursprung der Abbildung 59 und 60 (Inlet rechts oben) sind bei manchen Proben Einflüsse des Volumenhalbkreises zu bemerken. Bei hohen Frequenzen sind bei niedrigen und mittleren Temperaturen Teile des Elektrolythalbkreises zu sehen. Bei mittleren bis niedrigen Frequenzen wird ein Halbkreis in der komplexen Impedanzebene beobachtet, welcher den Polarisationswiderstand der Elektrode repräsentiert. Dieser beschreibt den ratenbestimmenden Schritt, da alle schnelleren Prozesse quasi im Gleichgewicht sind und keinen Beitrag zum Widerstand leisten.

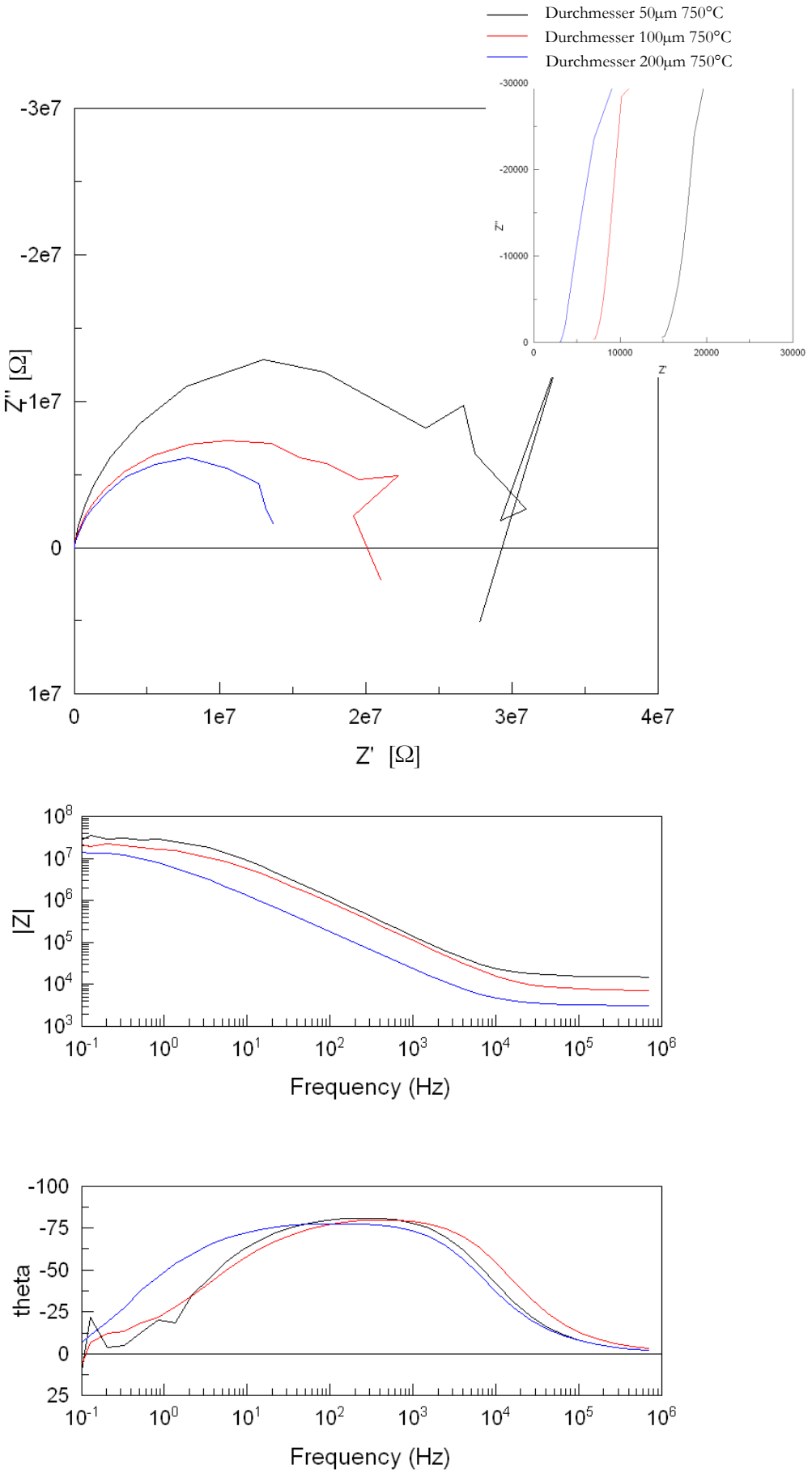

Abbildung 59 3 Impedanzspektren von Platin-Mikroelektroden mit Durchmessern von 50, 100 und 200µm, bei 750°C Set-Temperatur auf Probe 35

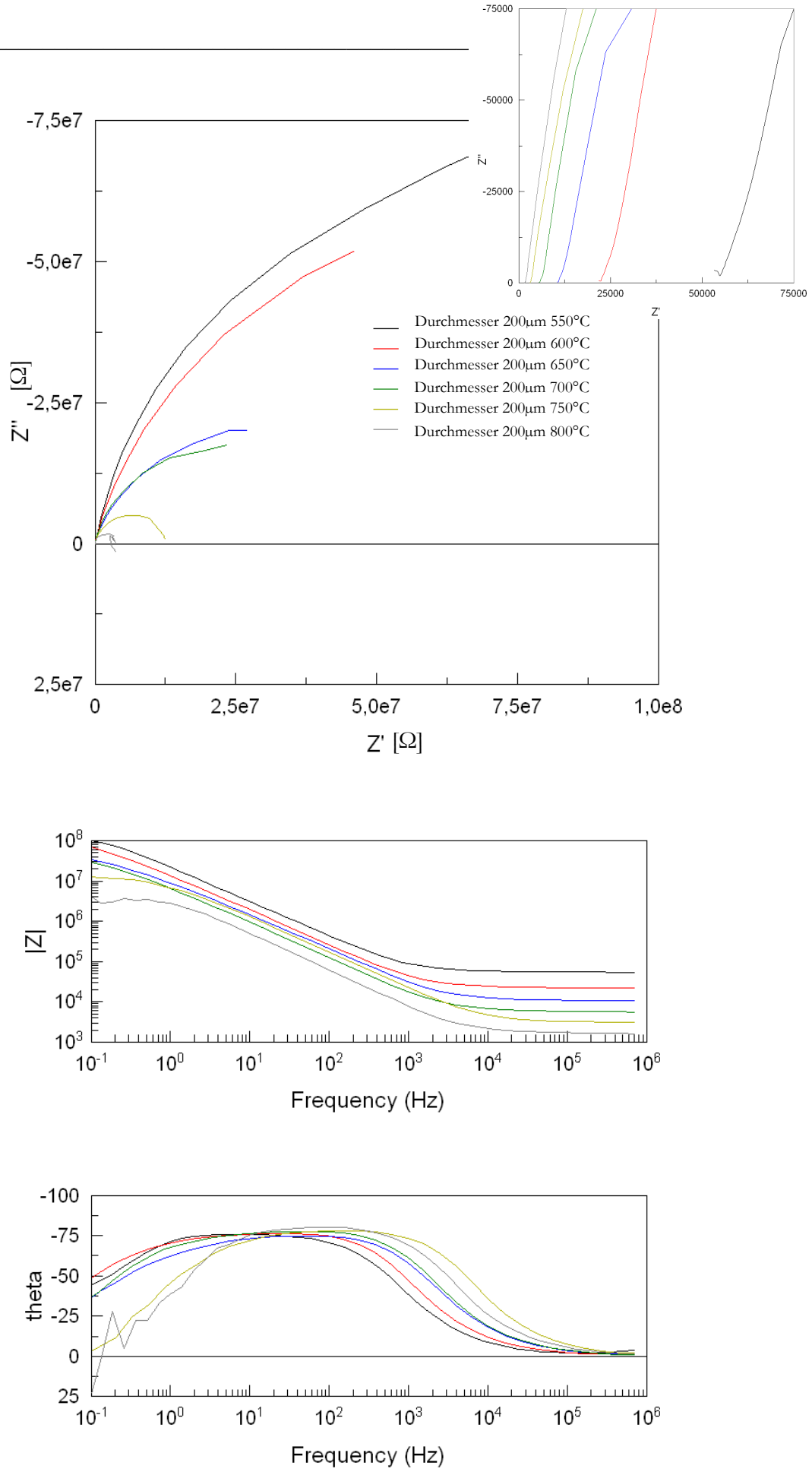

Abbildung 60 Impedanzspektren von 6 verschiedenen 200µm Platin-Mikroelektroden bei 550°C bis 800°C Set-Temperatur auf Probe 35

8.2 Parametrisierung der Impedanzdaten

Die Parametrisierung der Daten erfolgte mit Z-View (Scribner Associates, North Carolina, USA). Wie in Kapitel 6.6.1 beschrieben, werden theoretische Kurven im Fit-Programm aus einem Ersatzschaltbild an die Daten angepasst und auf physikalische Sinnhaftigkeit überprüft.

Die einfachsten Ersatzschaltbilder lieferten gute Fit-Ergebnisse für die Platinproben in Wasserstoff. Das erste Ersatzschaltbild (Abbildung 61) beinhaltet ein Gerischer-Element mit einem zusätzlich in Serie geschalteten Widerstand (für YSZ-Elektrolyt) und einem dazu parallel geschalteten konstanten Phasenelement. Im zweiten Schaltbild (Abbildung 62) wird das Gerischer Element durch einen einfachen Widerstand ersetzt.

