

Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen mit Hilfe des Hohlkathoden-Gasflussputterns

Markus Haydn

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen mit Hilfe des Hohlkathoden-Gasflussputterns

Markus Haydn

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 180

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-886-0

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 180

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2013)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-886-0

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter www.fz-juelich.de/zb/juwel

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Für meine Eltern.

Kurzfassung

Diese Arbeit behandelt die Herstellung von Elektrolyten für Metallsubstrat getragene Festoxidelektrolyt-Brennstoffzellen mit Hilfe des am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig (Fraunhofer IST) entwickelten Gasflusssputter-Verfahrens. Hierbei sollte auf ein poröses Metallsubstrat (Handelsname: ITM, Fa. Plansee) und einer darauf aufgebracht, in Zusammenarbeit zwischen Plansee und dem Forschungszentrum Jülich entwickelten Siebdruck-Anode, ein möglichst dünner und gasdichter Elektrolyt aus der Gasphase aufgebracht werden. Die Elektrolytentwicklung wurde weitgehend in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IST an einer Entwicklungsanlage durchgeführt, wobei ständig ein Abgleich mit der Anodenentwicklung in Jülich erfolgte. Hierbei war ein erstes Ziel, einen Anodenuntergrund mit einer geeigneten Struktur zu finden, um diesen einerseits mit Hilfe eines Dünnschichtelektrolyten abzudichten und andererseits die auftretenden Eigenspannungen des aufgetragenen PVD-Elektrolyten aufnehmen zu können. Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit lag in der Betrachtung von auftretenden Schichtfehlern, da diese die Gasdichtheit des Elektrolyten stark beeinflussen. Aus diesem Grund wurden unterschiedliche Verfahren untersucht, um auftretende Fehlstellen zu lokalisieren bzw. sichtbar zu machen. Die an der Entwicklungsanlage erarbeiteten Parameter sollten anschließend an eine Anlage im Pilotfertigungsmaßstab übertragen und somit ein erster Schritt in Richtung Industrialisierung gesetzt werden. Hierbei musste man vor allem eine homogene Schichtdickenverteilung über die gesamte Beschichtungsfläche gewährleisten.

Mit den in dieser Arbeit entwickelten Elektrolyten wurden sowohl planare Einzelzellen, am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), als auch ein 2-Ebener Stack im Kassettendesign, in Jülich, erfolgreich elektrochemisch charakterisiert.

Abstract

In this work the electrolyte manufacturing of metal supported solid oxide fuel cells (MSC) by a gas flow sputtering (GFS) process is discussed. This GFS process was developed at Fraunhofer Institute for Surface Engineering and Thin Films (Fraunhofer IST) in Braunschweig, Germany. Based on a porous metal substrate (tradename: ITM, Plansee, Austria) a screen printed anode was developed in cooperation with Plansee and Forschungszentrum Jülich, Germany. On this anode a thin and gas-tight electrolyte is brought up by this physical vapour deposition (PVD) GFS process. The electrolyte was widely developed on a research facility in cooperation with Fraunhofer IST whereby a permanent matching with anode development in Jülich was realized. On the one hand, a first milestone was to find an anode with a structure to enable a gas-tight thin film electrolyte and on the other hand the anode should handle high residual compressive stresses of that electrolyte. A further component in this work lied in treatment of occurred electrolyte coating errors which will increase the leakage rate of that layer. Hereby different methods were evaluated which were able to locate coating errors and make them visible. On the research facility at Fraunhofer IST coating parameters were worked out and have been transferred to a manufacturing facility, whereas with this step a first industrialization was realized. Hereby it was necessary to ensure a consistent coating thickness and homogeneity of the electrolyte over the whole coating area.

Different MSCs which were manufactured by an electrolyte depicted within this work were characterized electrochemically. Hereby single cell tests in planar design were performed at Karlsruhe Institute of Technology (KIT), whereas stack tests of MSCs in cassette design were made in Jülich.

Danksagung

Die umliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit bei Plansee, im Zeitraum März 2010 bis Januar 2013.

Hiermit möchte ich mich bei Prof. Detlev Stöver für die Übernahme des Erstreferats, bei Prof. Robert Vaßen für die Übernahme des Zweitreferats und bei Prof. Günter Bräuer für die Übernahme des Drittreferats recht herzlich bedanken. Ein großer Dank geht auch an Dr. Lorenz Sigl und Dr. Andreas Venskutonis für die gebotene Möglichkeit, bei Plansee eine Dissertation durchführen zu dürfen, sowie an die Herren Dr. Thomas Franco und Dr. Sven Uhlenbruck für die fachliche Betreuung seitens Plansee und Jülich.

Insbesondere möchte ich mich auch bei Dr. Robert Mücke (Forschungszentrum Jülich) sowie Dr. Kai Ortner (Fraunhofer IST) bedanken, ohne deren fachlicher Unterstützung die Dissertation in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Vielen Dank auch an die Jülicher Kollegen, insbesondere an Herrn Dr. Norbert H. Menzler und Herrn Dipl. Ing. Oliver Büchler für die gute Zusammenarbeit im Bereich der nasskeramischen Schichten, sowie an Herrn Dr. Werner Fischer für die Eigenspannungsmessungen mit XRD und Herrn Dr. Georg Mauer für die Unterstützung im Bereich plasmadiagnostischer Fragestellungen.

Im Zuge mehrerer Beschichtungskampagnen und Aufenthalte am Fraunhofer IST, möchte ich Herrn Dr. Thomas Jung, Herrn Dipl. Ing. Frank Schmidt und Frau Dipl. Ing. Denise Koeßler für die gute Zusammenarbeit bei der Elektrolytentwicklung sowie der stets tollen Gastfreundschaft meinen Dank aussprechen.

Ein großer Dank geht auch an Ing. Roland Jörg, Michaela Zabernig, Barbara Karel und Tamara Olsacher für die metallographischen Arbeiten bzw. den durchgeführten REM-Untersuchungen. Mein Dank gebührt auch Dr. Peter Schoderböck für die XRD-

Analysen sowie seinem unermüdlichen Einsatz im Zuge der XRD-Eigen Spannungsmessungen. Des Weiteren möchte ich Dr. Gernot Seeber für die ausführliche Beantwortung von allgemeinen analytischen Fragestellungen meinen Dank aussprechen. Großer Dank ergeht auch an Manfred Sulik, Annika Lechleitner und Brigitte Nigg sowohl für die Unterstützung im Zuge der Entwicklung einer galvanischen Schichtfehlerlokalisierung des Elektrolyten als auch für durchgeführte Auslagerungsversuche. Des Weiteren möchte ich mich bei Dipl. Ing. Matthias Rüttinger für den gegenseitigen Gedankenaustausch und die experimentelle Umsetzung von Ideen sowie Ing. Markus Kögl für die Arbeiten am Laser recht herzlich bedanken. Mein Dank gilt auch Gebhard Zobl sowie Reinhold Zach, für die technischen Arbeiten im Zuge der MSC-Entwicklung.

Vielen Dank auch an Dr. Stefan Schlichtherle und Dr. Georg Strauss (Fa. Phys-Tech), für die gemeinsamen Arbeiten an der Pilotanlage und der guten Unterstützung im Zuge der plasmadiagnostischen Untersuchungen und Auswertungen.

Ebenso möchte ich mich bei Dr. André Weber (KIT) für die elektrochemischen Charakterisierungen und Auswertungen von Einzelzellen sowie bei Prof. Ludger Blum und Dipl. Ing. Ute Packbier (Forschungszentrum Jülich), für die Stackuntersuchungen von MSCs im Kassettendesign, bedanken.

Des Weiteren geht mein Dank an Dr. Bernhard Sartory (MCL), für die hochauflösenden REM-Bilder, sowie die durchgeführten TEM-Untersuchungen, welche in dieser Arbeit gezeigt werden.

Abkürzungsverzeichnis

8YSZ	8 Mol.% Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2
AV	Anodenvariante
CGO	$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ (Gadolinium Doped Ceria)
DBL	Diffusionsbarriereschicht (Diffusion Barrier Layer)
DC	Gleichstrom (Direct Current)
DLR	Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt
IST	Fraunhofer Institut für Schicht und Oberflächentechnik in Braunschweig
ITM	Legierung auf FeCr-Basis (Fa. Plansee)
IWE	Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (Karlsruher Institut für Technologie)
Jülich	Forschungszentrum Jülich
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LSCF	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, Kathodenmaterial
MCL	Materials Center Leoben
MF	Mittelfrequenz
MSC	Metallsubstratgetragene Festoxidelektrolytbrennstoffzelle (Metal Supported Cell)
OCV	Offene Zellspannung (Open Cell Voltage)
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SOFC	Festoxidelektrolytbrennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell)
STEM	Scanning-TEM
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
XRD	Röntgendiffraktometrie

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Inhaltsangabe

1. Einleitung	1
2. Motivation	3
3. Grundlagen	5
3.1. Die Brennstoffzelle	5
3.1.1. Allgemeine Eigenschaften von Brennstoffzellen	5
3.1.2. Die Festoxidelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC)	7
3.1.3. Bauformen für stationäre bzw. mobile Anwendungen	9
3.1.4. Anforderungen an den SOFC-Elektrolyten	10
3.1.5. Herstellung keramischer Bauteile und Schichten	14
3.2. Elektrolytherstellung aus der Gasphase	15
3.2.1. Allgemeine Eigenschaften von Plasmen	15
3.2.2. DC-Hohlkathodenentladung	18
3.2.3. Der GFS-Prozess	20
3.2.4. Wachstum einer Sputter-Schicht	22
4. Experimentelle Arbeiten	25
4.1. Verwendete Untersuchungsmethoden	25
4.1.1. Lichtmikroskopie	25
4.1.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	26
4.1.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	27
4.1.4. Röntgendiffraktometrie (XRD)	27
4.1.5. Leckratenbestimmung (Druckanstiegsmethode)	28
4.1.6. Ethanoltröpfentest	29

4.1.7. Galvanische Schichtfehlercharakterisierung	31
4.1.8. Porositätsbestimmung	33
4.1.9. Optische 3-D-Vermessung	33
4.1.10. Langmuir-Sonden-Messung	33
4.1.11. Optische Emissions Spektroskopie (OES)	35
4.2. Aufbau und Herstellungsrouten der MSC	36
4.2.1. Das poröse Metallsubstrat	36
4.2.2. Die Metallsubstrat-getragene Zelle (MSC)	38
4.3. Elektrolytenwicklung im Labormaßstab	42
4.3.1. Aufbau der Entwicklungsanlage	42
4.3.2. Beschichtungsablauf und Parameterwahl	45
4.3.3. Einfluss des Untergrunds auf den Elektrolyten	50
4.3.4. Konstant abgeschiedene Elektrolyte	50
4.3.5. Gradiert hergestellte Elektrolyte	52
4.3.6. Elektrolyte mit „metallischen“ Zwischenschichten	52
4.4. Elektrolytfertigung im Pilotmaßstab	54
4.4.1. Aufbau der Anlage	54
4.4.2. Beschichtungsablauf und verwendete Parameter	57
4.4.3. Plasmadiagnostische Untersuchungen	57
4.4.4. Anpassung der Schichtdickenverteilung	59
4.4.5. Parameterstudie im Pilotmaßstab	60
4.5. Elektrochemische Charakterisierung	61
4.5.1. Einzelzelluntersuchung am KIT	61
4.5.2. Stackuntersuchung in Jülich	62
5. Ergebnisse und Diskussion	63
5.1. Elektrolytentwicklung im Labormaßstab	63
5.1.1. Einfluss der Anodenoberfläche („des Untergrunds“)	63
5.1.2. Schichtfehler der Anode	68
5.1.3. Schichtfehler des Elektrolyten	72
5.1.4. Homogen abgeschiedene Elektrolyte	78
5.1.5. Gradiert hergestellte Elektrolyte	82

5.1.6. Elektrolyte mit „metallischen“ Zwischenschichten	85
5.2. Elektrolytfertigung im Pilotmaßstab	91
5.2.1. Plasmadiagnostische Untersuchungen	91
5.2.2. Anpassung der Schichtdickenverteilung	96
5.2.3. Parameterstudie im Pilotmaßstab	99
5.3. Elektrochemische Charakterisierung	103
5.3.1. Einzelzelluntersuchung am KIT	103
5.3.2. Stackuntersuchung in Jülich	104
5.4. Simulation der Schichtbildung	106
5.4.1. Annahmen und Ablauf der Simulation	108
5.4.2. Einfluss der Anode auf die theoretische Elektrolytdicke . . .	118
5.4.3. Abgleich mit experimentellen Ergebnissen	120
5.4.4. Simulationsfehler und Fazit	125
6. Zusammenfassung und Ausblick	129
A. Anhang	133
Literaturverzeichnis	163

1. Einleitung

Ein für die Gegenwart und auch für die Zukunft wichtiges Thema stellt die Energieversorgung sowohl lokal als auch global gesehen dar. Dies wird umso deutlicher, da der weltweite Energieverbrauch, bzw. der Hunger an Primärenergie, unter anderem auf Grund aufstrebender Schwellenländer jährlich ansteigt^[1, 2, 3]. Diese steigende Nachfrage wird vermutlich ebenfalls mit weiteren Preissteigerungen im Energiesektor verbunden sein.

Hierbei zeigt sich unter Anderem die Endlichkeit fossiler Energieträger wie z. B. Öl, mit einer aus westlicher Sicht gesehenen Versorgung aus politisch teilweise instabilen Regionen. Des Weiteren wird durch die vermehrte Verbrennung fossiler Brennstoffe der Ausstoß von CO₂ ebenfalls stetig erhöht. Zusätzlich zu diesen Punkten besteht in der Bevölkerung, insbesondere im deutschsprachigen Raum, eine ablehnende Haltung zu nuklearen Energiequellen.

Da sowohl fossile Brennstoffe als auch nukleare Brennelemente eine hohe gespeicherte Energiedichte aufweisen, relativ leicht verfügbar sind und über lange Zeit quasi verlustfrei gelagert werden können, ist es nicht verwunderlich, dass diese neben Wasserkraft als Grundlastversorgung in Kraftwerken Verwendung finden. Wenn man sich die Entwicklung in den letzten Jahrzehnten ansieht, so erkennt man, dass die fossilen Energieträger den derzeitigen hohen Lebensstandard, mit allen daraus folgenden negativen Effekten wie z. B. einen hohen CO₂ Ausstoß, erst ermöglichten. Zu der Frage, ob es möglich wäre diese Grundlastversorgung durch erneuerbare Energieträger, bei gleichbleibendem Lebensstandard, als auch bei gleichbleibendem Verhalten der Bevölkerung, mit erneuerbaren Energieträgern zu ersetzen, gibt es vermutlich mehr Meinungen als vorhandene Experten. Aus heutiger Sicht muss man jedoch davon ausgehen, dass die fossilen Brennstoffe noch

sehr lange eine wichtige Rolle spielen und weite Einsatzgebiete haben werden.

Aus diesen Gründen sollte ein großer Wert auf einen sorgsamem Umgang mit fossilen Brennstoffen gelegt werden. Hierbei gibt es zahlreiche Ansätze, wie z. B. die Außenisolierung von Wohnhäusern mit einhergehender Verringerung des jährlichen Heizmittelbedarfs, oder auch eine Verbesserung der Kraftwerkstechnik. Bei mobilen Anwendungen existieren technische Ansätze, wie z. B. eine Verringerung des Fahrzeuggewichts, oder auch verhaltensspezifische Ansätze wie vorausschauendes Fahren, welche in der Regel eine Verringerung des Treibstoffverbrauchs als Ziel verfolgen.

Im Vergleich zu Verbrennungsmotoren mit prozessbedingt niedrigen Wirkungsgraden, können Brennstoffzellensysteme (bei abgestimmten Systemen) deutlich höhere Wirkungsgrade aufweisen^[4, 5]. Da die derzeitigen Fahrzeuge (in der Regel) fossile Brennstoffe in flüssiger Form mitführen, müssten diese für den Betrieb in einem Brennstoffzellensystem zuvor lediglich geeignet aufbereitet werden^[6, 7]. Aus diesem Grund bietet sich die Festoxidelektrolytbrennstoffzelle (SOFC) als Alternative zum Verbrennungsmotor an, da diese z. B. mit Dieselreformatgas betrieben werden könnte^[6, 7], wobei derzeit unter anderem noch eine Degradation der Anode durch Schwefelverunreinigungen Probleme bereitet^[8, 9, 10].

Da der elektrische Energieverbrauch in Fahrzeugen vermutlich auch zukünftig weiter ansteigen wird, wäre es sinnvoll eine vom Verbrennungsmotor unabhängige elektrische Versorgung der Fahrzeuge zu gewährleisten^[7]. Dies könnte durch ein Brennstoffzellensystem in Form einer APU (Auxiliary Power Unit) geschehen und würde auch bei Stillstand des Verbrennungsmotors die elektrische Versorgung sicherstellen^[6, 11]. Hierbei wirken insbesondere im Zuge des Umweltschutzes eingeführte Richtlinien, welche den Betrieb von LKWs im Leerlauf regeln (Anti-Idling-Laws), als Zugpferd für diese Technologie^[11, 12].

2. Motivation

Im Bereich mobiler Brennstoffzellen-Anwendungen werden derzeit unter anderem zwei Konzepte verfolgt, die PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell) und die SOFC (Solid Electrolyte Fuel Cell)^[6]. Bei der SOFC unterscheidet man (für mobile Anwendungen) hauptsächlich zwischen anodengestützten Zellen (ASC, Anode-Supported Cell) und Metallsubstrat getragenen Zellen (MSC, Metal-Supported Cell), wobei die MSC unter anderem die Vorteile hoher mechanischer Stabilität sowie guter Redoxstabilität genießt und ihr somit ein großes Potential zugesprochen wird^[13, 14].

Bei der MSC fungiert ein poröses Metallsubstrat als Träger für die darauf aufgebrauchte Zelle^[13, 14]. Hierzu wurde speziell ein für den Einsatz im mobilen Bereich geeignetes Metallsubstrat entwickelt^[15, 16, 18]. Dieses Metallsubstrat ist auf Fe-Cr-Basis hergestellt und weist eine gute Beständigkeit in Anoden- und Kathodengasatmosphären und Temperaturen bis 850 °C auf^[17, 18].

Auf Grund dieser „eingeschränkten“ Temperaturbeständigkeit ist für die Herstellung der eigentlichen Zelle eine Aufbringung des 8YSZ-Elektrolyten, durch eine konventionelle Sinterung unter Luft bei 1400 °C, nicht durchführbar^[18, 60]. Ab 2007 wurde in Kooperation zwischen Plansee und dem DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart) versucht, den Elektrolyten mit Hilfe unterschiedlicher Plasmaspritztechnologien aufzubringen, da bei diesen Prozessen deutlich geringere Temperaturen als bei einer Sinterung auftreten^[20]. Hierbei konnte man Elektrolyte mit einer Dicke von ca. 35 bis 50 µm und relativ guten Leckraten produzieren^[21]. Trotz kontinuierlicher Verbesserung in Richtung gasdichter und dünner Elektrolytstrukturen blieben bei diesem Konzept zwei Faktoren erhalten, einerseits die relativ dicken Elektrolyte und andererseits die prozessbedingten, intrinsischen Restporositäten^[22]. Aus der relativ großen Dicke des Elektrolyten

folgt ein hoher ohmscher Widerstand^[23, 24] und die intrinsische Restporosität (schlechtere Leckrate) resultiert in einer Abnahme der offenen Zellspannung (OCV, „Open Circuit Voltage“)^[5, 23], wobei sich beide Faktoren negativ auf die Zelleistung auswirken.

Eine weitere Möglichkeit einen Elektrolyten aufzubringen, stellt die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) dar, da auch hier für das Metallsubstrat verträgliche Temperaturen, in der Regel < 800 °C, gewährleistet werden können^[25]. Die Gasphasenabscheidung von Elektrolyten wurde am Forschungszentrum Jülich, an Hand von ASCs, bereits intensiv untersucht^[26]. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in einer geringen Schichtdicke der aufgetragenen Elektrolyte und der damit einhergehenden relativ dichten Struktur^[26]. Hierbei resultiert die geringe Elektrolytdicke in einem geringen ohmschen Widerstand^[23, 24] und die dichte Struktur in eine gute Leckrate und folglich in eine hohe OCV^[5, 23]. Aus diesem Grund sollten Zellen, deren Elektrolyte mit Hilfe von PVD-Verfahren hergestellt werden, relativ hohe Zelleistungen zeigen. Nachteilig an PVD-Verfahren sind einerseits die geringen Beschichtungsraten, mit folglich hoher Beschichtungszeit und hohen Betriebskosten, sowie andererseits die hohen Anschaffungskosten der Anlagen^[27]. Des Weiteren muss das Design der MSC derart angepasst werden, dass das grobporöse Metallsubstrat mit der darauf aufgetragenen Anode durch einen dünnen Elektrolyten ≤ 5 μm vom Kathodenraum separiert werden kann^[28]. Dies sollte mit Hilfe einer gradiert aufgetragenen Anode gewährleistet werden^[28].

Am Fraunhofer IST (Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig) wurde ein Gasfluss-Sputter-Verfahren entwickelt, welches im Vergleich zu konventionellen PVD-Verfahren deutlich höhere Depositionsraten ermöglicht^[29, 30, 31, 32]. Diese hohen Depositionsraten, und folglich geringeren Prozesszeiten, machen dieses Verfahren für industrielle Anwendungen interessant. Insbesondere bei der Herstellung von „dicken“ Schichten im Bereich mehrerer μm .

In dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt auf die Herstellung von Dünnschicht-elektrolyten für MSCs mit Hilfe des Gasfluss-Sputter-Verfahrens gelegt und durch eine enge Zusammenarbeit zwischen Plansee, Jülich und dem Fraunhofer IST realisiert.

3. Grundlagen

3.1. Die Brennstoffzelle

3.1.1. Allgemeine Eigenschaften von Brennstoffzellen

Eine Brennstoffzelle ist ein Energieumwandler welcher im Stande ist, chemische Energie ohne lange Umwege über mechanische Zwischenstufen, direkt in eine elektrische Form umzuwandeln^[4, 5, 33, 34].

Kann einer Wärmekraftmaschine (Verbrennungsmaschine) mechanische Energie entnommen werden (rechtsläufiger Kreisprozess), so wird der theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrad η_{th} , durch den Carnot-Wirkungsgrad η_c gemäß

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_b}{T_a} = \eta_c \quad (3.1)$$

begrenzt, wobei T_a die Temperatur der Wärmequelle und T_b die Temperatur der Wärmesenke darstellen^[4, 35]. Dies bedeutet, der theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrad η_{th} hängt von der Temperaturdifferenz des Systems ab (z. B. $\eta_{th}=50\%$ bei $T_a=1000$ K und $T_b=500$ K). Hierbei gilt natürlich zusätzlich, dass der maximal mögliche Wirkungsgrad immer kleiner gleich dem theoretische Wirkungsgrad sein muss ($\eta_{max} \leq \eta_{th}$)^[4, 35].

Für Brennstoffzellen (Brennstoffzellen sind keine Wärmekraftmaschinen) kann der maximale Wirkungsgrad η_{max} durch die Gibbsche freie Enthalpie ΔG (konstanter Druck und konstante Temperatur) und der Enthalpieänderung ΔH über

$$\eta_{max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{nFE_0}{\Delta H} \quad (3.2)$$

berechnet werden, wobei ΔG den nutzbaren Teil der Arbeit darstellt und in

Tabelle 3.1.: Übersicht unterschiedlicher Brennstoffzellenkonzepte^[4, 33, 34]; AFC - Alkalische Brennstoffzelle, PEFC - Polymermembran Brennstoffzelle, PAFC - Phosphorsaure Brennstoffzelle, MCFC - Karbonatschmelzen Brennstoffzelle, SOFC - Oxidkeramische Brennstoffzelle

	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	KOH ^{*)}	z.B. Nafion [®]	flüssige H ₃ PO ₄	LiCO ₃ , K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃	ZrO ₂ - Y ₂ O ₃
Brenngas	H ₂ ^{**)}	H ₂ ^{**)} , Methanol	H ₂ , Erdgas ^{***)}	H ₂ , Erdgas ^{***)}	H ₂ , Erdgas ^{***)} , Kohlegas
Betriebstemp. in °C	60-90	50-80	160-220	600-650	800-1000
Systemwirkungsgrad	50-70%	50-60%	40-60%	50-65%	55-65%

^{*)}35-50% Kalilauge (flüssig); ^{**)} H₂ rein; ^{***)} reformiertes Erdgas

ΔH die Reaktionsenthalpie des verwendeten Brennstoffs eingeht^[4, 5]. Hierbei stellt n die pro Brennstoffmolekül umgesetzten Elektronen, F die Faraday-Konstante ($9,6 \cdot 10^4 \text{ C}^{[39]}$) und E_0 die Zellspannung dar^[4]. Die errechneten Wirkungsgrade sind hierbei unter anderem vom verwendeten Brennstoff abhängig und können 90% und mehr erreichen, wodurch diese deutlich über den theoretisch maximalen Wirkungsgraden η_{th} von Verbrennungskraftmaschinen (bei realistischen Temperaturdifferenzen) liegen^[4]. Heutzutage werden verschiedenste Arten von Brennstoffzellen entwickelt, wobei der wesentliche Unterschied in der Ausführung des Elektrolyten bzw. des verwendeten Elektrolytmaterials besteht^[4, 33, 34]. Eine Übersicht unterschiedlicher Brennstoffzellenkonzepte ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Im Bereich mobiler Anwendungen liegt der derzeitige Forschungsschwerpunkt in der PEFC (Polymer Elektrolyte Fuel Cell), sowie der SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)^[6]. Wie in Tabelle 3.1 ersichtlich, weisen beide Konzepte Vorteile aber auch Nachteile auf. Hierbei ist die SOFC der PEFC bezüglich der verwendbaren Brennstoffe deutlich überlegen, hat aber auch Nachteile wie z. B. die Betriebstemperatur

bedingte Hochtemperaturkorrosion der Werkstoffe.

3.1.2. Die Festoxidelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC)

Der Aufbau einer SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) ist relativ einfach und besteht im Wesentlichen aus zwei porösen, elektrisch leitfähigen Elektroden (Anode und Kathode), welche durch einen elektrisch (für Elektronen) isolierenden und gasdicht ausgeführten Elektrolyten voneinander getrennt sind^[34, 36, 37]. In Bild 3.1 ist der grundlegende Aufbau einer SOFC schematisch dargestellt.

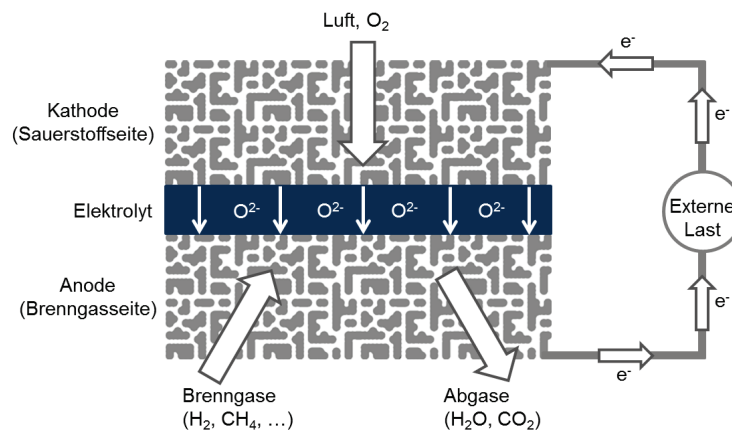
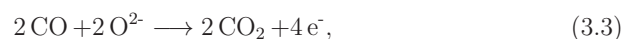
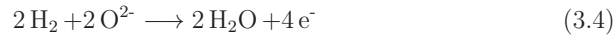


Abbildung 3.1.: Grundlegender schematischer Aufbau einer SOFC (vgl. hierzu ^[34, 36, 37])

Das sehr häufig verwendete SOFC Elektrolytmaterial 8YSZ (Zirkoniumoxid (ZrO_2) stabilisiert mit 8 Mol.% Yttriumoxid (Y_2O_3)), zeigt bei Temperaturen über 600 °C gute Sauerstoffionen- (O^{2-}) und geringe Elektronen- (e^-) Leitfähigkeiten^[23, 38]. Dieses Brennstoffzellenkonzept kann sowohl mit reinem Wasserstoff als auch mit Kohlenwasserstoff-Brennstoffen betrieben werden, wobei auf Grund der hohen Betriebstemperatur über die Reaktion



CO ebenfalls als Brenngas wirkt^[5, 23, 34, 37]. Beim Betrieb wird an der Kathodenseite Luft bzw. O₂ und an der Anodenseite das Brenngas zugeführt^[5, 36, 37]. Der an der Anodenseite zugeführte Brennstoff (z. B. H₂) wird über die Reaktion



oxidiert, also werden Elektronen freigesetzt^[5, 37]. Im Gegensatz dazu findet an der Kathodenseite eine Reduktion von Sauerstoff über die Reaktion



statt und Elektronen werden benötigt^[5, 37]. Die hier benötigten Elektronen können von der Anodenseite, über eine elektrische Last, hin zur Kathode gelangen^[5, 37]. Man erhält ein Zellpotential, welches unter anderem von der Betriebstemperatur, der Gaszusammensetzung und der Gas-Dichtheit des Elektrolyten abhängt^[5, 23]. Mit Hilfe der Nernst-Gleichung

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{O}_2, \text{Kathode}}}{P_{\text{O}_2, \text{Anode}}} \quad (3.6)$$

kann dieses Potential über die unterschiedlichen Sauerstoffpartialdruckverhältnisse an Anoden- und Kathodenseite ermittelt werden, wobei sich für typische SOFCs bei einer Betriebstemperatur von 700 °C bis 1000 °C und einem reinen H₂/O₂-Betrieb eine offene Zellspannung (OCV in V, gemessen bei 0 A) von ca. 1 V (abhängig von der Betriebstemperatur) einstellt^[4, 23, 34]. In der Gleichung stellt R die Gaskonstante (8,31 J mol⁻¹K⁻¹^[40]), T die Betriebstemperatur der Zelle, n die Elektronenanzahl von Sauerstoff und F die Faradaykonstante (9,6 10⁴ C^[39]) dar. Im Betrieb sinkt die OCV, auf Grund ohmscher Verluste als auch durch Polarisationsverluste, deutlich ab^[4, 5, 41]. Für reale Anwendungen werden mehrere Zellen zu einem Stack (gestapelt) verbaut, um technische relevante Spannungen zu erreichen^[23, 42].

Heutzutage existiert eine übersichtliche Anzahl von SOFC typischen Materialien^[23, 34, 43]. Hierbei wird häufig ein Metall-Keramik-Verbund (Cermet) aus Ni und 8YSZ als Anode verwendet^[43, 44, 45, 46, 47] und 8YSZ stellt ein gängiges Elektrolytmaterial dar^[26, 34, 43]. Unterschiedliche Sr- und/oder Fe-haltige Perovskite,

welche z. B. auf Lanthankobaltiten (LaCoO_3) sowie Lanthanmanganaten (LaMnO_3) basieren, sind hierbei typisch verwendete Kathodenmaterialien^[48, 49, 50].

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass derzeit verwendete Ni/8YSZ-Anoden bei Kraftstoffen mit Schwefel-Verunreinigungen (z. B. H_2S) schnell und stark degradieren, selbst dann, wenn die Verunreinigungen im einstelligen ppm-Bereich auftreten^[8, 9, 10]. Da laut Literatur Materialien, wie z. B. CeO_2 scheinbar ein besseres Verhalten bei Anwesenheit von Schwefel-Verunreinigungen aufzeigen, könnten diese in der Anode zum Einsatz kommen^[10, 51, 52]. Ob in der Praxis schwefeltolerante Anoden Verwendung finden werden, bzw. eine Reinigung des Kraftstoffs im System stattfinden wird, ist noch nicht abschließend geklärt.

3.1.3. Bauformen für stationäre bzw. mobile Anwendungen

Bei der SOFC kann praktisch jede Schicht derart ausgeführt werden, um als mechanischer Träger der übrigen Schichten zu fungieren^[13, 53]. Bei ESCs (Electrolyte Supported Cells) übernimmt der Elektrolyt, mit einer Dicke von ca. 100 μm bis 200 μm , die tragende Rolle für die darauf aufgebracht, dünn ausgeführten Elektroden (Anode und Kathode)^[23, 34, 53]. Auf Grund des relativ dicken Elektrolyten und des folglich relativ hohen ohmschen Widerstands im Zellbetrieb, muss dieser Zelltyp bei hohen Temperaturen, bis zu 1000 °C, betrieben werden^[23, 54]. Auf Grund der hohen Betriebstemperatur und der Verwendung dicker, metallischer Interkonnektoren (relativ schwer), findet diese Bauform neben anderen Faktoren (z. B. geringe Bruchfestigkeit des keramischen Elektrolyten), meist im stationären Bereich eine Anwendung^[55, 56].

Eine weitere Möglichkeit ist die Herstellung von ASCs (Anode Supported Cells), wobei hier die tragende Funktion von der Anode übernommen wird^[13, 53, 57]. Derart hergestellte Zellen zeigen zwar gute Leistungen im Stack, haben aber bei mobilen Anwendungen den Nachteil unzureichender Beständigkeit gegenüber Temperatur-Zyklen, Reduktions- und Oxidations-Zyklen oder auch starken mechanischen Beanspruchungen^[13, 14, 58].

Aus diesem Grund werden derzeit MSCs (Metal Supported Cells) entwickelt, welche zukünftig in mobilen Bereichen eine Anwendung finden sollen^[11, 13]. Hier-

bei fungiert ein poröses Metallsubstrat als Träger der eigentlichen Zelle^[13, 28, 59]. Auf dieses poröse Metallsubstrat können die einzelnen Zellschichten mit unterschiedlichen Verfahren aufgebracht werden^[13, 28, 59]. Derart hergestellte Brennstoffzellen sollten neben einer deutlich höheren Belastbarkeit gegenüber mechanischen Beanspruchungen auch ein gutes Verhalten gegenüber Temperatur-Zyklen sowie Redox-Zyklen zeigen^[11, 13, 14, 58, 60].

Im Wesentlichen werden bei der SOFC zwei geometrisch unterschiedliche Bauformen verfolgt, die planare und die tubulare Zelle^[23, 37, 61]. Bei der planaren Bauform wird auf einer Seite Brenngas (Anodenseite) und getrennt durch einen Elektrolyten auf der anderen Seite Sauerstoff oder auch Luft (Kathodenseite) zugeführt^[23, 37, 61]. Bei der tubularen Bauform wird (meist) im Inneren des Röhrchens Sauerstoff, oder auch Luft und radial von außen, separiert durch einen Elektrolyten das Brenngas aufgebracht^[23, 37, 61]. Vorteile des planaren Systems sind die kurzen Stromwege und folglich die geringen ohmschen Verluste in den einzelnen Schichten^[37].

In der hier dargestellten Arbeit werden ausschließlich planare Konzepte in unterschiedlichen Bauformen (planare Zelle und (planares) Kassetten-Design) verfolgt.

3.1.4. Anforderungen an den SOFC-Elektrolyten

Der SOFC-Elektrolyt stellt eine Funktionsschicht dar und muss neben der Gewährleistung einer möglichst gasdichten Separation, der beiden Elektroden (Anode und Kathode), noch einige weitere Anforderungen erfüllen^[23]. Hierbei sollte das verwendete Elektrolytmaterial eine möglichst geringe elektronische Leitfähigkeit (e^- -Leitfähigkeit) aufweisen, um keine internen Kurzschlüsse hervorzurufen, jedoch für O^{2-} -Ionen eine hohe Leitfähigkeit (Sauerstoffionenleitfähigkeit) zeigen^[23]. Die O^{2-} -Ionen-Leitfähigkeit ist für unterschiedliche Elektrolytmaterialien in Bild 3.2 über die Temperatur dargestellt^[24].

Wie man sieht, ist bei Verwendung eines keramischen Elektrolyten aus 8YSZ eine gute Leitfähigkeit von O^{2-} -Ionen, in einem Temperaturbereich von ca. 600 °C bis 1000 °C, gegeben^[23, 24].

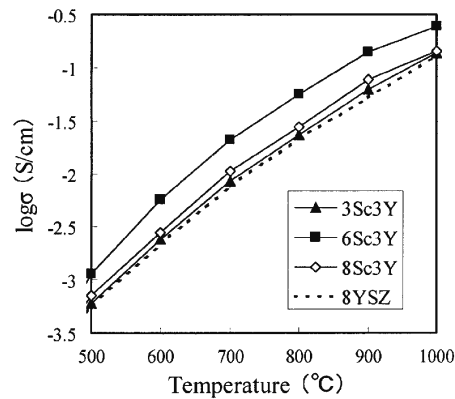


Abbildung 3.2.: O^{2-} -Ionenleitfähigkeit unterschiedlicher Elektrolytmaterialien über die Temperatur (xSc3Y: xMol.% SC_2O_3 zu 3YSZ (3 Mol.% Y_2O_3 stabilisiertes Zr_2O_3) hinzugefügt)^[24]

Die e^- -Leitfähigkeit von 8YSZ liegt bei gewünschten Betriebstemperaturen von 700 °C bis 850 °C (mobile Anwendungen), sowie den herrschenden Sauerstoffpartialdruckverhältnissen um Größenordnungen unter der O^{2-} -Ionen Leitfähigkeit, wodurch dieses Material für eine Anwendung als Elektrolyt, bezüglich diesem Punkt eine Eignung darstellt^[23, 62].

Auf Grund der hohen Herstellungstemperatur muss auch eine Materialstabilität über weite Temperaturbereiche erfüllt sein^[23]. Hierbei wird durch die Beimengung von Y_2O_3 , wie in Bild 3.3 ersichtlich, eine Stabilisierung von ZrO_2 erreicht^[23, 63, 64].

Reines ZrO_2 tritt je nach Temperatur in monokliner (< ca. 1170 °C), in tetragonaler (ca. 1170 °C bis ca. 2370 °C), in kubischer (ca. 2370 °C bis ca. 2710 °C) sowie in flüssiger Form (> ca. 2710 °C) auf^[23, 63, 64].

Bei einem Abkühlvorgang von reinem ZrO_2 erfolgt bei der Phasenumwandlung von tetragonaler hin zu monokliner Struktur eine Volumenerhöhung der Keramik von ca. 3-5%^[65]. Durch diese hohe Volumenzunahme würde es zu einem Bruch der Keramik kommen, wodurch für technische Anwendungen eine Stabilisierung des kubischen Gitters, durch eine gezielte Dotierung von z. B. Y_2O_3 , erreicht wird^[63, 65].

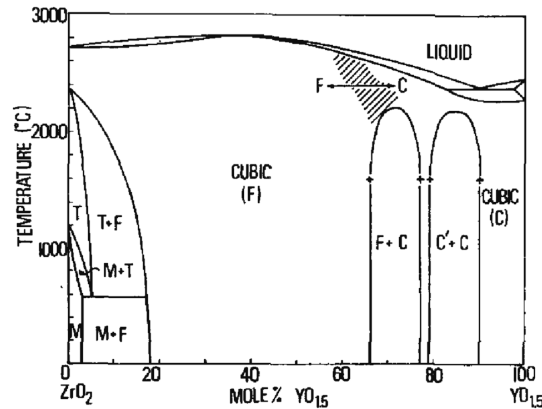


Abbildung 3.3.: Phasendiagramm des Systems $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1,5}$ ^[63]

Ab einer Dotierung von ca. 8 Mol.% Y_2O_3 bleibt die erstarrte, kubische Fluorit-Struktur bis hin zur Raumtemperatur erhalten und man spricht in diesem Fall von vollstabilisiertem Zirkonoxid (FSZ)^[65, 66]. Aus diesem Grund kann 8YSZ im verwendeten Temperaturbereich als stabil angesehen werden und ist somit auch in diesem Punkt als Elektrolytmaterial geeignet^[23, 65]. Neben dem stabilisierenden Effekt, durch Beimengung von z. B. Y_2O_3 , kommt es zu einer erhöhten Sauerstofffehlstellen-Konzentration in der Keramik, da das vierwertige Zirkonium durch ein dreiwertiges Yttrium-Atom ersetzt wird^[23, 54, 65]. Diese Sauerstofffehlstellen gewährleisten eine deutlich verbesserte O^{2-} -Ionen Leitfähigkeit^[23, 54, 64, 65]. Die Abhängigkeit der Dotierungsmenge unterschiedlicher Dotierungsstoffe auf die O^{2-} -Ionen-Leitfähigkeit, ist in Bild 3.4 dargestellt^[54].

Die O^{2-} -Ionenleitfähigkeit steigt durch Zugabe von Dotierungsanteilen bis zu einer gewissen Menge an und fällt bei weiterer Steigerung des Dotierungsanteils wieder ab, wobei auch hier 8YSZ gute Werte zeigt^[54, 64].

Wie bereits beschrieben, sollten Brennstoffzellen für die Umwandlung von chemischer zu elektrischer Energie eingesetzt werden^[4, 5, 33, 34]. Aus diesem Grund muss man den ohmschen Widerstand des Elektrolyten, für hohe Wirkungsgrade möglichst

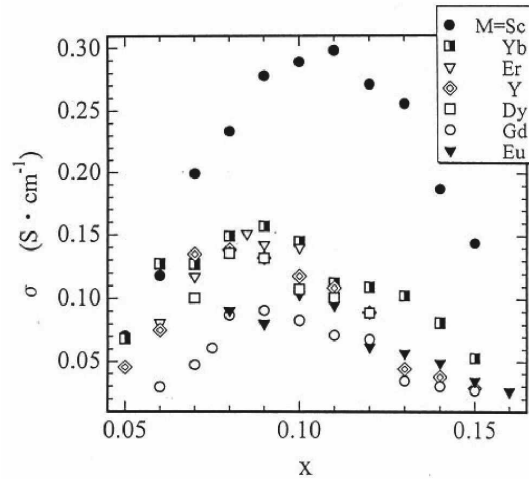


Abbildung 3.4.: Einfluss der Dotierungsmenge unterschiedlicher Dotierungsstoffe auf die O^{2-} -Ionen Leitfähigkeit des jeweiligen Elektrolytmaterials ($ZrO_2-Ln_2O_3$; $Ln=Lanthanide$)^[54]

gering halten^[23]. Dies kann z. B. durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur geschehen, da wie in Bild 3.2 ersichtlich, die O^{2-} -Ionen-Leitfähigkeit zu höheren Temperaturen hin ansteigt^[23, 54]. Weitere Möglichkeiten liegen in einer Verringerung der Elektrolytdicke und folglich einem geringeren ohmschen Widerstand als auch in einem Wechsel des Elektrolytmaterials von z. B. 8YSZ auf 9SSZ (9 Mol.% Sc_2O_3 stabilisiertes ZrO_2), was mit einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit (Verringerung des Widerstands bei gleicher Schichtdicke) einher gehen würde^[23, 54].

Hierbei muss für technische Anwendungen ein Kompromiss zwischen Elektrolytdicke und Betriebstemperatur getroffen werden, da mit höheren Betriebstemperaturen in der Regel auch höhere Materialbeanspruchungen eintreten und dies schließlich eine Verringerung der Lebensdauer von anderen Zellschichten mit sich bringen könnte.

3.1.5. Herstellung keramischer Bauteile und Schichten

Unter Keramik versteht man anorganische, nichtmetallische, in der Regel spröde Materialien, welche man grob in die drei Gruppen, der Silikatkeramik, der Oxidkeramik und der Nichtoxidkeramik einteilen kann^[66, 67, 68]. Für die Herstellung keramischer Bauteile muss zu Beginn eine sorgfältige Auswahl der Rohstoffe, der Additivstoffe sowie der Formgebungshilfsstoffe getroffen und anschließend verfahrensspezifisch aufbereitet werden^[66, 67]. Hierzu kann man unter anderem z. B. Granulate sowie auch Suspensionen herstellen^[66, 67]. Anschließend kann die Masse durch unterschiedliche, für die jeweilige Anwendung geeignete, Verfahren, wie z. B. Trockenpressen, Extrudieren, Foliengießen oder heißisostatisches Pressen, urgeformt werden^[66]. Jetzt haben die hergestellten Proben bereits eine feste Form und man spricht von einem Grünling bzw. Grünkörper, welcher je nach verwendetem Urformverfahren, eine bestimmte Feuchte (H_2O), sowie einen Anteil an Additivstoffen bzw. Formgebungshilfsstoffen aufweist^[66]. Diese Bestandteile müssen vor dem eigentlichen Brennvorgang, welcher bei hohen Temperaturen stattfindet, entfernt werden, wobei die Beseitigung der Feuchte durch Trocknung geschehen kann^[66]. Hingegen werden die organischen Hilfsstoffe bei niedriger Temperatur ausgebrannt^[66]. Beim eigentlichen Keramikbrand findet ein Sintervorgang statt, wobei sich die einzelnen Partikel zu einem festen Werkstück verbinden^[66]. Ausgehend vom Grünkörper bis hin zum fertig gesinterten Bauteil geht in der Regel jeder Schritt (Trocknen, Ausbrennen, Brand) mit einer Volumenreduzierung einher^[66].

Neben der Herstellung von durchgehend keramischen Bauteilen können die Eigenschaften von Bauteiloberflächen, wie z. B. die Verschleißfestigkeit, durch Aufbringen keramischer Schichten verändert werden^[66]. Für die Schichtaufbringung von keramischen Schichten kommen unterschiedliche Verfahren, wie beispielsweise Plasmaspritzen, PVD, CVD oder auch Sol-Gel zum Einsatz^[27, 66, 67]. Beim Plasmaspritzen werden keramische Pulver in eine heiße Plasmaflamme eingebracht und mit hoher kinetischer Energie (Impulsübertragung) auf die Werkstückoberfläche aufgebracht^[27, 61, 66]. Dort erstarren die im Plasma aufgeschmolzenen Partikel und bilden durch Überlagerung eine Schicht aus^[27, 66]. Dieses Verfahren kann für relativ dicke Schichten im Bereich mehrerer 10 μm Anwendung finden^[27, 66]. Hingegen wer-

den Verfahren wie PVD und Sol-Gel zum Aufbringen deutlich dünnerer Schichten verwendet^[27, 66]. Bei PVD-Verfahren werden die keramischen Bestandteile in eine Gasphase gebracht, wobei sich die Atome bzw. Ionen an der Bauteiloberfläche niederschlagen und hierbei eine in der Regel homogene und gleichmäßige Schicht ausbilden^[27, 72]. Beim Sol-Gel-Verfahren wird eine Suspension hergestellt, welche feinste Keramikpartikel im Bereich von wenigen nm enthält^[67] und unterschiedlich, z. B. durch Rotation oder Dip-Coating, auf ein Werkstück aufgebracht werden kann^[27]. Hierbei muss im Gegensatz zu Plasmaspritz- bzw. PVD-Prozessen, nach dem Aufbringen noch eine Wärmebehandlung durchgeführt werden^[27].

3.2. Elektrolytherstellung aus der Gasphase

3.2.1. Allgemeine Eigenschaften von Plasmen

Neben den in der Technik etablierten Plasmen, welche z. B. zur Schichtaufbringung, in der Fügetechnik aber auch als Weltraumantriebe eingesetzt werden, um nur ein kleines Spektrum zu nennen, sind Plasmen auch in der freien Natur in Form von Gewitterblitzen oder Polarlichtern beobachtbar^[69, 70, 71].

Ein Plasma kann als gasförmiges Gemisch aus Elektronen, Ionen, neutralen sowie angeregten Atomen bzw. Molekülen angesehen werden^[39, 69, 70, 72]. Da in Plasmen der Ladungstransport einerseits durch Elektronen und andererseits durch Ionen gewährleistet wird, zählen diese zu den Mischleitern^[39, 69].

Wichtige Plasmaparameter, für dessen Beschreibung, sind unter anderem die Neutralgasdichte n_0 , die Ionendichte n_i und die Elektronendichte n_e ^[70]. Unter Normalbedingungen ($p_n=101,3$ kPa, $T_n=273,15$ K, $V_{\text{mol}}=22,4$ dm³) ist die Neutralgasdichte gleich der Avogadro-Konstanten und beträgt $n_0=N_a=6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen mol⁻¹^[40, 70]. Für andere Temperaturen T bzw. Drücke p , kann die Teilchendichte mit Hilfe der Gleichung

$$n_{0,p,T} = N_a \frac{T_n p}{p_n T} \quad (3.7)$$

berechnet werden^[70]. Sind alle Teilchen des Plasmas ionisiert, so handelt es sich

um vollionisiertes, ansonsten spricht man von einem teilionisiertem Plasma^[70, 72]. Diesen Ionisierungsgrad kann man für einfach ionisierte Ionen mit Hilfe von

$$x = \frac{n_e}{n_0 + n_e} \quad (3.8)$$

ermitteln^[70]. Nach außen hin erscheinen Plasmen neutral, da sie in der Regel eine identische Anzahl von positiven und negativen Ladungsträgern aufweisen ($n_i = n_e$)^[39, 70, 71]. Dieses nach außen hin quasineutrale Verhalten bleibt bis zu einem minimalen Kugelvolumen $dV \propto r_{\text{Kugel}}^3$ erhalten, wobei erst für kleinere Volumina die auftretenden Ladungsträger für sich einzeln betrachtet werden müssen^[39, 70, 71]. Der Parameter r_{Kugel} wird als Debye-Länge λ_{de} bezeichnet und kann als

$$r_{\text{Kugel}} = \lambda_{de} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} \quad (3.9)$$

geschrieben werden^[70, 71]. Hierbei stellt ϵ_0 die Dielektrizitäts-Konstante^[39], kT_e die Elektronenenergie und e die Elementarladung^[39] dar.

Um bei einem „künstlichen“ Plasma eine konstante Ionisierungs- bzw. Anregungsdichte zu gewährleisten, muss dem Plasma ununterbrochen Energie, in elektrischer bzw. in elektromagnetischer Form, zugeführt werden^[69, 70]. Diese Energiezufuhr erfolgt, bei der in dieser Arbeit dargestellten Hohlkathodenquelle, elektrisch mittels Gleichstrom-Versorgung (DC-Plasma).

Mit Hilfe dieser zugeführten Energie werden sowohl Elektronen, Ionen als auch angeregte Teilchen durch unelastische Teilchenstöße erzeugt^[39, 70, 71, 73]. Die mittlere Strecke welche hierbei ein Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegt, wird mittlere freie Weglänge genannt und kann als

$$\lambda_{fw} = \frac{1}{n\sigma} \quad (3.10)$$

geschrieben werden^[40, 70, 71]. Wie man erkennen kann, ist die mittlere freie Weglänge lediglich von der Teilchendichte n und vom Streuwirkungsquerschnitt σ (zwischen den jeweiligen Stoßpartnern) abhängig.

Sind in einem Plasma jene Prozesse, welche die Energie bzw. auch die Ladung eines Teilchens erhöhen, mit jenen Prozessen, die diese erniedrigen, im Gleichgewicht

und ist ein vollständiger Energieaustausch, mit Hilfe von Teilchenstößen, zwischen allen Teilchen gewährleistet und sind zusätzlich alle Geschwindigkeiten sowie Teilchenflugbahnen, aller sich im Plasma befindlichen Teilchen möglichst chaotisch verteilt, so kann dem Plasma eine Temperatur zugeordnet werden^[69, 70, 72]. Diese Temperatur resultiert aus einer Verteilungsfunktion nach J. C. Maxwell und beschreibt einen Energiemittelwert aller Teilchen^[69, 70]. Bei einer Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell kann die mittlere (thermische) Elektronengeschwindigkeit mit Hilfe von

$$\bar{u}_e = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}} \quad (3.11)$$

berechnet bzw. für ideale Plasmen abgeschätzt werden^[40, 70]. In der Realität können jedoch die Energien bzw. Geschwindigkeiten unterschiedlicher Plasmakomponenten große Differenzen aufweisen und von den oben angeführten idealen Bedingungen teilweise stark abweichen^[69, 70, 72].

Haben alle sich im Plasma befindlichen Teilchen die gleiche Temperatur, so spricht man von einem Gleichgewichtsplasma, bei unterschiedlichen Teilchentemperaturen von einem Nichtgleichgewichtsplasma^[69, 70, 72]. Als Beispiel für ein Nichtgleichgewichtsplasma kann ein elektrisch erzeugtes Plasma, bei geringem Druck ($< 1,3$ kPa)^[69, 70], aber auch z. B. das in dieser Arbeit verwendete GFS-Hohlkathodenplasma angeführt werden.

Wie weiter oben beschrieben, zeigen Plasmen ein quasineutrales Verhalten^[39, 70, 71]. Kommt das Plasma jedoch mit Oberflächen wie z. B. einer Langmuir-Sonde oder dem zu beschichtenden Substrat in Kontakt, so wird die Quasineutralität verletzt und es bildet sich eine Übergangszone bzw. Randschicht aus, welche in der Regel eine Dicke von wenigen Debye-Längen besitzt^[70, 71, 74]. Da die Elektronen meist eine höhere Geschwindigkeit als die (schweren) Ionen aufweisen, werden diese häufig von isolierenden, bzw. elektrisch leitenden, aber nicht geerdeten Wänden (es fließt kein Strom ab und alle Ladungen bleiben erhalten) eingefangen, was in einer positiven Raumladung im Plasma (Plasmapotential V_p) und einer negativen Raumladung an der Oberfläche der Wand (Floatingpotential V_f) resultiert^[70, 71, 74]. Auf Grund der unterschiedlichen Potentiale entsteht ein elektrisches Feld, wodurch

die Ladungsträger gemäß des Coulomb-Gesetzes beschleunigt werden^[39, 74]. Trifft das Plasma auf eine elektrisch leitfähige Oberfläche, so bildet sich ebenfalls eine Übergangszone aus, wobei das hier entstehende elektrische Feld einen Stromfluss durch die Übergangszone erlaubt^[74].

Die in der Übergangszone befindlichen Ionen besitzen nach dem Randschichtkriterium nach Bohm die sogenannte Bohm-Geschwindigkeit

$$u_{bohm} = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}}, \quad (3.12)$$

welche in der Regel höher als die mittlere thermische Geschwindigkeit ist^[71, 74]. Wie man erkennt, ist die errechnete Geschwindigkeit lediglich von der mittleren Elektronentemperatur und der Ionenmasse abhängig.

In der Praxis wird bei PVD-Verfahren sehr oft eine bezüglich des Plasmapotentials V_p negative Bias-Spannung an ein Substrat angelegt^[71]. Hierbei werden positive Ionen aus dem Plasma auf die Substratoberfläche beschleunigt und können so, neben einer Oberflächenbehandlung (z. B. Ätzung), die Eigenschaften und das Aufwuchsverhalten einer Schicht stark beeinflussen^[71, 75].

3.2.2. DC-Hohlkathodenentladung

Für die Erzeugung einer DC-Gasentladung benötigt man ein mit Gas gefülltes, elektrisch isolierendes Behältnis in welchem sich zwei Elektroden befinden^[39, 70]. Legt man an die beiden Elektroden eine DC-Spannung an (bei geringem Druck), so kann durch Variation der Spannung eine U/I-Kennlinie abgefahren werden^[39, 70]. Bei geringer Spannung spricht man von einer unselbstständigen Entladung und die von außen, z. B. durch natürliche radioaktive Strahlung erzeugten freien Elektronen werden zur Anode hin beschleunigt^[39, 70]. Ab einer bestimmten Spannung nehmen die Elektronen auf ihrem Weg zur Anode zwischen zwei Stoßprozessen genügend Energie auf (aus dem angelegten Feld), um ihrerseits Elektronen/Ionenpaare erzeugen zu können und es bildet sich eine sogenannte Ladungsträgerlawine zur Anode hin aus^[39, 70]. Hierbei werden die erzeugten positiven Ionen zur Kathode und die Elektronen zur Anode beschleunigt^[39, 70]. Der Ausgangspunkt für eine derartige

Lawine kann jedoch bei einer unselbstständigen Entladung nach wie vor nicht selbst erzeugt werden^[39, 70]. Ab einer bestimmten Spannung (Zündspannung) wird aus der unselbstständigen Entladung eine selbstständige Entladung, wobei die positiven Ionen genügend Energie besitzen, um aus der Kathode Sekundärelektronen herauszuschlagen zu können^[39, 70]. Die Höhe dieser Zündspannung hängt unter anderem vom Gasdruck, vom verwendeten Füllgas und vom Abstand der beiden Elektroden ab^[39, 70].

Im Bereich der selbstständigen Entladung wird in der Regel zwischen Glimmentladung und Bogenentladung unterschieden^[39, 70]. Im Gegensatz zu Bogenentladungen, welche bei hohen Stromdichten und hohen Drücken auftreten (z. B. Lichtbogenschweißen, Lichtschalter (beim Ein- und Ausschalten), ...), beobachtet man Glimmentladungen bei geringen Stromdichten und geringen Drücken (10^{-4} bis 10^{-2} bar)^[39, 70].

Bei einer Glimmentladung bilden sich helle (leuchtende) und dunkle (nicht leuchtende) Bereiche zwischen Kathode und Anode aus^[39, 70, 71]. Verantwortlich für die Ausbildung dieser Bereiche sind die unterschiedlichen Teilchenmassen von Elektronen und Ionen und folglich deren unterschiedliche Beweglichkeit, wodurch sich Raumladungen ausbilden, welche zu elektrischen Feldern führen^[39, 70].

Die durch Ionenbeschuss der Kathode erzeugten Sekundärelektronen werden durch das elektrische Feld hin zur Anode beschleunigt^[39]. Nach einer gewissen Wegstrecke (Atonscher Dunkelraum) reicht die aus dem elektrischen Feld aufgenommene Energie der Elektronen für die Anregung von Neutralteilchen aus, wobei die Abregung der Teilchen die sichtbaren Kathodenschichten erzeugt^[39, 70, 71]. Nach einer weiteren Wegstrecke, bzw. nach dem Crookschen Dunkelraum, haben die Elektronen genügend Energie aufgenommen, um Neutralteilchen ionisieren zu können und es beginnt die negative Glimmzone (in Kathodennähe)^[39, 70, 71]. Für die Beschreibung der auftretenden restlichen Bereiche einer Glimmentladung wird auf die gängige Literatur verwiesen.

Wie soeben beschrieben, bildet sich in Kathodennähe eine negative Glimmzone aus. Bewegt man nun zwei plattenförmige Kathoden aufeinander zu, so findet eine Überlagerung dieser beiden Glimmzonen statt^[70, 71]. Hierbei steigen

die Kathodenstromdichten und die Intensität des emittierten Lichts ab einem bestimmten Abstand der Kathoden stark an und man spricht von einer sogenannten Hohlkathodenentladung^[30, 71]. Es sollte hierfür die Bedingung

$$0,5 \leq \left(\frac{p}{\text{mbar}} \right) \cdot \left(\frac{d}{\text{cm}} \right) \leq 5 \quad (3.13)$$

erfüllt sein, wobei p den Kammerdruck und d den Abstand der beiden Kathodenplatten angibt^[30]. Bei der Hohlkathodenentladung kann sich ein von der Kathode freigesetztes Elektron hin zur gegenüberliegenden Kathode bewegen, was eine ausreichend große mittlere freie Weglänge voraussetzt^[71, 76]. Von dieser Kathode wird es nun quasi zurückreflektiert und bewegt sich wiederum zur Ausgangskathode zurück, wo es wieder reflektiert werden kann und verbleibt so im Plasma^[71, 76].

Sowohl die höheren Stromdichten als auch die höheren Leuchtstärken einer Hohlkathodenentladung, im Vergleich zu einer gewöhnlichen Glimmentladung, können neben anderen Effekten durch eine verringerte Diffusion von Ladungsträgern zur Wand (geometriebedingt) erklärt werden^[30, 71].

3.2.3. Der GFS-Prozess

Schlagen Ionen auf eine Oberfläche auf, so können diese mit der Oberfläche unterschiedlich wechselwirken^[71]. Sie können dabei von der Oberfläche reflektiert sowie in die Schicht implantiert werden, oder auch eine Stoßkaskade erzeugen, um nur einige Effekte zu nennen^[71]. Bei einer derartigen Stoßkaskade können Atome aus der Oberfläche oder auch von innerhalb des Materials herausgeschlagen werden^[71]. Fungiert die elektrisch geschaltete Kathode gleichzeitig als Target, so wird der Prozess als Sputtern bezeichnet^[71]. Haben die auftreffenden Ionen und die Atome des Targets eine ähnliche Atommasse, so wird ein optimaler Energieübertrag gewährleistet^[71]. Hierbei gibt die Sputterausbeute das Verhältnis von gesputterten Atomen zu einfallenden Ionen an^[71]. Die Sputterrate hängt im Wesentlichen von der Ordnungszahl des Targets, dem Massenverhältnis von Projektil-Ionen zu Targetatomen, der kinetischen Energie der auftreffenden Ionen, der Teilchenzahldichte, der Oberflächenenergie des Systems und dem Einfallswinkel der Projektil-Ionen

ab^[71].

Beim (Hohlkathoden-) Gasfluss-Sputter-Verfahren (folglich als GFS-Verfahren bzw. GFS-Prozess bezeichnet) handelt es sich um ein PVD-Verfahren, welches eine hohe Depositionsrates ermöglicht und ein verhältnismäßig grobes Vakuum benötigt^[29, 30, 32, 78]. Die zusätzlich hohe und gleichmäßige Targetausnutzung, im Vergleich zu anderen Sputterprozessen, macht den GFS-Prozess interessant für industrielle Anwendungen^[29]. In Bild 3.5 ist eine schematische Skizze dieses speziellen Verfahrens gezeigt.

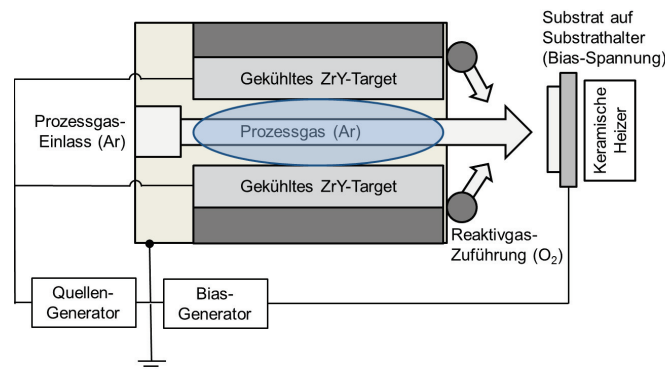


Abbildung 3.5.: Schematische Skizze des (Hohlkathoden-) Gasfluss-Sputter-Verfahrens (vgl. dazu^[29, 30])

Legt man die beiden wassergekühlten metallischen Targets auf Kathodenpotential, so entsteht bei gegebenem Targetabstand und dazu passend gewähltem Prozessdruck eine Hohlkathoden-Glimm-Entladung^[30, 31]. Hierbei wird das Targetmaterial abgesputtert. Diese Atome werden durch einen gerichteten Inertgasstrom (Ar) von der Quelle zum Substrat transportiert^[29, 30, 31]. Der geometrische Aufbau einer so konstruierten Quelle eignet sich insbesondere für reaktive Beschichtungsprozesse, da die Reaktivgase (z. B. O₂) dem Plasma außerhalb der Quelle zugeführt werden und durch den aus der Quelle führenden Inertgasstrom das Quelleninnere bzw. die metallisch ausgeführten Targets, in der Regel nicht erreichen^[30, 31, 32, 78].

Zusätzlich kann am Substrat eine Bias-Spannung angelegt werden, um den Energieeintrag der Inertgasionen (z. B. Ar^+) auf das Substrat zu erhöhen und die abgeschiedene Schicht somit zu verdichten^[30]. Hierbei kann durch Variation der Bias-Spannung die Struktur der Schicht stark variiert werden^[30, 77]. Des Weiteren kann es für die Schichtbildung von Vorteil sein, den Substrathalter zu heizen^[31, 77]. Um größere Flächen beschichten zu können, muss der Substrathalter vor der Quelle bewegt werden. Dies kann sowohl durch eine Pendelbewegung als auch durch ein langsames Vorbeifahren des Substralthalters vor der Quelle geschehen. Neben der Bias-Spannung spielt die Substrattemperatur, der Inertgasfluss, der Reaktivgasfluss und der Abstand von Quellenfront zu Substratoberfläche eine wichtige Rolle für die Beschichtungsrate sowie der abgeschiedenen Schichtstruktur^[30].

3.2.4. Wachstum einer Sputter-Schicht

Das Wachstum bzw. die Bildung einer zusammenhängenden Sputterschicht auf einem Substrat, kann in mehreren Schritten beschrieben werden^[71, 72]. Aus der Gasphase stammende, schichtbildende Atome schlagen sich auf der Substratoberfläche nieder und weisen eine gewisse Beweglichkeit auf^[72]. Hierbei können sich einzelne Atome mit anderen niedergeschlagenen Atomen zu Ansammlungen, sogenannten Inseln vereinigen^[71, 72]. Diese Inseln sind über die Substratoberfläche verteilt und haben einen „messbaren“ Anfangs-Durchmesser im nm-Bereich, wobei deren Abstand zu benachbarten Inseln in der Regel größer als deren anfänglicher Durchmesser ist^[71]. Allmählich wachsen diese (einzelnen) Inseln mit benachbarten Inseln zusammen und vereinigen sich dabei zu immer größeren Gebilden^[71, 72], wobei eine Verringerung der Oberflächenenergie als treibende Kraft wirkt^[71]. Die Inseln wachsen solange weiter bis die gesamte Oberfläche des Substrats quasi durchgängig bedeckt ist^[71, 72]. Bei dem soeben beschriebenen Wachstum handelt es sich um das sogenannte „Inselwachstum“. Darüber hinaus gibt es auch ein „Lagenwachstum“, auf das hier jedoch nicht näher eingegangen wird.

Dieser hier beschriebene Wachstumsvorgang einer Sputterschicht setzt jedoch eine planare, quasi porenfreie, Oberfläche voraus und kann nur bedingt auf den in dieser Arbeit „hochporösen“ Anodenuntergrund angewendet werden. Des Weiteren

wird im Modell „Insel-Wachstum“ eine gewisse Beweglichkeit der Atome am Substrat vorausgesetzt, welche bei den in dieser Arbeit verwendeten Parametern, im Allgemeinen nicht auftritt.

Wird während der Beschichtung an das zu beschichtende Substrat eine negative Bias-Spannung angelegt, so werden positive Ionen auf die Substratoberfläche beschleunigt und die Eigenschaften der aufwachsenden Schicht, wie z. B. die Kristallstruktur, können über weite Bereiche variiert werden^[71, 75, 77, 79]. Des Weiteren kann eine angelegte Bias-Spannung mit einer Erhöhung der Dichte der abgeschiedenen Schicht einhergehen, da jene Atome, welche während der Schichtbildung an ungeeigneten Stellen sitzen, wieder abgetragen werden können^[71]. Auch sollten sich die Schichten, durch Anlegen der Bias-Spannung, ebener ausbilden^[71].

Das Strukturzonenmodell nach Messier beschreibt dicke, gesputterte Schichten in Abhängigkeit des Verhältnisses aus Beschichtungstemperatur zu Schmelztemperatur mit der auf das Substrat angelegten Bias-Spannung und ist in Bild 3.6 dargestellt^[75].

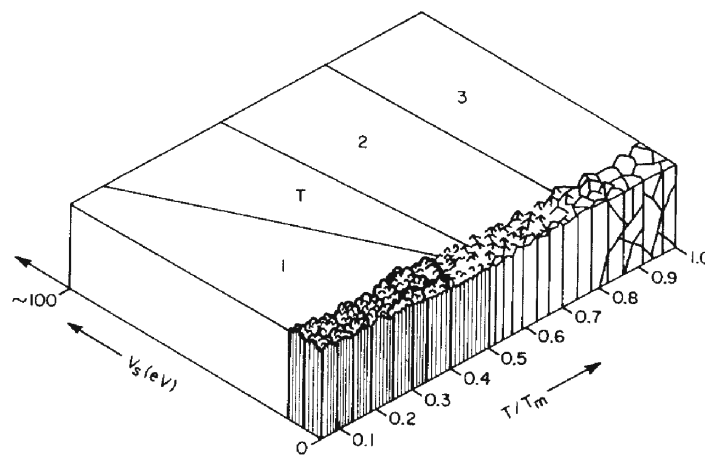


Abbildung 3.6.: Strukturzonenmodell nach Messier für dicke Sputterschichten^[75]

Mit Hilfe einer am Substrat angelegten Bias-Spannung kann eine niedrige Beschichtungstemperatur, welche die Mobilität der Atome weitgehend unterdrückt, kompensiert werden (Zone T)^[75]. Dies ist insbesondere in dieser Arbeit von Bedeutung, da auf Grund einer geplanten Industrialisierung eine Elektrolytbeschichtung, bei möglichst geringen Temperaturen und folglich niedrigen Prozesszeiten (Heizzeiten der Kammer), stattfinden sollte.

Beim Aufbringen von Sputterschichten treten meist Druckeigenspannungen auf, welche mit steigender Bias-Spannung in der Regel ebenfalls ansteigen. Diese sind vermutlich auf einen Rückgang der kolumnaren Wachstumsstruktur, hin zu einer dichten Struktur zurückzuführen^[71, 79].

4. Experimentelle Arbeiten

4.1. Verwendete Untersuchungsmethoden

4.1.1. Lichtmikroskopie

Mit Hilfe von Lichtmikroskopen können Proben im Durchlicht, oder auch im Auflicht, vergrößert dargestellt werden^[39]. Auf Grund dessen, dass die in der Metallographie verwendeten Proben meist für Licht keine Transparenz zeigen und relativ dick ausgeführt sind, werden diese in der Regel im Auflicht betrachtet^[80].

Bei Auflichtmikroskopen wird das Licht meist durch das Objektiv senkrecht auf die Probenoberfläche aufgebracht^[80]. Hierbei wird häufig eine Beleuchtungseinrichtung nach Köhler verwendet und mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels in den Strahlengang eingekoppelt^[39, 80]. Die Beleuchtungseinrichtung nach Köhler besteht im Wesentlichen aus einer Lichtquelle, einem Kollektor, einer Aperturblende, einer Leuchtfeldblende und zwei Linsen und ermöglicht eine gleichmäßige Ausleuchtung, sowie eine Beleuchtungsbegrenzung auf die eigentliche Probe^[39, 80]. Die maximale Auflösung von Lichtmikroskopen wird durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt (ca. $0,3 \mu\text{m}$)^[39, 80, 81].

Auflichtmikroskope stellen ein in der Metallographie etabliertes Untersuchungsverfahren dar, wobei bei geringer Probengröße, bzw. einer schlecht handhabbaren Probenform, die Probe eingebettet werden kann^[80]. Für die Untersuchung von Schliffbildern werden die Proben nach deren Entnahme geschliffen und poliert^[80, 81]. Des Weiteren können mit Hilfe geeigneter Ätzmittel unterschiedliche Phasen sowie Korngrenzen sichtbar gemacht werden^[80, 81].

4.1.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Da das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt wird, kann durch Verwendung von beschleunigten Elektronen, auf Grund der geringeren Wellenlänge (Wellennatur, de-Broglie-Wellenlänge^[73]), das Auflösungsvermögen gegenüber dem Lichtmikroskop deutlich erhöht werden^[81, 82].

Bei einem Rasterelektronenmikroskop wird mit Hilfe eines Elektronenstrahls das zu untersuchende Objekt abgerastert und die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probenoberfläche durch unterschiedliche Detektorsysteme erfasst^[82, 83, 84]. Dazu werden die in einer Elektronenquelle (Heizdraht, Feldemission) freigesetzten Elektronen mit einer Vorspannung von 1 bis 50 kV auf eine für die Wechselwirkung mit den Probenatomen geeigneten Energie beschleunigt und des Weiteren mit Hilfe von magnetischen und elektrischen Linsensystemen auf die Probenoberfläche fokussiert^[73, 82, 83]. Um die auf die Probenoberfläche auftreffenden Elektronen ableiten zu können, muss die Probe selbst entweder elektrisch leitfähig sein oder mit elektrisch leitfähigen, dünnen Deckschichten, im Zuge einer vorhergehenden Probenpräparation, elektrisch leitfähig gemacht werden^[83].

Bei der Wechselwirkung dieser Elektronen mit der Probenoberfläche treten einerseits Sekundärelektronen auf, welche eine Energie von bis zu 50 eV besitzen und aus den obersten Atomlagen der Probe herausgeschlagen wurden^[82, 83]. Andererseits treten Rückstreuelektronen auf, welche eine Energie im keV-Bereich besitzen, und auf Grund von elastischen Stößen mit dem Probenmaterial lediglich eine Richtungsänderung erfahren^[82, 83].

Zusätzlich zu den Sekundär- und Rückstreuelektronen werden durch die Einwirkung des Elektronenstrahls Röntgenfluoreszenzphotonen erzeugt^[73, 82, 83]. Hierbei werden Elektronen aus den Atomhüllen geschlagen, wobei diese Plätze mit Elektronen aus höheren Energiezuständen nachbesetzt werden können und dabei Röntgenfluoreszenzphotonen abgeben^[73]. Die hierbei abgegebenen Röntgenquanten sind elementspezifisch, werden jedoch durch einen Bremsstrahlungshintergrund überlagert^[82, 83].

In der Praxis werden die Sekundärelektronen für die Topographiebestimmung, die Rückstreuelektronen für den Materialkontrast (bzw. Ordnungszahlkontrast)

und die Röntgenfluoreszenzphotonen für die Elementanalyse verwendet^[82, 84].

4.1.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Im Gegensatz zu Rasterelektronenmikroskopen, bei welchen die Wechselwirkung von Elektronenstrahlen mit der Probenoberfläche untersucht wird, verwendet man bei einem Transmissionselektronenmikroskop die durch die Probe transmittierten Elektronen^[73, 81, 82]. Hierzu muss die Probe derart dünn ausgeführt werden, dass diese für die Elektronen quasi transparent wird^[73, 81, 82]. Die für die Messung verwendeten Elektronen werden mit Hilfe einer Beschleunigungsspannung von bis zu 500 kV auf die Probe gelenkt und erfahren beim Durchgang durch diese, auf Grund von elastischen Stößen, eine Ablenkung bezüglich der ursprünglichen Beschleunigungsrichtung. Andererseits treten bei Proben mit kristalliner Struktur, auf Grund der Bragg-Bedingung (Glg.4.1), gebeugte Elektronenstrahlen auf^[73, 82]. Neben elastischen Stößen kommt es auch zu inelastischen Stößen und die Elektronen verlieren Energie^[73]. Werden die in Beschleunigungsrichtung transmittierten Elektronen untersucht, so spricht man von Hellfeldabbildung, untersucht man die gebeugten Elektronen, so spricht man von Feinbereichsbeugung^[82].

Mit Hilfe eines Leuchtschirms können die durchgetretenen Elektronen detektiert und dabei die Stellen mit hoher Absorption bzw. Streuung stark vergrößert dargestellt werden, wobei eine räumliche Auflösung von bis unter 1 nm erreicht wird^[73, 81].

4.1.4. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Fällt eine elektromagnetische Welle mit einer Wellenlänge, welche kleiner als der doppelte Abstand von zwei Atomebenen ist, auf ein Kristallgitter, so treten Beugungserscheinungen auf^[73]. Die Atomabstände in Festkörpern überdecken hierbei den Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung, wodurch diese für Beugungsuntersuchungen an kristallinen Materialien verwendet werden können^[73]. Die Röntgenstrahlen werden an den einzelnen Atomhüllen des Gitters gebeugt und es treten, abhängig vom Netzebenenabstand der einzelnen Gitteratome, sowohl

konstruktive als auch destruktive Interferenzen auf, wobei die konstruktiven Interferenzen mit Hilfe der Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.1)$$

beschrieben werden können^[73, 83, 85]. Hierbei zählt n das ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge, λ beschreibt die monochromatische Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls, d ist der Netzebenenabstand der einzelnen Ebenen und θ beschreibt den Winkel des einfallenden Röntgenstrahls gegen die betrachteten Netzebenen^[73, 85].

Mittels Röntgenbeugung ist es möglich, an Hand der auftretenden Reflexe unter anderem die vorkommenden Kristallstrukturen sowie die Phasen einer Probe zu bestimmen^[85, 86]. Hierbei kann auf Datenbanken zurückgegriffen werden, in welchen die Reflexe unterschiedlichster Symmetrien und Phasen gespeichert sind^[85, 86].

Neben der Bestimmung der Phasen können auch Eigenspannungsanalysen durchgeführt werden^[85]. Treten in einer Probe Eigenspannungen auf, so wird die Elementarzelle bei Druckeigenspannungen in Spannungsrichtung gestaucht und bei Zugeigenspannungen in Spannungsrichtung gedehnt^[85], wobei des Weiteren auf Grund der Querkontraktion eine Stauchung bzw. Dehnung normal zur Spannungsrichtung stattfindet^[85]. Auf Grund der Veränderung des Netzebenenabstands, kommt es im Vergleich mit einem spannungslosen Zustand zu einer Verschiebung der auftretenden Reflexe^[85]. Über die Verschiebung kann die Höhe der auftretenden Eigenspannungen bestimmt werden^[85]. Eigenspannungsmessungen an SOFC-Elektrolyten wurden bereits von unterschiedlichen Instituten publiziert^[87, 88].

Für die hier dargestellten Arbeiten wurde ein Gerät der Firma Bruker, AXS D4 Endeavor mit Parallelstrahloptik und $\theta/2\theta$ Goniometer und einer Kupfer-Anode, verwendet.

4.1.5. Leckratenbestimmung (Druckanstiegsmethode)

Das wichtigste Instrument zur Bestimmung der Elektrolytqualität und folglich der Qualität einer SOFC stellt der Lecktest dar. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen handelt es sich um Druckanstiegs-Leckraten, aufgenommen bei Raum-

temperatur^[89]. Hierbei wird an eine definierte Fläche des Elektrolyten ein Vakuum angelegt und anschließend der Druckanstieg zeitlich erfasst^[89]. Über den gemessenen zeitlichen Druckanstieg kann mit Hilfe von

$$q_{\text{leck}} = \frac{V \Delta p}{A \Delta t} \quad (4.2)$$

eine Leckrate q_{leck} bestimmt werden, wobei V das Messvolumen in dm^3 , A die Messfläche in cm^2 und $\Delta p/\Delta t$ den zeitlichen Druckanstieg in hPa/s darstellt^[19, 89, 90]. Die Einheit der Leckrate wird meist in $\text{hPa dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ angegeben.

Für die in dieser Arbeit dargestellten Messungen wurde ein Messgerät der Firma Wiesner (Typ DDV, Remshalden, Deutschland) mit zugehöriger Vakuumpumpe verwendet und die Leckratenmessung bei -700 hPa durchgeführt. Anschließend wurden die gemessenen Leckraten, wie in der SOFC Entwicklung und auch bei plasmagespritzten Elektrolyten allgemein üblich und anerkannt, auf ein Δp von 100 hPa linear zurückgerechnet^[19].

4.1.6. Ethanolropfentest

Das wichtigste Qualitätskriterium einer Elektrolytschicht stellt die in Kapitel 4.1.5 vorgestellte Leckratenbestimmung dar. Um jedoch schnelle Aussagen über die Elektrolytqualität, insbesondere während der Schichtherstellung, tätigen zu können, wurde im Zuge der Entwicklungsarbeiten ein Ethanolropfentest angewendet. Dazu wird auf die Elektrolytoberfläche ein Tropfen Ethanol mit Hilfe einer Pipette aufgebracht. Dieser Tropfen breitet sich, auf Grund der im Vergleich zu beispielsweise Wasser deutlich geringeren Oberflächenspannung^[91], schnell und gleichmäßig über die Elektrolytoberfläche aus, wobei man auf Grund der sich kreisförmig ausbreitenden Form den maximal auftretenden Durchmesser mit einfachen Mitteln vermessen kann. Dieser maximal auftretende Durchmesser wird durch zwei sich überlagernde Effekte begrenzt. Einerseits findet eine schnelle Verdunstung des Ethanols statt und andererseits sickert das Ethanol auf Grund der geringen Oberflächenspannung durch die Schichtfehler des Elektrolyten in die darunterliegende Anode ein. Diese Fehlstellen sind mit freiem Auge oder mit dem Auflichtmikroskop solange als dunkle Punkte erkennbar, bis der Ethanolropfen vollständig verdunstet ist. Der sich

maximal einstellende Durchmesser des aufgetragenen Tropfens kann als Maß für die Gasdichtigkeit des Elektrolyten herangezogen werden. Hierbei geht ein großer Durchmesser mit einer niedrigen Leckrate und ein kleiner Durchmesser mit einer hohen Leckrate einher.

Im Zuge einer Weiterentwicklung wurde das üblicherweise als Indikator in der Mikroskopie Verwendung findende Fuchsin (C.I. 52015, Certistain[®], Merck)^[92] in Ethanol gelöst, um so Schichtfehler dauerhaft für das freie Auge als auch für das Auflichtmikroskop sichtbar zu machen. Bringt man einen mit Fuchsin versetzten Ethanoltröpfchen mit Hilfe einer Pipette auf die Elektrolytoberfläche auf, so bleibt nach Verdunstung des Ethanols das zuvor gelöste Fuchsin zurück. In Bild 4.1 ist eine exemplarische Elektrolytoberfläche nach Verdunstung des Ethanols, im Auflichtmikroskop, sowie im REM dargestellt.