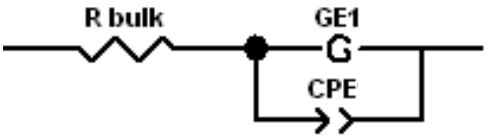

Abbildung 61 Ersatzschaltbild mit Widerstand in Serie mit parallelem Gerischer Element und Konstantem Phasenelement

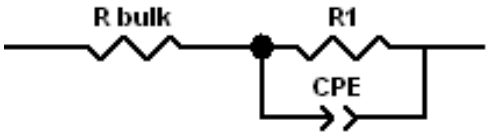

Abbildung 62 Ersatzschaltbild mit Widerstand in Serie mit parallelem Widerstand und Konstantem Phasenelement

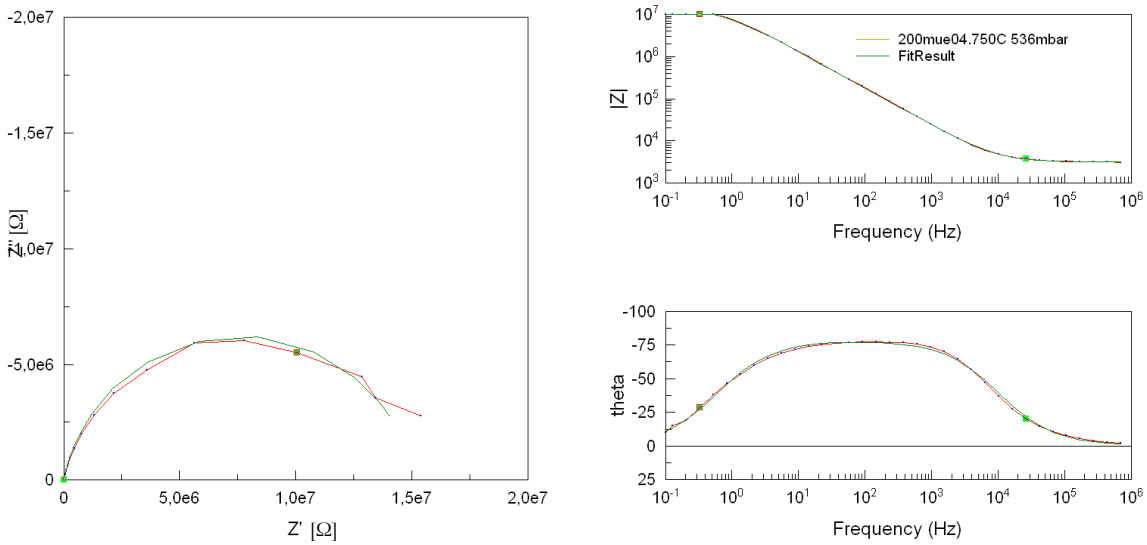

Abbildung 63 Impedanzspektrum mit Messdaten (rot) und Fit (grün) für 200µm 750°C Platin-Elektrode Probe 35 Fit mit Gerischer

Abbildung 63 zeigt einen Fit einer 200µm Platinelektrode bei 800°C .

- Sum of square: 0.28

- Größter Fehler der einzelnen Schaltelemente: 5,5%

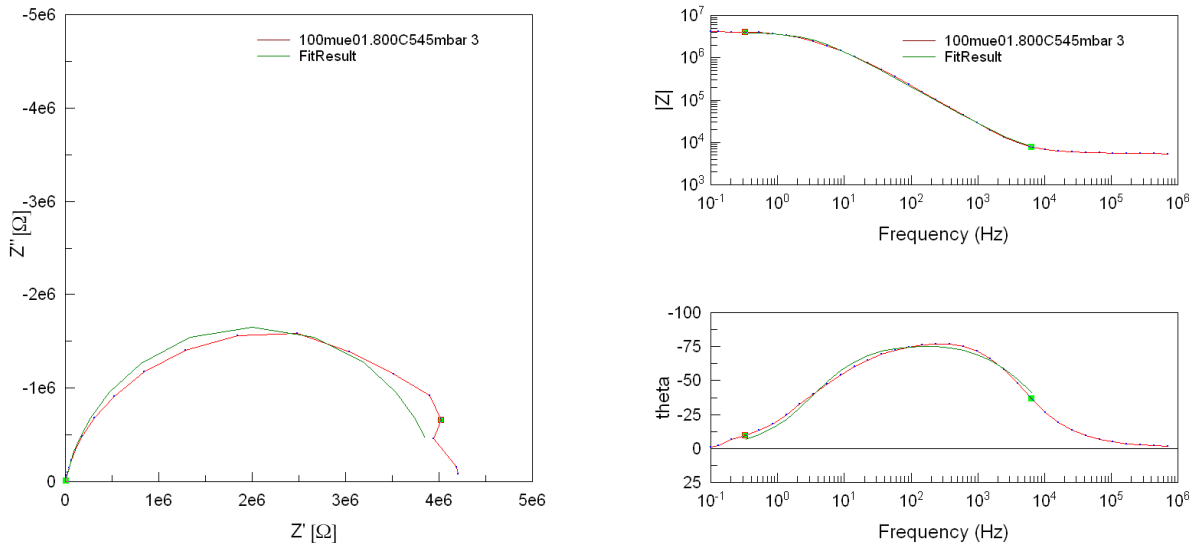

Abbildung 64 Impedanzspektrum mit Messdaten (rot) und Fit (grün) auf Platinelektrode (PtPt2) 200µm bei 800°C Set-Temperatur. Fit mit Widerstand

Abbildung 64 zeigt die gleiche Messung mit Gerischer-Ersatzschaltbild. Die Fitkurve hat eine wesentlich kleinere Fehlerquadratsumme. Im Gegenzug steigen die Fehlerwerte der einzelnen Ersatzschaltbauteile an.

- Sum of square: 0.08
- Größter Fehler der einzelnen Schaltelemente: 5,8%

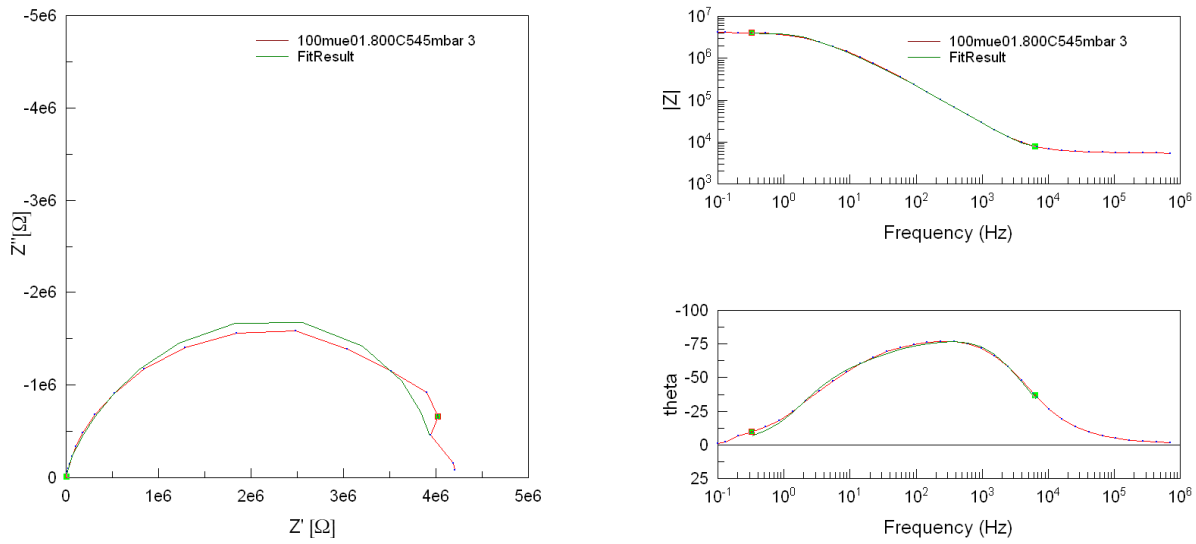

Abbildung 65 Impedanzspektrum mit Messdaten (rot) und Fit (grün) auf 200µm Platinelektrode (PtPt2) bei 800°C Set-Temperatur. Fit mit Gerischer aus Abbildung 63

In den in Abbildung 65 gezeigten Messungen sind die Abweichungen in den Fehlern moderat. Teilweise stiegen die Fehlerwerte um mehr als eine Größenordnung an.

8.2.1 Schlussfolgerung

Wie in 6.6.1 beschrieben, muss das Ersatzschaltbild physikalisch interpretiert werden, um Aussagen über das System und seine Eigenschaften treffen zu können. Diese Interpretationen entsprechen nicht unbedingt den tatsächlichen Vorgängen. Sie stellen lediglich Hypothesen dar, die erst durch zusätzliche Experimente bestätigt, angepasst oder widerlegt werden können. Beispielhaft wird hier eine mögliche Interpretation des Ersatzschaltbildes besprochen:

Das erste Element im Schaltbild, der Widerstand R_{bulk} repräsentiert den Elektrolyten. Das konstante Phasenelement repräsentiert den Doppelschichtkondensator, der zwischen Elektrode und Elektrolyt aufgebaut wird. Das Gerischer-Element wird hier als Adsorptionsprozess sowie Co-Limitierung von Adsorption und Oberflächendiffusion interpretiert.

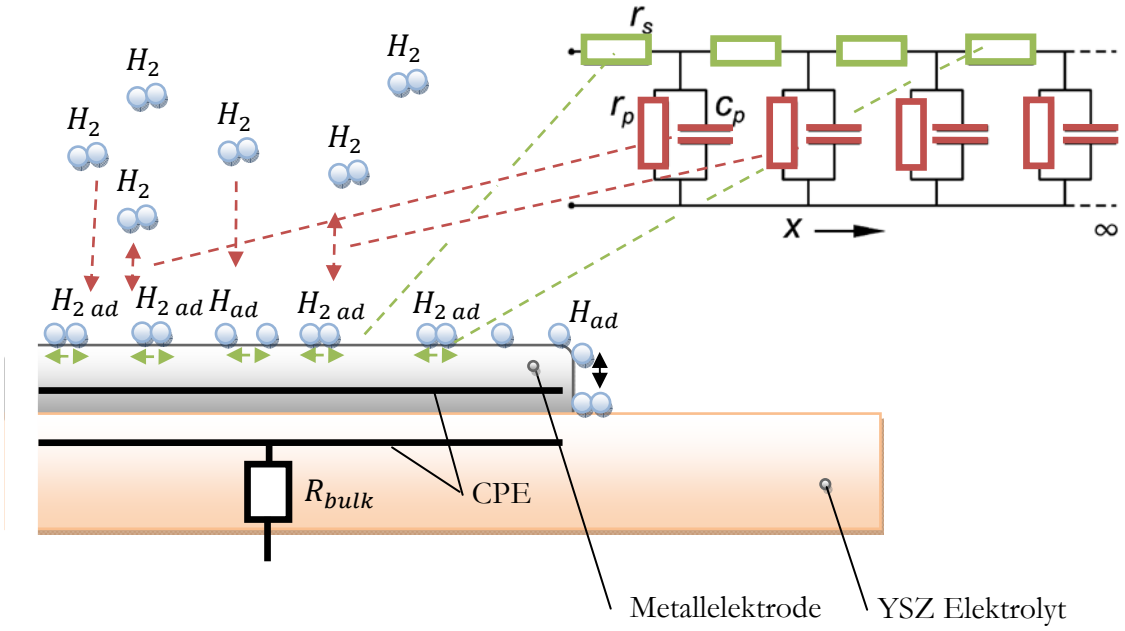

Abbildung 66 Mögliche physikalische Interpretation des Ersatzschaltbildes mit Gerischerelement

In Abbildung 66 ist die Veranschaulichung und die örtliche Lage des Modells sowie die möglichen Interpretation dazu zu sehen. Die Wasserstoffmoleküle adsorbieren und desorbieren an der Metalloberfläche und dissozieren in atomaren Wasserstoff. Diese Vorgänge werden durch die rot eingezeichneten RC-Glieder dargestellt, wobei der Widerstand r_p dem Adsorptions-und Desorptionsvorgang entspricht und der Kondensator c_p das Resevoir bereits adsorbierter H_{ad}

Atome im dynamischen Gleichgewicht versinnbildlicht. Zusätzlich verursacht die Bewegung des Wasserstoffes auf der Oberfläche (laterale Diffusion) einen Widerstand, hier grün gezeichnet.