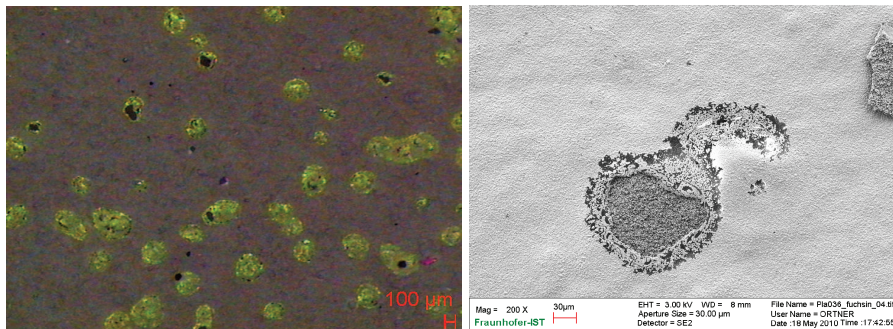


Abbildung 4.1.: Sichtbarmachung von Schichtfehlern des Elektrolyten durch Aufbringen eines mit Fuchsin versetzten Tropfens Ethanols auf die Elektrolytoberfläche; Auflichtmikroskopaufnahme des deutlich sichtbaren „grünen“ Indikators (links); REM-Aufnahme (rechts); Untersuchungen durchgeführt am Fraunhofer IST

Die Konzentration des abgelagerten Fuchsin (nach Verdunstung des Ethanols) um die Ränder der vorhandenen Elektrolytfehlstellen ist deutlich erhöht. Die auftretenden Schichtfehler können so optisch vergrößert für das freie Auge dauerhaft sichtbar gemacht werden. Da die Indikatorrückstände in der Regel problemlos entfernbar sind, könnte dieses Verfahren auch als zerstörungsfrei betrachtet werden.

Nachteilig ist jedoch die gesundheitsschädliche Wirkung des Fuchsin^[92], wodurch dieser Test als Standardqualitätssicherungsverfahren keinen Einsatz finden wird, sondern lediglich während der anfänglichen Entwicklungsarbeiten zur Anwendung kam.

4.1.7. Galvanische Schichtfehlercharakterisierung

Mit Hilfe einer galvanischen Metallabscheidung können Metalle oder Legierungen, durch Anlegen einer äußeren Gleichspannung, auf Werkstückoberflächen aufgebracht werden^[20]. Dabei kann man physikalische und mechanische Oberflächeneigenschaften verändern, bzw. Werkstücke auch nur dekorativ aufwerten^[20]. Im Zuge der Lokalisation von Schichtfehlern wurde die Möglichkeit untersucht, mit Hilfe dieses Verfahrens Risse und Fehlstellen von Elektrolyten durch galvanische Metallabscheidung für das freie Auge sichtbar zu machen. Der Grundgedanke hierbei war, das galvanisch abgeschiedene Metall, aus optischen Gründen Kupfer, selbst als Marker zur Lokalisation von Schichtfehlstellen zu verwenden.

Der Versuchsaufbau besteht im Wesentlichen aus einer wässrigen Kupfer(II)-Sulfat-Lösung (Elektrolytlösung), in welcher sich eine Anode und eine Kathode befindet^[20, 93]. Hierbei besteht die verwendete Anode aus Kupfer, sodass die Elektrolytlösung, in welcher die Kupferionen gelöst sind, nicht verarmt^[20]. Des Weiteren wird die Anode über eine Gleichstromquelle mit der Kathode verbunden^[20, 93].

In einer Kupfer(II)-Sulfat-Lösung wird der Ladungstransport durch Cu^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen gewährleistet, wobei jedoch lediglich die Cu-Ionen entladen werden^[93]. Legt man eine Gleichspannung an, so werden Cu-Atome an der Anodenoberfläche oxidiert und gehen dabei in Lösung^[20, 93]. Im Gegenzug dazu werden an der Kathodenoberfläche die sich in der Elektrolytlösung befindlichen Cu-Ionen zu Metall reduziert und dabei abgeschieden^[20, 93].

Bei der Prozessierung einer MSC stellt der Elektrolyt (nicht zu verwechseln mit der soeben erwähnten Elektrolytlösung) die erste nicht elektrisch leitfähige Schicht im Verbund dar (die Anode der MSC wird reduziert hergestellt, vgl. Kapitel 4.2). Wird die Halbzelle mit einem Gehäuse wie in Bild 4.2 dargestellt umfasst, so steht lediglich die MSC-Elektrolytoberfläche in Kontakt mit der Kupfer(II)-Sulfat-

Lösung.

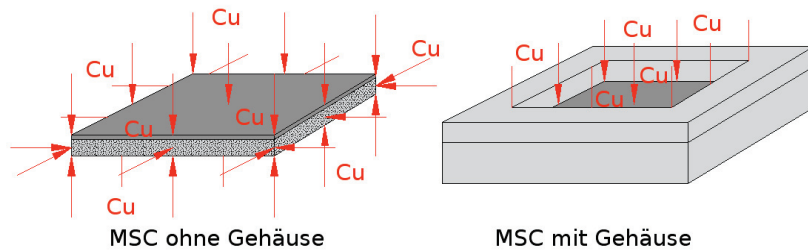


Abbildung 4.2.: Galvanische Kupferabscheidung als Methode zur Detektion von Schichtfehlern; ohne Gehäuse wird das Kupfer an allen leitfähigen Oberflächen der MSC abgeschieden (links); mit Gehäuse wird das Kupfer lediglich an Fehlstellen des Elektrolyten abgeschieden (rechts)

Legt man nun die MSC auf Kathodenpotential und lässt einen gewissen Stromfluss zu ($2\text{-}5\text{ A dm}^{-2}$ MSC-Elektrolytoberfläche), so kann die Reduktion von Cu-Ionen lediglich an elektrisch leitenden Oberflächenpunkten des Elektrolyten stattfinden. Da die elektrische Leitfähigkeit jedoch lediglich an Stellen gewährleistet wird, an welchen die Elektrolytlösung im direkten Kontakt mit der Anode steht, d. h. an Fehlstellen des Elektrolyten, so bildet das abgeschiedene Cu die Elektrolytfehler direkt ab. In der praktischen Anwendung wird der Abscheidvorgang beendet, sobald die Kupfermarker mit freiem Auge sichtbar sind. Durch den Vergrößerungseffekt kann anschließend rein optisch eine Fehlerdichte abgeschätzt werden. Die Fehlerdichte wird zwar bei längerer Abscheidezeit erhöht, dies spielt jedoch keine Rolle, da lediglich die Größenordnungen von Interesse sind.

Diese Methode zur Schichtfehlercharakterisierung stellt ein zerstörendes Verfahren dar, da in der Praxis keine fehlerfreien Schichten existieren und somit immer Kupfer abgeschieden wird. Gleich wie der Ethanoltröpfentest wurde dieses Verfahren überwiegend während des Anfangsstadiums der Elektrolytentwicklung eingesetzt.

4.1.8. Porositätsbestimmung

Um Aussagen über die Porenverteilung poröser Materialien tätigen zu können, kann eine Bildanalyse an z. B. REM-Schliffen durchgeführt werden. An Hand dieser Schliffe kann man die Porosität, die Anzahl der Poren, den Anteil der Poren und auch eine Größenklassifizierung auftretender Poren ausgeben.

In dieser Arbeit wurde die Porositätsbestimmung an REM-Schliffen des Anodenuntergrunds angewendet, da diese für den aufwachsenden Elektrolyten von grundlegender Bedeutung sind (vgl. Kapitel 5.1.1). Hierbei kam die Software Leica QWin Pro V 3.5.1 zum Einsatz. Die ausgegebenen Porositäten und Porengrößenverteilungen hängen sehr stark von den verwendeten softwareseitigen Parametern sowie vom Anwender selbst ab. Insbesondere die im Vergleich zu den Ni-Partikeln kleinen 8YSZ-Partikel der Anode erschweren die Bestimmung von tatsächlich auftretenden Poren deutlich.

4.1.9. Optische 3-D-Vermessung

Mit Hilfe optischer 3-D-Messmaschinen können Ebenheiten, Oberflächentopographien und Rauigkeiten von Bauteilen erfasst werden. Hierbei wird die Probe in der Regel auf einem Messtisch positioniert, wobei dieser die horizontalen Bewegungen übernimmt. Die Bauteilhöhe wird dabei mit Hilfe eines geeigneten Sensors (z. B. Laser, Weißlichtsensor) aufgezeichnet.

Die hier dargestellten topographischen Untersuchungen von ITM- bzw. Anodenoberflächen wurden mit Hilfe eines OGP[®]Smartscope[®]Flash[™]CNC 500 Systems durchgeführt und mit einer geeigneten Software (TrueMap Version 5.2.5) ausgewertet.

4.1.10. Langmuir-Sonden-Messung

Mit Hilfe von Langmuir-Sonden-Messungen können Ionendichten n_i , Elektronendichten n_e , Elektronentemperaturen T_e , Plasma-Potentiale V_p und Floating-Potentiale V_f von Plasmen bestimmt werden^[70, 71]. Als Messsonde (Langmuir-Sonde) dient hierbei ein elektrisch leitfähiger Draht, welcher innerhalb eines elektrisch

isolierenden Gehäuses geführt wird^[70, 71, 94]. An diese Langmuir-Sonde wird eine Spannung angelegt, wodurch elektrisch geladene Teilchen (je nach angelegter Spannung, Elektronen bzw. Ionen) aus dem Plasma gezogen werden^[70, 71]. Durch Variation der Spannung kann man eine U/I-Kennlinie aufnehmen, welche von einem Ionensättigungsbereich (bei stark negativen Spannungen) über einen Anlaufstrombereich bis hin zu einen Elektronensättigungsbereich (bei stark positiven Spannungen) verläuft^[70, 71]. Aus dieser Kennlinie können die zuvor erwähnten Plasmakenngrößen bestimmt werden, wobei hier auf die gängige Literatur verwiesen wird^[70]. Obwohl das Messprinzip relativ einfach ist, existiert zwischen der gemessenen U/I-Kennlinie und den oben angeführten Plasmakenngrößen kein für alle Anwendungen gültiger Zusammenhang. Es wird unter anderem eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Ionen und eine Quasineutralität des Plasmas angenommen^[70, 71]. Des Weiteren muss die Bedingung

$$\lambda_{de} \ll r_{\text{Sonde}} \ll \lambda_{fw} \quad (4.3)$$

erfüllt sein, um die physikalischen Annahmen nicht zu verletzen bzw. das Plasma durch die Sonde allzusehr zu beeinflussen^[70]. Dies bedeutet, die mittlere freie Weglänge λ_{fw} muss deutlich größer als der Sondenradius r_{Sonde} und dieser muss wiederum deutlich größer als die Debye-Länge λ_{de} des Plasmas sein^[70].

Bei den hier dargestellten Ergebnissen wurde ein 0,38 mm dicker Wolframdraht innerhalb elektrisch isolierender Al_2O_3 -Röhrchen geführt (vgl. dazu ^[70]). Durch die Verwendung eines starren Al_2O_3 -Röhrchens ist ein relativ genaues manuelles Positionieren der Sondenspitze im Plasma möglich. Mit Hilfe eines geschirmten Kabels und einer Vakuumdurchführung wird die Langmuir-Sonde mit einem automatischen Messsystem verbunden (Smart Probe[™], Scientific Systems). Sowohl die Messung als auch die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software SmartSoft[™]. Eine schematische Versuchsanordnung ist in Bild 4.3 dargestellt.

In dieser Arbeit wurde für die Aufnahme der U/I-Kennlinien ein Spannungsbereich von ± 5 V gewählt. Da Sonden-Messungen hohe Standardabweichungen

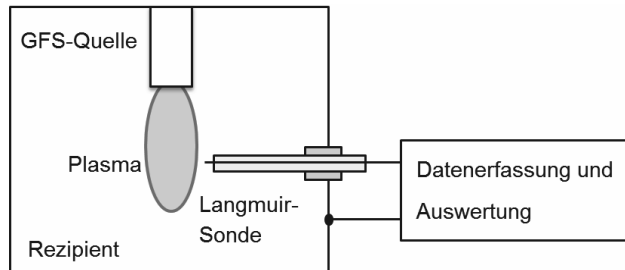


Abbildung 4.3.: Schematischer Messaufbau der Langmuir-Sonden-Messung

aufweisen, müssen pro Messposition mehrere Messungen durchgeführt werden. Bei konstanter Spannung wurde der zugehörige Strom hundert mal gemessen und der errechnete Mittelwert für die Erstellung der U/I-Kennlinie verwendet. Nach Erstellung von drei U/I-Kennlinien wurde eine mittlere U/I-Kennlinie bestimmt und die Plasmaparameter ausgegeben. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt und war lediglich auf Grund der Verwendung eines automatischen Messsystems möglich. Anschließend berechnete man aus den fünf derart ausgegebenen Plasmaparametern nochmals die Mittelwerte.

4.1.11. Optische Emissions Spektroskopie (OES)

Befinden sich Atome bzw. Moleküle in einem angeregten Zustand, dann wird von mindestens einem Elektron ein energetisch höheres Niveau besetzt, als wenn sich dieses Atom bzw. Molekül im Grundzustand befinden würde^[70, 73]. Fallen solch angeregte Elektronen auf ein energetisch niedrigeres Niveau hinab, so wird eine element- bzw. teilchenspezifische Energie frei und man erhält, sofern die Energie in Form von Strahlung frei wird, diskrete Photoemissionslinien^[70, 73]. Da in einem Plasma viele unterschiedliche Anregungs- und Abregungsprozesse gleichzeitig stattfinden, werden die auftretenden diskreten Emissionslinien zu einem Gesamtspektrum überlagert^[70]. Zusätzlich zu auftretenden diskreten Emissionslinien erfolgt eine Überlagerung durch kontinuierliche Strahlung als Folge von Rekombinationsprozessen sowie durch Bremsstrahlung^[70, 73]. Mittels optischer Spektroskopie können die Emissionsspektren bezüglich ihrer Wellenlänge aufgelöst werden, wobei

man in der Regel die Wellenlängen vom nahen Infrarot bis hin zum Ultravioletten Bereich miteinbezieht^[70, 83]. In Bild 4.4 ist der schematische Versuchsaufbau der in dieser Arbeit durchgeführten OES-Messungen dargestellt.

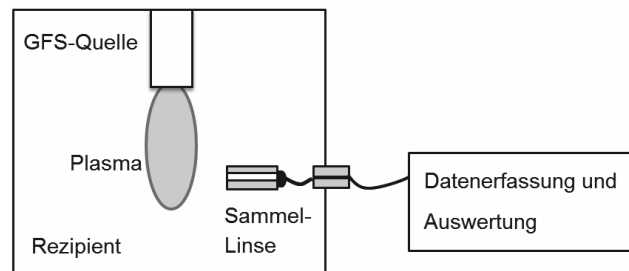


Abbildung 4.4.: Schematischer Messaufbau der OES-Messung

Für die hier gezeigten Ergebnisse stand ein System des Herstellers Mikropack mit der Typenbezeichnung PlasCalc-2000-UV/VIS/NIR und der Auswertesoftware PLASUS SpecLine zur Verfügung. Als Messsensor diente eine UV/VIS/NIR-Sammeloptik, wobei ein davor angebrachtes Rohr als Kollimator wirken und sicherstellen sollte, dass lediglich annähernd parallele Strahlen in den Lichtwellenleiter (LWL) eintreten konnten. Somit sollte es möglich sein, ein durch das Plasma in „Blickrichtung“ integrierendes Emissionsspektrum aufnehmen zu können und eine gewisse räumliche Auflösung zu gewährleisten. Das eingetretene Licht wurde mit Hilfe des LWL über eine Vakuumdurchführung hin zum Messgerät geführt.

4.2. Aufbau und Herstellungsrouten der MSC

4.2.1. Das poröse Metallsubstrat

Seit 1990 werden bei Plansee Cr- und FeCr-Legierungen für SOFC Anwendungen entwickelt und hergestellt, wobei eine ODS^[95] (Oxide Dispersion Strengthened) FeCr-Legierung (Handelsname ITM) speziell für MSCs angepasst wurde^[15, 16, 17].

Neben dicht gewalzten Folien aus ITM, welche als Interkonnektormaterialien Verwendung finden, fungiert ein ca. 1 mm dickes, poröses ITM-Metallsubstrat als Träger für eine darauf aufgebraute dünn-schichtige SOFC^[15, 18].

Auf Grund der hohen Anforderungen an das Material waren während der Entwicklung einige Herausforderungen zu bewältigen. Da die eigentliche Zelle mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren auf das Substrat aufgebracht wird, muss eine Porosität bzw. Gaspermeabilität des Metallsubstrats zur Gasversorgung der Zelle über lange Betriebszeiten (mehrere tausend Stunden) bei hohen Betriebstemperaturen (650 °C bis 850 °C) und in unterschiedlichen Atmosphären sichergestellt werden^[15, 18]. Dies bedeutet, dass eine hohe Beständigkeit gegen Kriechen und ein möglichst geringes Oxidschichtwachstum gewährleistet werden musste^[15, 17, 18]. Des Weiteren muss der thermische Ausdehnungskoeffizient an die verwendeten Zellmaterialien möglichst gut angepasst sein, da die keramischen Materialien im Verbund generell nur einen geringen Unterschied im Ausdehnungsverhalten tolerieren^[15, 18]. Brennstoffzellen werden dazu verwendet, um chemische Energie in elektrische Energie umzuwandeln^[4, 5, 33, 34], wobei unvorteilhaft unter anderem ohmsche Zellverluste auftreten^[4, 5, 41]. Um diese Verluste möglichst gering zu halten, muss die elektrische Leitfähigkeit des Substrats möglichst hoch sein und das für FeCr-Legierungen typische Cr₂O₃-Oxidwachstum in oxidierenden Atmosphären^[95] weitgehend herabgesetzt werden^[15, 18]. Werden FeCr-Legierungen in oxidierenden Atmosphären, wie z. B. als Interkonnektor an der Kathodenseite, eingesetzt, so kann auf Grund flüchtiger Cr(IV)-Spezies, die aus Cr₂O₃ entstehen, die Kathode „vergiftet“ werden, weshalb das Aufwachsen einer Cr₂O₃-Oxidschicht auch an dieser Stelle auf ein Minimum reduziert werden sollte.^[18, 96, 97] Alle hier dargestellten Anforderungen mussten für die Entwicklung einer im Bereich der MSC Anwendung findenden FeCr-Legierung (Fe26Cr (Mo, Ti, Y₂O₃)) miteinbezogen werden^[15, 16, 18]. In Bild 4.5 ist ein Querschliff und eine Oberflächentopographie des von Plansee entwickelten ITM-Metallsubstrats, welches die oben dargestellten Anforderungen weitgehend erfüllt, dargestellt.

Man erkennt, dass die Porosität des ITM-Metallsubstrats homogen über den

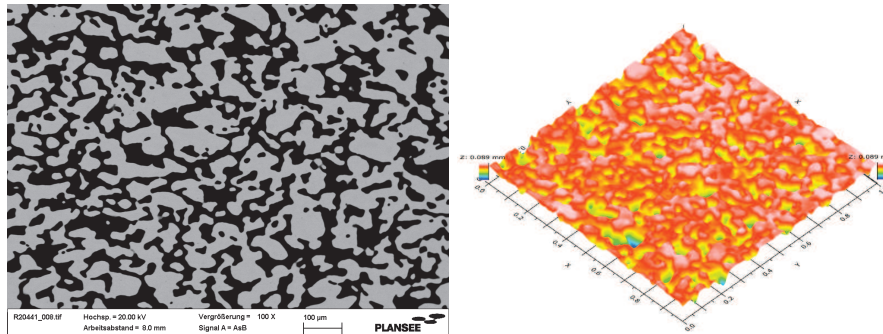


Abbildung 4.5.: Poröses ITM-Metallsubstrat; REM-Querschliff (links); Oberflächentopographie, Scanfläche: 1 mm x 1 mm, $x:y:z=1:1:1$, $\Delta z=0,089$ mm (rechts)

gesamten Querschnitt verteilt ist. Dies bedeutet, dass sowohl die Gasversorgung der Anode (H_2 , CO , CH_4 , H_2O), als auch die Abführung der Abgase (H_2O , CO_2 , Restgas, ...) gewährleistet sein sollte. Des Weiteren sollte auf Grund der relativ gleichmäßigen Substratoberfläche ein homogenes Aufbringen der eigentlichen Zellschichten möglich sein. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des ITM-Metallsubstrats ist mit denen typischer Zellmaterialien gut abgestimmt und ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

4.2.2. Die Metallsubstrat-getragene Zelle (MSC)

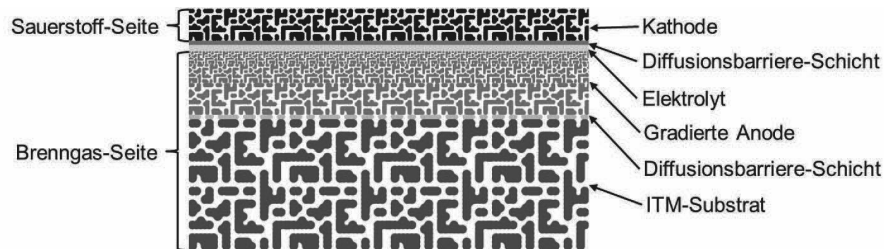
Auf Basis des soeben dargestellten ITM-Metallsubstrats wurde in Zusammenarbeit von Plansee und Jülich eine metallsubstratgetragene Festoxidelektrolyt-Brennstoffzelle (MSC) entwickelt, wobei die Elektrolytentwicklung am Fraunhofer IST stattfand. Bei der MSC dient das Metallsubstrat als tragende Struktur und die eigentlichen Funktionsschichten werden mit unterschiedlichen Verfahren darauf aufgebracht^[28, 59]. Der schematische Querschnitt einer solchen MSC ist in Bild 4.6 dargestellt.

Der schematische Querschnitt der MSC weist eine komplexere Struktur auf als das in Bild 3.1 gezeigte Grundprinzip einer SOFC. Dies kann auf das Metallsubstrat

Tabelle 4.1.: Thermisches Ausdehnungsverhalten des ITMs und typischer Zellmaterialien

Komponente	Material	Ausdehnungskoeffizient
ITM	Fe26Cr (Mo, Ti) - Y_2O_3	$11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [18]***)
DBL ^{*)}	CGO ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$)	$12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [44]**)
Elektrolyt	8YSZ ($Zr_{0,85}Y_{0,15}O_{2-\delta}$)	$10,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [44]**)
Anode	Ni/8YSZ (40/60)	$12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [44]**)
Kathode	LSM ($La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$)	$12,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [44]**)
	LSCF ($La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$)	$17,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [48]***)

*) Diffusionsbarriereschicht **) $\alpha_{30-1000 \text{ } ^\circ C}$ ***) bei $800 \text{ } ^\circ C$

**Abbildung 4.6.:** Schematischer Aufbau der von Plansee, Jülich und dem Fraunhofer IST entwickelten MSC

sowie auf die verwendeten Kathodenmaterialien zurückgeführt werden^[14, 98, 99]. Zuerst wird auf das poröse ITM-Substrat eine 1 bis 2 μm dicke Diffusionsbarriere aus $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ (CGO- DBL) das im Fluoritgitter kristallisiert, mit Hilfe eines PVD-Prozesses aufgebracht^[98]. Diese Schutzschicht verhindert einerseits die Diffusion von Fe und Cr aus dem ITM in die Anode und andererseits die Diffusion von Ni aus der Anode in das ITM^[14].

Auf diese Diffusionsbarriereschicht wird eine poröse, ca. 30 bis 50 μm dicke, Anode aus Ni/8YSZ mit Hilfe eines Siebdruckverfahrens mit einhergehenden Sinterschritten aufgebracht. Hierbei wird durch mehrere Prozessschritte eine Gradierung, ausgehend von einer grobporigen ITM-Oberfläche hin zu einer feinporigen Anodenoberfläche, erreicht. In Bild 4.7 sind REM-Schliffe einer auf ITM-Substrat aufgetragenen Anode und topographische Untersuchungen der Anodenoberfläche dargestellt.

Vergleicht man die Oberflächentopographien der Anode mit jener des ITM-Substrats (Bild 4.5), so ist ein um Größenordnungen geringerer Mittelwert der Porengröße vorhanden, was ein gasdichtes Beschichten mit einem Dünnschicht-Elektrolyten prinzipiell erst ermöglichen sollte^[26, 90].

Dieser Elektrolyt, mit einer Solldicke von $\leq 5 \mu\text{m}$, wird mit Hilfe eines Gasfluss-Sputter-Verfahrens aufgesputtert, wobei sowohl das Verfahren selbst als auch die Beschichtung den Kern dieser Arbeit darstellen.

Auf diesen Elektrolyt wird nun eine weitere 1 bis 2 μm dicke CGO-Schutzschicht mit Hilfe eines PVD-Verfahrens aufgebracht. Diese Schutzschicht verhindert eine chemische Reaktion zwischen Elektrolyt und Kathodenmaterial, insbesondere die Bildung von Lanthan- und Strontiumzirkonaten ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, SrZrO_3), welche die Zelleistung deutlich reduzieren würden^[50, 98, 99]. Schlussendlich wird eine 20 bis 60 μm dicke poröse Kathode (LSCF, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) mittels Siebdruckverfahren aufgedruckt. Die Aktivierung dieser Kathode erfolgt in situ während der ersten Betriebsstunden der Zelle^[28].

Auf Grund der Verwendung eines tragenden Metallsubstrats können MSCs zusammen mit dichten ITM-Interkonnektorfolien durch Laserschweißprozesse gefügt und

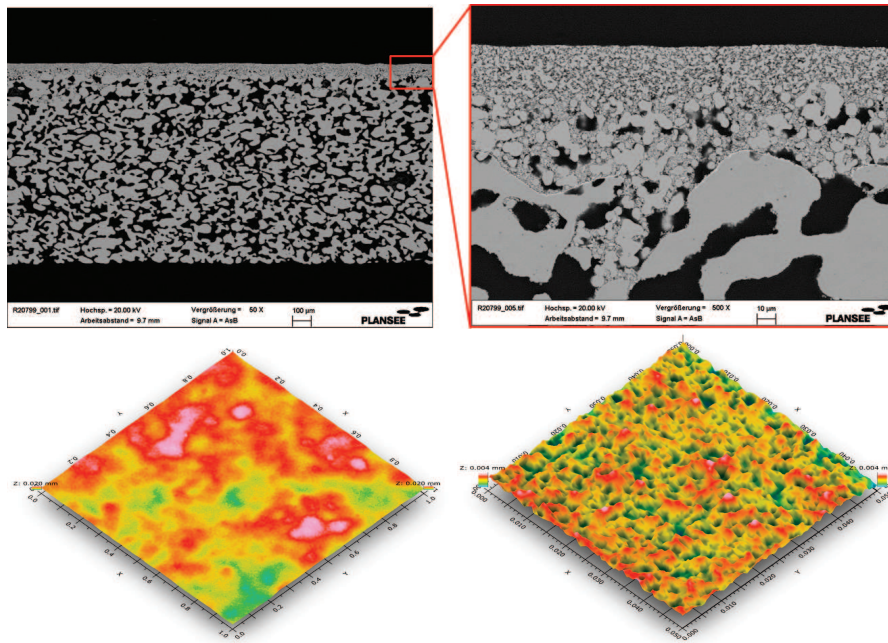


Abbildung 4.7.: REM-Schliffe eines porösen ITM-Substrats mit aufgebrachtener Anode (AV 6) (oben); Oberflächentopographie der Anode, Scanfläche: 1 mm x 1 mm, $x:y:z=1:1:1$, $\Delta z=0,02$ mm (unten links); Oberflächentopographie der Anode, Scanfläche: 0,05 mm x 0,05 mm, $x:y:z=1:1:1$, $\Delta z=0,004$ mm (unten rechts)

sogenannte ready-to-stack „repeat units“ hergestellt werden^[13]. Diese können zur Herstellung von Leichtbaustacks Verwendung in mobilen Anwendungen finden^[13].

Derzeit werden von Plansee zwei unterschiedliche Konzepte verfolgt. Einerseits einfache planare Substrate mit aufgebrachtener Zelle und andererseits planare „repeat-units“ (Wiederholeinheiten) mit aufgebrachtener Zelle, welche in ein Kassettendesign integriert sind und somit bereits eine räumliche Trennung der Gaszuführung aufweisen. Diese beiden Konzepte sind in Bild 4.8 dargestellt.

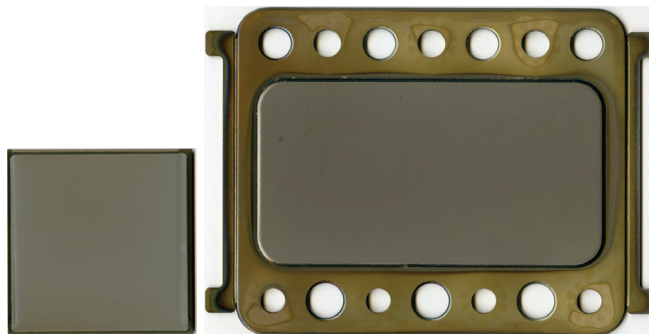


Abbildung 4.8.: Von Plansee verfolgtes planares Konzept 75 mm x 75 mm (links) und das Kassetten-Design („repeat-unit“) mit separierter Gasversorgung ca. 130 mm x 160 mm (rechts)

4.3. Elektrolytenwicklung im Labormaßstab

4.3.1. Aufbau der Entwicklungsanlage

Die Entwicklung des GFS-Elektrolyten wurde an einer kleinen Versuchsanlage durchgeführt. Fotos der Anlage sowie ein schematischer Querschnitt sind in Bild 4.9 dargestellt.

Dieser Anlage lag ein polygonal aufgebauter Rezipient mit einem Kammervolumen von ca. 200 l, mit vier seitlich angebrachten Türflanschen zu Grunde (1). Das Saugvermögen des Pumpstands (2) betrug ca. 1000 m³/h und die Druckmessung erfolgte mit Hilfe eines Baratron[®]-Druckaufnehmers (3). Die eingebaute lineare GFS-Quelle (4) hatte ein Baulänge von 250 mm und war horizontal ausgerichtet an einen Türflansch befestigt. Gleich wie die GFS-Quelle war auch die Vorbehandlungsstation zur Feinionenreinigung an einer Tür angeflanscht (5).

Als Sputtertargets verwendete man eine metallische Zr:Y-Legierung mit einer Zusammensetzung von 85,2:14,8 At.%, um im reaktiven Betrieb (unter Zugabe von O₂) 8YSZ abscheiden zu können. Als Quellengenerator diente ein MF-Generator (Pinnacle Plus von Advanced Energy), welcher im DC-Betrieb die Quelle versorgte

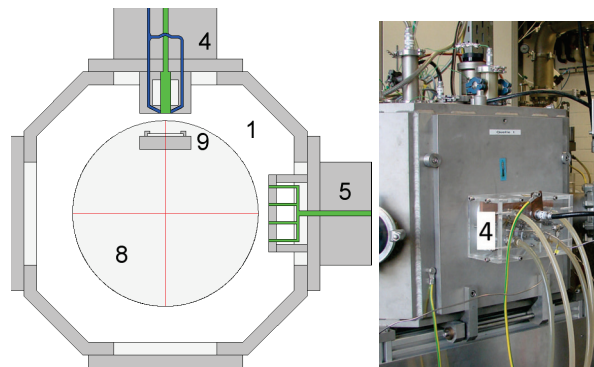
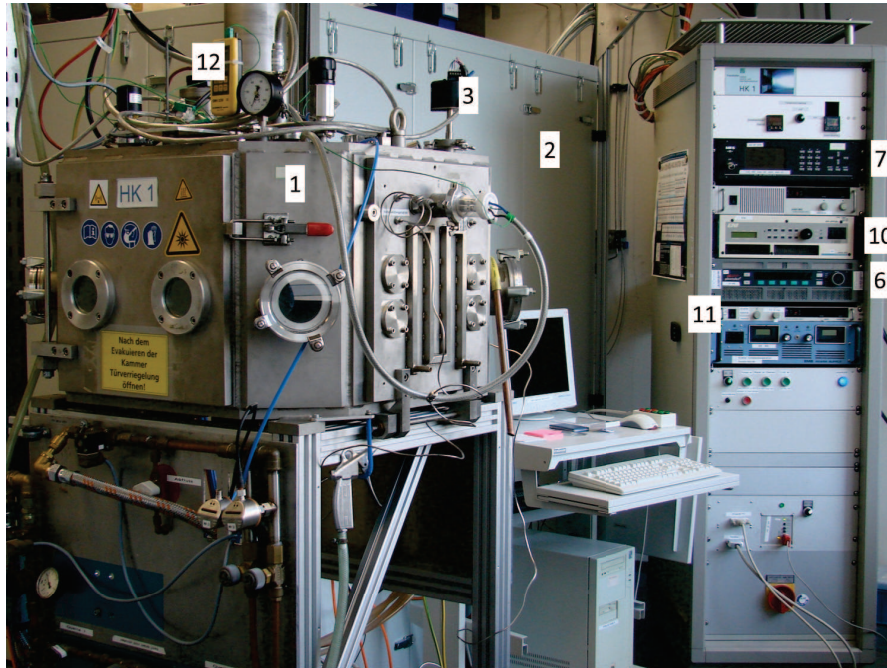


Abbildung 4.9.: Schematischer Querschnitt und Fotos der GFS-Entwicklungsanlage; Standort der Anlage: Fraunhofer IST

(6). Ein Kontaminationsschutz des Substrats, z. B. während des Hochfahrens der Quelle, war durch geometrische Abschattung gegeben. Als Arbeitsgas diente Ar, als Reaktivgas O_2 und als Inertgas zur Kammerbelüftung verwendete man N_2 . Die Prozess- und Reaktivgasversorgung wurde mit Hilfe von Gasflussreglern (MKS Multi-Gas Controller 647B) gewährleistet (7). Die Substratbewegung erfolgte durch einen Drehteller (8) auf welchem ein Substrathalter (9) angebracht war. Hierbei sorgte ein Schrittmotor, welcher mit Hilfe eines Bewegungscontrollers (ISEL CNC-Steuerung C10C-E/A) angesteuert wurde, für die Positionierung sowie die pendelförmige Bewegung während des Beschichtungsprozesses. Am Substrathalter konnte eine mittelfrequente Bias-Spannung angelegt werden, wobei ein MF Plasma-Generator von ENI (RPG-50, 5 kW Puls-DC) Verwendung fand (10). Durch die mittelfrequente Bias-Spannung ist ein Beschichten von nichtleitenden Schichten, wie z. B. Oxidschichten, möglich. Die Substratheizung erfolgte durch keramische Heizstrahler der Fa. Elstein, welche man mit Hilfe eines Netzgeräts von Xantrex (XRF 300-9) versorgte (11). Die Temperaturmessung fand direkt am Substrathalter mit Hilfe eines Thermoelements statt (Greisinger 2-Kanal GMH 3230 Messgerät) (12). Im Bild 4.10 werden am Substrathalter gespannte MSC-Proben im Kassettendesign gezeigt.

An dieser Anlage war es möglich eine MSC im Kassettendesign mit den Außenmaßen 160 mm x 130 mm zu beschichten, wobei diese Abmessungen eine Obergrenze für diese Entwicklungsanlage darstellten. Die links gezeigte unmaskierte Kassette wird ganzflächig, d. h. auch im Außenbereich, mit einem Elektrolyten beschichtet, wobei dieser im Außenbereich lediglich die Funktion einer isolierenden Schutzschicht annimmt. Die rechts dargestellte Kassette wurde im Außenbereich maskiert, wodurch lediglich die poröse Anode, inklusive Schweißnaht (die eigentliche Zellfläche beträgt ca. 84 cm^2), mit einem Elektrolyten versehen wird.



Abbildung 4.10.: Am Substrathalter der Entwicklungsanlage gespannte MSC-Proben im Kassettendesign; unmaskiert (links); maskiert (rechts); Versuche durchgeführt am Fraunhofer IST

4.3.2. Beschichtungsablauf und Parameterwahl

Der wesentliche Beschichtungsablauf eines GFS-Prozesses unterscheidet sich nur geringfügig von anderen PVD-Anwendungen und kann folgenderweise zusammengefasst werden:

1. Spannen des Substrats am Substrathalter
2. Abpumpen der Anlage und Heizen des Substrats
3. Prozessgaszuführung einschalten
4. Hochrampen der Quelle auf die gewünschte Beschichtungsleistung und Einsputtern der Quelle (ca. 10 min)
5. Niederrampen der Quelle
6. Ionenfeinreinigung des Substrats; hierbei wird eine Bias-Spannung an das geheizte Substrat angelegt, wodurch eine selbstständige Glimmentladung zündet und dies eine Reinigung bzw. Aktivierung der Oberfläche gewährleisten sollte (Inertgasbedingung)

7. Hochrampen der Quelle auf die gewünschte Beschichtungsleistung
8. Substrat bewegt sich vor der Quelle und es wird eine metallische „Haftschicht“ aufgebracht
9. Reaktivgaszufuhr zuschalten, wodurch 8YSZ aufgebracht wird
10. Nach gewünschter Zeitdauer (gewünschte Elektrolytdicke) wird das Substrat von der Quelle wegbewegt
11. Reaktivgaszuführung ausschalten, Substrateheizung ausschalten und Niederrampen der Quelle
12. Prozessgaszuführung ausschalten und Abkühlen des Rezipienten
13. Prozessende und Ausbau des Substrats

Bei dem hier dargestellten Beschichtungsablauf handelt es sich um einen Ablauf, wie er bei den Entwicklungsarbeiten verwendet wurde. Im Zuge einer Industrialisierung konnten einzelne Punkte zusammengefasst bzw. weggelassen und so die erforderliche Prozesszeit deutlich reduziert werden.

Wie in Kapitel 3.2.2 dargestellt wird für die Ausbildung einer Hohlkathodenglimmentladung, bei gegebenem Targetabstand, ein geeigneter Druckbereich benötigt^[32, 78]. Da die Saugleistung des Pumpstands nicht verändert wurde und quasi als konstant betrachtet wird, musste die Druckregelung und folglich die „Form“ der Hohlkathodenentladung durch eine Anpassung des Prozessgasflusses (Argon) erfolgen. Dies ist ein wichtiger Schritt und sollte nach der ersten Inbetriebnahme der Quelle stattfinden, da nur eine vernünftig ausgebildete Hohlkathodenentladung auch eine gute Beschichtungsrate gewährleistet. Ein weiterer wichtiger Einflussparameter stellt der Abstand der vorderen Quellenkante zur Substratoberfläche dar. Das Substrat befindet sich auf einem Substrathalter und dieser ist auf einem Drehteller montiert, wodurch ein Pendeln des Substralthalters vor der Quelle ermöglicht wird. Hierbei ändert sich jedoch der Abstand von Substratoberfläche zu Quellenvorderkante und der Beschichtungswinkel während eines Pendelvorgangs ständig. Für die hier dargestellten Versuche wurde ein möglichst geringer Abstand eingestellt, wobei jedoch ein berührungsloses Vorbeipendeln gewährleistet werden musste. Die

Beschichtung der Substrate erfolgte einerseits durch Pendelbewegungen (ca. 6 Pendelbewegungen/min), wobei man unter einer Pendelbewegung eine Bewegung des Substrathalters von einem Rand der Quelle hin zum anderen Rand und wieder zurück versteht. Andererseits wurden auch Beschichtungen mit einem einmaligen Vorbeifahren des Substrathalters, d. h. der Substrathalter bewegt sich langsam von einem Rand der Quelle, hin zum anderen Rand der Quelle, durchgeführt.

Mit zunehmender Beschichtungstemperatur können PVD-Schichten zwar zunehmend dichter abgeschieden werden^[100, 101, 102], jedoch steigt auch der zu Grunde liegende Heizaufwand, bzw. der Zeitaufwand der Prozesse, deutlich an. Aus diesem Grund wurde im Zuge einer später geplanten Industrialisierung ein Kompromiss getroffen und eine Substrattemperatur von ca. 500 °C für die Beschichtungen festgelegt.

Neben diesen im Großen und Ganzen konstant gehaltenen Parametern wurden mehrere Parameterstudien mit Variation von Quellenleistung, Reaktivgasfluss, Art und Höhe der Biasregelung sowie der Elektrolytdicke durchgeführt, wobei die hergestellten Elektrolyte auf Grund der im Betrieb auftretenden ohmschen Verluste^[23, 24] eine Schichtdicke von $\leq 5 \mu\text{m}$ aufweisen sollten. In Tabelle 4.2 sind typische verwendete Beschichtungs- sowie Ionenfeinreinigungsparameter dargestellt.

Neben dem Untergrund, welcher insofern ausgeführt werden musste, als bei einer gewünschten Schichtdicke von $\leq 5 \mu\text{m}$ überhaupt ein gasdichtes Aufbringen eines GFS-Elektrolyten möglich war, hat sich die Bias-Spannung als wichtigster, leicht regelbarer Einfluss-Parameter herauskristallisiert. Bei den in Tabelle 4.2 dargestellten Spannungen handelt es sich um nominell eingestellte Spannungen am Bias-Generator. Es wurde eine genaue Vermessung des Ionenfeinreinigungs- bzw. Beschichtungssignals mit Hilfe eines Oszilloskops durchgeführt. Die Signale wurden im Jahr 2010 und im Jahr 2012 vermessen und sind in Bild 4.11 dargestellt.

Man kann zwischen dem Ionenfeinreinigungs-Signal und dem Beschichtungssignal einen deutlichen Unterschied erkennen, welcher auf die verschiedenen Lastbedingungen zurückgeführt werden kann. Des Weiteren traten Abweichungen zwischen

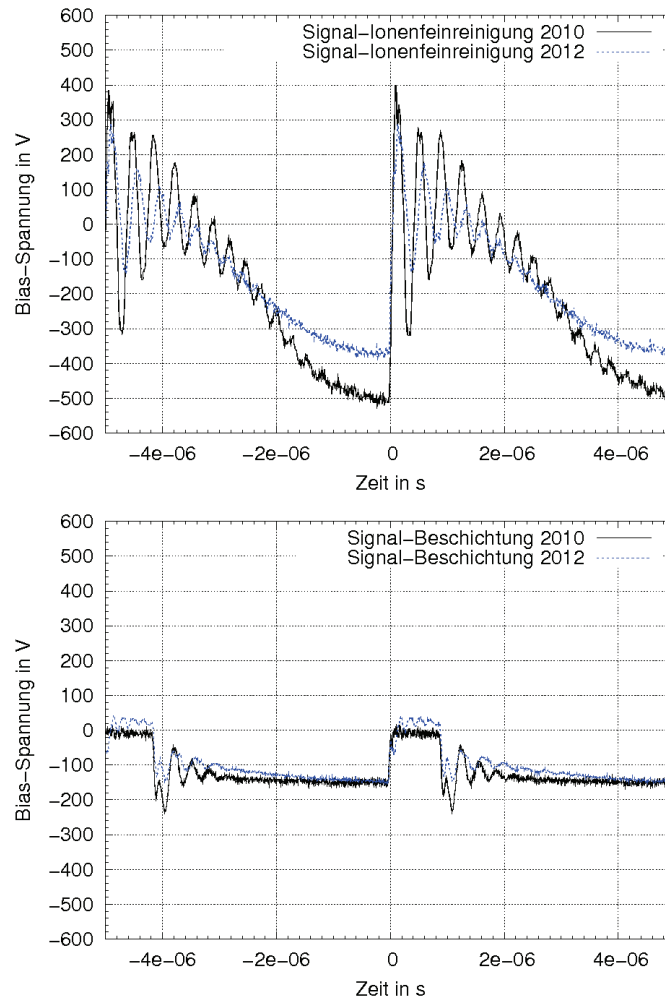


Abbildung 4.11.: Mit Hilfe eines Oszilloskops aufgenommene Bias-Signale aus dem Jahr 2010 und aus dem Jahr 2012; während eines Ionenfeinreinigungsprozesses (nominelle Spannung 115 V) (oben); während eines Beschichtungsprozesses (nominelle Spannung 100 V) (unten)

Tabelle 4.2.: Typische Ionenfeinreinigungs- und Beschichtungsparameter an der Entwicklungsanlage

Prozessparameter	Ionenfeinreinigung	Beschichten
Inertgas (Ar) geregelt / sccm	400	5000
Reaktivgas (O ₂) geregelt / sccm	0	60*
Prozessdruck / 10 ⁻⁶ bar	ca. 100	ca. 500
Quellenleistung geregelt / W	0	5000
Quellenspannung / V	0	ca. 330
Biasspannung geregelt / V	≥ 100	100
Biasleistung / W	ca. 25	ca. 70
Prozessdauer geregelt / s	600	1314
Substrattemperatur geregelt / °C	500	500

*nach ca. 10 s, nach Aufbringen einer Haftvermittlerschicht zugeschaltet

den aufgenommenen Signalen aus 2010 und jenen aus 2012 auf, wobei die jeweilige Signalform im Wesentlichen unverändert blieb, jedoch Amplitudenveränderungen der Oberschwingungen beobachtbar sind. Auf den Ionenfeinreinigungsprozess hat dies vermutlich keinen Einfluss. Beim Beschichtungsprozess änderte sich das Signal insbesondere während der Gegenpulsdauer, wobei beim älteren Signal die Spannungsamplituden auf 0 V zurückgingen und beim neueren Signal positive Spannungen von teilweise bis zu 40 V ausgegeben wurden. Dies muss zwar Auswirkungen auf den Beschichtungsprozess und die Schichtbildung haben, jedoch scheinen diese zu gering zu sein, um bei den abgeschiedenen Elektrolyten Unterschiede in der Struktur merkbar aufkommen zu lassen. Da bei den Messungen von 2010 und 2012 unterschiedliche Versorgungskabel verwendet wurden, die Substrathalter konstruktive Unterschiede aufwiesen und der „Beschichtungszustand“ des Substrathalters ebenfalls eine Rolle spielen kann, müssen die Abweichungen der Signale mit Vorsicht betrachtet werden.

4.3.3. Einfluss des Untergrunds auf den Elektrolyten

Um die Druckeigen Spannungen des GFS-Elektrolyten aufnehmen zu können, muss eine hohe Partikel-Partikel-Haftung (hoher Versinterungsgrad) der Anodenschicht vorliegen. Im Zuge einer in Jülich stattfindenden Entwicklung sollte die Partikel-Partikel-Haftung der gradierten Anode durch Variation der Siebdruckpasten, der Sinter-temperatur und Verwendung von reduziertem sowie oxidiertem Nickel verbessert werden. Da man diesbezüglich mehrere Ansätze verfolgte, hatte man schlussendlich sechs unterschiedliche gradierte Anodenvarianten (AV) auf porösem ITM-Substrat, für Beschichtungsversuche zur Verfügung. Diese unterschiedlichen AV sollten experimentell bezüglich ihrer Beschichtungstauglichkeit untersucht werden.

Für die Elektrolytbeschichtung wurden die standardmäßig verwendeten 75 mm x 75 mm Substrate geviertelt und vor dem Beschichtungsprozess im Ultraschallbad (Ethanol, ca. 5 min) gereinigt. Um den Einfluss der jeweiligen AV auf die Struktur des aufgetragenen Elektrolyten zu untersuchen, sollten alle AV gleichzeitig, d. h. jeweils im selben Prozess, beschichtet werden. In Bild 4.12 ist der Substrathalter mit den gleichzeitig gespannten, unterschiedlichen (geviertelten) AV dargestellt.

Mit Hilfe von vier Beschichtungsversuchen mit jeweils unterschiedlich gewählter Bias-Spannung sollte zusätzlich der Einfluss dieser auf den abgeschiedenen Elektrolyten untersucht werden. Hierbei beschichtete man gleichzeitig (wie oben beschrieben) jeweils sechs unterschiedliche AV, wodurch man quasi 24 unterschiedliche Halbzellen herstellen konnte. Die verwendeten Bias-Spannungen dieser vier Versuche lagen bei 210 V, 240 V, 180 V und ca. 100 V. Durch Auswertung der so hergestellten Halbzellen sollten einerseits die Eignungen der unterschiedlichen AV eruiert und andererseits brauchbare Bias-Parameter ermittelt werden.

4.3.4. Konstant abgeschiedene Elektrolyte

Bei der Herstellung von konstant abgeschiedenen Elektrolyten werden die verwendeten Beschichtungsparameter während der Elektrolytaufbringung konstant

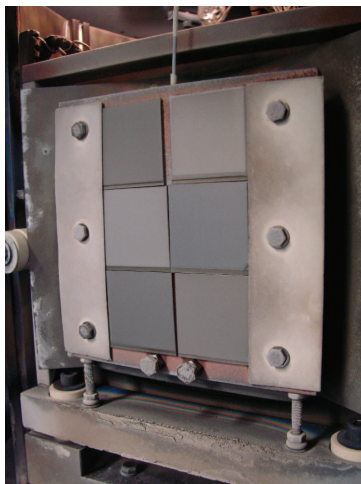


Abbildung 4.12.: Probenhalter mit sechs gespannten, unterschiedlichen (gradierten) Anodenvarianten (AV); AV 2, AV 4 und AV 6 (links, von oben nach unten); AV 3, AV 5 und AV 1 (rechts, von oben nach unten); Versuche durchgeführt am Fraunhofer IST

gehalten. Hierbei können aufbauend auf die in Kapitel 4.3.2 dargestellten Versuchsparameter, in der Regel durch Variation der Bias-Spannung, unterschiedliche Elektrolytstrukturen auf der Anode abgeschieden werden.

Mit Hilfe der am Substrat angelegten Bias-Spannung erfolgt ein Ionenbombardement auf die Schicht, wodurch mit zunehmender Bias-Spannung die abgeschiedenen Schichten in der Regel dichtere Strukturen zeigen^[75]. Dabei gilt als Ziel, möglichst gasdichte Elektrolyte (Bestimmung mit Hilfe einer Leckratenmessung) mit möglichst geringer Schichtdicke auf den porösen Untergrund aufzubringen. Hierbei ist eine gewisse Schichtdicke erforderlich, um die Poren der Anodenoberfläche auch rein geometrisch verschließen zu können^[26]. Diese geometrisch erforderliche Mindest-Schichtdicke kann sich im Fall auftretender Inhomogenitäten der Anodenoberfläche sowie aufliegenden Verunreinigungen deutlich erhöhen (vgl. die Simulation in Kapitel 5.4).

Die Belastung des Untergrunds steigt sowohl mit höheren Bias-Spannungen als auch mit zunehmender Schichtdicke an^[79]. Wird die Belastung auf den Untergrund zu stark, so platzen die Elektrolyte oder auch die Elektrolyte mitsamt den

Anodenschichten ab (vgl. dazu ^[101]).

Dies bedeutet, es muss ein Verhältnis aus Schichtdicke und Bias-Spannung gefunden werden, um die Herstellung gasdichter und stabil haftender Elektrolyte zu gewährleisten.

4.3.5. Gradiert hergestellte Elektrolyte

Wie in Kapitel 4.3.4 beschrieben, steigt die Belastung des Anodenuntergrunds einerseits mit zunehmender Elektrolytdicke und andererseits mit zunehmender Bias-Spannung an. Aus diesem Grund wurde versucht, den gradierten, in Bild 4.6 dargestellten Zellaufbau, quasi innerhalb des Elektrolyten fortzuführen.

Dazu musste man die Abscheideparameter des Elektrolyten während der Beschichtung variieren, wobei man zu Beginn (erster Teil des Elektrolyten) eine geringe Bias-Spannung verwendete. Dadurch entsteht eine „poröse“ Elektrolytschicht und die Poren der Anode werden quasi nochmals verkleinert. Anschließend sollte der zweite Teil des Elektrolyten mit hoher Bias-Spannung aufgebracht werden. Dieser zweite Teil hatte den Zweck, die Poren des mit geringerer Bias-Spannung hergestellten Elektrolyten zu verschließen und so die notwendige Gasdichtheit zu gewährleisten.

Der Vorteil dieser gradierten Elektrolytaufbringung sollte in einer Entlastung des Untergrunds liegen, da die hohen Eigenspannungen erst im zweiten Teil des Elektrolyten auftreten. Die bei gleicher Schichtdicke resultierenden Eigenspannungen sollten mit Hilfe von XRD-Eigenspannungsmessungen verifiziert werden. Des Weiteren wurden an derart hergestellten Zellen elektrochemische Charakterisierungen durchgeführt und deren Betriebsverhalten untersucht.

4.3.6. Elektrolyte mit „metallischen“ Zwischenschichten

Da man sich auf Grund einer späteren Industrialisierung, und folglich möglichst niedrigen Prozesszeiten, auf eine Substrattemperatur von 500 °C festgelegt hat, kann die Elektrolytstruktur (bei gleichem Untergrund) im Großen und Ganzen lediglich über die Bias-Spannung beeinflusst werden^[75, 100, 102]. Bei der Herstellung von gradiert ausgeführten Elektrolyten (Variation der Bias-Spannung während der

Beschichtung) stellte sich nun die Frage, ob auftretende Schichtfehler bzw. Verunreinigungen der Anode, oder auch ob Gaslecks entlang der natürlich auftretenden, kolumnaren Mikrostruktur, mit Hilfe eines Multilayer Schichtsystems schneller abgedichtet bzw. ausgeheilt werden könnten. Diese Fehlerausheilung wird in der Literatur durch eine Abfolge unterschiedlicher Schichtzusammensetzungen mehrfach erwähnt^[103, 104].

Auf Grund der Bauform der verwendeten GFS-Quelle ist es problemlos möglich während eines Beschichtungsprozesses zwischen reaktiver und metallischer Abscheidung zu wechseln^[30, 31, 32, 78]. Aus diesem Grund wurde versucht den Elektrolyten durch eine Abfolge von oxidisch und metallisch abgeschiedenen „8YSZ“-Einzelschichten aufzubauen. Neben dem Effekt einer Ausheilung bzw. schnelleren Abdichtung von Fehlstellen oder Verunreinigungen der Anodenoberfläche, sollten metallische Schichten bei gleicher Substrattemperatur deutlich kompakter abgeschieden werden können als oxidische^[100, 101, 102].

Aus diesem Grund sollte es mit diesen Maßnahmen möglich sein, einerseits die Elektrolytdicke nochmals zu reduzieren und andererseits die Leckrate zu verbessern und folglich auch die Lebensdauer der MSC weiter zu erhöhen.

Hierbei mussten jedoch noch einige Fragestellungen beantwortet werden. Sollte der Elektrolyt durch eine Abfolge aus oxidisch/metallisch abgeschiedenen Zr:Y (85,2 At.% Zr 14,8 At.%Y) Schichten aufgebaut werden, so wird im oxidischen Betrieb 8YSZ abgeschieden. Wird der Elektrolyt anschließend metallisch aufgebracht, so wird sich zu Beginn der sich in der Anlage befindliche Restsauerstoff in die Schicht miteinbauen. Ab einen gewissen Zeitpunkt werden jedoch nur noch die Metalle abgeschieden und zwar solange, bis wieder auf reaktiven Betrieb umgestellt wird. Spätestens bei den im Betrieb auftretenden Bedingungen und herrschenden Temperaturen, sollte sich Sauerstoff in die metallisch abgeschiedene Schicht einbauen und (möglichst) eine tetragonale bzw. kubische 8YSZ-Phase bilden^[105]. Da dies mit einer Volumenzunahme einhergeht^[105], musste hierbei untersucht werden, bis zu welcher (metallischen) Abscheidedicke eine Sauerstoffeinlagerung ohne Abplatzungen des Elektrolytverbunds möglich war. Des Weiteren sollte die Sauerstoffionenleitfähigkeit, d. h. eine Funktionsfähigkeit des „Elektrolytverbunds“ mit

Hilfe einer elektrochemischen Charakterisierung bestätigt werden.

4.4. Elektrolytfertigung im Pilotmaßstab

4.4.1. Aufbau der Anlage

An der in Bild 4.9 dargestellten Entwicklungs- und Versuchsanlage kann auf Grund der geringen Anlagengröße eine maximale Fläche von ca. 130 mm x 160 mm pro Batch beschichtet werden. Um die Beschichtungsfläche und somit den Massendurchsatz an Bauteilen pro Batch zu erhöhen, wurde eine Pilotanlage aufgebaut und die im Labormaßstab generierten Beschichtungsparameter anschließend auf diese übertragen. Eine Übersichtsaufnahme der GFS-Pilotanlage, sowie ein schematischer Querschnitt sind in Bild 4.13 dargestellt.

Im oberen Bild ist die Frontseite des Rezipienten (1) und die Bedieneinrichtung (2) zu erkennen. Die Pilotanlage hat einen linear aufgebauten Rezipienten mit einem Kammervolumen von ca. 750 l und acht seitlich angebrachten Türflanschen, welche die Option zur Kühlung aufweisen. Um den Innenraum des Rezipienten einfacher reinigen zu können, wurden metallische Wechselbleche an den Innenwänden angebracht. An der Deckfläche des Rezipienten ist die Saugleitung (3) angeschlossen, welche direkt zum Pumpstand führt. Der Pumpenstand befindet sich in einem separaten Raum und besteht aus einer Drehschieberpumpe, welche als Vorvakuumpumpe dient, und einer Roots-pumpe, welche den eigentlichen Prozessdruck in der Größenordnung von 0,5 mbar bei einer Saugleistung von ca. 2000 m³/h gewährleistet. Hierbei wird der Druck im Rezipienten mit Hilfe einer Kombinationsmessröhre (4) bzw. eines Baratron[®]-Druckaufnehmers erfasst. Die lineare GFS-Quelle (9) weist eine Baulänge von 400 mm auf und ist im Bild unten rechts ersichtlich. Diese wurde an die Rezipiententür angebaut, wobei für die nötigen Vakuumdurchführungen wie Gleichspannungs- bzw. Leistungsversorgung, Prozessgasversorgung, Reaktivgasversorgung sowie Kühlwasserversorgung der Targets

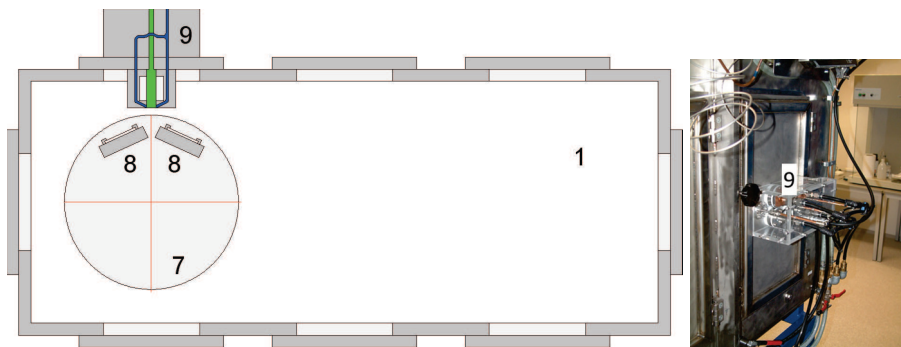


Abbildung 4.13.: Aufnahme der Pilotfertigungsanlage (oben); schematischer Querschnitt der Pilotfertigungsanlage (unten links); Aufnahme der an der Rezipiententür montierten GFS-Quelle (unten rechts); Standort der Anlage: PhysTech

gesorgt werden musste. Die Sputtertargets bestehen, gleich wie an der Entwicklungsanlage, aus einer metallischen Zr:Y-Legierung mit einer Zusammensetzung von 85,2:14,8 At.%, um im reaktiven Betrieb 8YSZ abscheiden zu können. Als Quellengenerator dient ein DC-Plasma-Generator mit einer maximalen Leistung von 10 kW (Pinnacle 10 kW von Advanced Energy) (12). Um während des Abkühlvorgangs der bereits ausgeschalteten Quelle eine Kondensation an den Targets zu unterbinden, erfolgt zu diesem Zeitpunkt anstatt der Kühlung eine Warmwasserspülung der Targets. Die hierfür benötigte Installation ist in (10) zu erkennen. An dieser Pilotanlage werden derzeit, gleich wie bei der Entwicklungsanlage, die Substrathalter (8) an einem Drehteller (7) montiert und pendeln so während der Beschichtung vor der GFS-Quelle, wobei hier jedoch zwei Substrathalter zum Einsatz kommen. Der Antrieb für die Substratbewegung erfolgt durch einen DC-Motor (5), welcher mit Hilfe eines Bewegungscontrollers (Theben SPS 2-15) (6) die Drehtellerbewegung gewährleistet. Pro Substrathalter ist es auf Grund der größeren Baulänge der Quelle möglich vier Stück 75 mm x 75 mm Substrate, bzw. zwei Stück 130 mm x 160 mm MSC-Kassetten, gleichzeitig zu spannen und somit pro Batch zu beschichten. Des Weiteren wurde der Rezipient derart ausgelegt, so dass anstatt des Drehtellers ein Kettenantrieb verbaut werden kann, was eine kontinuierliche Erhöhung des Bauteildurchsatzes problemlos ermöglichen würde. An dem gesamten Drehteller kann eine mittelfrequente Bias-Spannung angelegt werden, wobei ein DC-Puls-Generator (Pinnacle Plus 5 kW, Advanced Energy DC-Puls-Generator) Verwendung findet (13). Des Weiteren wird ein Kontaminationsschutz des Substrats, z. B. während des Hochrampens der Quelle, durch einen Quellenshutter gewährleistet. Die Substratheizung erfolgt durch keramische Heizstrahler der Firma Elstein, welche man mit Hilfe eines Elstein Temperatur Controllers (TRD1) betreibt. Die Prozessgas (Ar), sowie die Reaktivgasflaschen (O₂) sind hinter dem Rezipienten ersichtlich (11). Des Weiteren ist ein Prozessmonitor (14), eine Druckanzeige (15) und eine Temperaturanzeige (16) im Rack eingebaut. Als Arbeitsgas dient Argon, als Reaktivgas O₂ und zur Kammerbelüftung wird, anders als bei der Entwicklungsanlage, Luft verwendet. Die Prozess- und Reaktivgasversorgung gewährleistet man mittels Gasflussregler von MKS (17).

4.4.2. Beschichtungsablauf und verwendete Parameter

Der an der Pilotanlage verwendete Beschichtungsprozess deckt sich im Großen und Ganzen mit dem in Kapitel 4.3.2 dargestellten Ablauf an der Entwicklungsanlage. Der wesentliche Unterschied liegt darin, dass die Heizung des Substrats zeitgleich mit dem Einsputtern der Quelle vonstatten geht und somit der Prozess mit einer deutlichen Zeitersparnis durchgeführt wird.

Die an der 250 mm GFS-Quelle der Entwicklungsanlage erarbeiteten Parameter aus Kapitel 4.3.2, sollten weitgehend unverändert bzw. linear hochgerechnet auf die 400 mm GFS-Quelle der Pilotanlage übertragen werden. Gleich wie an der Entwicklungsanlage wird für die Ausbildung einer Hohlkathodenentladung ein gewisser Druckbereich benötigt. Da auch hier die Saugleistung des Pumpstands in der Regel nicht verändert wird, muss mit Hilfe des Prozessgasflusses der benötigte Kammerdruck für die Ausbildung der Hohlkathodenentladung eingestellt werden. Des Weiteren wurde der Abstand Quelle-Substrat möglichst gering gewählt, wobei jedoch auch hier ein berührungsloses Pendeln gewährleistet werden musste. Man verwendete, gleich wie an der Entwicklungsanlage, eine Beschichtungstemperatur von 500 °C. Die Quellenleistung und der Reaktivgasfluss wurden quasi linear hochgerechnet. In Tabelle 4.3 sind typisch verwendete Beschichtungs- und Feinionenreinigungsparameter der Pilotfertigungsanlage dargestellt.

4.4.3. Plasmadiagnostische Untersuchungen

Um grundlegende Aussagen über das GFS-Plasma tätigen zu können, wurden mit Hilfe einer Langmuir-Sonde sowie einem OES plasmadiagnostische Untersuchungen durchgeführt. In 4.14 sind die Positionierung der Langmuir-Sonde vor der Quelle, die Sondenspitze nach erfolgter Messung und die Positionierung der OES-Sammellinse vor der Quelle dargestellt.

Wie man erkennen kann, weist die Langmuir-Sonde nach einer Messung starke Gebrauchsspuren auf, was vermutlich unter anderem auf die hohe Beschichtungsrate

Tabelle 4.3.: Typisch verwendete Feinionenreinigungs- und Beschichtungsparameter an der Pilotanlage, bei Beschichtung einer 4 μm dicken Schicht und Verwendung von zwei Substrathaltern

Prozessparameter	Feinionenreinigung	Beschichten
Inertgas (Ar) / sccm	500	6500
Reaktivgas (O ₂) / sccm	0	100*
Quellenleistung (geregelt) / W	0	8500
Quellenspannung / V	0	340-430
Biasspannung (geregelt) / V	230	125
Biasleistung / W	ca. 40	150-370
Prozessdauer / s	300	5400
Temperatur (geregelt) / °C	ca. 500	ca. 500

*nach ca. 10 s, nach Aufbringen einer Haftvermittlerschicht zugeschaltet

der GFS-Quelle zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grund wurde nach jeder Messserie der Wolfram-Draht erneuert und die Isolationsröhrchen gereinigt. Mittels Langmuir-Sonde wurden bei einer Quellenleistung von 6500 W, einem Inertgasfluss von 6500 sccm und einem Reaktivgasfluss von 0 sccm bzw. 100 sccm unterschiedliche Positionen vor der Quelle untersucht.

Der GFS-Prozess findet bei einem Kammerdruck von 0,5 mbar statt und liegt somit deutlich höher als vergleichbare PVD-Prozesse^[106]. Bei einem derart hohen Druck und einer zusätzlich hohen Beschichtungsrate kommt die Langmuir-Sonde an ihre physikalischen Grenzen bzw. überschreitet diese^[70]. Dies bedeutet, dass die in der Regel ohnehin mit hohen Messfehlern bzw. Abweichungen behafteten Sonden-Messungen nochmals eingeschränkt werden und die Ergebnisse lediglich als grobe Richtwerte angesehen werden dürfen. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit nur die wichtigsten Ergebnisse dargestellt.

Vor die OES-Sammellinse wurde ein „Kollimatorrohr“, wie in Bild 4.14 ersichtlich, montiert, wodurch ein integrales Emissionsspektrum in „Blickrichtung“ vermessen werden konnte. Hierbei wurden unterschiedliche Positionen vor der Quelle, mit



Abbildung 4.14.: Plasmadiagnostische Untersuchungen; Langmuirsondenmessung (links); Langmuir-Sonde nach erfolgter Messung (rechts oben); OES-Messung (rechts unten); Versuche durchgeführt bei PhysTech

„Blickrichtung“ entlang der Pendelbewegung des Substrathalters, untersucht. Da selbst mit dem freien Auge ein deutlicher Farbunterschied zwischen metallischem und reaktivem Betrieb der Quelle wahrnehmbar ist, sollte dies auch im OES sichtbar sein.

4.4.4. Anpassung der Schichtdickenverteilung

Die verwendete GFS-Quelle hat eine Baulänge von 400 mm, wobei eine effektive Beschichtungslänge von ca. 320 mm verwendet werden sollte. Wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, erfolgt die Beschichtung der Substrate an Hand einer Pendelbewegung des Substrathalters vor der Quelle. Hierbei überlagern sich zwei störende Einflüsse, wodurch die Schichtdicke über die Beschichtungsfläche teilweise stark variieren kann. Einen Einfluss stellt die Pendelbewegung selbst dar, da diese praktisch nicht perfekt abgestimmt werden kann und der andere Einfluss resultiert aus einer

Inhomogenität des Hohlkathodenplasmas über die Quellenlänge. Um Elektrolyte mit möglichst homogener Dicke über die gesamte Beschichtungsfläche abscheiden zu können, sollte zuerst die Pendelbewegung derart angepasst werden, sodass in Bewegungsrichtung nur geringe Abweichungen der Schichtdicke auftreten. Für die Bestimmung der Schichtdickenverteilung wurden gewalzte ITM-Bleche an den beiden Substrathaltern gespannt und beschichtet. Anschließend wurden daraus Proben entnommen und die Schichtdicken im REM vermessen.

Im zweiten Schritt sollte anschließend die Homogenität der GFS-Quelle angepasst werden. Das Hohlkathodenplasma bildet sich bevorzugt in Quellenmitte aus und nimmt zu den Rändern hin ab. Um jedoch das Hohlkathodenplasma zu den Quellenrändern hin auszudehnen, kann einerseits die Quellenleistung erhöht und andererseits die Durchmesser der Prozessgas-Einlassdüsen variiert werden (vgl. ^[32]). Wie bei der Vermessung der Homogenität bezüglich Pendelbewegung wurden auch hier gewalzte ITM-Bleche beschichtet und der Schichtdickenverlauf im REM an diskreten Stellen vermessen.

4.4.5. Parameterstudie im Pilotmaßstab

Im Zuge einer Parameterstudie wurde der Einfluss der Elektrolytdicke sowie der Bias-Spannung auf die Leckrate von 75 mm x 75 mm Halbzellen untersucht. Dies geschah nach einer erfolgreichen Anpassung der Schichtdickenverteilung (Pendelbewegung, laterale Schichtdickenverteilung; vgl. Kapitel 5.2.2).

Aus diesem Grund wurden bei den hier durchgeführten Versuchen vier Prozessgas-Einlassdüsen in Quellenmitte verschlossen und für die restlichen 16 Prozessgas-Einlassdüsen 0,5 mm Düsendurchmesser verwendet. Die Quellenleistung wurde auf 8,5 kW, der Prozessgasfluss auf 6500 sccm und der Reaktivgasfluss auf 100 sccm festgelegt. Mit Hilfe der an den beiden Drehtellern montierten Substrathaltern konnten acht 75 mm x 75 mm Substrate gleichzeitig gespannt und folglich beschichtet werden. Nach Vorversuchen legte man sich auf die in Tabelle 4.4 dargestellte Versuchsmatrix bezüglich Bias-Spannung und Beschichtungsdauer (Schichtdicke) fest.

Bei den hier dargestellten Versuchen wurde jeweils ein Substrat mit AV 4 sowie

Tabelle 4.4.: Versuchsmatrix für die Untersuchung des Einflusses der Elektrolytdicke (Beschichtungsdauer), sowie des Einflusses der Bias-Spannung auf die Leckrate von 75 mm x 75 mm Halbzellen

Nr.	Bias-Spannung	Dauer	Nr.	Bias-Spannung	Dauer
1	135 V	86 min	6	90 V	86 min
2	135 V	69 min	8	90 V	69 min
4	135 V	52 min	9	90 V	52 min
3	115 V	86 min	10	125 V	77 min
5	115 V	69 min			
7	115 V	52 min			

zwei Substrate mit AV 6 an den jeweils gleichen Substrathalterpositionen gespannt, um die einzelnen Versuche miteinander vergleichen zu können. Nach Auswertung der Leckraten wurde anschließend noch ein weiterer Versuch mit 125 V Bias-Spannung und 77 min Beschichtungszeit durchgeführt. Hierbei wurden sechs Substrate mit AV 6 gleichzeitig beschichtet, um die in Kapitel 5.2.2 eruierte Schichtdickenverteilung auch an Hand von 75 mm x 75 mm Halbzellen zu verifizieren.

4.5. Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemischen Charakterisierungen von Einzelzellen wurden am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt und die Stackfügung (Kassettendesign) sowie die elektrochemische Vermessung von Stacks (Kassettendesign) fand in Jülich statt.

4.5.1. Einzelzelluntersuchung am KIT

Für die Einzelzelluntersuchung verwendete man 75 mm x 75 mm Halbzellen, welche man mit Hilfe eines Lasers auf eine Größe von 50 mm x 50 mm zuschnitt. Auf diese zugeschnittenen Halbzellen druckte man in Zellenmitte eine 16 cm² (4 cm x 4 cm)

große Kathode mit Hilfe eines Siebdruckverfahrens auf, wobei als Kathodenmaterial LSCF diente. Die Abdichtung der Zelle wurde am KIT mit Hilfe einer Golddichtung realisiert und die Ansinterung bzw. Aktivierung der Kathode sollte in situ während des ersten Hochheizens bei 850 °C erfolgen.

In dieser Arbeit wird die U/I-Kennlinie einer MSC gezeigt, bei welcher ein oxidisch abgeschiedener Elektrolyt von ca. 4 µm Dicke auf AV 6 aufgebracht wurde. Dieser Elektrolyt wies eine spezifische Luftleckrate von $1,19 \cdot 10^{-3} \text{ hPa dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ auf (Δp : 100 hPa, 22,3 cm² Prüffläche, Raumtemperatur). Die Aufnahme der Kennlinie erfolgte bei $T_{\text{soll}}=850 \text{ °C}$, bei einer kathodenseitigen Luftzufuhr von 1 nlm, einer anodenseitigen H₂-Zufuhr von 1 nlm sowie einer Feuchte (H₂O) von 3% auf der Anodenseite.

4.5.2. Stackuntersuchung in Jülich

Neben den Einzelzellmessungen am KIT wurden auch Stack-Messungen (Kassetten-design) in Jülich durchgeführt. Hierbei wurden mit konstanten Parametern 4 µm dicke, oxidische Elektrolyte auf Zellen im Kassetten-design mit AV 6 aufgebracht. Als Kathodenmaterial diente wiederum LSCF, wobei die aktive Zellfläche pro Ebene ca. 84 cm² betrug. Bei den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen handelt es sich um einen 2-Ebener-Stack, welcher mit Glaslot gefügt wurde. Die gezeigten U/I-Kennlinien wurden nach einer hundertstündigen Einlaufphase aufgenommen, wobei man unterschiedliche Betriebstemperaturen von 800 °C, 750 °C und 700 °C verglich. Bei den hier dargestellten Messungen wurden 2 nlm H₂ sowie 2 nlm Ar anodenseitig und 10 nlm Luft kathodenseitig zugeführt. Des Weiteren betrieb man den Stack bei einer Feuchte (H₂O) von 10%.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Elektrolytentwicklung im Labormaßstab

5.1.1. Einfluss der Anodenoberfläche („des Untergrunds“)

In Kapitel 4.3.3 wurde der Versuchsablauf zur Bestimmung des Untergrundeinflusses auf die Struktur eines darauf aufgetragenen GFS-Elektrolyten beschrieben. Hierbei wurden vier unterschiedliche Beschichtungsparameter (Variation der Bias-Spannung) auf jeweils sechs unterschiedlichen Anodenvarianten (AV) angewendet. Die experimentell gemessenen Leckraten sowie die maximalen Ethanoltröpfendurchmesser dieser so hergestellten Halbzellen, sind in Bild 5.1 dargestellt.

Die gemessenen Leckraten decken einen Bereich über zwei Größenordnungen ab. Die AV 1, 2 und 3 zeigen deutlich schlechtere Leckraten als die AV 4, 5 und 6. Insbesondere ist zu bemerken, dass sowohl die AV 1 als auch die AV 2 keinen Einfluss bezüglich einer Variation der Bias-Spannung zeigen und vom Wert der gemessenen Leckrate in der Größenordnung der porösen Anode (ohne aufgetragenen Elektrolyten) liegen. Die gemessene Leckrate von AV 5 ist über alle durchgeführten Versuche, im Mittel um eine halbe Größenordnung besser. Dies bedeutet, dass hier das Aufbringen des Elektrolyten, im Vergleich zu AV 1 und 2, zumindest einen messbaren Effekt mit sich brachte. Die AV 4 lieferte im Mittel nochmals einen um eine halbe Größenordnung besseren Wert und AV 6 erreichte schließlich den Bereich einer ersten, durchaus verwendbaren Halbzelle.

Der simple Ethanoltröpfentest zeigt ein zu den Leckratenmessungen korrelierendes Verhalten. Die maximalen Durchmesser des sich ausbreitenden Ethanoltröpfens

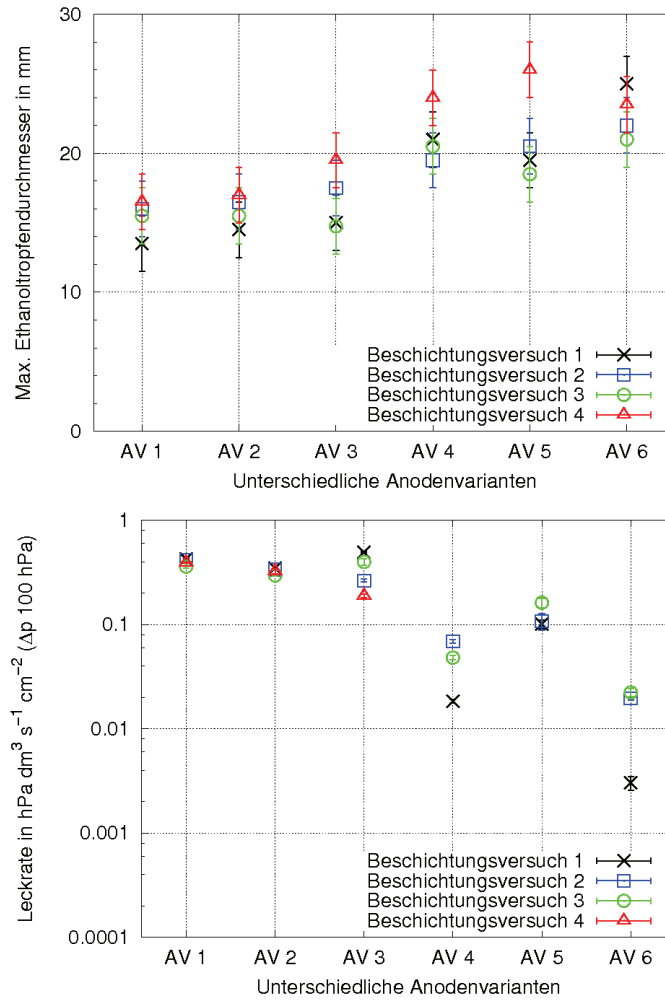


Abbildung 5.1.: Einfluss der verwendeten AV auf einen aufgetragenen GFS-Elektrolyten; verifiziert an Hand von vier Versuchen mit unterschiedlicher Bias-Spannung; Versuch 1: 210 V, Versuch 2: 240 V, Versuch 3: 180 V, Versuch 4: ca. 100 V; maximal auftretender Ethanol tropfendurchmesser (oben); Luftleckrate (Druckanstiegsmethode) bei Δp : 100 hPa, Messfläche ca. $1,2 \text{ cm}^2$ und Raumtemperatur (unten)

sind bei AV 1, 2 und 3 deutlich geringer ausgeprägt, als bei AV 4, 5 und 6. Insbesondere lieferte auch bei diesem Test die AV 6 die besten Ergebnisse und konnte scheinbar, bei einer gewünschten Elektrolytdicke von ca. 4 μm , am besten abgedichtet werden. Die eingezeichneten Fehlerbalken bei der Ethanoltröpfenmethode sind eher konservativ gewählt, sollen jedoch die Ungenauigkeit dieses Verfahrens nochmals verdeutlichen. Der Vorteil des Ethanoltröpfentests liegt darin begründet, dass direkt nach dem Beschichten, mit einfachsten Mitteln, eine erste Aussage über die Qualität des aufgetragenen Elektrolyten getätigt werden kann. In Bild 5.2 und im Anhang A.1 sind REM-Bruchkanten der sechs unterschiedlichen AV mit aufgetragenen Elektrolyten aus Beschichtungsversuch vier (ca. 100 V Bias-Spannung) sowie REM-Schliffe mit einer an der Anodenfunktionsschicht (oberste Anodenschicht) durchgeführten Porenanalyse dargestellt.

Die Anoden, als auch die darauf aufgetragenen Elektrolyte zeigen deutliche Strukturunterschiede zwischen den einzelnen AV und man würde nicht vermuten, dass die hier gezeigten Elektrolyte gleichzeitig (im gleichen Beschichtungsprozess) beschichtet wurden. Hierbei weisen die AV 1, 2 und 3 eine deutlich gröbere bzw. auch unregelmäßigere Struktur im Querschnitt auf, wobei folglich auch die Elektrolyte diese Struktur quasi nach oben hin abbilden. Im Vergleich dazu ist AV 4 deutlich homogener bzw. feinporiger ausgeführt und sowohl AV 5 als auch AV 6 zeigen eine nochmals feinere Anodenfunktionsschicht und folglich eine über weite Bereiche gleichmäßigere Elektrolytstruktur.

Dies bedeutet, je feinporiger und homogener die Anodenfunktionsschicht, desto dünner könnte der Elektrolyt ausgeführt werden, um eine Abdichtung des porösen Untergrunds zu gewährleisten (vgl. ^[26]). Da man den ohmschen Zellverlust weitgehend reduzieren und folglich einen möglichst dünnen Elektrolyten verwenden möchte^[23, 24], wurde für diese Arbeit eine Elektrolytdicke von $\leq 5 \mu\text{m}$ als Ziel festgelegt.