Das Widerstands-Schaltbild kann vom Gerischer-Schaltbild abgeleitet werden, wenn z.B. einer der Widerstände (R_p) stark dominiert oder C_p << Doppelschichtkapazität C_{DL}. (d.h. Kapazität C_P von C_{DL} verdeckt wird, suggeriert nicht-vorhanden sein von C_P) Allerdings gibt es auch andere Möglichkeiten aus einem Gerischer- Schaltbild ein RQ- Glied abzuleiten.

Die mit dem Schaltbild (Abbildung 62) simulierten Daten beschreiben die Messkurven besser als mit einem Widerstand, allerdings ist das Modell mit Gerischerelement tendenziell etwas überparametrisiert. Über die physikalische Sinnhaftigkeit kann mit den zur Verfügung stehenden Mitteln keine eindeutige Aussage getroffen werden, da hierzu eine viel breitere Parametervariation vonnöten wäre. Diese physikalisch korrekte Beschreibung ist für die empirische Auswertung der Daten in diesem Fall aber auch nicht nötig, da das Verhalten des Systems mit den verwendeten Äquivalenzschaltkreisen gut beschrieben wird und es um die Geometrieabhängigkeit des Elektrodenwiderstandes ging, unabhängig von seinem physikalischen Mechanismus. Die in dieser Arbeit zu sehenden Arrhenius-Plots wurden aus Gerischer-Fit-Daten erstellt.

8.3 Tatsächliche Elektrodengröße

Durch den Ätzvorgang kann die tatsächliche Größe der Elektrode von der Größe der Lithographiemaske abweichen. Deshalb wurden die Mikroelektroden nach erfolgter Impedanzmessung im Lichtmikroskop vermessen. Die Kenntnis der tatsächlichen Größe der Proben ist nötig, um die Geometrieabhängigkeit der im CNLS-Fit erhaltenen Daten interpretieren zu können.

Probe 35 wurde mit Lift-Off-Verfahren, [26] nicht wie in 7.4.4 beschrieben, hergestellt.

Werte für Probe 35 (Platin mit Silber Gegenelektrode):

Soll Radius	100µm	50µm	25µm
Mittelwert	104,2	54,3	29,3
σ (von Durchmesser)	0,3986	0,4062	0,3009
σ (von Durchmesser) in %	0,3826	0,7479	1,0259

Tabelle 6 Auswertung der tatsächlichen Größen der Probe 35 mit Standartabweichung σ

Probe A4 wurde mit Ätzverfahren laut Kapitel 7.4.4 hergestellt.

Werte für Probe A4 (Platin mit Platin Gegenelektrode):

Soll Radius	100µm	50µm	25µm
Mittelwert	95,1	45,3	20,5
σ (von Durchmesser)	1,72	1,17	0,40
σ (von Durchmesser) in %	1,81	2,58	1,96

Tabelle 7 Auswertung der tatsächlichen Größen der Probe A4 mit Standartabweichung σ

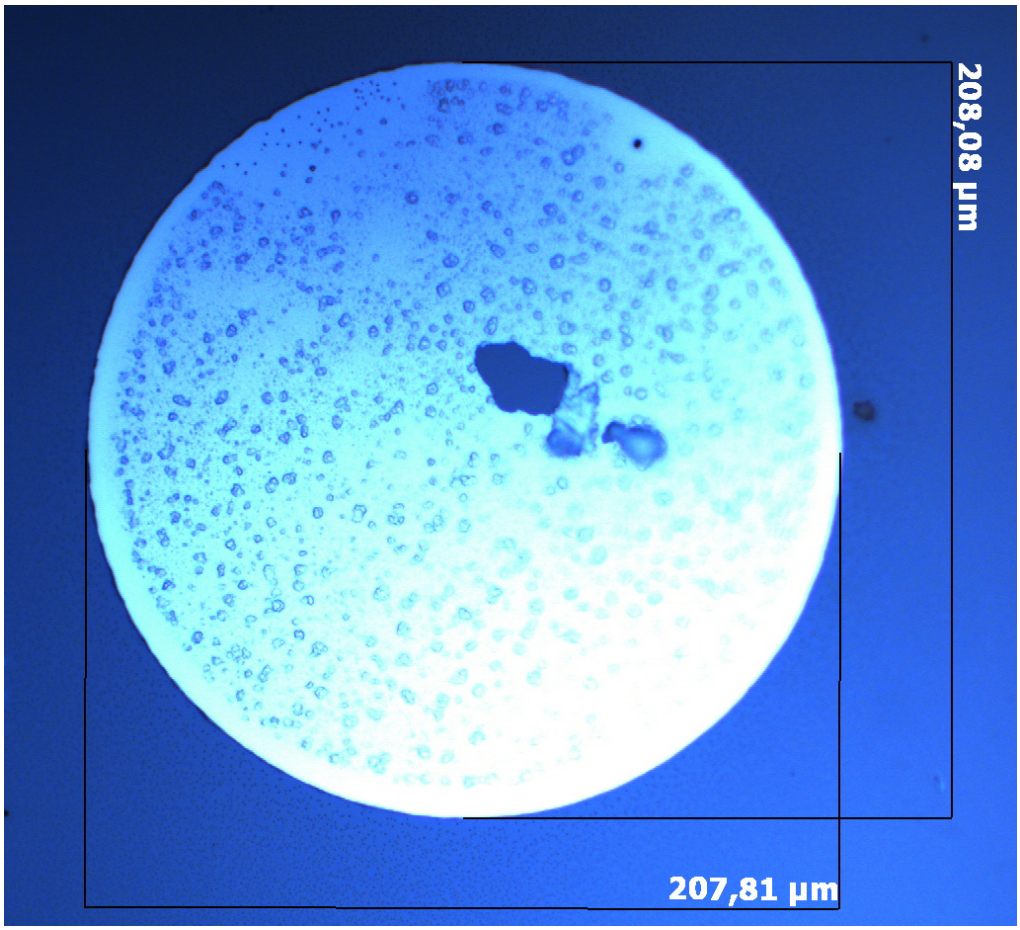

Abbildung 67 Lichtmikroskopaufnahme einer 200µm Platinprobe (Probe 35)
(Die zentrale Beschädigung wurde durch vorhergehende Kontaktierung verursacht)

Abbildung 67 zeigt eine bereits gemessene 200µm Platinmikroelektrode. Gut zu sehen ist hier die Stelle an der die Platinschicht beim Dekontaktieren abgelöst wurde.

8.4 Widerstände und deren Geometrieabhängigkeiten

Die in Z-View ermittelten Fit-Werte (Kapitel 6.6.1) der Widerstände werden zur Untersuchung der Geometrieabhängigkeiten verwendet. Das Wissen um das Verständnis der Geometrieabhängigkeit ist Voraussetzung für das Verständnis und die Lokalisierung der zugrunde liegenden Elektrodenprozesse. Die Messwerte werden zunächst auf die zu untersuchende geometrische Größe bezogen (Umfang und Fläche). Grafisch dargestellt werden die so ermittelten Fitparameter anschließend als Arrheniusplot d.h. die logarithmierten Leitwerte gegen $\frac{1000}{Temperatur}$ aufgetragen.

Gemessen wurde an kreisförmigen Elektroden. Diese einfachste Elektrodengeometrie bietet zahlreiche Vorteile. Sie ist leicht herzustellen, erlaubt Rückschlüsse auf die Temperatur (Kapitel 6.5.1) außerdem sind ihr Umfang und ihre Fläche leicht zu bestimmen.

In dieser Arbeit wurden Elektrodengrößen mit Durchmessern von 200, 100 und 50µm verwendet. Alle Grafiken sind im folgenden Kapitel nach Größen sortiert und nach der gleichen Farbkonvention gezeichnet:

In den folgenden drei Abbildungen repräsentiert jeder Punkte eine Einzelmessungen. Die Daten stammen von allen gemessenen Platinelektroden. Die Gegenelektroden waren teils aus Platin teils aus Silber gefertigt. Abbildung 68 zeigt den Arrhenius-Plot der Rohdaten.

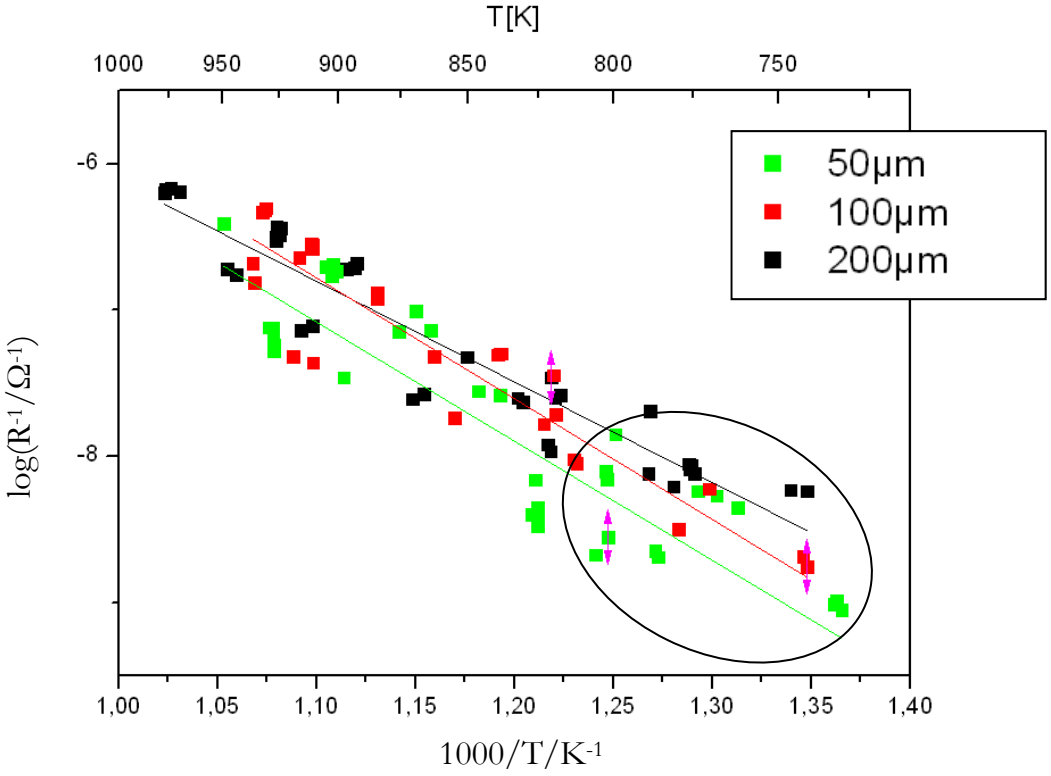

Abbildung 68 Arrheniusplot: log (1/R) aller gemessenen Platinproben

In Abbildung 69 wurden die Widerstandswerte auf die Dreiphasenlänge, in diesem Fall den Umfang U der kreisförmigen Elektrode bezogen.

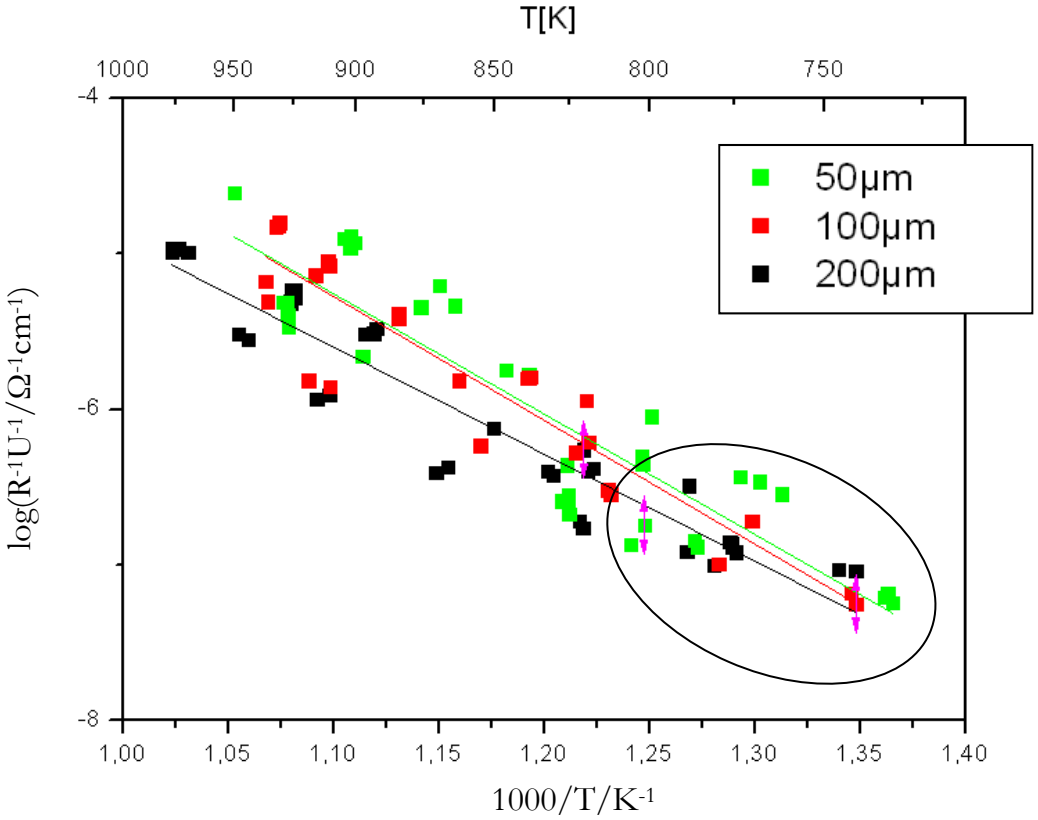

Abbildung 69 Arrheniusplot: log (1/RU) (auf Dreiphasenlänge normiert) aller gemessenen Platinproben

Die Fit-Geraden für Elektroden mit Durchmesser von 50 und 100µm zeigen eine sehr ähnliche Steigung und liegen durch die Normierung auf die Dreiphasenlänge fast übereinander. Die Steigung der Fit-Gerade der Elektrode mit dem Durchmesser von 200µm weicht geringfügig ab. Dadurch leidet die Vergleichbarkeit der Kurven.

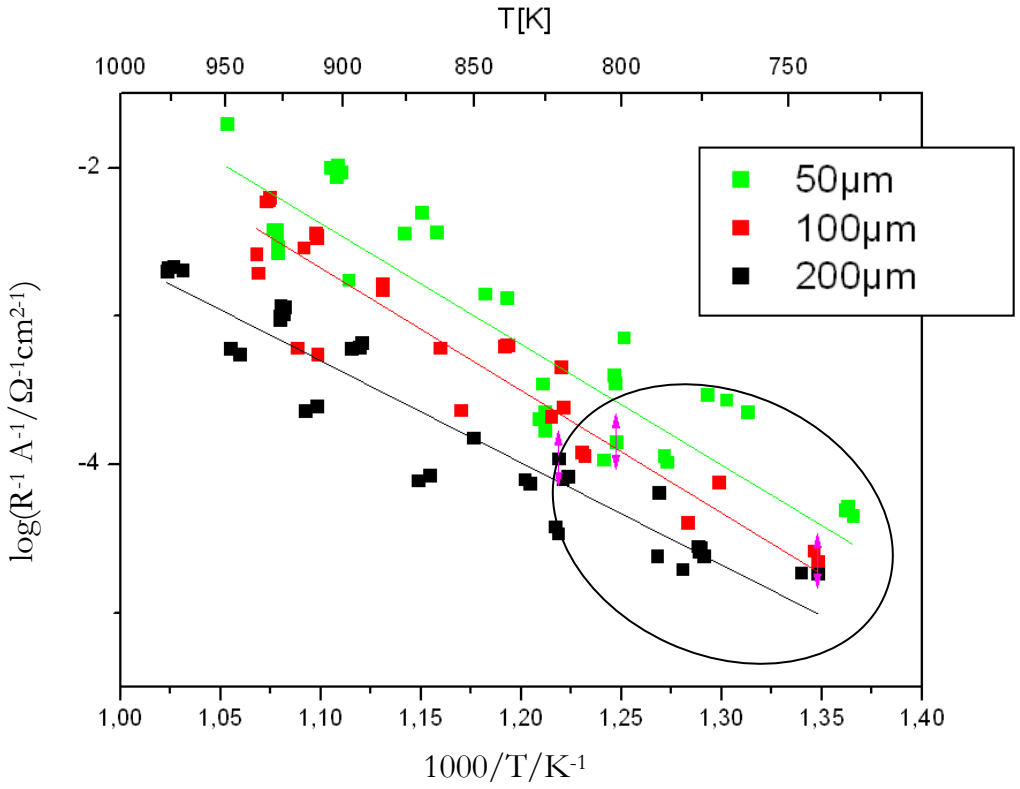

Abbildung 70 Arrheniusplot: log (1/RA) (auf Elektrodenfläche normiert) aller gemessenen Platinproben

In den markierten Bereichen (Abbildung 68-70) lässt der Kurvenverlauf auf eine Dreiphasenlängenabhängigkeit schließen. Die Steigungen der Fit-Geraden der Elektroden mit Durchmessern von 50 und 100µm stimmen sehr gut überein.

Abbildung 71 bis 73 zeigen die Messung der Platinprobe mit Platingegenelektrode von Ausreißern bereinigt und nach der Mittelwertbildung.

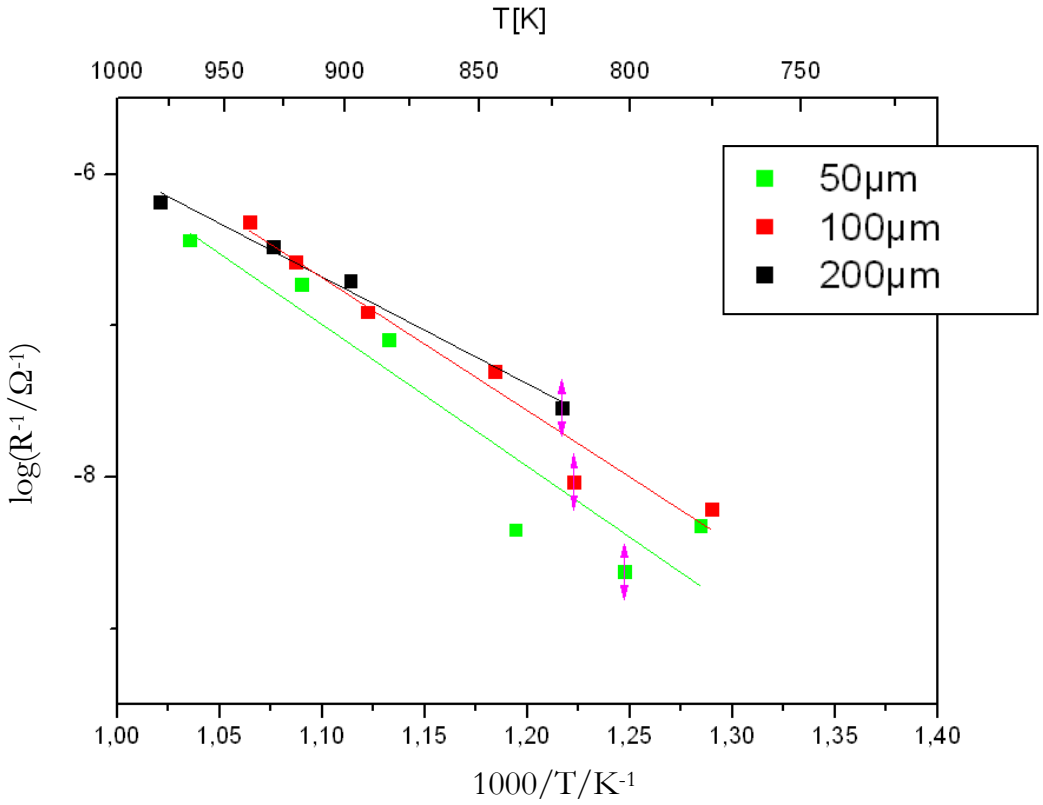

Abbildung 71 Arrheniusplot: log (1/R) Platinelektrode mit Platingegenelektrode

Auch hier liefern die Geraden dasselbe Bild. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden der beiden kleinen Elektroden sind gut vergleichbar und liegen bei Normierung auf der Dreiphasengrenzlänge übereinander. Daraus kann geschlossen werden, daß der dominierende Anteil des Polarisationswiderstandes tendenziell dreiphasenlängenabhängig ist. Der ratenbestimmende Schritt wäre somit an der Dreiphasengrenze, welche die Grenze zwischen Elektrolyt, Metallelektrode und Gasatmosphäre repräsentiert, lokalisiert.