Diese gewünschte Elektrolytdicke korreliert scheinbar relativ gut mit einer Anodenstruktur wie sie bei AV 6 erzielt wurde, weshalb diese für die weiterführenden

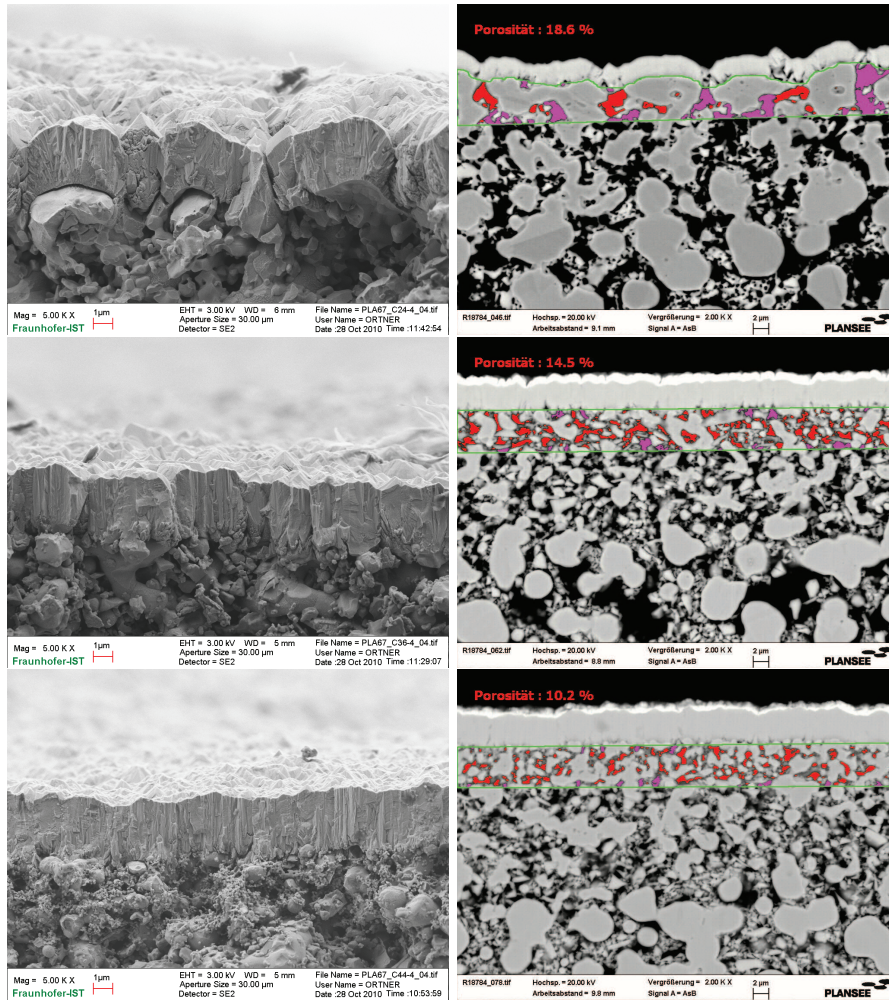


Abbildung 5.2.: REM-Bruchkanten, sowie REM-Schliffe von Halbzellen aus Beschichtungsversuch vier (ca. 100 V Bias); bei den REM-Schliffen wurde eine Porenanalyse der oberen Anodenschicht (Anodenfunktionsschicht) durchgeführt; unterschiedliche AV mit Elektrolyten aus Versuch 4; AV 3 (oben); AV 4 (mittig); AV 6 (unten); Versuche durchgeführt am Fraunhofer IST

Elektrolytentwicklungen verwendet werden sollte. Für eine möglichst gasdichte Abdichtung von AV 4 müsste der Elektrolyt, im Vergleich zu AV 6, dicker ausgeführt werden, um die auftretenden größeren Poren gasdicht verschließen zu können. Hingegen müsste bei AV 5 der Elektrolyt, im Vergleich zu AV 6, dünner ausgeführt werden, da bereits Abplatzungen des Elektrolyt-Anodenverbunds zu beobachten waren, was sich ebenfalls in den Leckratenmessungen in Bild 5.1 durch eine schlechtere Leckrate zeigt.

Beim Aufwachsen eines PVD-Elektrolyten auf porösem Untergrund werden die Poren ab einer gewissen Elektrolytdicke verschlossen und die Elektrolytschicht wächst quasi dicht zusammen, was in der Regel mit Ausbildung einer hohen Schichteigenspannung und folglich einer Belastung des porösen Untergrunds einhergeht (vgl. dazu ^[101]). Mit zunehmender Schichtdicke übersteigt die auf die Anode wirkende Belastung deren Partikel-Partikel-Haftung und der Elektrolyt-Anodenverbund platzt ab (vgl. dazu ^[101]).

Auf Grund der kleineren Poren von AV 5 wächst die Elektrolytschicht schneller zusammen und die Schichteigenspannungen stellen sich bereits sehr früh ein. Dies bedeutet, die auf den Untergrund ausgeübte mechanische Spannung sollte sich, verglichen mit AV 6, deutlich erhöhen. Des Weiteren sind die versinterten Anodenstrukturen bei AV 5 feiner ausgeführt als bei AV 6, wodurch aus geometrischer Sicht die Partikel-Partikel-Haftung ebenfalls reduziert sein könnte. Hierbei zeigte eine Kleinlasthärteprüfung der Anodenoberfläche, dass die Härtewerte bei AV 5 um ca. 20% geringer waren, als bei AV 6 (AV 5: ca. 30 HV 0,1; AV 6: ca. 36 HV 0,1). Diese hier dargestellten Eigenschaften führten schließlich, bei einer für AV 5 zu dick gewählten Elektrolytschicht, zu den beobachteten Abplatzungen.

Theoretisch sollte mit deutlich dicker ausgeführten Elektrolyten ein Abdichten der AV 1, 2 und 3 ebenfalls möglich sein, sofern auf Grund der deutlich inhomogeneren Anodenstruktur die Kraftereinwirkung auf den Untergrund die Partikel-Partikel-Haftung lokal nicht überschreitet.

Des Weiteren lässt sich aus Bild 5.1 erkennen, dass der Beschichtungsversuch 4, mit einer Bias-Spannung von ca. 100 V, im Großen und Ganzen die besten Ergebnisse bezüglich Ethanoltröpfentest lieferte. Obwohl bei diesem Beschichtungsversuch

keine Leckratenmessungen an den AV 4, 5 und 6 durchgeführt wurden, vertraute man den Ergebnissen des Ethanoltröpfentests und nahm eine Bias-Spannung von 100 V als zukünftigen Richtwert an. Mit diesem Richtwert wurden anschließend 75 mm x 75 mm große Metallsubstrate (AV 4, 5 und 6) mit einem ca. 4 μm dicken Elektrolyten (konstante Parameter) beschichtet. In Bild 5.3 sind die gemessenen Leckraten sowie die Ethanoltröpfendurchmesser derart hergestellter Halbzellen dargestellt.

Alle drei AV zeigen sowohl gute Leckraten als auch große Tropfendurchmesser beim Ethanoltest, wobei die besten Leckraten mit AV 5 und AV 6 erreicht werden konnten. Diese Leckraten lagen teilweise im Bereich von $3 \cdot 10^{-4} \text{ hPa dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (Δp : 100 hPa, Prüffläche 22,3 cm^2 , Raumtemperatur). Die im Mittel niedrigsten Leckraten zeigte AV 6 und die im Mittel schlechtesten Leckraten zeigte AV 4, wobei beide AV eine geringe Streuung aufwiesen. Da bei AV 5 wiederum bei manchen Halbzellen lokale Abplatzungen des Elektrolyten sowie des Elektrolyt/Anodenverbands zu beobachten waren, wies diese AV die größte Streuung auf. Genauere Aussagen über das Verhalten dieser unterschiedlichen AV sollten jedoch erst nach einer elektrochemischen Charakterisierung getätigt werden. Diese wurden am KIT (Karlsruher Institut für Technologie, IWE-Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik) durchgeführt. Auf Grund der elektrochemischen Ergebnisse wurden die Entwicklungsarbeiten aufbauend auf AV 6 fortgeführt. In Kapitel 5.3 ist die U/I-Kennlinie einer MSC mit einem auf AV 6 vergleichbar aufgetragenen Elektrolyten dargestellt (16 cm^2 LSCF-Kathode).

5.1.2. Schichtfehler der Anode

Wie in Kapitel 5.1.1 gezeigt, hat die Oberflächenstruktur der Anode einen großen Einfluss auf einen darauf aufwachsenden Dünnschichtelektrolyten. Ist die Oberfläche homogen und feinporig, so ist es möglich einen dünnen Elektrolyten gasdicht aufzubringen. Wird jedoch die weitgehend gewährleistete Oberflächenhomogenität

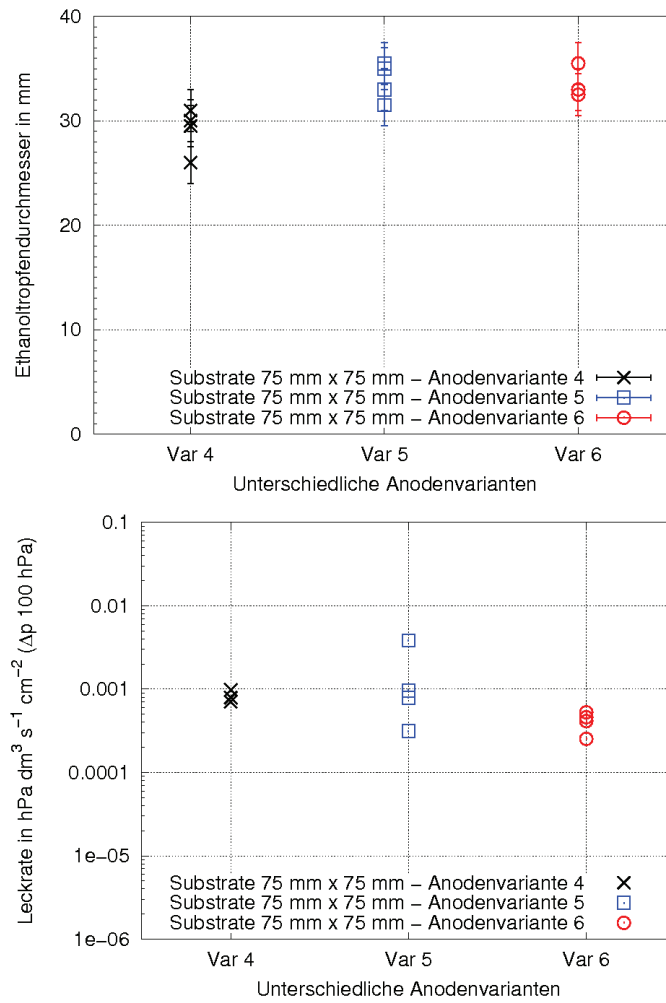


Abbildung 5.3.: Leckratenmessungen (Druckanstiegsmethode, Δp : 100 hPa, Messfläche $22,3 \text{ cm}^2$, Raumtemperatur) und Ethanol tropfendurchmesser an $75 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ Halbzellen auf gradierter AV 4, 5 und 6, bei einer Bias-Spannung von 100 V

an manchen Stellen (lokal) verletzt, so ist dort ein gasdichtes Aufwachsen eines PVD-Elektrolyten in der Regel nicht gegeben. In Bild 5.4 sind sowohl oberflächennahe Schichtfehler der Anode als auch Verunreinigungen der Anodenoberfläche durch Fremdmaterial, wie sie während den Entwicklungstätigkeiten beobachtet wurden, dargestellt.

Die Anode wird mit Hilfe eines Siebdruckverfahrens und einem daran anschließenden Sinterschritt aufgebracht, wobei unterschiedliche Fehlerursachen auftreten können. In Bild 5.4 oben links ist eine Mulde mit einer im Zentrum stark gesinterten Partikelansammlung zu erkennen. Die Materialzusammensetzung dieser Ansammlung konnte mittels EDX auf reines Nickel zurückgeführt werden. Die Ursache dieser ca. 20 bis 30 μm großen Fehlstelle ist wahrscheinlich in einer Inhomogenität der Siebdruckpaste zu finden. Vermutlich wurde an dieser Stelle lokal ein deutlich höherer Anteil an Ausbrandmaterial aufgebracht, wodurch nach dem Sintern eine Mulde übrig blieb. Im Bild 5.4 oben rechts ist ein Schichtfehler durch lokales Absacken der Siebdruckschicht mit einer Größe von ca. 75 μm erkennbar. Dieser Fehler könnte durch Staubverunreinigungen vor dem Siebdrucken verursacht worden sein. Dieser Staub brannte während des Sintervorgangs aus, wodurch die Schicht lokal absackte bzw. Risse auftraten. Ein vergleichbarer Fehler ist in Bild 5.4 mittig links gezeigt, wobei hier eine faserförmige Verunreinigung vermutlich ursächlich war. Auf Grund der Größe dieser Fehler ist an diesen Stellen ein gasdichtes Beschichten, bei gegebener Elektrolytdicke von $\leq 5 \mu\text{m}$, unwahrscheinlich. Dies bedeutet, dass eine homogene Partikelverteilung in der Siebdruckpaste und möglichst staubfreies Arbeiten zwei unumgängliche Qualitätskriterien für die Anodenherstellung darstellen.

In Bild 5.4 mittig rechts handelt es sich um eine ca. 25 μm große, auf der Anodenoberfläche aufliegende Verunreinigung. Eine Untersuchung mit EDX ergab, dass diese Verunreinigung im Wesentlichen aus den Elementen Ca, Cl, K und Na aufgebaut ist. Des Weiteren konnten auch FeCr-Verunreinigungen (Bild unten links) sowie vermutlich aus Verpackungsmaterial stammende faserförmige

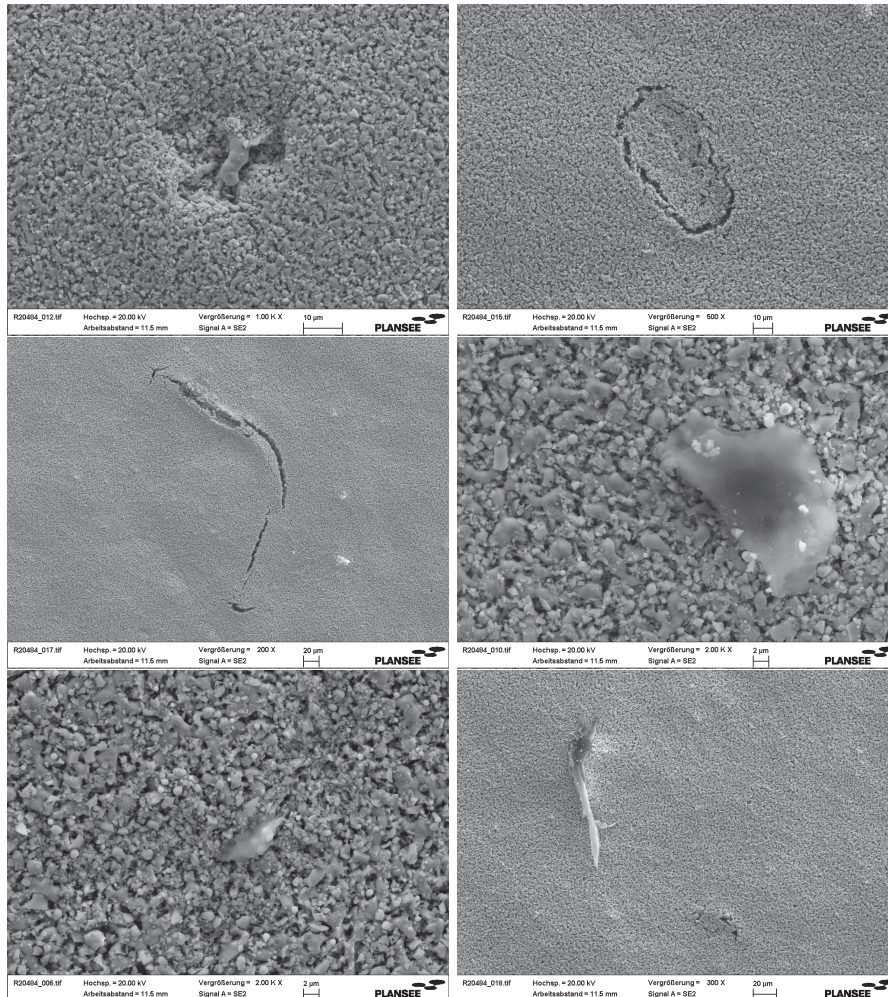


Abbildung 5.4.: Untersuchte Schichtfehler der Anode sowie auftretende Verunreinigungen der Anodenoberfläche (AV 4); Sinterfehler der Anode (oben links, oben rechts, mittig links); Verunreinigungen an der Anodenoberfläche (mittig rechts, unten links, unten rechts)

Verunreinigungen (Bild unten rechts) im REM erfasst werden. Auf Grund der Größe und Form dieser Verunreinigungen ist auch an diesen Stellen ein gasdichtes Aufbringen eines $\leq 5 \mu\text{m}$ dicken Elektrolyten unwahrscheinlich. Obwohl derartige Verunreinigungen mehr oder weniger lose auf der Anodenoberfläche aufliegen, ist ein Entfernen dieser schwierig, da auf Grund der porösen Oberflächenstruktur eine starke Verklammerung auftreten kann. Dies bedeutet, dass durch geeignete Maßnahmen während des Produktionsprozesses eine Kontamination der Anodenoberflächen mit Fremdmaterial auf jeden Fall verhindert werden muss.

5.1.3. Schichtfehler des Elektrolyten

Im Zuge der Elektrolytentwicklung konnten im Wesentlichen zwei unterschiedliche Fehlerursachen beobachtet werden. Dies sind zum Einen hohe Druckeigen Spannungen des GFS-Elektrolyten, welche mit Abplatzungen des Elektrolyten und des Elektrolyt/Anodenverbunds einhergehen, zum Anderen Schichtfehler des Elektrolyten, deren Ursprünge auf Inhomogenitäten der Anode sowie Verunreinigungen der Anodenoberfläche zurückzuführen sind. In Bild 5.5 sind einige im Zuge der Elektrolytentwicklung beobachtete Fehlerursachen dargestellt.

Die gezeigten Elektrolytabplatzungen kann man weitgehend verhindern, indem die Partikel-Partikel-Haftung der Anode erhöht, die Elektrolytdicke erniedrigt, oder auch die Eigen Spannungen des Elektrolyten durch Verringerung der Bias-Spannung herabgesetzt werden. Insbesondere die sichtbare Aufwölbung der lokalen Abplatzung in Bild 5.5 oben rechts, weist auf hohe Druckeigen Spannungen im Elektrolyten hin.

Die in Bild 5.5 mittig dargestellten Schichtfehler sind typisch für sphärische Verunreinigungen der Oberfläche und werden allgemein als „nodulare“ Defekte bezeichnet^[103, 107, 108]. Diese „nodularen“ Defekte entstehen in der Regel durch Abschattungseffekte einer auf der Oberfläche aufliegenden Verunreinigung^[103, 109, 110] und sind anfangs in den umgebenden Elektrolyten mehr oder weniger stark eingebunden. Mit zunehmender Elektrolytdicke können diese jedoch ausbrechen und

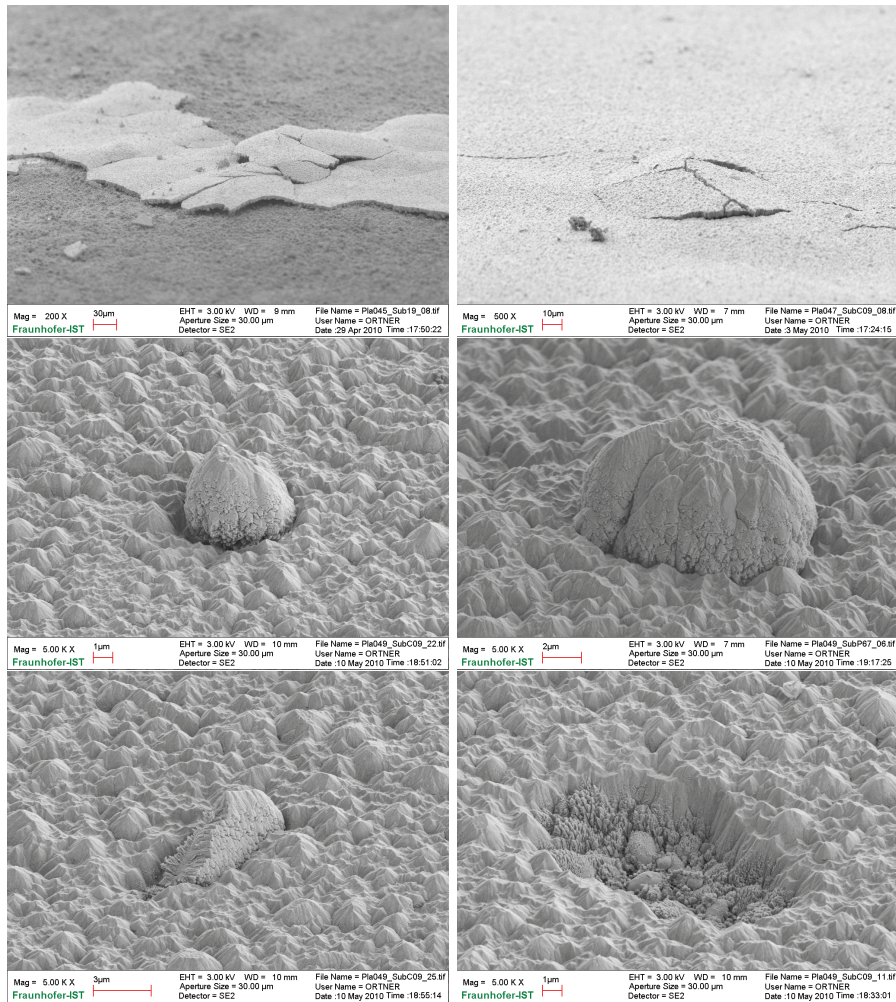


Abbildung 5.5.: Unterschiedlich beobachtete Abplatzungen bzw. auftretende Schichtfehler des Elektrolyten; quasi vollständige Abplatzung des Elektrolyten (oben links); lokale Abplatzung des Elektrolyten (oben rechts); lose sitzendes Nodul (mittig links); fest sitzendes Nodul (mittig rechts); abstrakte Aufwachsung an einer Verunreinigung (unten links); ausgebrochenes Nodul (unten rechts); Untersuchungen durchgeführt am Fraunhofer IST

hinterlassen eine quasi unbeschichtete Anodenoberfläche. In Bild 5.5 unten rechts ist eine derartige Mulde dargestellt.

Die These des Defekt-Ausbruchs wird insofern gestützt, da an diesen Mulden ein geringes Elektrolytwachstum auftritt, welches neben Abschattungseffekten durch die Restbeschichtungsdauer nach einem Defekt-Ausbruch erklärt werden könnte. Des Weiteren konnte während einer REM-Aufnahme ein Ausbruch eines Noduls, einzig durch die Einwirkung des Elektronenstrahls, beobachtet werden. Zwar dichten nodulare Defekte die Anode lokal nicht vollständig ab, dennoch muss man davon ausgehen, dass erst nach Ausbruch eines Noduls die Leckrate des Elektrolyten lokal deutlich erhöht wird. Die typischen Durchmesser beobachteter „Mulden“ liegen in der Größenordnung von 5 bis 50 μm . Zusätzlich zu den typischen nodularen Defekten, konnte man abstrakte Aufwachsungen wie in Bild 5.5 unten links gezeigt, beobachten. Diese werden vermutlich durch faserförmige Verunreinigungen der Oberfläche verursacht.

Um genauere Aussagen über den Ursprung der nodularen Defekte tätigen zu können, kann das in Kapitel 4.1.7 beschriebene Verfahren der galvanischen Kupferabscheidung herangezogen werden. Hierbei wird an den Fehlstellen des Elektrolyten Kupfer abgeschieden und die mikroskopisch kleinen Fehlstellen folglich für das freie Auge sichtbar gemacht.

In Bild 5.6 sind Oberflächenaufnahmen von MSCs mit unterschiedlichen Leckraten, nach einer galvanischen Kupferabscheidung (ca. 5 A dm^{-2} , 2 bis 4 Minuten, Probengrößen variieren ($\leq 15 \text{ cm}^2$)) gezeigt.

Die hier dargestellten Halbzellen weisen unterschiedliche Leckraten und folglich unterschiedliche Flächendichten der „pilzförmig“ aufgewachsenen Kupfermarker auf. Die links dargestellte Halbzelle hat eine Leckrate von ca. $2 \cdot 10^{-3} \text{ hPa dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, die mittlere Halbzelle zeigt ca. $9 \cdot 10^{-4} \text{ hPa dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und die rechte Halbzelle weist eine Leckrate von ca. $4 \cdot 10^{-4} \text{ hPa dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ auf (Prüffläche $22,3 \text{ cm}^2$, Δp : 100 hPa, Raumtemperatur). Bei der linken Halbzelle muss man davon ausgehen, dass entweder der Elektrolyt zu dünn ausgeführt oder auch die Bias-Spannung

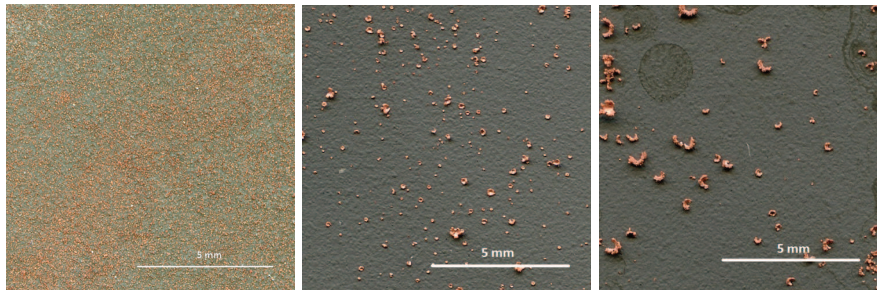


Abbildung 5.6.: Galvanische Kupferabscheidung an MSC-Proben mit unterschiedlichen Leckraten

zu gering gewählt wurde und folglich der Elektrolyt selbst als undicht angesehen werden kann. Hingegen sind bei der mittleren und der rechten Halbzelle die filigran aufgewachsenen Kupfermarker deutlich zu erkennen und können auf lokale Einzeldefekte des Elektrolyten zurückgeführt werden. Mit Hilfe einer 3d-Messmaschine wurde die Elektrolytoberfläche vermessen und eine Fehlerdichte ausgegeben. Die Dichte der so detektierten Kupfermarker liegt bei der links gezeigten Halbzelle in der Größenordnung von 10^3 bis 10^4 cm^{-2} , und für die mittlere und die rechte Halbzelle liegt sie in der Größenordnung von 10^2 cm^{-2} , wobei die Fehlerdichten in der Regel eine grobe Korrelation mit Leckratenmessungen zeigen^[59]. Zwar erhöht sich die gemessene Fehleranzahl mit zunehmender galvanischer Abscheidendauer, jedoch ist hierbei lediglich die Größenordnung von Interesse. Des Weiteren muss man davon ausgehen, dass eine hohe verfahrensspezifische Standardabweichung zwischen quasi identischen Zellen mit „gleicher“ Leckrate besteht. Diese Abweichung wurde in dieser Arbeit nicht untersucht und die hier dargestellten Ergebnisse wurden lediglich an jeweils einer Halbzelle durchgeführt. Da die Kupferabscheidung die Halbzellen völlig zerstört, würde eine genauere Untersuchung das im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehende Probenausmaß deutlich sprengen. Eine solche Charakterisierung müsste parallel zur Industrialisierung, z. B. im Zuge des Aufbaus einer Qualitätssicherung, erfolgen, da man hier eine deutlich höhere Probenanzahl zur Verfügung hätte und quasi die eine oder andere Halbzelle opfern könnte.

Nach Abscheiden des Kupfermarkers kann die Probe eingebettet und ein Querschliff hergestellt werden, um dem Ursprung derartiger Schichtfehler auf den Grund zu gehen. Im folgenden werden Querschliffe einer guten Halbzelle gezeigt, sprich die lokal auftretenden filigranen Kupferaufwachsungen untersucht. Trotz der hohen Anzahl filigraner Kupferaufwachsungen war es bei der Probenpräparation sehr aufwändig, eine derartige Fehlstelle mittig anzuschleifen. Nichts desto trotz ist es gelungen eine geeignete Stelle zu präparieren, diese ist in Bild 5.7 dargestellt.

Bei dieser Fehlstelle handelt es sich um einen nodularen Defekt, welcher auf einer sphärischen Verunreinigung aufgewachsen ist (vgl. dazu ^[103, 109, 110]). Das Nodul hat einen Durchmesser von ca. 6 μm und der Durchmesser der sphärischen Verunreinigung liegt in der Größenordnung von ca. 2 μm (Annahme eines mittigen Querschnitts). Das aufgewachsene Kupfer bildet die Fehlstelle an der Oberfläche vergrößert ab (Durchmesser ca. 40 μm) und ist somit mit dem Auflichtmikroskop deutlich zu erkennen. Wie man im Querschnitt sieht, beginnt das Kupfer innerhalb der elektrisch leitfähigen Anode aufzuwachsen. Anschließend wächst es seitlich am Nodul vorbei und bildet an der Elektrolytoberfläche die Fehlstelle vergrößert ab. Dies bedeutet, dass das Nodul durch das Kupfer in die Anode bzw. den Elektrolyten fest eingebettet wurde, wodurch ein Querschliff ohne Ausbruch des nodularen Defekts möglich war. Um Näheres über dieses Nodul und dessen Entstehung zu erfahren, wurde eine EDX-Linienaufnahme durchgeführt. Zusätzlich zu Zirkonium, Nickel und Kupfer suchte man hierbei nach Eisen und Silizium. Wie man an Hand der EDX-Aufnahme erkennen kann, ist im Bereich der sphärischen Verunreinigung der Eisen-Peak deutlich erhöht und man kann davon ausgehen, dass es sich um eine eisenhaltige Verunreinigung der Anodenoberfläche handelt. Neben diesen Nodulfehlern werden mittels galvanischer Kupferabscheidung auch andere Fehlerarten, wie Risse oder lokale Abplatzungen des Elektrolyten vollständig detektiert.

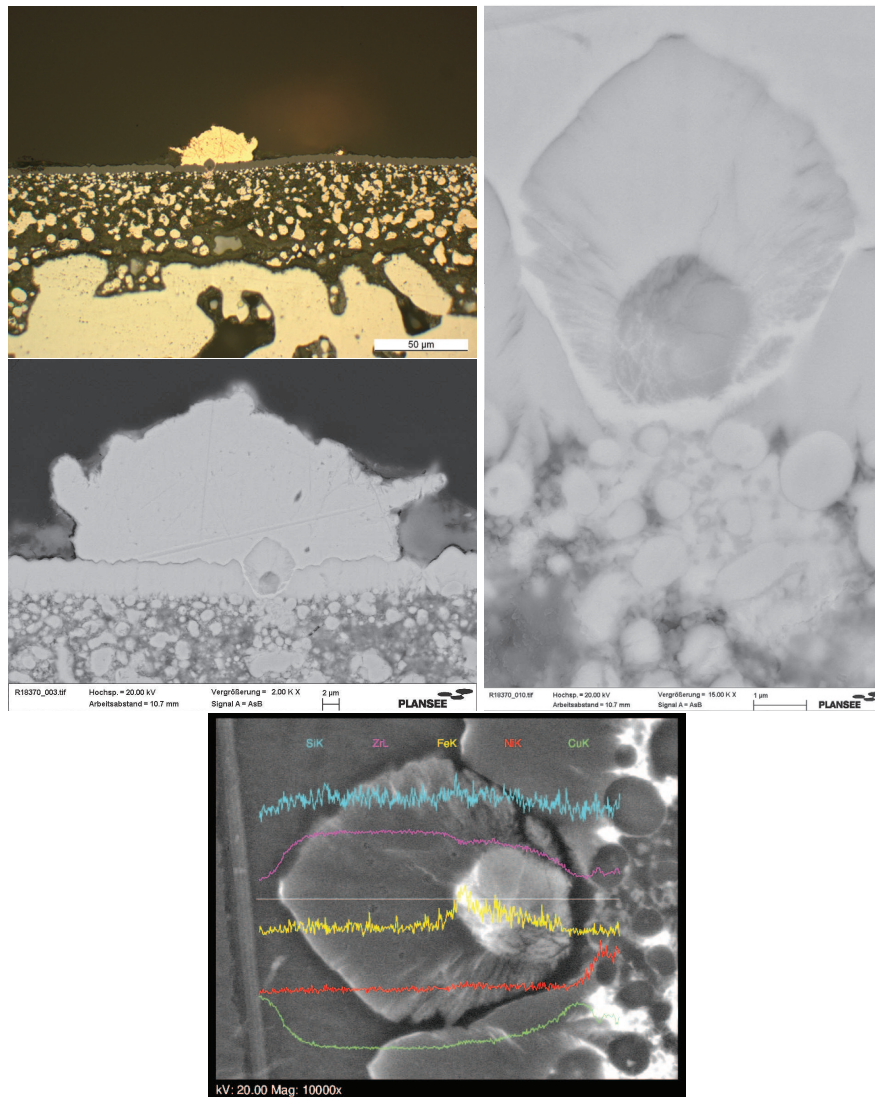


Abbildung 5.7.: Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen einer geschnittenen Kupferaufwachsung nach galvanischer Kupferabscheidung; EDX-Linienaufnahme durch den noduliformen Schichtfehler des Elektrolyten (SiK-cyan / ZrL-violett / FeK-gelb / NiK-rot / CuK-grün); bei der EDX-Aufnahme wurden die Bildfarben invertiert dargestellt

5.1.4. Homogen abgeschiedene Elektrolyte

Bei den homogen abgeschiedenen Elektrolyten handelt es sich um Elektrolyte, welche über deren gesamte Dicke, mit Ausnahme der anfänglich aufgetragenen metallisch abgeschiedenen Haftvermittlerschicht (ca. 30 nm Dicke), mit gleichen Beschichtungsparametern im oxidischen Betrieb der Quelle hergestellt wurden. Durch Variation der Bias-Spannung, des Reaktivgasflusses und der Elektrolytdicke kann die Elektrolytstruktur stark verändert und die gemessene Leckrate über mehrere Größenordnungen hinweg angepasst werden. Es hat sich herausgestellt, dass bei Verwendung der AV 6, für Leckraten im Bereich $\leq 10^{-3}$ hPa dm³ s⁻¹ cm⁻² (Δp : 100 hPa, Raumtemperatur), Elektrolytdicken von 4 bis 5 μ m angestrebt werden müssen und erst bei dieser Schichtdicke eine Bias-Variation für die nötige Gasdichtheit sorgt. Dies ist deutlich dicker, als man an Hand von REM-Schliffen vermuten würde.

Des Weiteren wirkt eine Erhöhung des Reaktivgasflusses wie eine Verringerung der Bias-Spannung, wodurch diese für gleichbleibende Elektrolytqualitäten folglich erhöht werden müsste. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass der zusätzliche Sauerstoff scheinbar als Elektronenfänger fungiert^[71]. Daraus könnte man schließen, dass weniger Argonionen gebildet werden und somit die Schicht weniger stark kompaktiert wird.

In Bild 5.8 ist eine REM-FIB Untersuchung einer mit konstanten Parametern, oxidisch hergestellten Halbzelle, dargestellt.

Auf Grund des Polierens der Schnittfläche mittels FIB, kann ein präparationsbedingter Einfluss auf die Elektrolytstruktur weitgehend ausgeschlossen werden. Wie man erkennen kann, wurde der Elektrolyt sehr homogen über den hier dargestellten Bereich aufgebracht. Der Elektrolyt hat eine Dicke von ca. 4 μ m und wurde bei den in Tabelle 4.2 gezeigten Standardparametern hergestellt. Die Leckrate beträgt $1,57 \cdot 10^{-4}$ hPa dm³ s⁻¹ cm⁻² bei Δp : 100 hPa, einer Messfläche von 22,3 cm² und Raumtemperatur. Da der Elektrolyt eine Funktionsschicht darstellt, sollte dieser für O²⁻-Ionen leitfähig sein. An Halbzellen mit unterschiedlich hergestellten

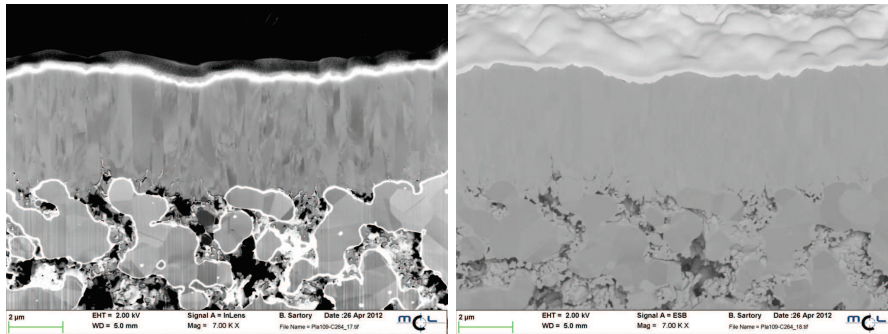


Abbildung 5.8.: REM-FIB Untersuchung eines mit homogenen Beschichtungsparametern, oxidisch aufgetragenen Elektrolyten; InLens-Aufnahme (links); Rückstreuungsaufnahme (rechts); REM-Untersuchungen durchgeführt am MCL

Elektrolyten (homogen, oxidisch) wurden XRD-Phasenanalysen durchgeführt, wobei alle Proben gleiche Reflexe zeigten. In Bild 5.9 ist die XRD-Phasenanalyse eines derart homogen aufgetragenen Elektrolyten dargestellt.

Auf Grund der geringen Dicke des Elektrolyten von ca. 4 µm, tritt ein deutliches Ni-Signal aus dem Anodenuntergrund durch. Da der Elektrolyt aus 8YSZ besteht und dieses ebenfalls in der Anode Verwendung findet, stellen die hier dargestellten 8YSZ-Reflexe eine Überlagerung des Elektrolyten mit dem Anodenuntergrund dar, wobei im Bild eine tetragonale 8YSZ-Phase eingezeichnet wurde. Ob hierbei tetragonale oder kubische 8YSZ-Phasen auftreten, sollte für die Funktion des Elektrolyten und für Temperaturänderungen nur eine geringe Rolle spielen^[65], wobei jedoch die tetragonale Phase eine geringere Ionenleitfähigkeit aufweist. Temperaturkritische monokline 8YSZ-Phasen konnten an homogen oxidisch aufgetragenen Elektrolyten nicht detektiert werden. Eine weitere Erklärung für das Auftreten tetragonaler Phasen könnte in einem während der Beschichtung zu gering gewählten Sauerstoff-Partialdruck liegen (vgl. dazu ^[111]).

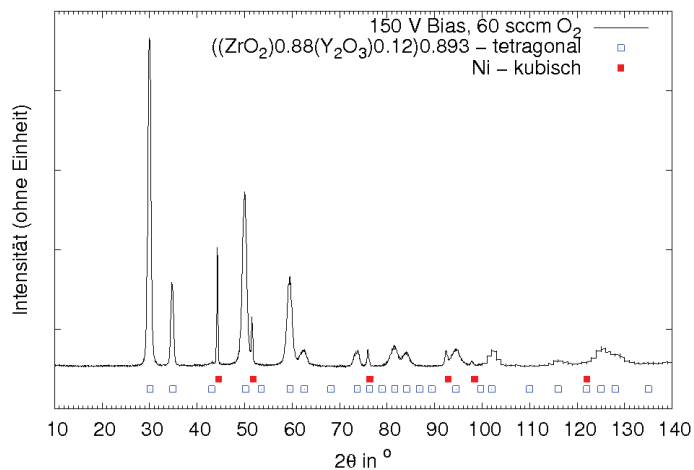


Abbildung 5.9.: XRD-Phasenanalyse eines homogen aufgetragenen Elektrolyten (Standardparameter, mit 150 V Bias-Spannung); Messung: 2θ alone, Schrittweite $0,04^\circ$, Messzeit pro Schritt 4 s, Anode: Cu-WL1:1,5406

Orientierung standardmäßig aufgewachsener Elektrolyte

Um genauere Aussagen über das Verhalten eines mit konstanten Beschichtungsparametern, an einer porösen Ni/8YSZ-Anode, aufgewachsenen GFS-Elektrolyten tätigen zu können, wurde am MCL (Material Center Leoben) eine TEM-Analyse (Transmission Electron Microscope) durchgeführt. Hierzu wurde eine TEM-Lamelle mittels FIB präpariert, welche auf Grund der geringen Dicke von 40 nm für Elektronen quasi transparent wird^[73]. In Bild 5.10 ist eine REM-Aufnahme der TEM-Lamelle, eine STEM-Aufnahme (Scanning Transmission Electron Microscope) und eine Hellfeld-TEM-Aufnahme des Elektrolyten (und der obersten Anodenpartikel) dargestellt.