Die 200µm Elektroden weichen wieder sowohl in ihrer Lage als auch in ihrer Steigung ab.

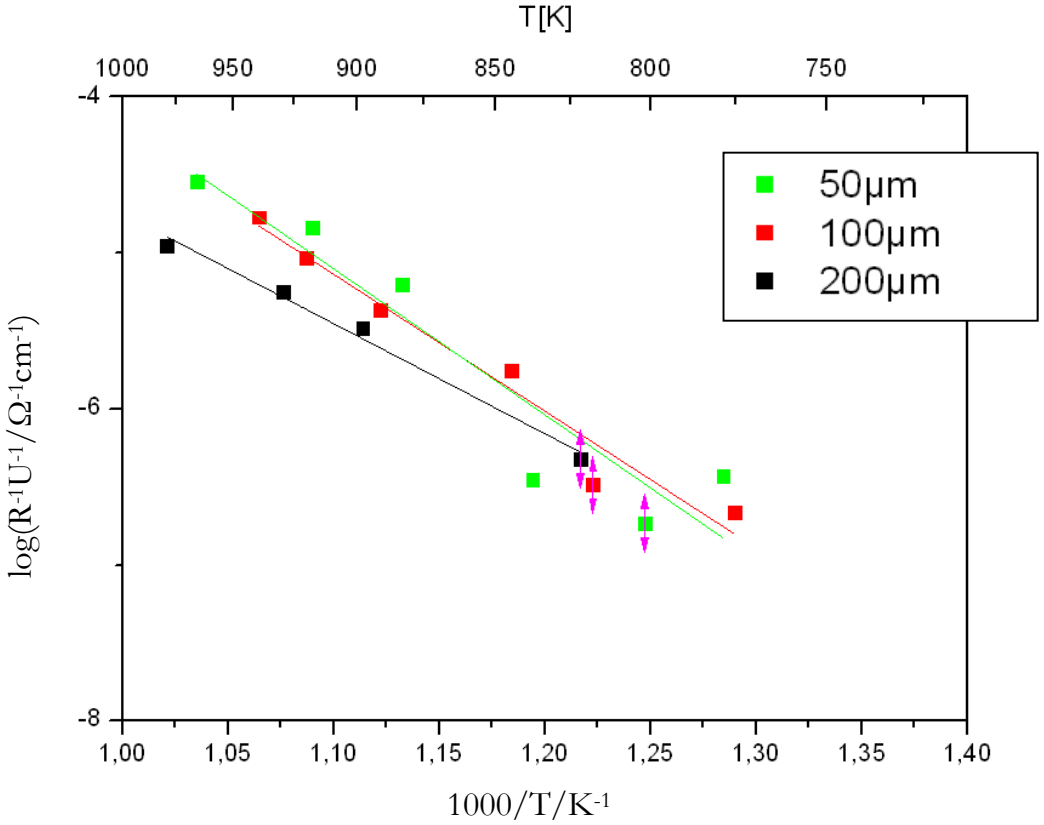

Abbildung 72 Arrheniusplot: log (1/RU) (auf Dreiphasenlänge normiert) Platinelektrode mit Platingegenelektrode

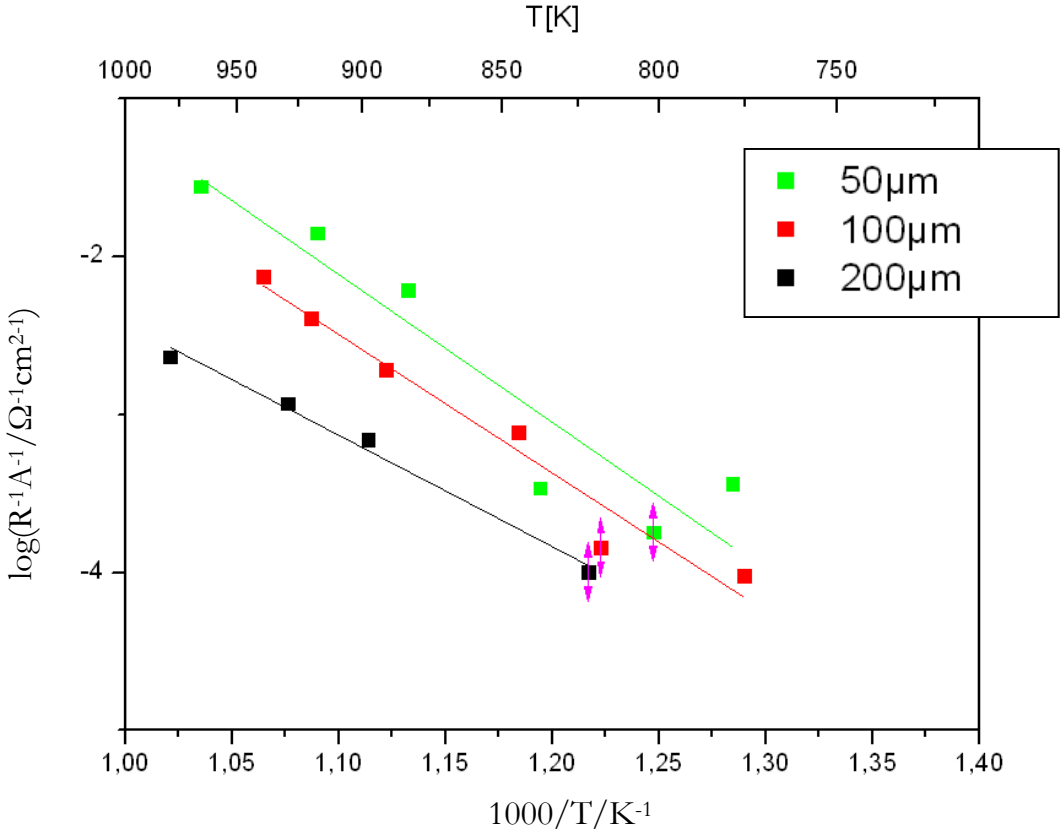

Abbildung 73 Arrheniusplot: log (1/RA) (auf Elektrodenfläche normiert) Platinelektrode mit Platingegenelektrode

8.5 Aktivierungsenergie der Platinelektroden

Die Aktivierungsenergie ergab für Platinelektroden in Wasserstoff (Einzelpunktauswertung für alle Messungen siehe Abbildung 68 bis 70) mit dem Durchmesser 200µm, 100µm und 50µm:

Durchmesser:	in eV
50µm	1,61515227
100µm	1,57745216
200µm	1,36315677
Mittelwert:	1,51858707
Standardabweichung	0,13592004

Tabelle 8 Aktivierungsenergien von Platinelektroden aus Einzelmessungen ausgewertet

Für die Auswertung der Mittelwerte (Abbildung 71 bis 73) ergab die Aktivierungsenergie der Elektroden mit dem Durchmesser 200µm, 100µm und 50µm:

Durchmesser:	in eV
50µm	1,63729517
100µm	1,46494831
200µm	1,29260145
Mittelwert:	1,46494831
Standardabweichung	0,17234686

Tabelle 9 Aktivierungsenergien von Platinelektroden aus Mittelwerten ausgewertet

Platinelektroden in Wasserstoffatmosphäre auf Gadolinium und Praseodym dotiertem Cerdioxid haben laut Literatur eine Aktivierungsenergie von 0,7±0,05eV [32] beziehungsweise 0,725eV[33]. Die analog zu in dieser Arbeit präparierten Elektroden, gemessen in Sauerstoffatmosphäre lieferten eine Aktivierungsenergie von 1.36±0.11 eV [34].

8.6 Aktivierungsenergie der Nickelelektroden

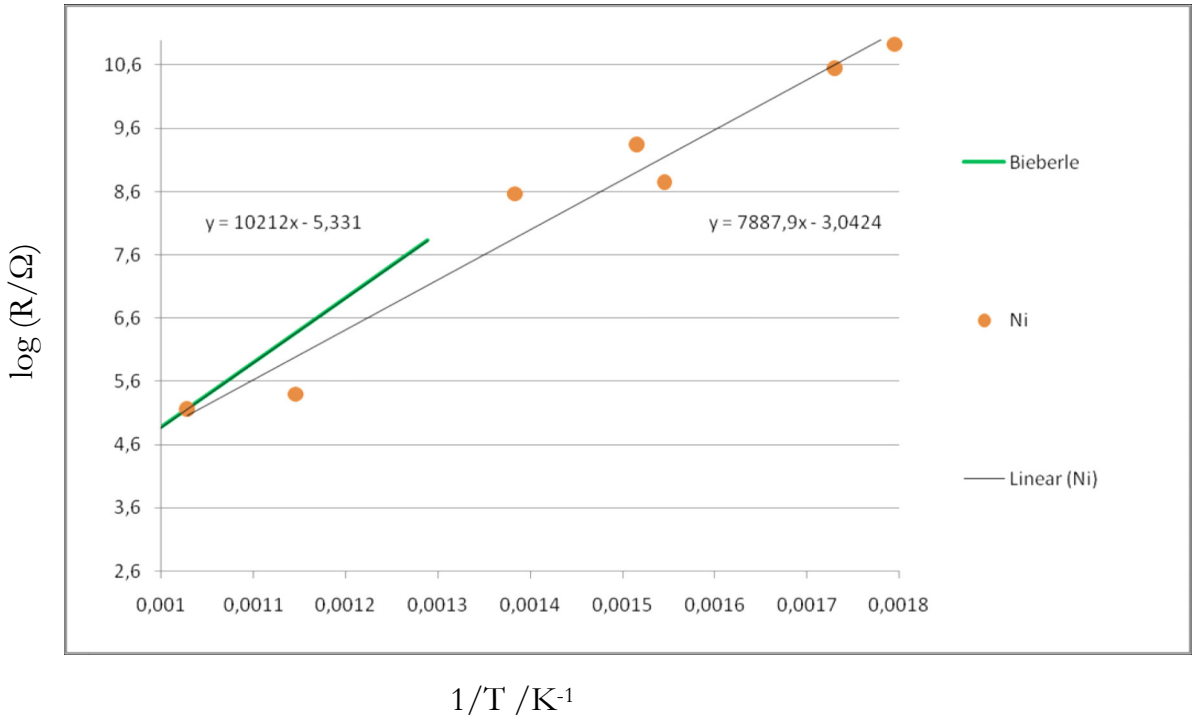

Abbildung 74 Arrheniusplot: Vergleich Messdaten mit Literatur [14] von Nickelelektroden in Wasserstoff

Die Aktivierungsenergie des Polarisationswiderstands von Nickelelektroden in Wasserstoffatmosphäre lag laut Referenz[14] bei 0,88eV. Im Vergleich dazu lieferten die ersten Messergebnisse in der neu gebauten Messaparatur einen Wert von 0,68eV. Da die Nickelelektroden nicht stabil waren, sind hier für die Auswertung aus Abbildung 74 nur die ersten Messungen der jeweiligen Messreihen vor der Degradierung verwendet worden.

8.7 Schlussfolgerungen

Die Ausgleichsgeraden in den Abbildungen 68 bis 73 zeigen deutlich unterschiedliche Steigungen. Im Idealfall besitzen die Steigungen der Ausgleichsgeraden den gleichen Wert (d.h. die gleiche Aktivierungsenergie verglichen mit Formel 32). Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, waren während der Messungen viele Einflussfaktoren noch nicht bekannt und noch nicht behoben. Darum wird hier eine stetige Degradation der Proben als Hauptursache für die Abweichungen vermutet. Ein diesen Trend möglicherweise verstärkenden Effekt, war das größensortierte Messen der Mikroelektroden. Nach dem Stabilisieren der Temperatur wurden zuerst alle 200µm Elektroden, dann alle 100µm und zuletzt alle 50µm Elektroden gemessen. Durch abwechselndes Messen unterschiedlicher Größen ließe sich ein Einfluss der Messreihenfolge ausschließen.

Die Abbildungen 68 bis 73 legen zwei Schlüsse nahe. Die zwei Ausgleichsgeraden der 50 und 100µm Elektroden zeigen eine deutliche Dreiphasenlängenabhängigkeit, normiert mit dem Umfang U (Abbildung 69 und 72) der Elektroden liegen die Geraden übereinander. Dies deutet auf einen dreiphasenlängenabhängigen Prozess hin.

Die zweite Möglichkeit wäre einen weder flächen-noch dreiphasenabhängigen zu Grunde liegende Prozess zu vermuten. Bei diesem Prozess wäre die Drei-Phasen-Länge mit einer ausgedehnten Fläche zu ersetzen. Da angenommen werden kann, dass die Prozesse unabhängig von der Dimension der gemessenen Elektroden sind, hat der aktive Bereich immer die gleiche Ausdehnung (Abbildung 75). Die Fläche hängt dann nur noch vom Radius der Elektrode plus einer Konstanten ab: $A = (r * 2 * s + s^2)\pi$

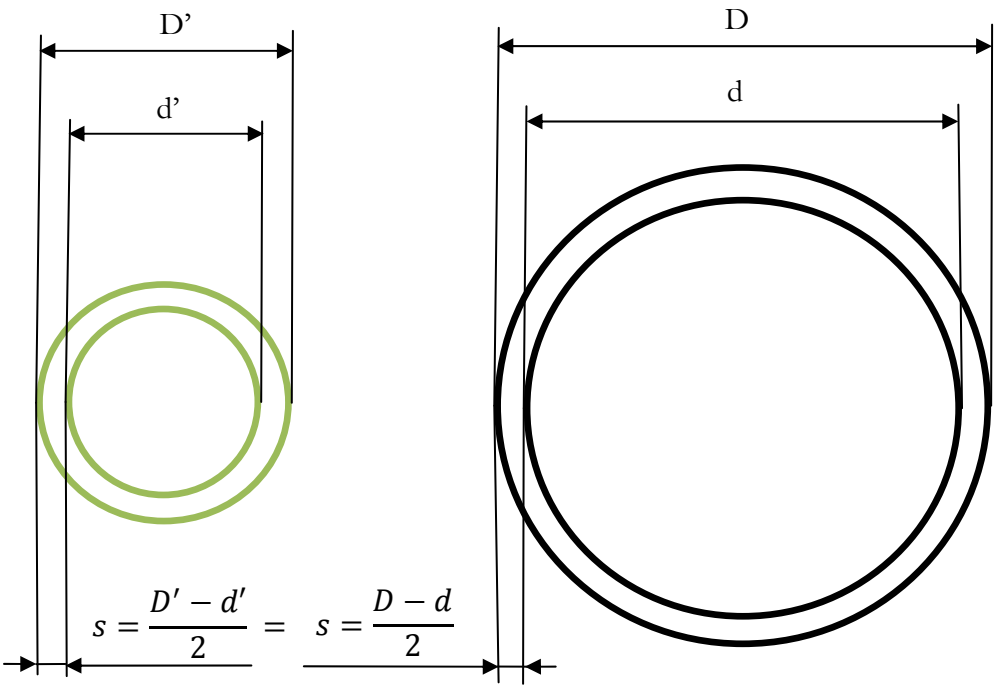

Abbildung 75 Modell gleichbleibender aktiver Zone bei verschiedenen Elektrodendurchmessern

Sollten bei Folgeuntersuchungen weder Flächen- noch reine Dreiphasenlängenabhängigkeiten zu erkennen sein, wäre diese Methode Mittel der Wahl um einen solchen Prozess zu visualisieren.

8.7.1 Vergleich zwischen Platin in Sauerstoff-und Wasserstoffatmosphäre

Verglichen werden hier Messungen an zwei Proben mit Mikroelektroden aus Platin, die in Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatmosphäre elektrochemisch charakterisiert werden. Die gemessenen kreisförmigen Elektroden besitzen Durchmessern von 200µm und 50µm. Die Daten gemessen in Sauerstoffatmosphäre stammen von Alexander Opitz [26], die Daten gemessen in Wasserstoffatmosphäre aus der vorliegenden Arbeit (Siehe Abbildung 76)

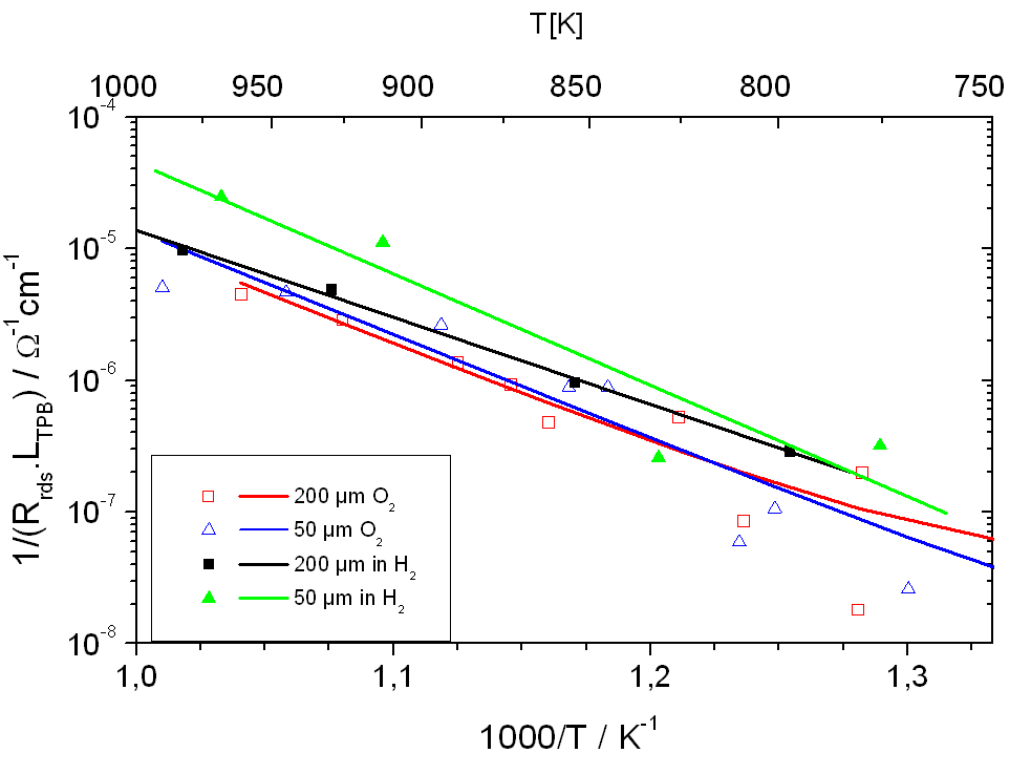

Abbildung 76 Arrheniusplot: Vergleich von 200 und 50µm Elektroden in Wasserstoff-und Sauerstoffatmosphäre

Das elektrochemische Verhalten ist in beiden Atmosphären sehr ähnlich. Die Steigung der 50µm Elektroden entspricht der Steigung der beiden Elektrodengrößen die in Sauerstoffatmosphäre gemessen wurden. Wird die Ausgleichsgerade der 50µm Elektroden betrachtet macht sich der Unterschied der Atmosphäre nur durch einen Anstieg des Widerstandes um einen Faktor 2 bemerkbar.