In der STEM-Aufnahme ist das typische Wachstum der Kristallite rot eingezeichnet, wobei der „stängelige“ Aufbau des Elektrolyten deutlich zu erkennen ist. Die im Bild unten dargestellte TEM-Aufnahme wurde aus vier Einzelbildern zusam-

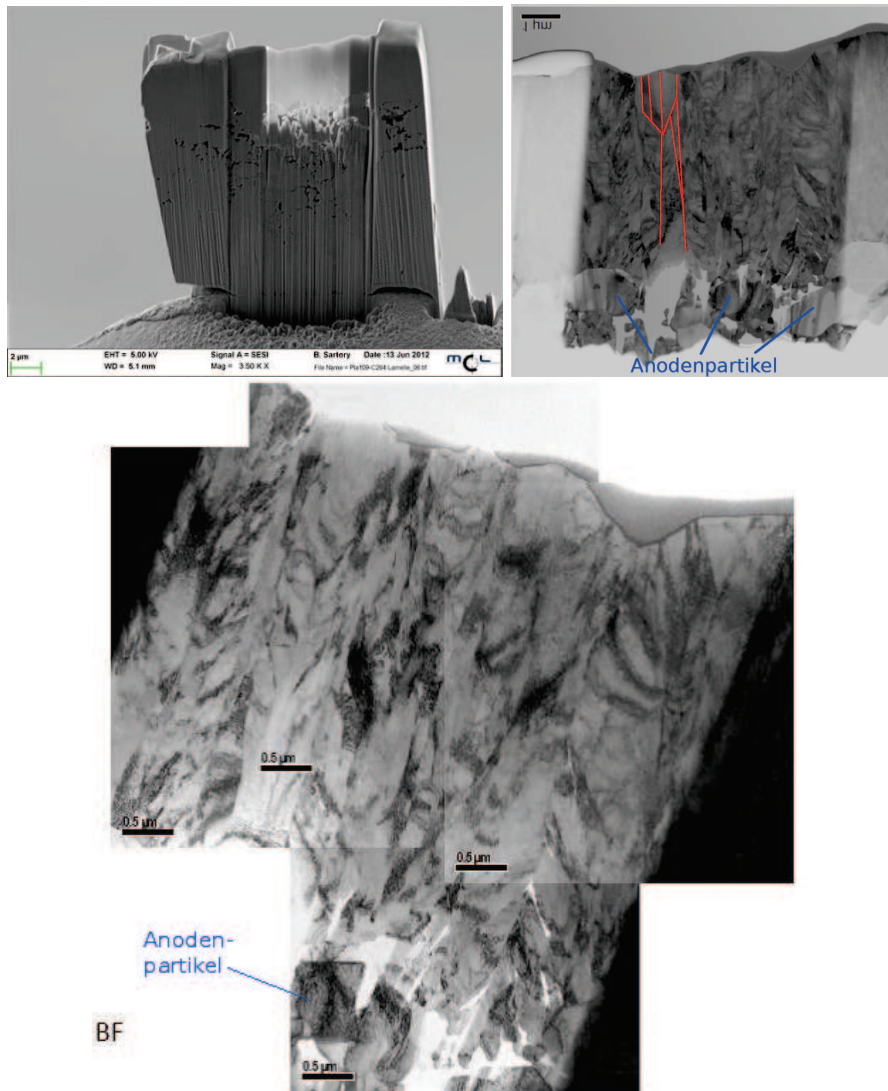


Abbildung 5.10.: REM-Aufnahme der mit FIB präparierten TEM-Lamelle (oben links); STEM-Aufnahme des Elektrolyten und der obersten Partikel der Anode mit rot eingezeichnetem, typischen Kristallitbau (oben rechts); zusammengesetzte TEM-Hellfeld-Abbildung des Elektrolyten und der obersten Partikel der Anode (unten); (TEM=Transmission Electron Microscope; STEM=Scanning Transmission Electron Microscope); Untersuchungen durchgeführt am MCL

mengefügt. Die Aufnahme zeigt viele über den gesamten Elektrolyten ausgeprägte Hell-Dunkel-Übergänge, welche durch eine Änderung der Kristallorientierung hervorgerufen werden^[73, 81, 82]. Wie man erkennen kann, ist kein Kristallit vom Interface Anode/Elektrolyt bis hin zur Oberfläche durchgewachsen. Betrachtet man die Ni-Partikel der Anode, so sind an den Rändern keine Hell-Dunkel-Übergänge erkennbar, wodurch man schließen könnte, dass keine Ni-Oxid-Phasen auftreten und es sich hierbei um reines Ni handelt.

5.1.5. Gradient hergestellt Elektrolyte

Um den Anodenuntergrund weiter zu entlasten, wurden Elektrolyte gradiert aufgebracht. Hierbei sollte am Beginn der Beschichtung eine geringe Bias-Spannung und später eine höhere Bias-Spannung an das Substrat angelegt werden. Ein REM-Schliff eines derart aufgetragenen Elektrolyten ist in Bild 5.11 dargestellt.

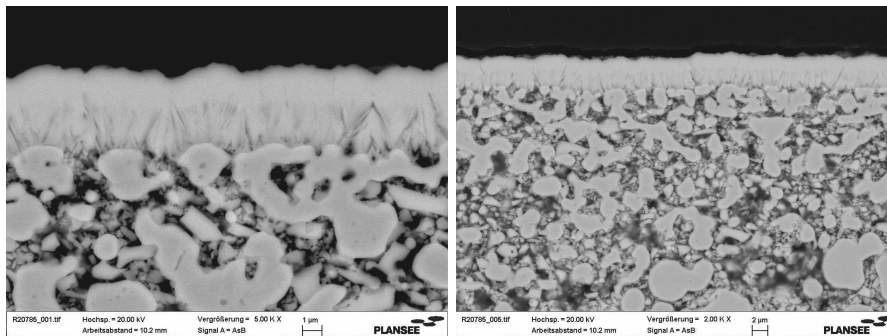


Abbildung 5.11.: Querschliff einer Halbzelle mit gradiert hergestelltem Elektrolyten; der erste Teil des Elektrolyten wurde mit einer Bias-Spannung von 40 V hergestellt, der zweite Teil mit 120 V, bei ansonsten gleichen Standardparametern

Bei dieser hier gezeigten Halbzelle wurde der erste Teil des Elektrolyten (ca. 2 µm) mit einer Bias-Spannung von 40 V und der zweite Teil (ca. 2 µm) mit einer Bias-Spannung von 120 V aufgebracht. Ansonsten wurden die in Tabelle 4.2 gezeigten

Standardparameter verwendet. Der Übergang zwischen den beiden Bias-Bereichen ist in den Querschliffen deutlich zu erkennen. Der untere Teil wirkt porös, wobei der gradierte Aufbau der Anode quasi im Elektrolyten fortgesetzt wird. Der darauf aufgebrauchte zweite Teil wirkt hingegen dicht und gewährleistet eine gute Leckrate, welche bei dieser Halbzelle einen Wert von ca. $6 \cdot 10^{-4} \text{ hPa dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ erreichte (Δp : 100 hPa, Messfläche von $22,3 \text{ cm}^2$, Raumtemperatur). Wie bereits erwähnt sollten derart abgeschiedene Elektrolyte die Kraftereinwirkung auf den Untergrund reduzieren, was mit Hilfe von XRD-Eigen Spannungsmessungen überprüft wurde.

In Bild 5.12 sind die Eigen spannungs- und Leckratenergebnisse von sowohl unterschiedlich stark gradierten als auch von einem nicht gradierten Elektrolyten, welcher als Referenz dienen sollte, dargestellt.

Die hier gezeigten Elektrolyte wurden mit gleicher Beschichtungsdauer hergestellt, wodurch in etwa die gleichen Schichtdicken gewährleistet werden sollten. Bei höherer Bias-Leistung wird bei gleichem Materialfluss einerseits eine kompaktere Schicht hergestellt (daher nimmt die Schichtdicke typischerweise ab), zum anderen werden eher lose Partikel/Cluster auch wieder abgesputtert, wodurch effektiv auch wieder weniger Material deponiert wird. Die Eigen spannung sinkt mit zunehmender Gradierung ab und sorgt somit für eine Verringerung der Kraftereinwirkung auf den Untergrund. Im unteren Diagramm sind die zugehörigen Leckraten dargestellt. Diese zeigen keine Korrelation mit der Gradierung des Elektrolyten, was bedeutet, dass die gewählte Gradierung wenig Einfluss auf die Leckrate hat. Die geringe Schwankung der Leckratenergebnisse wird auf singuläre Fehler des Elektrolyten, verursacht von z. B. Verunreinigungen der Anodenoberfläche, zurückgeführt. Die Eignung derart hergestellter MSCs wurde mit Hilfe von elektrochemischen Untersuchungen überprüft. Hierbei zeigte sich, dass die Zellen während der elektrochemischen Charakterisierung auf Grund von Abplatzungen, welche vermutlich im „porösen“ Teil des Elektrolyten auftraten, zerstört wurden. Aus diesem Grund werden die gradierten Elektrolyte vorerst nicht weiterverfolgt.

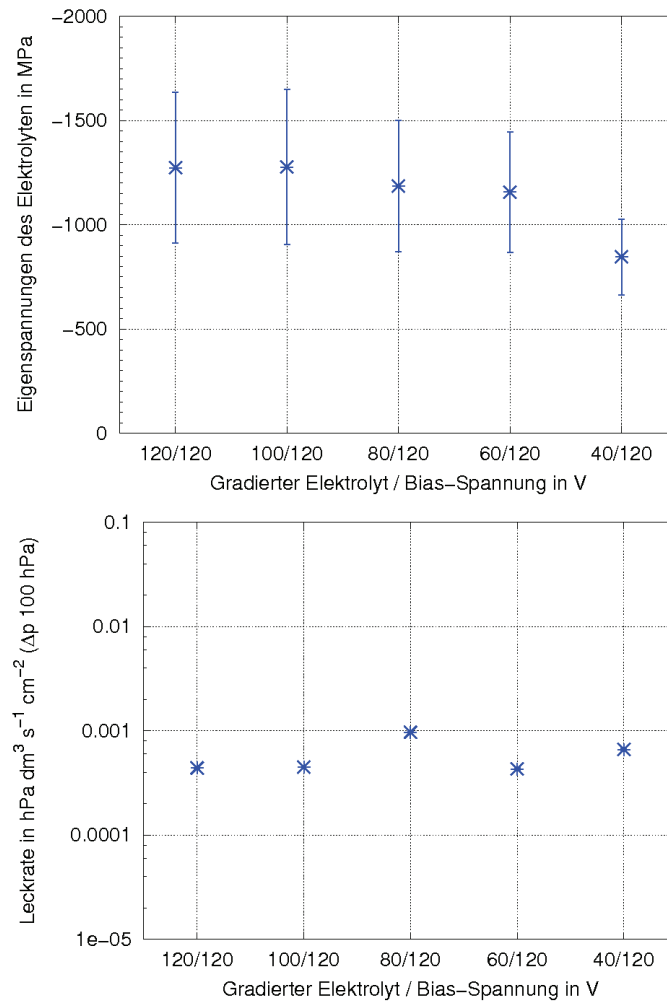


Abbildung 5.12.: XRD-Eigenspannungsmessungen an unterschiedlich gradiert hergestellten Elektrolyten (oben); Leckratenergebnisse dieser Halbzellen (unten); Bestimmung der Eigenspannung mittels asymmetrischer Diffraktion bei einem Einfallswinkel von 5° und Annahme keiner Anisotropie des E-Moduls (E-Modul 215000 MPa, Poisson-Zahl 0,29)

5.1.6. Elektrolyte mit „metallischen“ Zwischenschichten

Mit Hilfe von metallischen Zwischenschichten sollte es möglich sein auftretende Fehler des Untergrunds schneller auszuheilen, um so die benötigte Elektrolytdicke weiter reduzieren zu können (vgl. dazu^[103, 104]). In Bild 5.13 sind REM-FIB Untersuchungen von zwei unterschiedlich hergestellten Elektrolyten dargestellt.

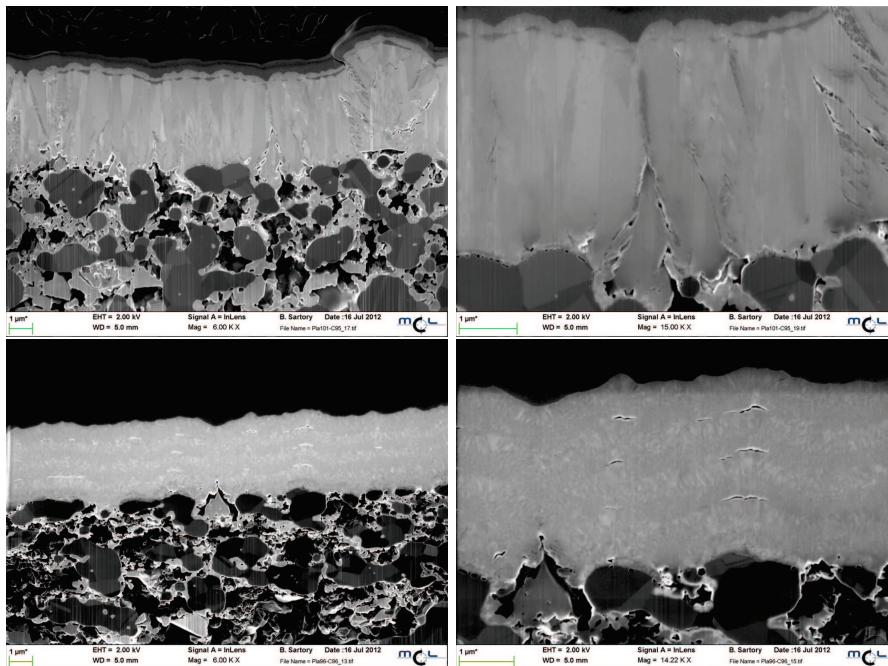


Abbildung 5.13.: REM-FIB-Untersuchungen von Elektrolyten mit metallischen Zwischen- bzw. Deckschichten; 3,5 µm oxidisch abgeschiedener Elektrolyt mit 0,5 µm dicker metallischer Deckschicht (oben); Verbundelektrolyt aus einer Abfolge aus acht 0,5 µm dicken oxidisch bzw. metallisch abgeschiedenen Schichten (unten); REM-Untersuchungen durchgeführt am MCL

In den beiden oberen Bildern ist ein ca. 4 µm dicker Elektrolyt gezeigt, wobei die ersten 3,5 µm im oxidischen Betrieb der Quelle abgeschieden wurden und

anschließend eine ca. 0,5 μm dicke, metallisch abgeschiedene Deckschicht den Elektrolyten zusätzlich abdichten sollte. Hierbei wurde sowohl der oxidische als auch der metallische Teil mit einer niedrigen Bias-Spannung von 60 V abgeschieden, wodurch zusätzlich eine Entlastung des Untergrunds stattfinden sollte. Ansonsten wurden die in Tabelle 4.2 dargestellten Standardparameter verwendet. Trotz der niedrigen Bias-Spannung im Vergleich zu rein oxidisch abgeschiedenen Elektrolyten, zeigte dieser Elektrolyt eine gute Leckrate von $7,6 \cdot 10^{-4} \text{hPa dm}^3 \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ (Δp : 100 hPa, Prüffläche 22,3 cm^2 , Raumtemperatur).

In den unteren beiden Bildern besteht der Elektrolyt aus acht Einzelschichten, welche durch eine Abfolge aus oxidischem und metallischem Betrieb der Quelle hergestellt wurden. Hierbei sind die einzelnen Schichten jeweils ca. 500 nm dick, was in Summe einen ca. 4 μm dicken Elektrolyten ergibt. Die Bias-Spannung betrug bei den oxidischen und bei den metallischen Schichten jeweils 100 V, wobei die gemessene Leckrate einen sehr guten Wert von $2,9 \cdot 10^{-4} \text{hPa dm}^3 \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ lieferte (Δp : 100 hPa, Messfläche von 22,3 cm^2 , Raumtemperatur).

Mit einem Wechsel von oxidischem zu metallischem Quellbetrieb (und umgekehrt) geht ein Bruch der aufwachsenden Schichtstruktur einher. Der oxidisch abgeschiedene Teil des Elektrolyten in den beiden oberen Bildern zeigt einzelne Kristallite, welche zwar, wie in Kapitel 5.1.4 dargestellt, ihre Orientierung ständig ändern, jedoch eine durchgehende vertikale Wachstumsstruktur ausbilden. Durch den wechselnden Betrieb der Quelle zwischen oxidisch und metallisch, kann die Kristallitgröße auf die Größe der jeweiligen Einzelschichten reduziert und so die Ausbildung des bei dieser Beschichtungstemperatur typischen Kristallitwachstums (vgl. dazu ^[100, 101, 102]) unterbunden werden.

Da diese Elektrolyte teilweise im metallischen Betrieb der Quelle aufgebracht wurden, sollten XRD-Phasenanalysen Auskünfte über die Phasenzusammensetzung derartig abgeschiedener Elektrolyte geben. Werden die Elektrolyte an Luft (bei 500 °C, Haltezeit 20 h) ausgelagert, so sollte eine Sauerstoffeinlagerung in die metallisch abgeschiedenen Deck- und Zwischenschichten stattfinden. Aus diesem Grund wurden nach derartigen Auslagerungen wiederum Phasenanalysen durchgeführt. In Bild 5.14 sind XRD-Phasenanalysen unterschiedlich hergestellter Elektrolyte,

direkt nach der Herstellung und nach Auslagerung an Luft bei Temperaturen bis 500 °C, gezeigt.

Im oberen Diagramm sind XRD-Phasenanalysen von nicht ausgelagerten Elektrolyten gezeigt. Hierbei wird ein oxidisch hergestellter Elektrolyt (4 µm Dicke), ein oxidischer Elektrolyt (3,5 µm) mit metallischer Deckschicht (0,5 µm) und ein 1,5 µm dicker, metallisch hergestellter Elektrolyt betrachtet. Der Elektrolyt mit metallischer Deckschicht zeigt die gleichen Reflexe, wie der rein oxidisch hergestellte Elektrolyt und es kann mittels XRD quasi keine Änderung, mit Ausnahme einer minimalen Verbreiterung der Peaks, festgestellt werden. Bei dem rein metallisch hergestellten Elektrolyten sind im Vergleich zu dem rein oxidisch hergestellten Elektrolyten, deutlich unterschiedliche Reflexe erkennbar. Hierbei traten jedoch keine rein metallischen Phasen auf, sondern es handelt sich im Wesentlichen um eine hexagonale Zr_3O -Phase und eine kubische $YZrO_3$ -Phase.

Im unteren Diagramm sind XRD-Phasenanalysen von an Luft ausgelagerten Elektrolyten gezeigt (Auslagerung bei 500 °C). Hierbei wird ein oxidischer Elektrolyt (3,5 µm) mit metallischer Deckschicht (0,5 µm), ein aus einer Abfolge aus acht metallisch/oxidischen Schichten hergestellter Elektrolyt (8 x 0,5 µm) sowie ein 1,5 µm dicker, metallisch hergestellter Elektrolyt gezeigt. Der Elektrolyt mit der metallischen Deckschicht zeigt hierbei die gleichen Reflexe wie vor der Auslagerung bzw. die eines oxidisch abgeschiedenen Elektrolyten, mit Ausnahme zusätzlich auftretender Ni-Oxid-Phasen aus dem Anodenuntergrund. Der aus einer Abfolge aus acht metallisch/oxidischen Schichten hergestellte Elektrolytverbund zeigt hierbei ebenfalls die gleichen Reflexe. Bei dem rein metallisch hergestellten Elektrolyten sind wiederum deutlich abweichende Reflexe erkennbar, welche sich auch bezüglich der Phasenanalyse vor der Auslagerung unterscheiden. Hier tritt neben der kubischen Ni-Oxid-Phase (aus dem Untergrund) eine monokline ZrO_2 -Phase auf. Des Weiteren konnten an dieser Probe bereits Abplatzungen des Elektrolyten beobachtet werden, welche auf eine Volumenerhöhung in Folge der Sauerstoffeinlagerung oder auch auf die Anwesenheit einer monoklinen Phase zurückgeführt werden können.

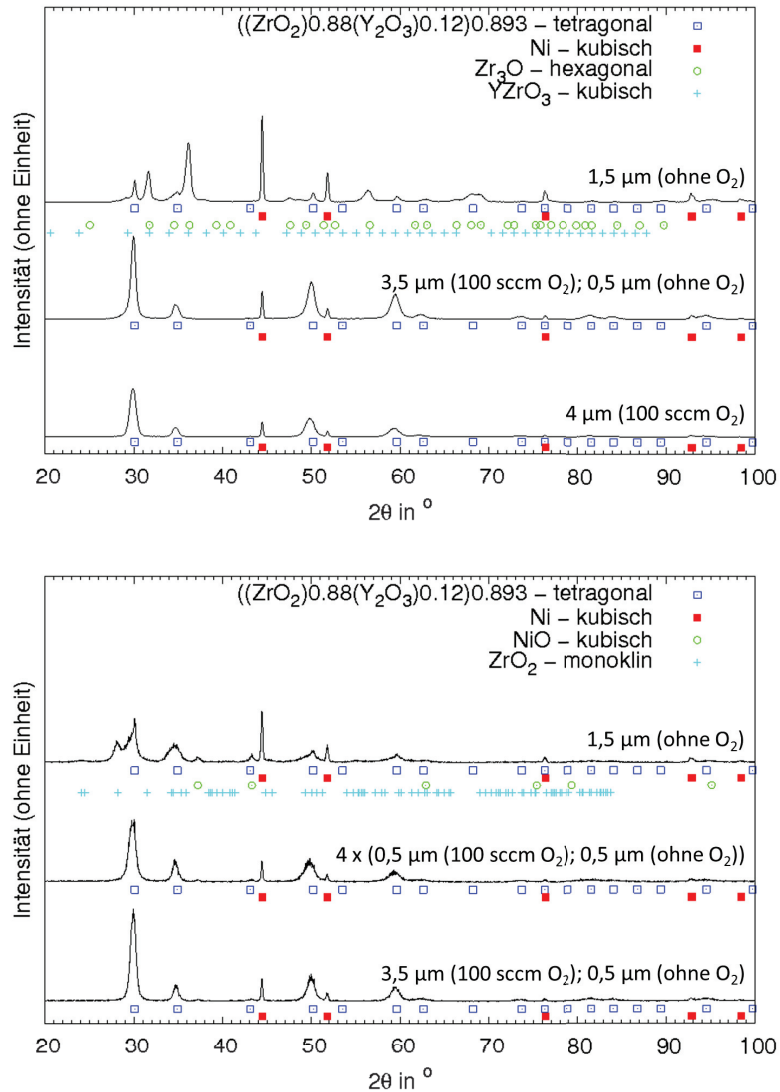


Abbildung 5.14.: XRD-Phasenanalysen von Elektrolyten mit metallischen Zwischen-, sowie Deckschichten; direkt nach der Aufbringung (oben); nach Auslagerung an Luft bei 500 °C (unten); die hier dargestellten Ergebnisse stellen einen Ausschnitt aus dem 10°-140° Messbereich dar; Messung: $2\theta/\theta$ locked, Schrittweite 0,02 °, Messzeit pro Schritt 2 s, Anode: Cu-WL1:1,5406

Im Großen und Ganzen kann gesagt werden, dass Elektrolyte mit 500 nm dicken metallischen Zwischenschichten, die für 8YSZ typischen Reflexe, sowohl vor als auch nach einer Auslagerung zeigen. Dies bedeutet, einer Herstellung von derartigen Elektrolyten sollte prinzipiell nichts im Wege stehen, wobei erst nach einer elektrochemischen Charakterisierung detailliertere Aussagen über die O^{2-} -Leitfähigkeit getroffen werden können.

Da eine Auslagerung metallisch abgeschiedener Schichten mit einer Sauerstoffeinlagerung und somit mit einer Volumenzunahme einhergeht, kann es hierbei zu Abplatzungen des Elektrolytverbunds kommen^[105]. Aus diesem Grund wurden diesbezüglich mehrere Auslagerungsversuche an Luft durchgeführt.

In Bild 5.15 sind die REM-Bruchkante eines Elektrolytverbunds aus einer Abfolge aus acht oxidisch/metallisch abgeschiedenen Schichten, die Durchbiegung der Halbzelle nach Auslagerung an Luft sowie zwei REM-Oberflächenaufnahmen dargestellt. Die beiden Oberflächenaufnahmen zeigen unterschiedlich hergestellte Elektrolyte, wobei ein Elektrolyt eine 0,5 μm dicke metallische Deckschicht aufweist und der andere Elektrolyt eine 0,5 μm dicke oxidische Deckschicht.

Die links oben dargestellte Bruchkante des Elektrolytverbunds weist nach einer fünfständigen Auslagerung an Luft bei 500 °C weder Risse noch Abplatzungen auf und die einzelnen Schichten des Elektrolytverbunds sind nach wie vor erkennbar. Im Bild rechts oben ist die Durchbiegung einer 75 mm x 75 mm Halbzelle, nach einer 800 °C Auslagerung mit fünfständiger Haltezeit an Luft, gezeigt. Nach der Auslagerung traten zwar starke Krümmungen der Metallsubstrate auf, dennoch konnten keine Abplatzungen der Elektrolyte beobachtet werden. Es traten jedoch auf Grund der starken Krümmung Risse im Elektrolyten auf. Die Elektrolyte befanden sich stets an der konvexen Seite der gekrümmten Halbzelle.

Bei den beiden unteren Bildern wurden die Halbzellen an Luft mit fünfständiger Haltezeit bei 800 °C ausgelagert. Im Bild links unten wurde die 500 nm dicke Deckschicht des Elektrolyten (Oberflächenschicht) oxidisch und im Bild rechts unten metallisch aufgebracht. Der große Riss im Bild rechts resultiert aus der starken

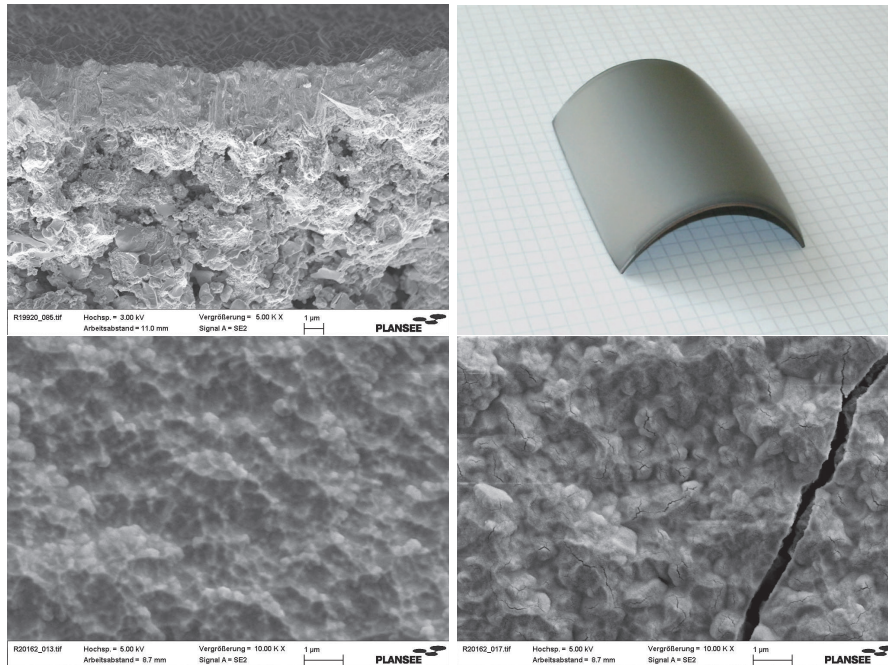


Abbildung 5.15.: REM-Aufnahmen, sowie Fotos von Halbzellen bzw. Elektrolyten, nach Auslagerung an Luft; REM-Bruch eines Elektrolyten mit metallischen Zwischenschichten nach Auslagerung an Luft (oben links); Krümmung einer ausgelagerten Halbzelle (oben rechts); REM-Oberfläche einer oxidisch aufgetragenen Deckschicht (unten links); REM-Oberfläche einer metallisch aufgetragenen Deckschicht (unten rechts)

Krümmung des Metallsubstrats. Derartige Risse traten an allen Elektrolyten, bei derart gekrümmten Substraten auf. Viel interessanter sind jedoch die im Bild unten rechts auftretenden Mikrorisse, welche vermutlich durch Volumenvergrößerung, in Folge der Sauerstoffeinlagerung durch die Auslagerung an Luft, zu Stande kamen. Diese werden an der oxidisch aufgetragenen Deckschicht im Bild unten links nicht beobachtet, müssen jedoch in den darunterliegenden metallisch aufgetragenen Schichten ebenfalls auftreten. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass auch in diesen dünnen metallischen Zwischenschichten monokline Phasen auftreten und für die Risse ursächlich sind (unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, Temperaturänderungen), diese jedoch mit dem XRD nicht mehr aufgelöst werden

können. Diese auftretenden Mikrorisse in den metallisch abgeschiedenen Schichten scheinen den Elektrolytverbund mechanisch nicht zu schwächen. Derart hergestellte Zellen konnten auch elektrochemisch untersucht werden und wiesen hierbei die besten Ergebnisse auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es nach einer Auslagerung an Luft, bei metallisch aufgetragenen Schichten mit einer Dicke von ca. 1,5 μm , bereits zu Abplatzungen kam und dies folglich zur Zerstörung des Elektrolyten führte. Aus diesem Grund werden für die metallisch aufgetragenen Deck- bzw. Zwischenschichten, Dicken von 300 bis 500 nm favorisiert, um einerseits eine Abplatzung zu verhindern und andererseits eine deutliche Strukturänderung hervorzurufen. In der Praxis werden derart hergestellte Elektrolyte nicht zusätzlich ausgelagert, sondern eine Sauerstoffeinlagerung findet während der ersten Betriebsphase der Zelle statt.

5.2. Elektrolytfertigung im Pilotmaßstab

5.2.1. Plasmadiagnostische Untersuchungen

Langmuir-Sonden-Messungen

Mit Hilfe von Langmuir-Sonden-Untersuchungen sollte die homogene Verteilung des Plasmas, bei konstant gehaltener Quellen-Leistung und konstant gehaltenem Reaktivgasfluss, untersucht werden. Die Messungen hierzu wurden einerseits im metallischen Betrieb der Quelle (0 sccm O_2) und andererseits im reaktiven Quellbetrieb (100 sccm O_2) durchgeführt. Des Weiteren wurde eine Quellenleistung von 6500 W und ein Prozessgasfluss von 6500 sccm Argon eingestellt, da dies die anfangs verwendeten Standardparameter waren. Es wurden sechs unterschiedliche Messpositionen betrachtet, wobei jeweils drei Messpunkte lateral entlang der Quelle (oben (+16 cm), mittig (0 cm), unten (-16 cm)) positioniert wurden. Deren Abstände von der stirnseitigen Quellenkante betragen einmal vier und einmal fünf Zentimeter. Die Abstände wurden deshalb gewählt, weil sich in diesem Bereich auch die Substratoberflächen, welche in der Regel durch eine Pendelbewegung vor

der Quelle beschichtet werden, befinden.

Im metallischen Betrieb der Quelle konnten über alle sechs Messpositionen Plasmadichten von 1 bis $3 \cdot 10^{11}$ Elektronen cm^{-3} und 1 bis $7 \cdot 10^{10}$ Ionen cm^{-3} detektiert werden. Im reaktiven Betrieb waren die gemessenen Elektronendichten teilweise deutlich geringer und zeigten eine starke Schwankung über die einzelnen Messpositionen. Hierbei lagen die Messwerte in einem Intervall zwischen $2 \cdot 10^9$ und $2 \cdot 10^{11}$ Elektronen cm^{-3} . Die gemessenen Ionendichten zeigten im reaktiven Betrieb Werte von 1 bis $3 \cdot 10^{11}$ Ionen cm^{-3} , wobei hier keine derart hohen Abweichungen über die einzelnen Messpositionen beobachtet werden konnten.

Die gemessenen Elektronen- und Ionendichten wiesen bei gleich gewählten Quellenparametern teilweise große Unterschiede auf, welche vermutlich auf den hohen Prozessdruck von 0,5 mbar (50 Pa) und folglich einer Verletzung der physikalischen Annahmen der Langmuir-Sonden-Charakteristik zurückgeführt werden können^[70]. Aus diesem Grund sollte man lediglich relative Aussagen tätigen und die Ergebnisse mit Vorsicht betrachten.

Für die im reaktiven Betrieb auftretende hohe Inhomogenität der Elektronendichte wird der Sauerstoff verantwortlich gemacht, welcher als Elektronenfänger fungieren kann^[71]. Hierbei wird auf eine inhomogene Sauerstoffzuführung, welche durch die Geometrie der Reaktivgaseinspeisung bedingt sein könnte, hingewiesen. Diese vermutete inhomogene Sauerstoffzufuhr scheint jedoch im Beschichtungsprozess keine sichtbaren Änderungen der Elektrolytstruktur hervorzurufen.

Beim GFS-Beschichtungsprozess herrscht ein Prozessdruck von ca. 0,5 mbar (50 Pa), wodurch sich mit Gleichung 3.7 bei 300 K (Raumtemperatur) eine Neutralgasdichte von ca. $1,2 \cdot 10^{16}$ Teilchen cm^{-3} errechnet. Mittelt man die Elektronen- und Ionendichten über alle Messpunkte, so können sowohl mittlere Raumladungen ($\rho = n_i - n_e$) als auch mittlere Ionisierungsgrade (vgl. Gleichung 3.8) für den metallischen und für den reaktiven Quellenbetrieb berechnet werden. Diese so berechneten Werte sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Wie bereits zuvor erwähnt müssen diese Werte mit Vorsicht betrachtet werden und stellen lediglich Richtwerte (im Randschichtbereich um die Langmuir-Sonde) dar. Aus prozesstechnischer Sicht sind bei den Parametern Elektronenenergie

Tabelle 5.1.: Mittelwerte der gemessenen Ionen- sowie Elektronendichten bei metallischen und reaktiven Betrieb der Quelle - aus diesen Mittelwerten wurden Raumladungen und Ionisierungsgrade berechnet; Gemessene Minimalwerte und Maximalwerte des Floating-Potentials V_f , des Plasma-Potentials V_p und der Elektronenenergie kT_e - berechnete Mittelwerte aus diesen Messwerten; Berechneter Debye-Radius λ_d bei metallischem, sowie reaktivem Quellbetrieb; Berechnete mittlere Elektronen- und Ionengeschwindigkeit u_e , u_{bohm}

	0 sccm O ₂	100 sccm O ₂
mittlere Elektronendichte in cm ⁻³	2·10 ¹¹	2·10 ¹⁰
mittlere Ionendichte in cm ⁻³	4·10 ¹⁰	2·10 ¹¹
Raumladung ρ in cm ⁻³	-1,6·10 ¹¹	1,8·10 ¹¹
Ionisierungsgrad x	3·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁵
	min./max. Messwert	Mittelwert
Floating-Potential V_f in V	-1,2/1,0	-0,1
Plasma-Potential V_p in V	-2,3/1,9	0,0
Elektronenenergie kT_e in eV	0,0/0,3	0,1
	berechneter (Richt-)Wert	
λ_d bei 0 sccm O ₂ in m		5·10 ⁻⁶
λ_d bei 100 sccm O ₂ in m		2·10 ⁻⁵
u_e in m/s		2·10 ⁵
u_{bohm} in m/s		5·10 ²

bzw. Elektronentemperatur kT_e , Plasmapotential V_p und Floating-Potential V_f , lediglich die gemessenen Größenordnungen von Interesse. Die bei den Messungen auftretenden Minimalwerte, Maximalwerte und die daraus berechneten Mittelwerte (über alle Messungen und Messpositionen gemittelt) sind ebenfalls in Tabelle 5.1 dargestellt.

Die Elektronentemperatur kT_e liegt in der Größenordnung von 0,1 eV. Das Plasma-Potential V_p und das Floating-Potential V_f liegen im Bereich von 0 V. Auf Grund der niedrigen Potentialwerte wird aus dem Plasma nahezu keine kinetische Energie auf die Prozess-Ionen übertragen^[39]. Daraus folgt, dass die an das Substrat

angelegte Bias-Spannung im Großen und Ganzen die Qualität des aufwachsenden Elektrolyten bestimmen sollte.

Mit Hilfe der Gleichungen 3.9, 3.11 und 3.12 kann die Debye-Länge λ_d , die gemittelte Elektronengeschwindigkeit u_e und die Ionengeschwindigkeit nach Bohm u_{bohm} berechnet werden. In Tabelle 5.1 sind diese berechneten Parameter des Hohlkathodenplasmas dargestellt.

Der Debye-Radius ist im Vergleich zum Radius der Langmuir-Sonde (0,19 mm) verschwindend klein und somit sollte der linke Teil von Gleichung 4.3 erfüllt sein. Die mittlere freie Weglänge ist hingegen auf Grund der vielen unterschiedlichen Teilchen (e^- , Ar, Zr, O₂, Y,...), welche in unterschiedlichen Zuständen vorliegen (Ar, Ar*, Ar⁺, ...) quasi nicht bestimmbar. Man sollte jedoch davon ausgehen, dass auf Grund des hohen Prozessdrucks, der rechte Teil von Gleichung 4.3 nicht erfüllt wird.

OES-Messungen

Wird bei einer Quellenleistung von 6500 W, einem Prozessgasfluss von 6500 sccm und metallischem Quellbetrieb (0 sccm O₂) ein Hohlkathodenplasma erzeugt, so ist mit freiem Auge ein bläuliches Plasmaleuchten erkennbar. Bei anschließender Zugabe von Reaktivgas (z. B. 100 sccm O₂) wird eine schlagartige Farbänderung, hin zu einem rötlichen/violetten Plasmaleuchten, vollzogen. Dieser Farbumschlag zwischen metallischem und reaktivem Betrieb ist von den gewählten Parametern unabhängig. Aus diesem Grund sollten die beiden unterschiedlichen Farbspektren mit Hilfe eines OES aufgenommen und weiter untersucht werden. In Bild 5.16 sind ein oxidisches und ein metallisches Spektrum dargestellt.

Mittels OES ist ein deutlicher Unterschied zwischen metallischem und reaktivem Quellbetrieb erkennbar. Insbesondere sind bei reaktivem Betrieb die Emissionslinien im Wellenlängenintervall zwischen 550 nm und 725 nm deutlich stärker ausgeprägt, als bei metallischen Betrieb. Außerhalb dieses Wellenlängenintervalls

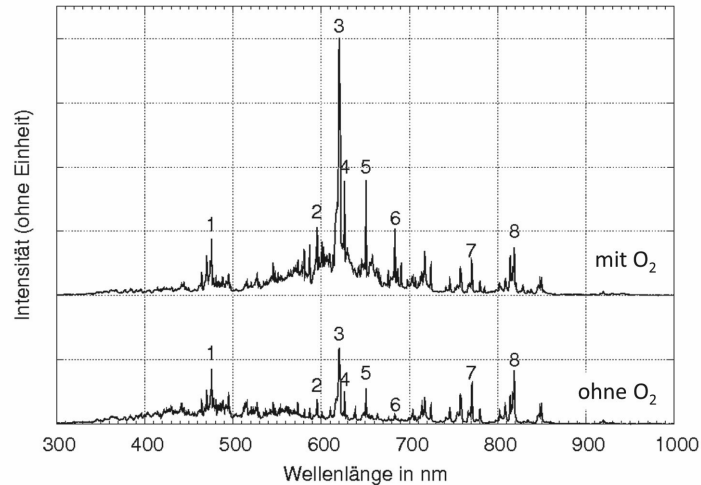


Abbildung 5.16.: OES-Spektren, aufgenommen während metallischem (0 sccm O₂) und reaktivem Betrieb (100 sccm O₂) der Quelle (Quellenleistung 6500 W, Prozessgasfluss 6500 sccm)

treten quasi keine Änderungen auf. Eine Zuordnung der am stärksten ausgeprägten Emissionslinien ist in Tabelle 5.2 gegeben.

Laut Auswertesoftware (PLASUS SpecLine Version 2.1) resultiert der Maximal-Peak bei 620,2 nm aus einfach ionisiertem Argon und steigt in reaktivem Betrieb der Quelle stark an. Ob jedoch tatsächlich mehr Argon-Ionen vorhanden sind, kann auf Grund dieser OES-Ergebnisse nicht abgeleitet werden.

Hierbei stellt sich nun die Frage, ob es möglich wäre, das OES auch im Zuge einer Qualitätssicherung zu benutzen. Aus diesem Grund wurden die Quellenleistung, der Prozessgasfluss, der Reaktivgasfluss, der Abstand zur Quelle, die laterale Verteilung der Quelle, aber auch das Zeitverhalten des Spektrums in Bezug zu Standardparametern untersucht. Hierbei zeigte sich, dass sich die Form des Spektrums lediglich bei einer Änderung des Reaktivgasflusses verändert.

Für die Auswertung sollte nun die „Leuchtstärke“ des Plasmas herangezogen werden. Hierzu wurde die Fläche unter den jeweiligen Spektren aufsummiert und diese in Relation zur Fläche bei gewählten Standardparametern der jeweiligen

Tabelle 5.2.: Zuordnung der am stärksten ausgeprägten Emissionslinien aus Bild 5.16; Auswertesoftware PLASUS SpecLine Version 2.1; I. . .neutrale Atome; II. . .einfach ionisierte Atome; III. . .doppelt ionisierte Atome

	Wellenlänge	Ursprung			Wellenlänge	Ursprung	
1	475,8 nm	Ar I	Ar II	5	650,8 nm	Ar II	O III
2	595,0 nm	Ar I	Y I	6	683,9 nm	Ar II	
3	620,2 nm	Ar II		7	770,5 nm	Ar I	Zr I
4	626,5 nm	O I		8	818,9 nm	Zr I	

Versuchsserie gesetzt. Hierbei zeigte sich, dass mit steigender Quellenleistung die „Leuchtstärke“ linear zunimmt, mit zunehmender Entfernung zur Quelle, nimmt sie hingegen stark ab. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass eine Erhöhung und eine Erniedrigung sowohl des Reaktivgasflusses als auch des Prozessgasflusses, den Wert für die „Leuchtstärke“ bezüglich der gewählten Standardparameter verringert. Dies bedeutet, die empirisch entwickelten Parameter wurden scheinbar derart gesetzt, dass diese jeweils mit einem Maximum der Leuchtstärke einher gehen. Des Weiteren ist interessant, dass der laterale Verlauf der Leuchtstärke mit dem in Kapitel 5.2.2 dargestellten Schichtdickenverlauf (bei gleich gewählten Parametern und Prozessgas-Einlassdüsen) relativ gut übereinstimmt. Eine Messung der „Leuchtstärke“ in Abhängigkeit der Betriebsdauer zeigte ein sehr konstantes Zeitverhalten der Quelle. Die hier beschriebenen Zusammenhänge sind an Hand von Diagrammen im Anhang A.2, A.3 und A.4 dargestellt.

5.2.2. Anpassung der Schichtdickenverteilung

Die in der Pilotfertigungsanlage installierte GFS-Quelle hat eine Baulänge von 400 mm, wobei eine effektive Länge von ca. 320 mm zur Beschichtung genutzt werden sollte. Vor der Quelle pendeln zwei Substrathalter, welche für eine gleichmäßige Beschichtung der darauf gespannten Substrate sorgen. Für die Untersuchung des Pendeleinflusses auf die abgeschiedene Schichtdicke wurden anstatt der Substrate,

gewalzte ITM-Bleche auf die Substrathalter gespannt und mit einer ca. $1\ \mu\text{m}$ dicken 8YSZ-Schicht beschichtet. Anschließend wurden in Quellenmitte, am jeweils linken sowie rechten Rand beider Bleche, Proben für Querschliffe entnommen und die abgeschiedene Schichtdicke im REM vermessen. In Bild 5.17 sind derartige Dickenverläufe bzw. Einflüsse der Pendelbewegung dargestellt.

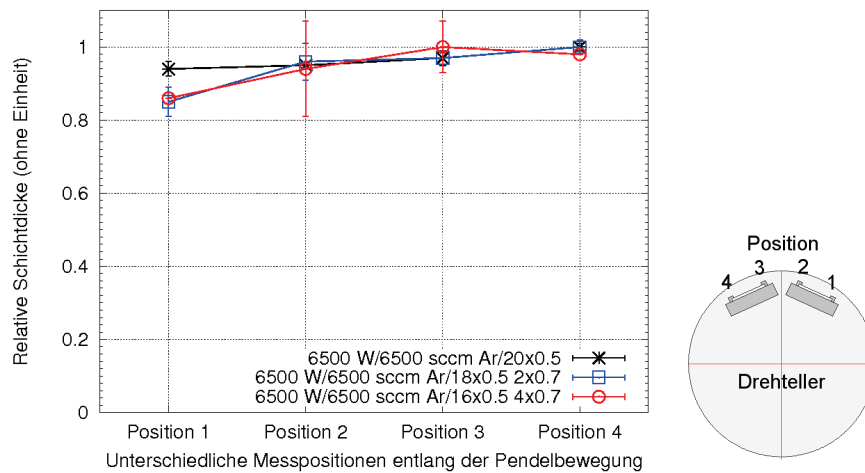


Abbildung 5.17.: Einfluss der Pendelbewegung auf die abgeschiedene Schichtdicke entlang zweier auf einem Drehteller montierten Substrathalter

Die jeweils maximal auftretende Schichtdicke der vier entnommenen Proben eines Beschichtungsversuchs wurde auf eins normiert und die restlichen Schichtdicken in einem relativen Bezug zu dieser dargestellt. Wie man erkennen kann, ist der Pendeleinfluss relativ gering und weicht entlang der Pendelbewegung (Außenränder der Substrathalter) um weniger als 15% ab. Im Zuge einer weiteren Industrialisierung der Anlage könnte möglicherweise ein Kettenantrieb mit einer kontinuierlichen Rotationsbewegung zum Einsatz kommen, wodurch der Einfluss der Pendelbewegung vollständig ausgeschaltet werden könnte.

Zusätzlich zu der durch die Pendelbewegung verursachten Schichtdickenvariation überlagert sich der Einfluss eines sich lateral über die Quellenlänge inhomogen ausbildenden Hohlkathodenplasmas und folglich einer inhomogenen Schichtdickenverteilung. Die Ausbildung des Plasmas kann einerseits durch eine Leistungsvariation der Quelle und andererseits durch eine Durchmesservariation der Gaseinlassdüsen des Prozessgases, sprich folglich der Strömungsverteilung des Prozessgases, beeinflusst werden. Gleich wie bei der Bestimmung des Pendeleinflusses auf die Schichtdicke wurden auch hier gewalzte ITM-Bleche auf die Substrathalter gespannt und eine ca. 1 μm dicke SYSZ-Schicht abgeschieden. Anschließend wurden entlang der Quelle jeweils sieben bis elf Proben entnommen, Querschliffe hergestellt und mittels REM der Schichtdickenverlauf entlang der Quelle bestimmt. In Bild 5.18 sind mehrere solcher Verläufe dargestellt, wobei einerseits die Quellenleistung variiert und andererseits unterschiedliche Prozessgas-Einlassdüsen verwendet wurden.

Wie beim Abgleich der Pendelbewegung wurde auch hier die maximal gemessene Schichtdicke des jeweiligen Beschichtungsversuchs zur besseren Darstellung auf eins normiert und die restlichen Messwerte bezüglich diesem dargestellt. Es bildet sich bei einer Leistung von 6,5 kW und den standardmäßig verwendeten 20 Prozessgas-Einlassdüsen, mit einem Durchmesser von jeweils 0,5 mm, in Quellenmitte eine deutlich dickere Schicht als zu den Rändern hin aus. Eine Erhöhung der Prozessgas-Einlassdüsendurchmesser in Quellenmitte (4 x 0,7 mm + 16 x 0,5 mm) konnte hierbei keine wirkliche Verbesserung erzielen.

Durch eine Leistungserhöhung von 6,5 kW auf 8,5 kW, bei verwendeten Standard-Prozessgas-Einlassdüsen (20 x 0,5 mm), bildete sich erstmals ein Plateau bezüglich der Schichtdickenverteilung in Quellenmitte aus, wobei das Plasma quasi zu den Quellenrändern „hingedrückt“ wurde. Eine anschließende Erhöhung der Prozessgasdüsendurchmesser in Quellenmitte (4 x 2 mm + 16 x 0,5 mm) reduzierte den positiven Effekt der Leistungserhöhung und die Schichtdicke in Quellenmitte stieg im Verhältnis zu den Quellenrändern wieder an. Dies zeigt ein gegenteiliges Verhalten, als erfahrungsgemäß an anderen Anlagen mit kleineren Quellen beobachtet wird.

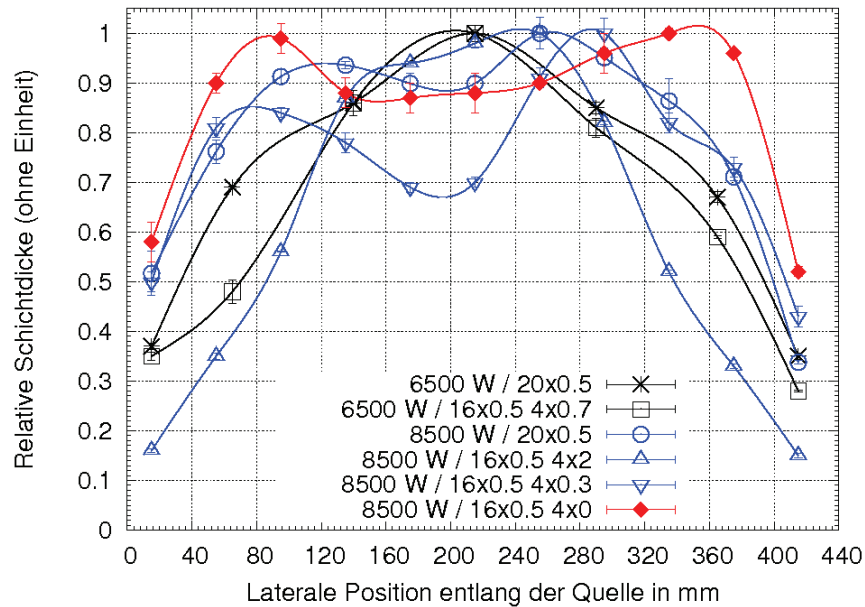


Abbildung 5.18.: Einfluss der Quellenleistung und der Prozessgas-Einlassdüsen (Anzahl und Durchmesser) auf die entlang der Quelle abgeschiedene Schichtdicke

Gute Ergebnisse konnten bei erhöhter Leistung auf 8,5 kW und Verringerung der Prozessgasdüsendurchmesser in Quellenmitte (4 x 0,3 mm + 16 x 0,5 mm) erreicht werden. Die besten Ergebnisse lieferte ein verschließen der Prozessgas-Einlassdüsen in Quellenmitte (4 x 0 mm + 16 x 0,5 mm) bei 8,5 kW. Mit Hilfe der Anpassung der Quellenleistung und der Prozessgasströmung durch Variation der Prozessgas-Einlassdüsen ist es nun möglich, über eine Beschichtungslänge von 320 mm eine laterale Schichtdickenabweichung von lediglich ca. 15% zu gewährleisten.

5.2.3. Parameterstudie im Pilotmaßstab

Die gemessenen Leckraten von 75 mm x 75 mm Halbzellen, welche im Zuge einer Parameterstudie durch Variation von Bias-Spannung und Beschichtungsdauer, mit Hilfe von neun Beschichtungsversuchen hergestellt wurden, sind sowohl für

AV 4, als auch für AV 6 in Bild 5.19 dargestellt (Δp : 100 hPa, Prüffläche 22,3 cm², Raumtemperatur).

Betrachtet man die AV 6, so fällt die Leckrate bei einer Bias-Spannung von 90 V, sowie bei 115 V, mit zunehmender Beschichtungsdauer kontinuierlich ab. Bei langer Beschichtungsdauer und hoher Bias-Spannung (135 V) wird die Leckrate sprunghaft schlechter. Dies führt man auf Abplatzungen des Elektrolyten zurück, da die hohe Schichtdicke zusammen mit hohen Eigenspannungen (hohe Bias-Spannung) den Untergrund bereits zu sehr belasteten. Des Weiteren erkennt man, dass der Elektrolyt, welcher mit geringer Bias-Spannung und geringer Schichtdicke hergestellt wurde, ebenfalls eine schlechte Leckrate aufweist. Diese schlechte Leckrate resultiert jedoch einerseits aus einer unvollständigen Abdichtung der Anode und andererseits auf Grund geringer Bias-Spannung, aus einem an sich undichten Elektrolyten. Die besten Ergebnisse erreichte man bei einer relativ langen Beschichtungsdauer und mittlerer bzw. geringer Bias-Spannung. Durch eine Erhöhung der Beschichtungsdauer und folglich der Elektrolytdicke, könnte man vermutlich noch dichtere Elektrolyte herstellen. Dies wird jedoch auf Grund des dadurch steigenden ohmschen Verlusts im Zellbetrieb^[23, 24] hier nicht weiter verfolgt.

Betrachtet man die AV 4, so weisen jene Elektrolyte, welche mit geringer Beschichtungsdauer (Schichtdicke) hergestellt wurden, die schlechtesten Leckraten auf. Mit zunehmender Schichtdicke werden auch die gemessenen Leckraten stetig besser. Dies bedeutet, dass man auf Grund der größeren Anodenstruktur (im Vergleich zu AV 6) dickere Elektrolytschichten für die Herstellung guter Zellen benötigt (vgl. Kapitel 5.1.1). Vermutlich könnte man durch eine weitere Erhöhung der Beschichtungsdauer (mehr oder weniger unabhängig von der Bias-Spannung) gleich gute Leckraten wie bei AV 6 erreichen. Des Weiteren erkennt man, dass die Leckraten bei Zellen, welche mit 90 V hergestellt wurden, schlechtere Ergebnisse zeigen, als jene Zellen, welche man mit höherer Bias-Spannung fertigte.

In Bild 5.20 sind die gemessenen Leckraten der sechs Substrate mit AV 6, aus Beschichtungsversuch 10, über die Position der beiden Substrathalter dargestellt.

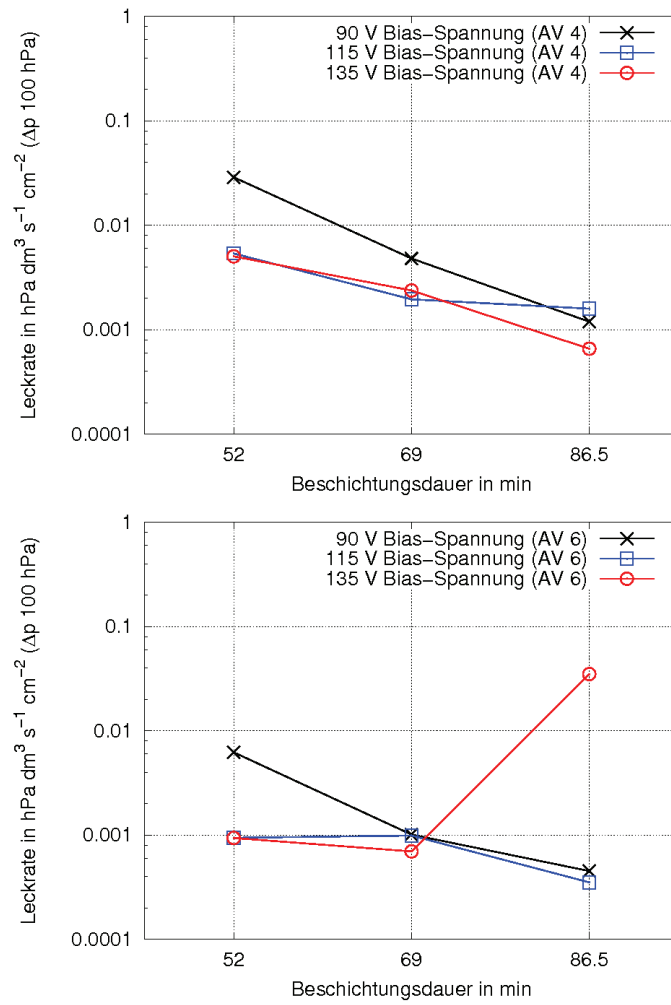


Abbildung 5.19.: Gemessene Leckraten an 75 mm x 75 mm Halbzellen bei unterschiedlicher Beschichtungsdauer und unterschiedlicher Bias-Spannung (Δp : 100 hPa, Prüffläche 22,3 cm², Raumtemperatur); AV 4 (oben); AV 6 (unten)

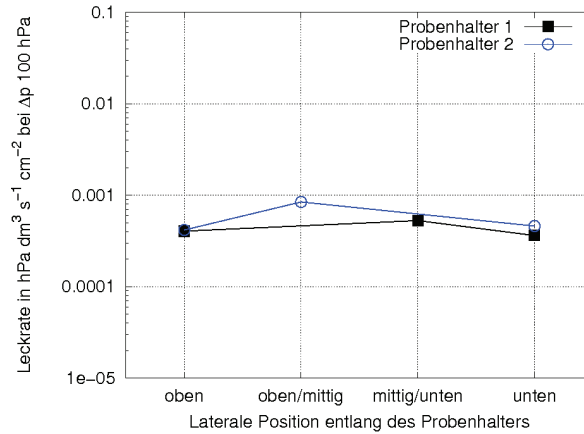


Abbildung 5.20.: Leckrate von sechs 75 mm x 75 mm Halbzellen über die Beschichtungsposition der beiden Substrathalter (Δp : 100 hPa, Prüffläche 22,3 cm², Raumtemperatur)

Die Schwankungsbreite der gemessenen Leckraten über die laterale Position beider Substrathalter ist sehr gering und die in Kapitel 5.2.2 durchgeführte Anpassung der lateralen Schichtdickenverteilung kann als Erfolg angesehen werden.

Abschließend wurden die tatsächlichen Schichtdicken in Abhängigkeit von Beschichtungsdauer und Bias-Spannung im REM an Hand von Querschliffen vermessen. Hierbei beschränkte man sich auf AV 6 und führte an einer als Referenz dienenden Probe mit AV 4 eine Vergleichsmessung durch. In Bild 5.21 sind die gemessenen Schichtdicken dargestellt.

Die Schichtdicke steigt mit zunehmender Beschichtungsdauer im Mittel linear an. Die unterschiedliche Bias-Spannung wirkt hierbei wie eine Schwankungsbreite, wobei kein Zusammenhang zwischen angelegter Bias-Spannung und effektiver Schichtdicke zu erkennen ist. Auch die etwas höhere Schichtdicke von AV 4 wird auf die Schwankungsbreite zurückgeführt.

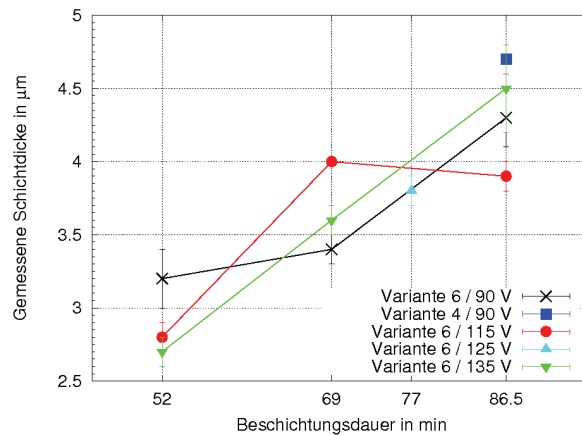


Abbildung 5.21.: Gemessene Schichtdicke bei unterschiedlich gewählter Prozessdauer und Bias-Spannung

5.3. Elektrochemische Charakterisierung

5.3.1. Einzelzelluntersuchung am KIT

In Bild 5.22 ist die U/I-Kennlinie einer MSC, mit einem auf AV 6 abgeschiedenen Elektrolyten (ca. 4 µm oxidisch, homogen aufgebracht), bei einer Solltemperatur von 850 °C dargestellt.

Die Messfläche betrug 16 cm² und es wurde 1 nlm Luft kathodenseitig und 1 nlm H₂ anodenseitig zugeführt, wobei man eine Feuchte von 3% (H₂O) einstellte. Wie man erkennen kann, weist die Zelle eine hohe offene Zellspannung (OCV bei 0 A cm⁻²) von 1,144 V auf. Dieser hohe OCV-Wert resultiert unter anderem aus einer guten Gasdichtheit des Elektrolyten bei 850 °C. Bei einer Spannung von 0,7 V zeigt die Zelle eine Stromdichte von 1,563 A cm⁻² und damit eine Leistungsdichte von 1,094 W cm⁻² und einen ASR (Area Specific Resistance) von 0,186 Ω cm². Wie man an Hand der hier dargestellten Leistungsdaten erkennen kann, weisen MSCs mit GFS-Elektrolyten, auf Grund der hohen erreichbaren Leistungsdichten,

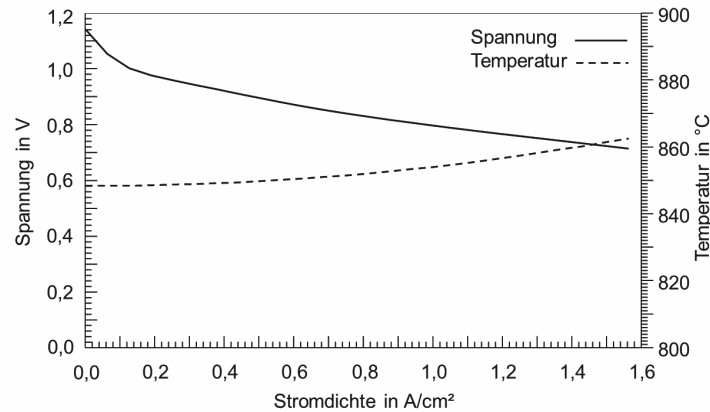


Abbildung 5.22.: Einzelzelmessung, durchgeführt am KIT; Messfläche 16 cm²; $T_{\text{soil}}=850$ °C; kathodenseitig: 1 nlm Luft; anodenseitig: 1 nlm H₂, 3% Feuchte (H₂O)

ein hohes Potential für zukünftige Anwendungen im mobilen Bereich auf.

5.3.2. Stackuntersuchung in Jülich

Die Ergebnisse eines in Jülich aufgebauten und charakterisierten 2-Ebener-Stacks im MSC-Kassettdesign sind in Bild 5.23 gezeigt.

Im oberen Teil des Bildes wird der Spannungsverlauf der beiden Zellen des 2-Ebener Stack über die Zeit dargestellt. Auf Grund von Problemen bei der Potentialabnahme sank zu Beginn der Einlaufphase die Spannung von Zelle 1 stetig ab, was im Bild deutlich zu erkennen ist. Nach Behebung dieses Problems konnte die Einlaufphase fortgesetzt werden und es stellten sich bei beiden Zellen Spannungswerte von ca. 1 V ein, welche während der Einlaufphase weiter anstiegen, sodass schlussendlich beide Zellen Spannungswerte größer 1 V aufwiesen. Diese hohen Spannungswerte resultierten unter anderem aus niedrigen Leckraten beider Elektrolyte bei gegebener Betriebstemperatur. Nach der ca. hundertstündigen Einlaufphase wurden erste U/I-Kennlinien bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen von $T_{\text{soil}}=800$ °C, 750 °C und 700 °C aufgenommen. Diese Kennlinien sind

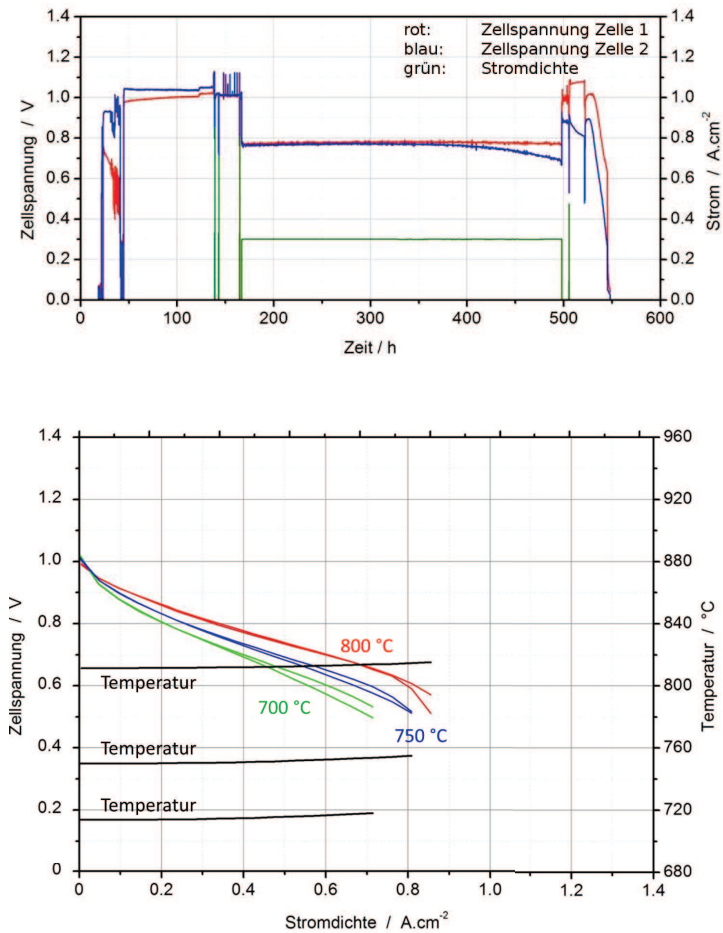


Abbildung 5.23.: Stackmessung, durchgeführt in Jülich; Messfläche $2 \times 84 \text{ cm}^2$; kathodenseitig: 10 nlm Luft; anodenseitig: 2 nlm H_2 , 2 nlm Ar, 10% Feuchte (H_2O); Betrieb des Stacks (oben); Aufnahme von U/I-Kennlinien bei $T_{\text{soil}}=800 \text{ °C}$, 750 °C und 700 °C (unten)

in Bild 5.23 unten dargestellt. Bei höheren Betriebstemperaturen weisen die Zellen höhere Stromdichten auf, wobei zwischen den beiden Ebenen jeweils nur minimale Unterschiede im Verlauf der Kennlinien auftraten. Bei 800 °C und 0,7 V liefert der Stack eine Leistungsdichte von ca. 420 mW cm⁻². Dies ist deutlich weniger als derart hergestellte Zellen im Einzelzelltest liefern und deutet auf ein noch in weiten Bereichen verbesserbares Stackdesign hin (zu hoher Kontaktwiderstand). Auf Grund der progressiven Alterung von Zelle 2 wurde der Stack nach 381 h (unter Belastung) abgeschaltet. Erste Nachuntersuchungen des Stacks wurden in Jülich durchgeführt, wobei die progressive Alterung auf Probleme mit der Glaslotfüugung zurückgeführt werden konnte.

Die hier dargelegten Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung demonstrieren eindrucksvoll die hohe Funktionstauglichkeit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Elektrolyte.

5.4. Simulation der Schichtbildung

Im Zuge dieser Arbeit stellte sich die Frage, inwiefern sich die in Kapitel 5.1.1 gezeigten Ergebnisse bezüglich der Abdichtung einer porösen Anode mit Hilfe eines rein oxidisch aufgetragenen PVD-Elektrolyten (mit konstanten Abscheideparametern), in einen mathematischen Zusammenhang bringen lassen, bzw. mit Hilfe einer Simulation untermauert werden könnten.

Wie experimentell nachgewiesen wurde (Kapitel 5.1.1), bestimmt der poröse Untergrund im Wesentlichen die Struktur-Eigenschaften eines darauf aufgetragenen PVD-Elektrolyten. Für die Herstellung des Untergrunds wird Nickel- und 8YSZ-Pulver mit Hilfe organischer Materialien (Binder, Lösungsmittel, ...) zu einer Paste verarbeitet und diese mit einem Siebdruck-Verfahren auf das Trägermaterial (Metallsubstrat) aufgebracht. Bei einem anschließenden Sinterschritt brennen einerseits die organischen Materialien aus und andererseits findet eine Versinterung der Nickel- und 8YSZ-Partikel statt, wodurch ein mechanisch stabiler, poröser Anodenuntergrund entsteht. Da bei (stabilen) Pasten, die Pulverpartikel statistisch homogen in der organischen Matrix verteilt sind, ist auch nach der Sinterung

keine geometrische Ordnung der versinterten Ni- bzw. 8YSZ-Partikel gegeben. Aus diesem Grund wurde der Einfluss dieses vollkommen ungeordneten Untergrunds auf die notwendige Mindestschichtdicke des Elektrolyten, welche zum Abdichten der Anode notwendig ist, mit Hilfe einer Simulation beschreiben.

Bei der Programmierung wurde die Eigenschaft genutzt, dass im Zuge der Industrialisierung und der folglich niedrig gewählten Beschichtungstemperatur (möglichst geringere Prozesszeiten), die Beschichtung in Zone I des Zonenmodells nach Thornton stattfindet^[100, 101, 102]. Dies bedeutet, dass auf Grund der geringen Mobilität der Adatome überwiegend geometrische Abschattungseffekte bei der Schichtbildung zum Tragen kommen^[100, 101, 102], wodurch in der Simulation die Beweglichkeit vollkommen vernachlässigt wurde und eine Konzentration auf die geometrischen Abschattungseffekte stattfand.

Um einen Abgleich von Simulation und experimentellen Ergebnissen überhaupt erst zu ermöglichen, lag das Hauptaugenmerk bei der Umsetzung bzw. Programmierung darin, die Simulation auf möglichst wenige Einflussparameter zu reduzieren. Im ersten Teil der Simulation sollte mit Hilfe der beiden Parameter Partikelradius und Materialanteil („Volumen =Materialanteil+Porosität“), eine mathematische Repräsentation der porösen Anode generiert werden.

Im anschließenden zweiten Teil sollte ein rekursiver Wachstumsalgorithmus auf diese Anode angewendet und das Elektrolytwachstum simuliert werden. Hierbei sollten lediglich zwei Parameter in die Elektrolytsimulation mit eingehen, einerseits die Anzahl der rekursiven Algorithmdurchläufe, welche die Dicke des Elektrolyten definiert, andererseits ein Parameter, welcher das Aufwachsen des PVD-Elektrolyten normal zur Wachstumsrichtung beschreibt.

Im dritten Teil sollte versucht werden aus dem aufgewachsenen Elektrolyten einen Wert für die Leckrate zu generieren, welcher aus der „Dichte“ bzw. der „Qualität“ des simulierten Elektrolyten hervorgeht und für einen Abgleich mit dem Experiment herangezogen werden kann.

Insbesondere sollte mit Hilfe der Simulation der Einfluss unterschiedlicher Anodenstrukturen auf die Mindestschichtdicke des Elektrolyten untersucht werden. Sofern möglich, sollte ein Abgleich mit experimentellen Ergebnissen an Hand von REM-

Schliffen sowie Leckratenuntersuchungen stattfinden bzw. eine Erklärung geliefert werden, warum für Zellen mit guter Leckrate eine deutlich höhere Elektrolytdicke erforderlich ist, als auf Grund geometrischer Beobachtungen an REM-Schliffen nötig wäre.

5.4.1. Annahmen und Ablauf der Simulation

Die in dieser Arbeit dargestellte Simulation (Quellcode) ist im Anhang A beigefügt. Die Programmierung erfolgte in C++^[112], wobei die verwendeten Simulationsräume durch 3-dimensionale Arrays aufgespannt werden. In diesen Simulationsräumen können poröse Anodenschichten generiert, rekursive Wachstumsalgorithmen für den Elektrolyten angewendet und Werte für die Leckrate, zum Abgleich mit experimentellen Ergebnissen, berechnet werden. Die Simulationsräume sollten eine Größe von ca. 100 Punkten in X-, Y- und Z-Richtung aufweisen, wobei das Wachstum des Elektrolyten in Z-Richtung erfolgt. Eine höhere Anzahl an Punkten würde zwar bessere bzw. realitätsnähere Ergebnisse liefern, jedoch steigt die erforderliche Rechenzeit mit der Achsausdehnung sehr stark an.

Generierung einer porösen Anode

Da die verwendeten Anoden keine geometrische Ordnung zeigen, jedoch einen großen Einfluss auf den darauf aufgetragenen Elektrolyten haben, musste zu Beginn ein ähnlicher Untergrund generiert werden. Hierbei wurde angenommen, dass die poröse Struktur durch eine zufällige Verteilung einer Vielzahl von Kugeln unterschiedlicher Größe erzeugt werden könnte. Durch Angabe eines minimalen und maximalen Kugelradius (bzw. eines mittleren Kugelradius) und eines Materialanteils („Volumen = Materialanteil + Porosität“) werden solange Kugeln in den Simulationsraum geschrieben, bis der gewünschte Materialanteil der Anode erreicht ist. Anschließend wird die zufällige Verteilung der Kugelmittelpunkte in der XY-Ebene mittels Monte-Carlo-Integration überprüft^[113]. Bei der Generierung der Anode werden typische Formänderungen der Partikel, wie sie während des Sintervorgangs auftreten^[114, 115], vernachlässigt. Die derart generierte, stark vereinfachte Anode dehnt sich über die gesamte XY-Ebene des Simulationsraums aus

und wird in Z-Richtung durch eine Höhenangabe begrenzt, wobei diese natürlich kleiner als die Simulationsraumhöhe in Z sein sollte.

In Bild 5.24 sind die in einen Simulationsraum geschriebenen Kugelmittelpunkte sowie die geschriebenen Kugeln für einen Materialanteil von 0,5 (50%) und einem Partikeldurchmesser von ca. $2,5 \mu\text{m}$ gezeigt (Auswertung mit gnuplot, siehe A).

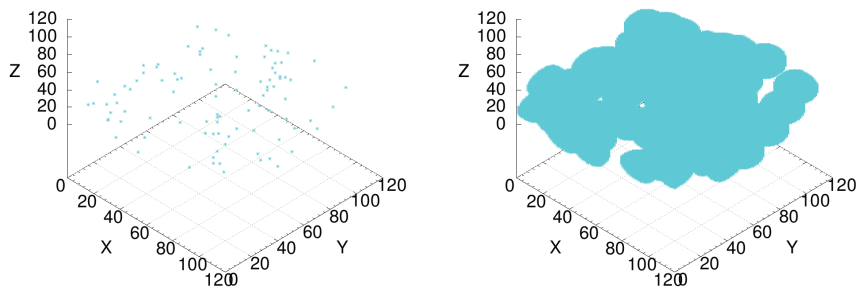


Abbildung 5.24.: Mittelpunkte der in den Simulationsraum geschriebenen Kugeln für die Generierung einer Anode (links); im Simulationsraum generierte Anode (rechts); Simulationsraumgröße 120 Punkte x 120 Punkte x 120 Punkte; Anodenhöhe 60 Punkte; 10 Punkte $\hat{=}$ $1 \mu\text{m}$; Materialanteil 0.5 (50%), Partikelradius 12-13 Punkte $\hat{=}$ $2,5 \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser

Die rein optisch homogen wirkende Verteilung der Mittelpunkte konnte mit Hilfe einer Monte-Carlo-Integration^[113] in XY-Ebene weitgehend bestätigt werden. Die Porosität der generierten Anode ist hier schlecht erkennbar bzw. verzerrt dargestellt, weshalb im weiteren Verlauf zur besseren Darstellung Querschnitte durch den Simulationsraum (in XZ-Ebene) gezeigt werden (Auswertung mit gnuplot, siehe A). In Bild 5.27 a ist der Querschnitt des Simulationsraums nach Anodengenerierung abgebildet. Hierbei wurde der Anode ein Dichtewert von drei zugewiesen, was rein darstellungsbedingt erfolgte. Bei dieser Darstellung ist die Porosität der generierten

Anode deutlich zu erkennen, wobei die Struktur des Querschnitts den experimentell an REM-Schliffen beobachteten Strukturen optisch recht nahe kommt.

Geometrisch bedingte Abschattungseffekte

Wie an Hand einer sphärischen Verunreinigung der Anodenoberfläche in Bild 5.7 deutlich zu erkennen ist, findet kein homogenes Aufwachsen des PVD-Elektrolyten über diese Verunreinigung statt. Dies kann man im Wesentlichen durch Abschattungseffekte, welche durch die geometrische Form der Verunreinigung hervorgerufen werden, erklären (vgl. dazu^[109, 110, 116, 117]).

Die verwendete Anode besteht aus geometrischer Sicht gesehen, aus lauter quasi sphärischen Partikeln, welche in der porösen Matrix fest verankert sind. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass hier die gleichen Abschattungseffekte wie an sphärischen Verunreinigungen auftreten und kein homogenes Aufwachsen eines PVD-Elektrolyten über die jeweils einzelnen Anodenpartikel erfolgt. In Bild 5.25 sind diese schematisch skizzierte Annahme und ein REM-Schliff eines GFS-Elektrolyten dargestellt.

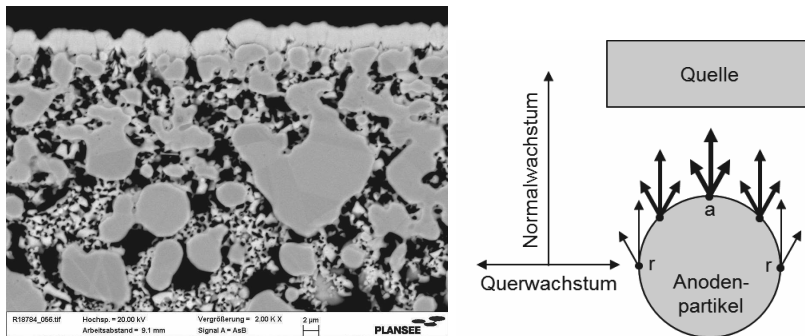


Abbildung 5.25.: REM-Schliff eines aufgetragenen GFS-Elektrolyten (links); Schematisch dargestelltes, lokal unterschiedliches Aufwachsverhalten an einem Anodenpartikel (rechts)

Dieses inhomogene Aufwachsverhalten ist im REM-Schliff des Elektrolyten ebenso beobachtbar. Somit nahm man zusätzlich an, dass der Elektrolyt an einem

Anodenpartikel bzw. einer Verunreinigung am jeweils geometrisch höchsten Punkt zur Quelle (a), qualitativ am hochwertigsten (dichtesten), aufwächst und der Dichte- bzw. Qualitätsverlauf hin zu (r) (zum „Äquator des Partikels“) stetig abnimmt (vgl. dazu ^[109, 110]).

Übertrieben gesagt bedeuten diese Annahmen, dass eine poröse Anode aus geometrischer Sicht gesehen, aus vielen wie in Bild 5.7 gezeigten „Verunreinigungen“ besteht. An diesen „Verunreinigungen“ findet jeweils ein Nodulwachstum statt, wobei in Summe eine zusammenhängende, dichte Elektrolytschicht gebildet wird.

Für die Simulation nahm man des Weiteren an, dass der maximale Dichtewert bei (a) und der minimale Dichtewert bei (r) für alle Partikel identisch, d.h. unabhängig vom Partikelradius, sein sollte. Da bei der Wachstumssimulation des PVD-Elektrolyten ein rekursiver Algorithmus ausgehend von den einzelnen generierten Partikeloberflächen der Anode angewendet wird, sollte schon zuvor allen Oberflächenpunkten ein Wert für die Dichte bzw. die Qualität des später aufwachsenden Elektrolyten zugewiesen werden. Dies bedeutet, dass man die hohen Dichtewerte an (a) mit den in der Regel niedrigeren Werten an (r) durch eine geeignete Funktion stetig verbinden muss. Da in der Natur häufig Normalverteilungen auftreten und es mit den gegebenen Mitteln nicht möglich war, eine Bestimmung des Dichte- bzw. Qualitätsverlaufs des PVD-Elektrolyten an einem einzelnen Anodenpartikel von (a) über (r) mit Messwerten zu verifizieren, wurde eine Normalverteilung^[113, 118]

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (5.1)$$

angenommen. Bei der Simulation ist die Dichteverteilung eines Anodenpartikels bezüglich (a) von Interesse, wodurch man $\mu=0$ setzen kann. Somit gehen in $f(x)$ lediglich zwei Parameter ein, wobei zum Einen der Parameter x den Abstand zu (a) beschreibt, zum Anderen σ den Funktionswert an $f(r)$ festlegen sollte. Da nur jene Werte von Interesse sind, welche innerhalb des jeweiligen Partikels liegen, kann x auf den jeweiligen Anodenpartikeldurchmesser $\pm r$ beschränkt werden. Nimmt man nun die Gleichung aus 5.1 und erweitert diese, einerseits um einen Normierungsparameter von 25,06628 und andererseits mit dem jeweiligen Partikelradius r zu

$$f(x) = 25.06628 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2r^2\sigma^2}} \text{ mit } -r \leq x \leq r, \quad (5.2)$$

so gilt für alle Partikel der Anode, insbesondere bei unterschiedlichen Radien, ein maximaler Dichtewert für die geometrisch höchsten Punkte $f(0) = 10$ und ein identischer Dichtewert bei $\pm r$. Hierbei hängt der Dichtewert bei $\pm r$ lediglich von σ ab, wodurch gilt $f(x = \pm r) = f(\sigma)$ und diese Gleichung für die Simulation verwendet werden konnte. In Bild 5.26 ist Gleichung 5.2 für variable r , konstant gehaltene σ , und für konstante r und variable σ dargestellt.