Die beinahe identischen Aktivierungsenergien der Polarisationswiderstände in den unterschiedlichen Atmosphären, könnte als Hinweis auf einen identischen ratenbestimmenden Elementarschritt interpretiert werden. Dies würde bedeuten, dass es sich dabei um einen Elementarschritt handeln müsste, der in beiden Reaktionsmechanismen vertreten ist. Der Ein- bzw. Ausbau von Sauerstoff in bzw. aus dem YSZ- Gitter wäre beispielsweise ein derartiger Reaktionsschritt. Die Oxidation von O^{2-} zu elementarem Sauerstoff (bzw. die Reduktion von O zu O^{2-}) wäre eine weitere, theoretisch denkbare Möglichkeit. Die unterschiedllichen Reaktionsraten (d.h. die unterschiedlichen Polarisationswiderstände) wären in diesen Fällen durch die unterschiedlichen (Oberflächen-) Konzentrationen von adsorbiertem Sauerstoff auf Platin zu erklären. Für die Oxidation von Wasserstoff würde dies weiters bedeuten, dass die Bildung von Wasser eine reine Rekombination von adsorbiertem Sauerstoff (aus YSZ stammend) mit adsorbiertem Wasserstoff (aus der Gasatmosphäre stammend) wäre. Ein derartiger ratenbestimmender „Sauerstoff-Spillover“ wurde bereits in Referenz [35] als möglicher Mechanismus für Wasserstoffoxidation vorgeschlagen experimentell aber nie klar bestätigt.

8.8 Doppelschichtkapazitäten von Platinelektroden und deren Geometrieabhängigkeiten

Für die Auswertung der Doppelschichtkapazitäten wurde aus dem Constant-Phase-Element die „reale“ Kapazität rückgerechnet (Formel 44). In Abbildung 77 und 78 ist zu sehen, dass die Werte relativ stark streuen. Zusätzlich zu den Gründen, die zu Beginn des Kapitels 0 beschrieben wurden, kann das verwendete Ersatzschaltbild mit Gerischer-Element (Abbildung 61) ein Grund für die starke Streuung sein. Das Gerischer-Element enthält auch Kapazitäten und besitzt mehr Freiheitsgrade als beispielsweise der Widerstand im Ersatzschaltbild 62. Dadurch ist es ihm möglich, die Fit-Werte des Constant-Phase-Elements unterschiedlich zu beeinflussen, was zu einer größeren Streuung der rückgerechneten Doppelschichtkapazitäten führen kann.

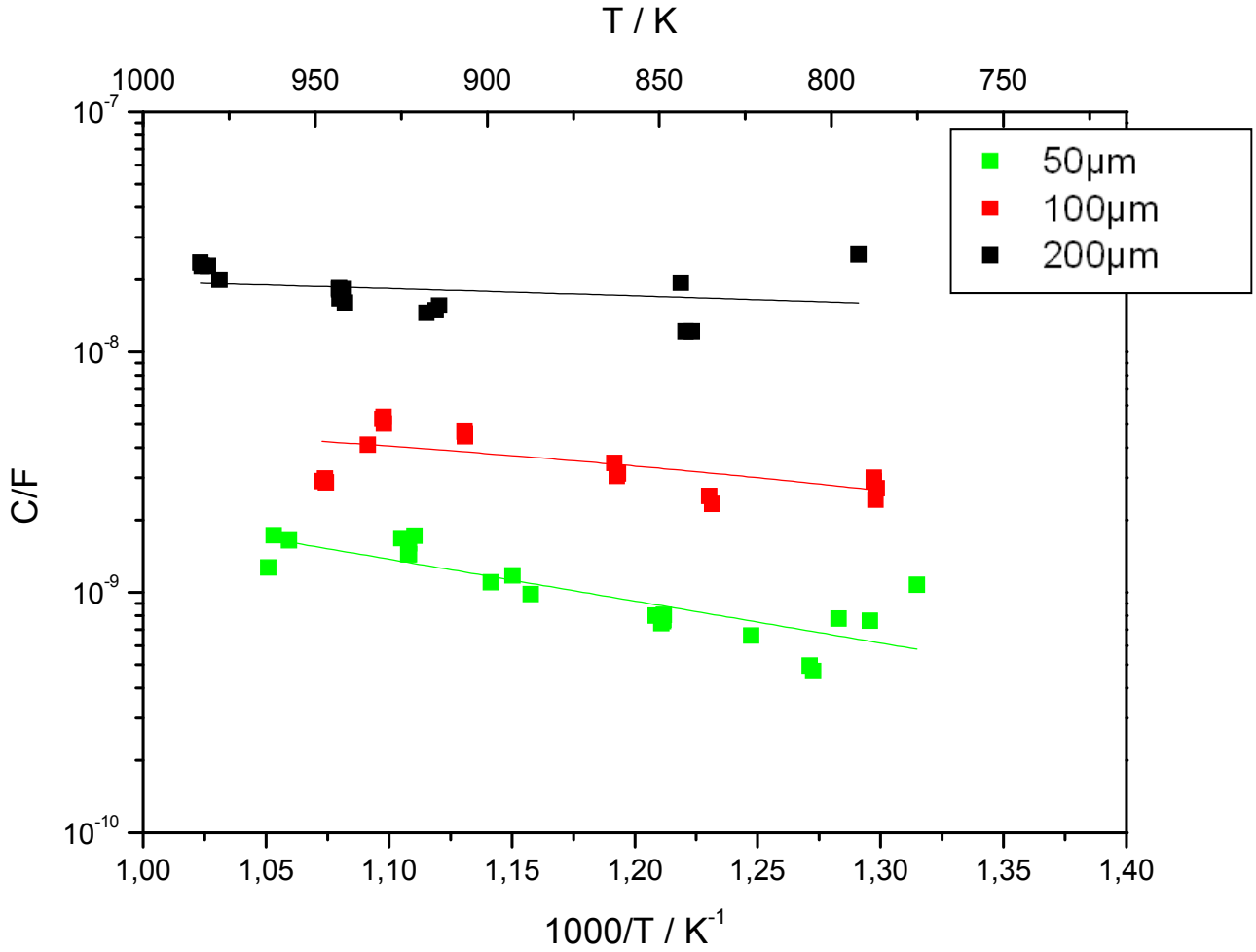

Abbildung 77 Doppelschichtkapazität über 1000/T Plot der Platinelektroden mit Platingegenelektrode

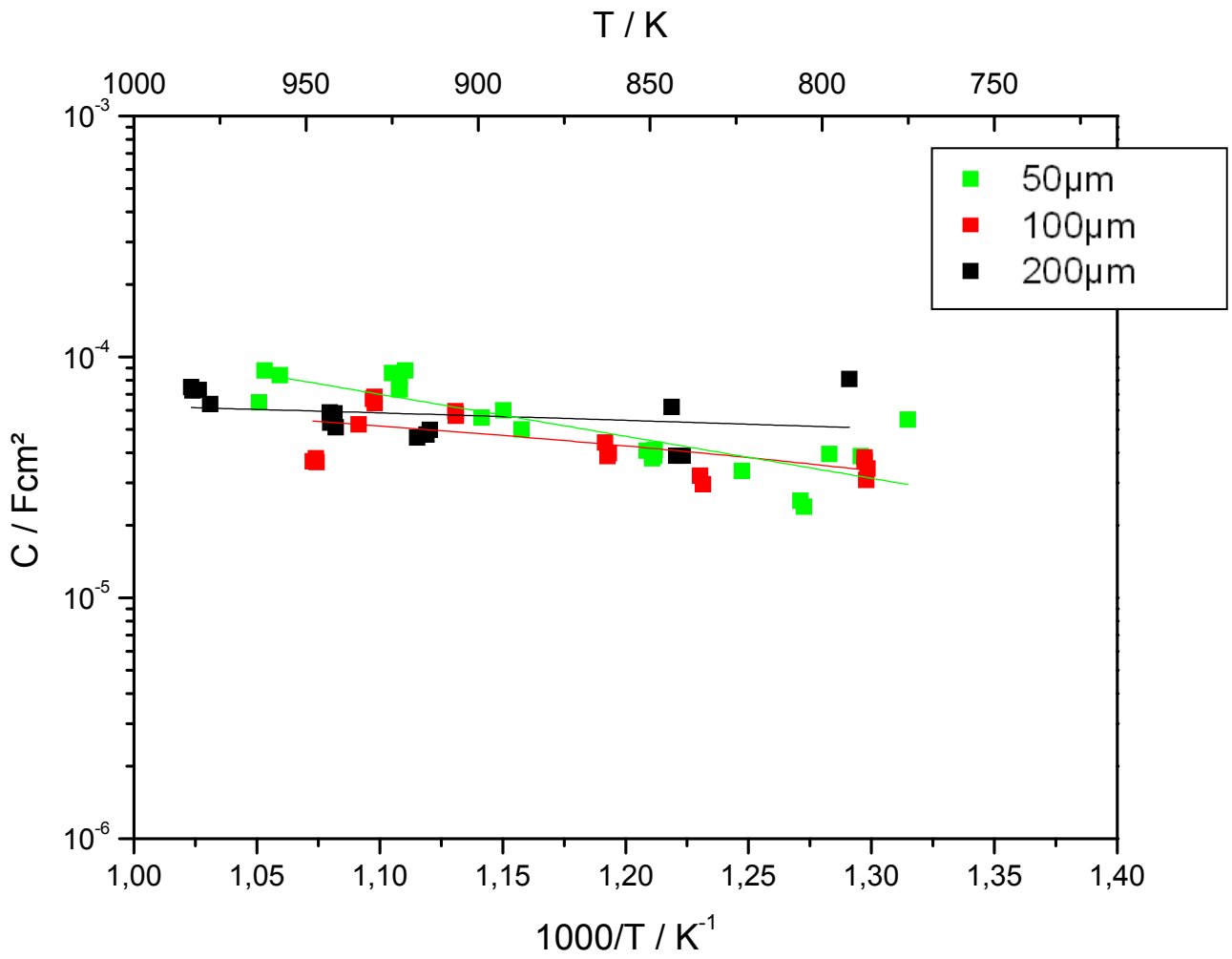

Abbildung 78 Doppelschichtkapazität/ Fläche über 1000/T Plot der Platinelektroden mit Platingegenelektrode (auf Elektrodenfläche normiert)

Die Werte der Doppelschichtkapazitäten liegen bei Set-Temperaturen von 600 bis 850°C zwischen 30 und 93µF/cm^2. Sie liegt damit im Bereich der in der Literatur gefundenen Werte für Doppelschichtkapazitäten: 67µF/cm^2 bei 700°C[34] und 163µF/cm^2 bei 550°C[36]

Abbildung 77 und 88 zeigen eine deutliche Flächenabhängigkeit. Normiert mit der Fläche A (Abbildung 78) der Elektroden liegen die Geraden übereinander. Dies deutet wie zu erwarten auf einen flächenbezogenen Prozess hin.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Geometrieabhängigkeiten des Polarisationswiderstandes und der Doppelschichtkapazität von Nickel- und Platinmikroelektroden unter Wasserstoffatomsphäre untersucht. Die elektrochemische Charakterisierung der Proben erfolgte mittels Impedanzspektroskopie. Zur Durchführung der Messungen unter definierter Gasatmosphäre wurde eine Mikrokontaktapparatur mit Mikromanipulatoren, Heizung und Gasanfeuchtung konstruiert und gebaut. Ein erheblicher Teil der Arbeit beschäftigt sich deshalb auch mit den aufbauspezifischen und probenabhängigen Einflussfaktoren auf die Messergebnisse. Diese waren zum Beispiel elektromagnetische Störfelder oder Degradationseffekte. Zu allen in der Arbeit erwähnten Störungen und Einflussfaktoren werden mögliche Erklärungen und Problemlösungen beschrieben. Da die Messungen in der neu gebauten Anlage durchgeführt wurden, war neben dem Messen eine sukzessive Anpassung der Messapparatur notwendig.

Das elektrochemische Verhalten der Mikroelektroden ist in Wasserstoffatmosphäre sehr ähnlich zu dem in Sauerstoffatmosphäre. Direkter Vergleich der Daten zeigte lediglich einen Anstieg des Polarisationswiderstandes um einen Faktor von ca. zwei. Die beinahe identischen Aktivierungsenergien (Wasserstoff: 1,46±0,17eV, Sauerstoff: 1.36±0.11eV) und der sehr ähnliche Polarisationswiderstände in den unterschiedlichen Atmosphären, könnte als Hinweis auf einen identischen ratenbestimmenden Elementarschritt interpretiert werden. Dies würde bedeuten, dass es sich dabei um einen Elementarschritt handeln müsste, der in beiden Reaktionsmechanismen vertreten ist. Der Ein- bzw. Ausbau von Sauerstoff in bzw. aus dem YSZ-Gitter wäre beispielsweise ein derartiger Reaktionsschritt. Die Oxidation von O^{2-} zu elementarem Sauerstoff (bzw. die Reduktion von O zu O^{2-}) wäre eine weitere, theoretisch denkbare Möglichkeit. Die leicht unterschiedlichen Reaktionsraten (d.h. die unterschiedlichen Polarisationswiderstände) wären in diesen Fällen z.B. durch die unterschiedlichen (Oberflächen-) Konzentrationen von adsorbiertem Sauerstoff auf Platin zu erklären. Für die Oxidation von Wasserstoff würde dies weiters bedeuten, dass die Bildung von Wasser eine reine Rekombination von adsorbiertem Sauerstoff (aus YSZ stammend) mit adsorbiertem Wasserstoff (aus der Gasatmosphäre stammend) wäre.

Durch Variation der Elektrodengröße wurden die Geometrieabhängigkeiten der Elektrodenprozesse der Elektrodenreaktionen untersucht. Dadurch konnte der dominierende Anteil des Polarisationswiderstandes als tendenziell dreiphasenlängenabhängig identifiziert werden. Der ratenbestimmende Schritt wäre somit an der Dreiphasengrenze, welche die Grenze zwischen Elektrolyt, Metallelektrode und Gasatmosphäre repräsentiert, lokalisiert.

Die Werte der Doppelschichtkapazität der Platinmikroelektroden liegen bei Set-Temperaturen von 600 bis 850°C zwischen 30 und 93µF/cm^2. Sie liegt damit im Bereich eines in der Literatur gefundenen Werte für Doppelschichtkapazitäten: 67µF/cm^2 bei 700°C[34] und

163µF/cm^2 bei 550°C[36]. Die Analyse der Daten zeigte eine deutliche Korrelation der Elektroden- Doppelschichtkapazität mit der Elektrodenfläche. Dies deutet wie erwartet war auf einen flächenbezogenen Prozess hin.

In Summe konnte also in dieser Arbeit eine breit einsetzbare Mikrokontaktanlage für elektrochemische Messungen gebaut und getestet werden und dessen Einsatzfähigkeit durch zahlreiche Messungen an Platin- und Nickelelektroden auf YSZ in H_2 Atmosphäre demonstriert werden.

10 Quellenverzeichniss:

(1) Adams, D., "The Hitchhiker's Guide to the Galaxy", **1984**.

(2) (IEA), I. E. A., "KEY WORLD ENERGY STATISTICS", *International Energy Agency (IEA)*.

(3) Demtröder, W., "Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme".

(4) Carl H. Hamann, W. V., "Elektrochemie".

(5) P. Holtappels, U. S., "Chapter 20 Solid oxide fuel cells (SOFC)".

(6) Kunze, J.; Stimming, U., "Electrochemical Versus Heat-Engine Energy Technology: A Tribute to Wilhelm Ostwald's Visionary Statements", *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9230.

(7) Fleig, J., "Electrical and Electrochemical Investigations of Inhomogeneities in Solid State Ionics", **2002**.

(8) Liu, Y. L.; Jiao, C., "Microstructure degradation of an anode/electrolyte interface in SOFC studied by transmission electron microscopy", *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 435.

(9) Simwonis, D.; Tietz, F.; Stöver, D., "Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics* **2000**, *132*, 241.

(10) B.Borglum, "The Status of SOFC Development at Versa Power Systems", *ECS Transactions* **2009**, *25 (2)*.

(11) "Datei "Daniell-Element" In: Wikipedia, die freie Enzyklopädie.", **2010**.

(12) Atkins, P. W., "Physikalische Chemie", **2001**.

(13) Vogler, M.; Bieberle-Hutter, A.; Gauckler, L.; Warnatz, J.; Bessler, W. G., "Modelling Study of Surface Reactions, Diffusion, and Spillover at a Ni/YSZ Patterned Anode", *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, B663.

(14) Bieberle, A.; Meier, L. P.; Gauckler, L. J., "The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes Used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148*, A646.

(15) Horita, T.; Kishimoto, H.; Yamaji, K.; Xiong, Y.; Sakai, N.; Brito, M. E.; Yokokawa, H., "Materials and reaction mechanisms at anode/electrolyte interfaces for SOFCs", *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1941.

(16) Mogensen, M.; Skaarup, S., "Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes", *Solid State Ionics* **1996**, *86-88*, 1151.

(17) Jiang, S. P.; Badwal, S. P. S., "Hydrogen Oxidation at the Nickel and Platinum Electrodes on Yttria-Tetragonal Zirconia Electrolyte", *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 3777.

(18) Park, J.-H.; Blumenthal, R. N., "Electronic Transport in 8 Mole Percent Y2O3-ZrO2", *Journal of The Electrochemical Society* **1989**, *136*, 2867.

(19) Boukamp, B. A.; Bouwmeester, H. J. M., "Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics", *Solid State Ionics* **2003**, *157*, 29.

(20) Fleig, J., "The grain boundary impedance of random microstructures: numerical simulations and implications for the analysis of experimental data", *Solid State Ionics* **2002**, *150*, 181.

(21) Utz, A.; Stormer, H.; Leonide, A.; Weber, A.; Ivers-Tiffee, E., "Degradation Effects of Ni Patterned Anodes in H2/H2O Atmosphere", *ECS Transactions* **2009**, *25*, 2013.

(22) Boulenouar, F. Z. M.-. "Influence of water vapor on electrochemical oxidation of hydrogen at the Ni/ Zirconia interface", **1997**.

(23) "Luftfeuchtigkeit", *Wikipedia* **2010**, http://de.wikipedia.org/wiki/Luftfeuchtigkeit.

(24) A Bergbauer, C. E.-S., "Technologie und Physik dünner Schichten", *Vorlesungsmanuskript*.

(25) Kelly, P. J.; Arnell, R. D., "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", *Vacuum* **2000**, *56*, 159.

(26) Opitz, A. K., "Die Kinetik der O2-Reduktion an mikrostrukturierten Platinschichten auf Yttrium-stabilisiertem ZrO2", **2008**.
(27) Rao, M. V.; Fleig, J.; Zinkevich, M.; Aldinger, F., "The influence of the solid electrolyte on the impedance of hydrogen oxidation at patterned Ni electrodes", *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 1170.
(28) Utz, A.; Stormer, H.; Leonide, A.; Weber, A.; Ivers-Tiffee, E., "Degradation and Relaxation Effects of Ni Patterned Anodes in H2--H2O Atmosphere", *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, B920.
(29) Stehlík, K., "Zur Degradation oxidkeramischer Brennstoffzellen", **2009**.
(30) Luerßen, B.; Mutoro, E.; Fischer, H.; Günther, S.; Imbihl, R.; Janek, J., "In Situ Imaging of Electrochemically Induced Oxygen Spillover on Pt/YSZ Catalysts", *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1473.
(31) Hertz, J.; Rothschild, A.; Tuller, H., "Highly enhanced electrochemical performance of silicon-free platinum–yttria stabilized zirconia interfaces", *Journal of Electroceramics* **2009**, *22*, 428.
(32) Maffei, N.; Kuriakose, A. K., "Solid oxide fuel cells of ceria doped with gadolinium and praseodymium", *Solid State Ionics* **1998**, *107*, 67.
(33) Marina, O. A.; Bagger, C.; Primdahl, S.; Mogensen, M., "A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance", *Solid State Ionics* **1999**, *123*, 199.
(34) Opitz, A. K.; Fleig, J., "Investigation of O2 reduction on Pt/YSZ by means of thin film microelectrodes: The geometry dependence of the electrode impedance", *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 684.
(35) Rossmeisl, J.; Bessler, W. G., "Trends in catalytic activity for SOFC anode materials", *Solid State Ionics* **2008**, *178*, 1694.
(36) Hendriks, M. G. H. M.; ten Elshof, J. E.; Bouwmeester, H. J. M.; Verweij, H., "The electrochemical double-layer capacitance of yttria-stabilised zirconia", *Solid State Ionics* **2002**, *146*, 211.