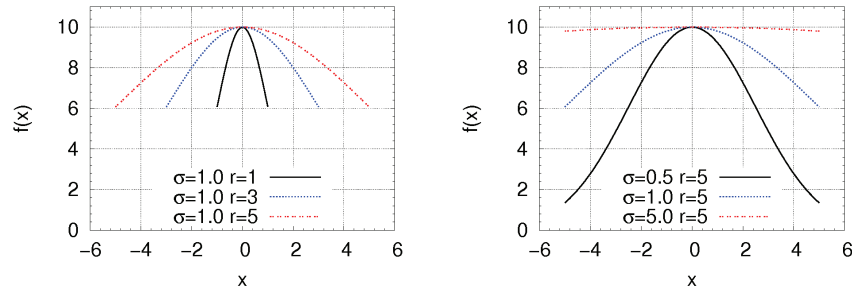


Abbildung 5.26.: Einfluss von Partikelradius r und Aufwachparameter σ auf den Funktionswert der modifizierten Normalverteilung; dieser Funktionswert wird den einzelnen Anodenpartikel zugeordnet, wodurch die Qualität des später aufwachsenden Elektrolyten beeinflusst werden kann; unterschiedliche r ($r=1$ bis $r=5$) bei $\sigma=1$ (links); unterschiedliche σ ($\sigma=1$ bis $\sigma=5$) bei $r=5$ (rechts)

Dies bedeutet, dass bei einer Wahl von $\sigma = 1$, der Elektrolyt an $\pm r$ mit einer ca. 0,6 fachen Dichte in Bezug zu (a) aufwächst. Bei höher gewählten σ -Werten wird die Dichte bzw. die Qualität des später aufwachsenden Elektrolyten, über das gesamte Anodenpartikel, d. h. von $-r$ bis r erhöht. Durch Wahl eines sehr hohen Werts für σ , wie z. B. $\sigma=1000$, wächst der Elektrolyt über das gesamte Anodenpartikel mit konstanter Dichte bzw. Qualität auf und die im Experiment beobachteten Abschattungseffekte, welche durch die Partikelform verursacht werden, schaltet man

so aus. Diese Funktion kann verwendet werden, um eine geometrisch notwendige Mindestschichtdicke des Elektrolyten bei gegebener Anode zu simulieren.

Eine Variation von σ kann am ehesten mit einer Variation der Bias-Spannung, oder auch der Substrattemperatur (indirekter Einfluss der Mobilität auf die Adatome) verglichen werden (vgl. dazu ^[75, 100, 102]). Hierbei ermöglicht σ die Qualität, bzw. die Dichte des simulierten Schichtwachstums, normal zur Wachstumsrichtung zu variieren.

In Bild 5.27 b und c ist der Querschnitt der Anode vor und nach Überlagerung mit einer Normalverteilungsfunktion dargestellt. Des Weiteren werden die Oberflächenpunkte der Anode im Querschnitt, nach Überlagerung mit der Normalverteilung, gezeigt. Die Zuweisung der Dichtefunktion wurde auf das gesamte Volumen der einzelnen Anodenpartikel angewendet, da dies programmiertechnisch am einfachsten zu realisieren war. Bei einer Überschneidung von Anodenpartikeln wurde den Raumpunkten die jeweils höhere Dichte der Normalverteilung zugeordnet. Für die Simulation des späteren Elektrolytwachstums sind jedoch lediglich die Oberflächenpunkte der einzelnen Anodenpartikel von Bedeutung.

Rekursives Wachstum des Elektrolyten

Auf die mit einer modifizierten Normalverteilung überlagerten Anode wird ein rekursiver Wachstumsalgorithmus für die Simulation des Elektrolyten angewendet, wobei angenommen wurde, dass der Elektrolyt über die gesamte Beschichtungsfläche mit gleicher Rate aufwächst. Hierbei gilt, je größer die gewünschte Elektrolytdicke, desto mehr Durchläufe des rekursiven Algorithmus werden benötigt. Ein Wachstum findet jedoch nur statt, wenn am Oberflächenpunkt eines Anodenpartikels quasi „freie Sicht“ zur Quelle existiert. Um alle Oberflächenpunkte aufzufinden, wird hierzu der gesamte Simulationsraum abgerastert, was bei größeren Simulationsräumen schnell zu langen Rechenzeiten führen kann. Ist „freie Sicht“ vorhanden, so werden je nach verwendetem Algorithmus, einerseits Punkte in Wachstumsrichtung, andererseits Punkte in Wachstumsrichtung mit gleichzeitiger Ausbreitung in die XY-Ebene generiert, wobei die Dichte eines generierten Punktes gleich der Dichte des Aus-

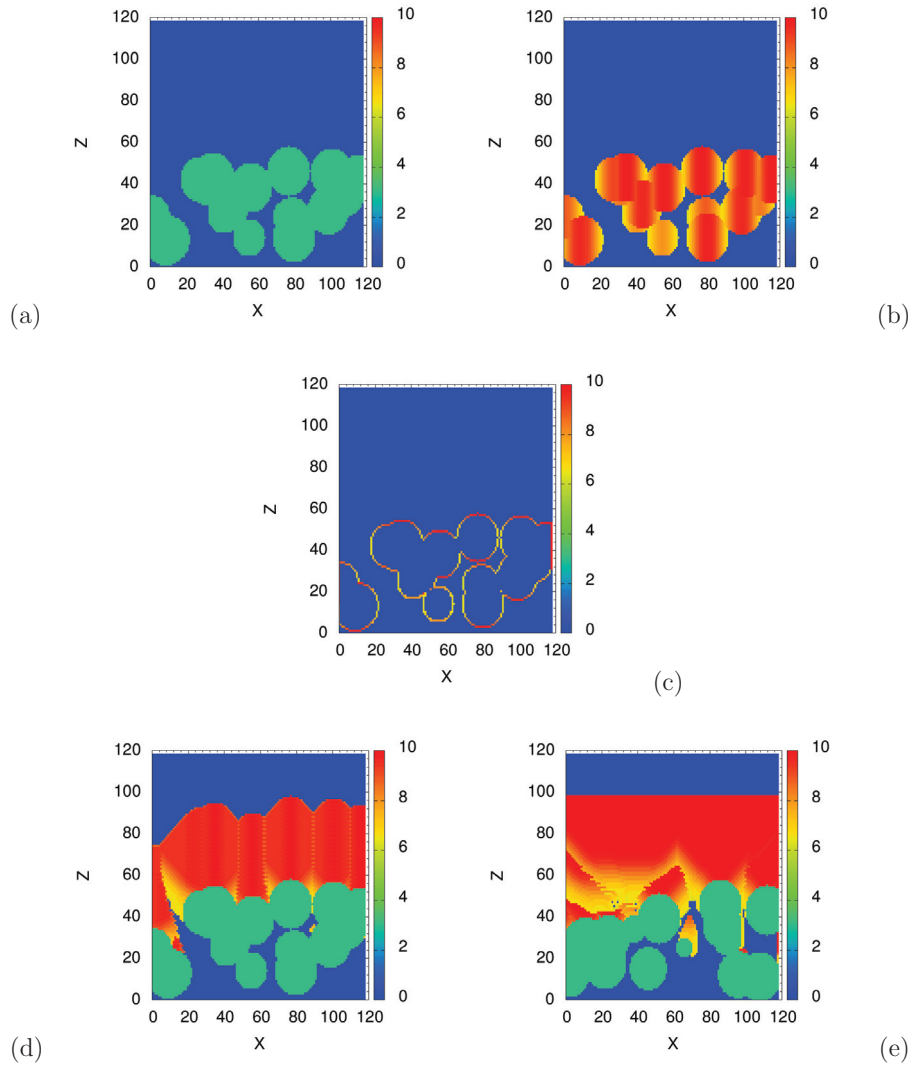


Abbildung 5.27.: Darstellung der Querschnitte ohne Interpolation; Simulationsraumgröße 120 Punkte x 120 Punkte x 120 Punkte; Anodenhöhe 60 Punkte; 10 Punkte $\hat{=}$ 1 μm ; Materialanteil 0.5 (50%); Partikelradius 12-13 Punkte $\hat{=}$ 2,5 μm Partikeldurchmesser; $\sigma = 1$

Generierte Anode: Querschnitt (a), Querschnitt mit Normalverteilung (b), Oberflächenpunkte mit Normalverteilung im Querschnitt (c)

Wachstumssimulation des Elektrolyten: Algorithmus 1: 20 Wachstumsschritte $\hat{=}$ 4 μm Elektrolythöhe (d), Algorithmus 2: 40 Wachstumsschritte $\hat{=}$ 4 μm Elektrolythöhe (e)

gangspunktes ist. Bei einem anschließenden Durchlauf des Algorithmus bilden unter anderem die zuvor generierten Punkte die „neue Oberfläche der Anode“. Treten bei der Generierung neuer Elektrolytpunkte räumliche Überschneidungen auf, so wird diesen Punkten per Definition der jeweils höhere Wert für die Dichte bzw. Schichtqualität zugeordnet. In Bild 5.28 sind zwei unterschiedliche Wachstumsalgorithmen dargestellt.

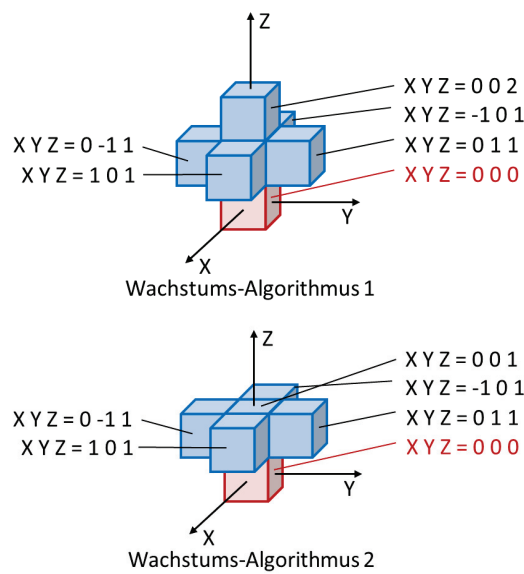


Abbildung 5.28.: Zwei unterschiedliche Wachstumsalgorithmen für die Simulation eines PVD-Elektrolyten auf porösem Untergrund; pro Durchlauf des rekursiven Algorithmus wächst der Elektrolyt um zwei (Algorithmus 1) bzw. um einen Punkt (Algorithmus 2) in Z-Richtung zur Quelle (der Ausgangspunkt ist rot eingezeichnet)

Für die Auswahl eines geeigneten Algorithmus wurden die simulierten Querschnitte mit den experimentell beobachteten Querschliffen (in der Regel REM) verglichen und deren Eignung festgelegt. In Bild 5.27 d und e ist das unterschiedliche Elektrolytwachstum der beiden in Bild 5.28 angeführten Algorithmen dargestellt.

Da bei jedem Simulationsdurchlauf die Anode neu generiert wird, zeigen die beiden dargestellten Anodenquerschnitte unterschiedliche Strukturen, was jedoch am allgemeinen Ergebnis der simulierten Elektrolyte wenig ändern sollte.

Beide Wachstumsalgorithmen erzeugen deutlich unterschiedliche Elektrolytstrukturen. Hierbei weist Algorithmus 1 eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen (insbesondere REM-Schliffe) auf, wodurch dieser auch für die hier gezeigten Arbeiten weiterverwendet wurde.

Definition einer Leckrate

Abschließend sollte dem Elektrolyten eine Leckrate zugewiesen werden. Hierbei geht man davon aus, dass die Dichte bzw. die Qualität des simulierten Elektrolyten einen Einfluss auf die zu simulierende Leckrate hat, wobei einem hohen Dichte- bzw. Qualitätswert eine niedrigere Leckrate zu Grunde gelegt wird, und einem niedrigen Dichte- bzw. Qualitätswert eine höhere Leckrate. Dazu betrachtet man die einzelnen Ebenen, welche normal zur Wachstumsrichtung des Elektrolyten liegen (vgl. dazu ^[109, 110]). Hierbei werden die in der jeweiligen XY-Ebene liegenden Dichtewerte des simulierten Elektrolyten aufsummiert und daraus jeweils eine spezifische Dichte berechnet. Des Weiteren nimmt man an, dass jene Ebene mit der größten spezifischen Dichte die Leckrate des Elektrolyten repräsentiert.

Bei der Wahl eines hohen σ -Werts kann die spezifische Elektrolytdichte einen Maximalwert von 10 (Normierung von Glg 5.2) erreichen und der simulierte Elektrolyt kann als vollkommen gasdicht angesehen werden. Die Differenz dieses maximal erreichbaren Werts (gasdicht), mit der höchsten auftretenden spezifische Ebenendichte des simulierten Elektrolyten, wird als Wert für die Leckrate herangezogen und könnte mit experimentell gemessenen Leckraten in Korrelation gebracht werden.

In Bild 5.29 sind so berechnete spezifische Leckraten in Wachstumsrichtung für unterschiedlich dick simulierte Elektrolyte, dargestellt.

Die Werte der spezifischen Leckraten fallen vom ursprünglichen Maximum, bei $Z=0$ ab, sobald erstmals Elektrolytmaterial auftritt und erreichen langsam ein

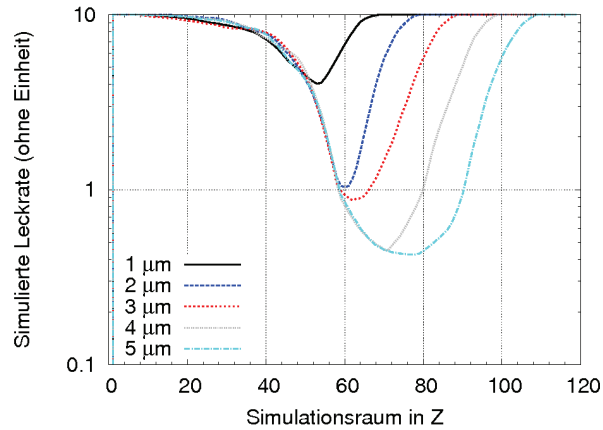


Abbildung 5.29.: Berechnete spezifische Leckraten in Wachstumsrichtung (entlang der Simulationsraumhöhe in Z), für unterschiedliche Elektrolytdicken; Simulationsraumgröße 120 Punkte x 120 Punkte x 120 Punkte; 10 Punkte $\hat{=}$ 1 μm ; Materialanteil 0,5 (50%); Partikelradius 12-13 Punkte $\hat{=}$ 2,5 μm Partikeldurchmesser; Anodenhöhe 60 Punkte; $\sigma=1$; Algorithmus 1; simulierte Elektrolythöhe von 1 μm , 2 μm , 3 μm , 4 μm und 5 μm durch Wahl von 5, 10, 15, 20 und 25 Wachstumsschritten

Minimum, welches für die eigentliche Leckrate des Elektrolyten herangezogen wird. Anschließend steigen die Werte wiederum an und erreichen folglich, bei vollständiger Abwesenheit von Elektrolytmaterial, wie zu Beginn, ein Maximum. Je dicker der simulierte Elektrolyt, desto niedriger werden die minimalen Leckraten, wobei hier algorithmusbedingt eine Sättigung auftritt.

Im Experiment zeigen die Anoden (ohne Elektrolyt) eine Leckrate in der Größenordnung von $10^{-1} \text{ hPa dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^2$ bei Δp : 100 hPa. Zwar haben die berechneten Werte der Leckrate per se keine Einheit, dennoch können diese mit einem Faktor von 0,01 multipliziert werden, sodass diese bei völliger Abwesenheit eines Elektrolyten ebenfalls einen Wert von 0,1 aufweisen. Bei geometrisch vollkommen dicht zusammengewachsenen Elektrolyten (hohen σ -Werten) können diese Leckraten einen Wert von 0 erreichen. Durch geeignetes Strecken dieser „Leckratenachse“, könnte unter Umständen auch ein Abgleich mit experimentellen Ergebnissen möglich sein.

5.4.2. Einfluss der Anode auf die theoretische Elektrolytdicke

Im Zuge der experimentellen Arbeiten stellte sich die Frage, wie dick aus geometrischer Sicht gesehen, ein Elektrolyt mindestens ausgeführt sein muss, um Anoden mit unterschiedlicher Porosität und unterschiedlichen Partikelgrößen abdichten zu können.

Hierfür wurde $\sigma=1000$ gewählt, um ein rein geometrisches Zusammenwachsen des Elektrolyten zu gewährleisten und dabei den Einfluss durch Abschattung (am Anodenpartikel selbst) außer Acht zu lassen. Man generierte Anoden mit Materialanteilen von 50%, 65% und 80% mit Partikeldurchmessern von 1 μm , 1,5 μm , 2 μm und 2,5 μm . Zudem simulierte man unterschiedliche Elektrolytdicken in 0,2 μm Schritten. Die Leckraten-Werte der Simulation wurden mit dem Faktor 0,01 multipliziert und sind in Bild 5.30 dargestellt (die errechneten Leckratenwerte wurden ansonsten nicht verändert).

Alle Kurven ab einer bestimmten Dicke des Elektrolyten weisen einen starken Abfall hin zu einem Wert kleiner als 10^{-6} auf. Dies bedeutet, dass die Elektrolyte bei dieser Dicke geometrisch „vollständig“ zusammengewachsen und somit quasi gasdicht sein sollten. Da die Elektrolytdickenvariation in 0,2 μm Schritten durchgeführt wurde, bekommt man ein Intervall für die Mindestschichtdicke, welche zwischen der Schichtdicke der letzten noch dargestellten Leckrate und einer um 0,2 μm größeren Schichtdicke liegt. Auf Grund dessen, dass bei jeder Simulation die Anode stets neu generiert wird, kann es bei Wiederholung der Simulationen zu einer Abweichung der minimal erforderlichen Schichtdicke in der Größenordnung von $\pm 0,2 \mu\text{m}$ kommen, dies ändert aber prinzipiell nichts an der allgemeinen Aussagekraft und könnte durch Verwendung größerer Simulationsräume vermutlich ausgeschlossen werden. Wie auch im Experiment beobachtet, so zeigt sich auch hier, dass die notwendige Elektrolytdicke stark von der Porosität und auch von der Partikelgrößenverteilung (bzw. diskrete Partikelgröße) der Anode abhängt.

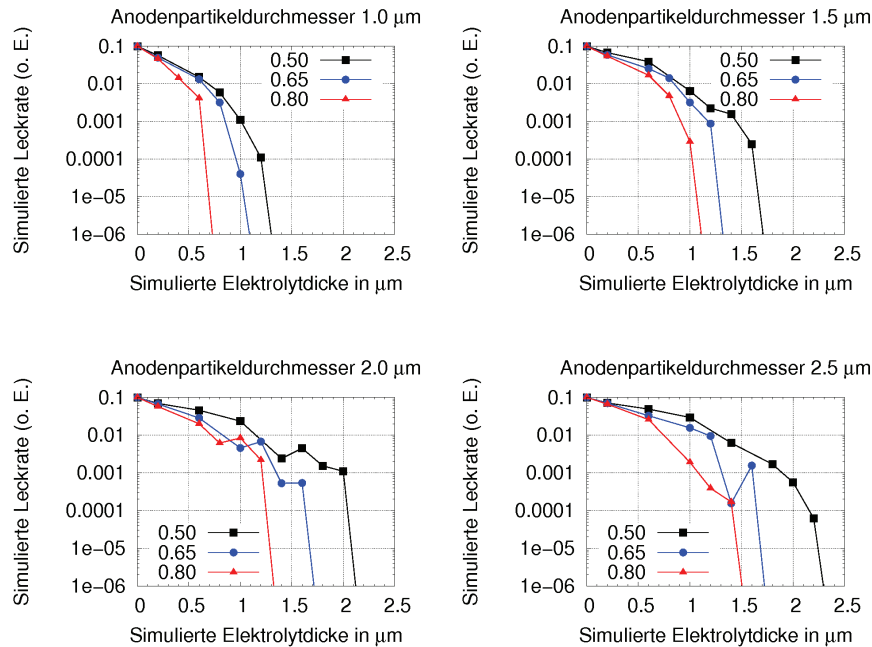


Abbildung 5.30.: Berechnete Leckraten simulierter Elektrolyte unterschiedlicher Dicke bei variablen Materialanteilen und Partikelradien der generierten Anode; Simulationsraumgröße 100 Punkte x 100 Punkte x 80 Punkte; Anodenhöhe 40 Punkte; 10 Punkte $\hat{=}$ 1 μm ; $\sigma = 1000$; Algorithmus 1; Anodenpartikelradius 5-6, 7-8, 10-11, 12-13 Punkte $\hat{=}$ 1 μm , 1,5 μm , 2 μm , 2,5 μm Partikeldurchmesser; Materialanteile 0,5 (50%), 0,65 (65%), 0,8 (80%); 1 bis 12 Wachstumsschritte $\hat{=}$ 0 bis 2,4 μm Elektrolytdicke

Die mit 1 μm Partikeln und 20% Porosität generierte Anode kann mit einem deutlich dünneren Elektrolyten abgedichtet werden, als die generierte Anode mit 2,5 μm Partikeln und 50% Porosität. Auf Grund vieler Annahmen, welche vermutlich niemals vollständig mit dem tatsächlichen Wachstumsverhalten im Experiment übereinstimmen können, darf man hier keine absoluten Werte für die notwendige Elektrolytdicke zu Grunde nehmen, sondern sollte relative Aussagen tätigen. Daraus folgt, dass die mit 2,5 μm großen Partikeln und 50% Porosität generierte Anode, aus rein geometrischer Sicht, einen ca. drei bis viermal so dicken Elektrolyten erfordern würde, als die generierte Anode aus 1 μm Partikeln und 20% Porosität.

Abschließend kann gesagt werden, dass je kleiner die Anodenpartikel und je geringer die Porosität der Anode, desto dünner können PVD-Elektrolyte ausgeführt werden. Dies stimmt mit experimentellen Erfahrungen überein, wird jedoch insofern eingeschränkt, als eine ausreichende Gasdurchlässigkeit der Anode eine wichtige Voraussetzung für die Funktion einer Brennstoffzelle darstellt.

5.4.3. Abgleich mit experimentellen Ergebnissen

In diesem Kapitel wurde versucht, unter Einbeziehung der experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 5.2, einen Abgleich zwischen Experiment und Simulation durchzuführen. Im Experiment konnte durch Variation von Bias-Spannung und Schichtdicke, bei ansonsten unveränderten Parametern, eine zweidimensionale Leckraten-Matrix für AV 4 und AV 6 erzeugt werden. Da AV 6 jedoch bei hohen Bias-Spannungen und langer Beschichtungszeit Abplatzungen des Elektrolyten zeigte, wurden für den hier dargestellten Abgleich die Ergebnisse von AV 4 verwendet. Die Schichtdicken wurden mit Hilfe von REM-Schliffen an AV 6 vermessen und auf Grund der hohen Schwankungsbreite über die jeweiligen Beschichtungszeiten gemittelt und sollten mit AV 4 vergleichbar sein.

Da der Abgleich mit AV 4 erfolgen sollte, wurde für die zu generierende Anode eine Porosität von 30% und ein mittlerer Partikeldurchmesser von 1,5 μm angenommen. Für den Abgleich variierte man σ von 1 bis 1000 und rasterte unterschiedliche Elektrolytdicken ab, wobei die simulierten Leckraten mit einem Faktor von 0,01 multipliziert wurden (vgl. Kapitel 5.4.1). In Bild 5.31 sind die gemessenen Leckraten aus dem Experiment sowie die simulierten Leckraten (eigentlich haben diese keine Einheit) gezeigt, wobei die simulierten Elektrolytdicken für gleiche σ verbunden wurden.

Man erkennt, dass bis zu einer Elektrolyt-Dicke von 1 μm alle berechneten Leckraten relativ gleichmäßig absinken und anschließend auf ein Niveau fallen, welches für höheres σ tiefer und für niedrigeres σ höher liegt. Mit weiter zunehmender Elektrolyt-Dicke wird dieses Niveau gehalten oder fällt minimal ab, was auf den

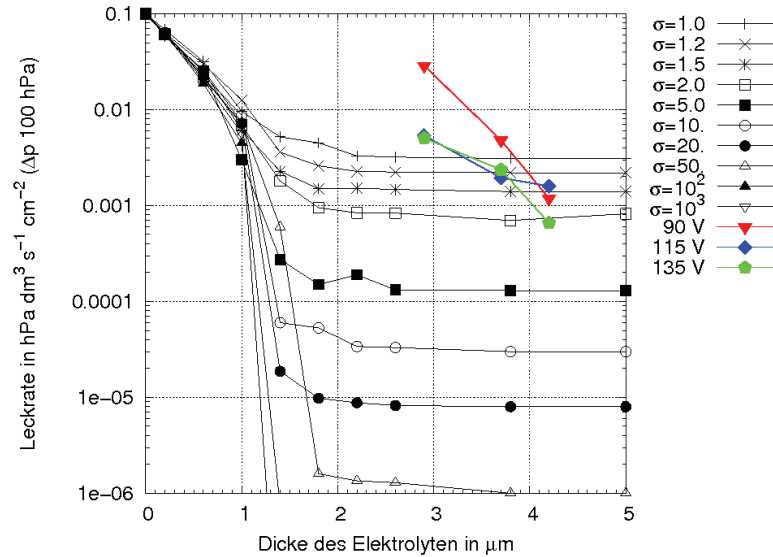


Abbildung 5.31.: Einfluss von unterschiedlichen Elektrolytdicken und unterschiedlichem σ auf die berechnete Leckrate und Vergleich mit experimentell gemessenen Leckraten; Simulationsraumgröße 120 Punkte x 120 Punkte x 120 Punkte; Anodenhöhe 60 Punkte; 10 Punkte $\hat{=}$ $1 \mu\text{m}$; Partikelradius 7-8 Punkte $\hat{=}$ $1,5 \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser; Materialanteil 0,7 (70%); 0 bis 25 Wachstumsschritte $\hat{=}$ 0 bis $5 \mu\text{m}$ Elektrolyt-Höhe; $1 \leq \sigma \leq 1000$

verwendeten Algorithmus zurückgeführt wird. Wie man sieht, zeigen die experimentellen Messkurven mit steigender Elektrolyt-Dicke einen stärkeren Abfall als die simulierten Kurven. Hierbei wäre es möglich einzelne Punkte, wie z. B. den $3,7 \mu\text{m}$ dicken, bei 135 V abgeschiedenen Elektrolyten, mit $\sigma=1,2$ abzugleichen und auch der $2,9 \mu\text{m}$ dicke Elektrolyt, welcher mit 90 V abgeschieden wurde, könnte durch Wahl eines anderen Offsets (bzw. Streckung der simulierten Leckraten-Achse), abgeglichen werden. An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob ein solcher Abgleich aus physikalischer Sicht überhaupt Sinn hat.

Betrachtet man den Knick der simulierten Kurven bei $1 \mu\text{m}$ bis $1,4 \mu\text{m}$, so stellt man fest, dass bei hohem σ ein 1 bis $1,4 \mu\text{m}$ dicker Elektrolyt die auftretenden Poren der simulierten AV 4 geometrisch schließen müsste. Da jedoch der Wert für die Mindestschichtdicke stark von der Porosität abhängt (vgl. Bild 5.30) und es

sich hierbei lediglich um einen abgeschätzten Wert handelt, sowie der verwendete Algorithmus einen großen Einfluss auf die simulierte Struktur hat, ist es hier unzulässig, Absolutwerte zu betrachten. Da man jedoch auch an Hand von REM-Schliffen eine deutlich geringere Mindestschichtdicke des Elektrolyten abschätzen würde, als auf Grund von Leckratenmessungen erforderlich ist und die Struktur der simulierten Querschnitte relativ gut mit jener aus den REM-Schliffen übereinstimmt, kann man davon ausgehen, dass der Algorithmus seine Gültigkeit hat.

Würde man die simulierten Kurven hin zu höherer Schichtdicke verschieben und den Faktor zum Abgleich der Leckrate geeignet wählen, so könnte man die stärkere Steigung der experimentellen Kurven simulieren. Dies wäre jedoch ebenso physikalisch unzulässig, da die simulierte Elektrolyt-Dicke und die verwendeten Partikel-Durchmesser geometrisch in Korrelation zueinander stehen.

Vielmehr deutet alles darauf hin, dass sich im Experiment die „Poren“ erst viel später schließen, als dies in der Simulation der Fall ist. Dies könnte daran liegen, dass der gewählte Simulationsraum relativ klein und somit die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Unregelmäßigkeiten bei der Generierung der Anode relativ gering ist. Hinzu kommt noch die Tatsache, dass im Experiment Schichtfehler, wie z. B. Sinterfehler der Anode, Ausbrüche von Anodenpartikeln oder auch Verunreinigungen an der Anodenoberfläche, mit einer gewissen Flächendichte auftreten (vgl. Kapitel 5.1.3).

Auf Grund dessen wurde untersucht, welchen Einfluss eine auf der Anodenoberfläche aufliegende Verunreinigung für die notwendige Mindestschichtdicke des Elektrolyten hat. Hierzu wurde auf der Anodenoberfläche eine einzelne sphärische Verunreinigung generiert und anschließend die simulierten Elektrolytdicken variiert. In Bild 5.32 ist der simulierte Querschnitt von AV 4 mit einer generierten, sphärischen Verunreinigung nach unterschiedlich vielen Wachstumsschritten des Elektrolyten dargestellt. Hierbei wurde die Verunreinigung auf der Anode platziert, wobei angenommen wurde, dass der halbe Verunreinigungsradius in die Anode hineinreicht. Für die Darstellung wurde die Verunreinigung mittig geschnitten.

Die in der Simulation auf Grund von sphärischen Verunreinigungen auftretende

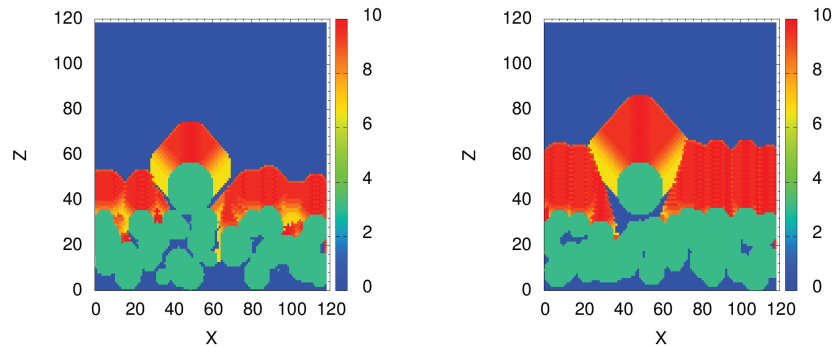


Abbildung 5.32.: Unterschiedliche Elektrolytdicken bei auftretenden Verunreinigungen der Anoden-Oberfläche; Darstellung der Querschnitte ohne Interpolation; Simulationsraum-Größe 120 Punkte x 120 Punkte x 120 Punkte; Anodenhöhe 40 Punkte; 10 Punkte $\hat{=}$ 1 μm ; Materialanteil 0,7 (70%); Partikelradius 7-8 Punkte $\hat{=}$ 1,5 μm Partikeldurchmesser; Verunreinigungsradius 12-13 Punkte $\hat{=}$ 2,5 μm Verunreinigungsdurchmesser; $\sigma=1$; 9 Wachstumsschritte $\hat{=}$ 1,8 μm Elektrolytdicke (links); 15 Wachstumsschritte $\hat{=}$ 3 μm Elektrolytdicke (rechts)

Nodul-Struktur kommt quasi mit identischer Form auch im Experiment vor und kann mit Bild 5.7 verglichen werden. Dies zeigt wiederum, dass der gewählte Algorithmus das Schichtwachstum relativ gut beschreibt.

Nun stellte sich die Frage, wie dick man den Elektrolyten ausführen muss, um die Anode (inklusive Nodul), rein aus geometrischer Sicht, abdichten zu können. Da insbesondere der Einfluss bei AV 4 von Interesse war, nahm man wiederum eine Anoden-Porosität mit 30% und einen mittleren Partikeldurchmesser von 1,5 μm an. Die Elektrolyt-Dicke wurde in 0,4 μm Schritten variiert und $\sigma=1000$ gesetzt, um Abschattungseffekte auszuschließen. Die berechneten Leckratenwerte der Simulation wurden mit einem Faktor von 0,01 multipliziert und sind in Bild 5.33 dargestellt. Hierbei wurde im oberen Diagramm angenommen, dass die Verunreinigung völlig gasdurchlässig wäre und im unteren Diagramm nahm man eine vollkommen gasdichte Verunreinigung an.

Ab einer bestimmten Elektrolytdicke zeigen alle Kurven einen starken Abfall,

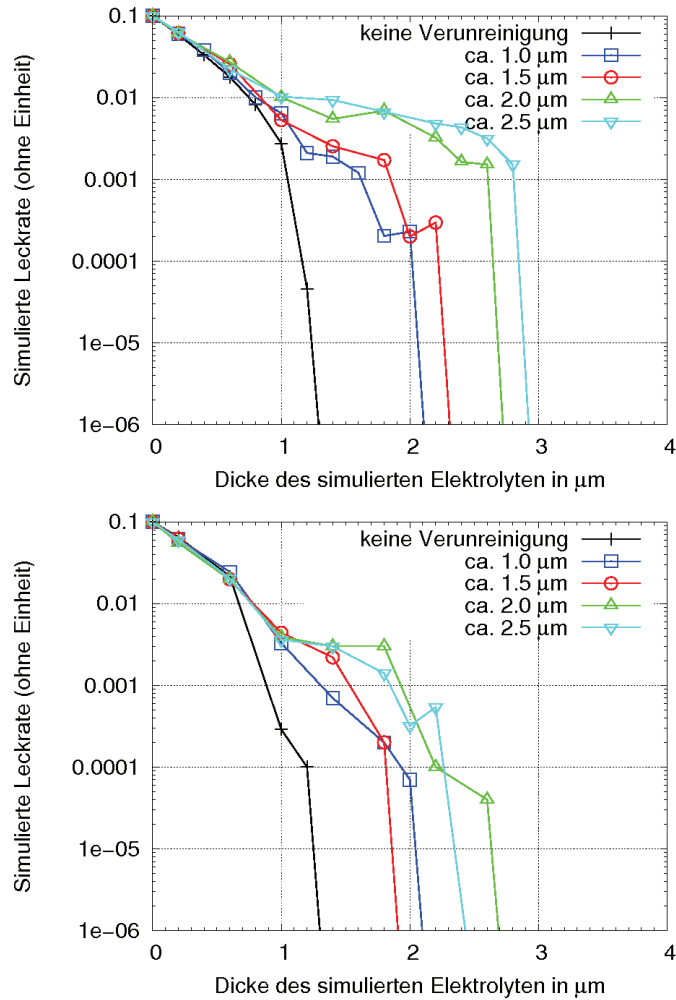


Abbildung 5.33.: Einfluss einer einzelnen Verunreinigung im Simulationsraum mit anschließender Nodulbildung auf die Mindestschichtdicke eines gasdicht simulierten Elektrolyten; Simulationsraumgröße 100 Punkte x 100 Punkte x 100 Punkte; 10 Punkte $\hat{=}$ 1 μm ; Materialanteil 0,7 (70%); Anodenpartikelradius 7-8 Punkte $\hat{=}$ 1,5 μm Partikeldurchmesser; Anodenhöhe 40 Punkte; $\sigma=1000$; 0 bis 15 Wachstumsschritte $\hat{=}$ 0 bis 3 μm Elektrolythöhe; Verunreinigungsradius 5-6, 7-8, 10-11, 12-13 Punkte $\hat{=}$ 1 μm bis 2,5 μm Verunreinigungsdurchmesser; Annahme einer vollkommen gasdurchlässigen Verunreinigung (oben); Annahme einer vollkommen gasundurchlässigen Verunreinigung (unten)

bis hin zu einem Wert kleiner 10^{-6} . Im Bereich dieses starken Abfalls wurde die Elektrolytdicke in $0,2 \mu\text{m}$ Schritten variiert, wodurch man ein Intervall für die Mindestschichtdicke erhält, welches zwischen der Schichtdicke des zuletzt angezeigten Leckratenwerts und einer um $0,2 \mu\text{m}$ größeren Schichtdicke liegt. Man erkennt, dass durch eine Verunreinigung die minimale erforderliche Elektrolytdicke deutlich erhöht wird. Zusätzlich kann gesagt werden, je größer die Verunreinigung, desto größer muss die minimale Elektrolytdicke sein. Wie zuvor erwähnt, zeigt der Wachstumsalgorithmus zwar große Übereinstimmung mit dem Experiment, dennoch sollten auch hier ausnahmslos relative Aussagen getätigt werden. Dies bedeutet, dass bei AV 4 Verunreinigungen mit einem Durchmesser von 1 bis $2,5 \mu\text{m}$ die notwendige Mindestschichtdicke verdoppeln bzw. verdreifachen können. Auf Grund dessen, dass bei jeder Simulation die Anode stets neu generiert wird, kann es bei Wiederholung der Simulationen zu einer Abweichung der minimal erforderlichen Schichtdicke in der Größenordnung von $\pm 0,2 \mu\text{m}$ kommen, dies sollte aber prinzipiell nichts am Ergebnis ändern.

Bei der Herstellung der Anode können Sinterfehler, Ausbrüche von Anodenpartikeln aber auch Verunreinigungen der Anodenoberfläche nicht vollständig verhindert werden. Dies bedeutet, dass die Mindestschichtdicken der Elektrolyte, wie an Hand von Verunreinigungen der Anodenoberfläche in der Simulation gezeigt, deutlich dicker ausgeführt werden müssen, als bei einer homogen generierten Anode ohne Schichtfehler vonnöten wäre. Somit werden die im Experiment für gute Leckraten benötigten „hohen“ Elektrolytdicken indirekt durch die Simulation beschrieben bzw. erklärt.

5.4.4. Simulationsfehler und Fazit

Bei der Generierung einer porösen Anode wird für alle Partikel eine mittlere Partikelgröße angenommen und das deutlich feinere 8YSZ-Pulver vollständig vernachlässigt. Betrachtet man eine Anode im Querschliff, so ist die poröse Struktur deutlich zu erkennen, wobei in den Räumen zwischen den versinterten (größtenteils) Nickelpartikeln das deutlich feinere 8YSZ sitzt. Aus diesem Grund werden bei bildgebenden Porositätsbestimmungsverfahren in der Regel zu geringe Porositäten

angezeigt, wodurch man die Porosität für die Simulation abschätzen musste. Da mit unterschiedlich angenommenen Porositäten auch unterschiedliche Mindestschichtdicken des Elektrolyten einhergehen (vgl. Bild 5.30), wird ein Abgleich mit dem Experiment deutlich erschwert.

Wie in Kapitel 5.4.1 gezeigt, hat der verwendete Algorithmus einen großen Einfluss auf das Wachstumsverhalten des Elektrolyten. Neben den beiden hier gezeigten Algorithmen wurden auch noch weitere Algorithmen untersucht, welche in der Regel schlechtere Ergebnisse lieferten als Algorithmus 1. Hierbei muss man eingestehen, dass man bei weiterer Suche durchaus besser geeignete Algorithmen finden könnte. Durch experimentelle Beschichtung von unterschiedlich geometrisch vollständig geordneten Untergründen könnte der Algorithmus höchstwahrscheinlich auch absolut an das Experiment angepasst werden. Dies hätte allerdings den Rahmen dieser Arbeit bei Weitem gesprengt. Auch die Verwendung der Normalverteilungsfunktion, zur Beschreibung des Schichtwachstums normal zur Wachstumsrichtung, beruht auf einer Annahme und könnte gegebenenfalls durch andere Funktionen ersetzt werden.

Das den Simulationen zu Grunde liegende Programm ist in Kapitel A dargestellt und wurde bei den hier präsentierten Ergebnissen jeweils nur minimal verändert. Wie man erkennen kann, ist dieses Programm doch recht umfangreich, wodurch an dieser Stelle angemerkt werden sollte, dass Programmfehler nicht vollständig ausgeschlossen werden können. Die hier dargestellten Diagramme bzw. Bilder der Simulation wurden mit gnuplot ausgewertet, wobei die vom Programm generierten Dateien die Datengrundlage lieferten (siehe Kapitel A).

Da die Rechenzeit mit zunehmender Raumgröße ansteigt, wurden auf Grund der zu Verfügung stehenden Rechenkapazitäten relativ kleine Simulationsräume verwendet. Hierbei werden zwei Fehler generiert, einerseits steigt der Pixeleinfluss (z. B. Kugeln werden „eckig“), andererseits ist es auf Grund der geringen Größe unwahrscheinlicher, dass bei der Generierung der Anode Inhomogenitäten auftreten. Auf Grund fehlender Inhomogenitäten wird die Mindestschichtdicke des Elektrolyten positiv beeinflusst.

Abschließend kann gesagt werden, dass zwar ein experimenteller Abgleich in

absoluten Maßeinheiten schwierig ist, dennoch konnten im Experiment beobachtete geometrische Effekte relativ gut beschrieben werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe des am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (Braunschweig, Deutschland) entwickelten Gasfluss-Sputter-Verfahrens (GFS) konnten Dünnschichtelektrolyte erfolgreich für Metallsubstrat getragenen Zellen (MSCs) entwickelt werden. Hierbei konnten durch Anpassen des Anodenuntergrunds, bei einer Elektrolytdicke von $\leq 5 \mu\text{m}$, Leckraten von bis zu ca. $2 \cdot 10^{-4} \text{ hPa dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (Δp : 100 hPa, Prüffläche $22,3 \text{ cm}^2$, Raumtemperatur) erreicht werden.

Bei der Elektrolytentwicklung wurden unterschiedliche Richtungen wie die oxidische Aufbringung eines Elektrolyten mit konstant gehaltenen Beschichtungsparametern sowie die gradierte Aufbringung mit unterschiedlicher Bias-Spannung, um so z. B. eine Entlastung des Untergrunds zu gewährleisten, verfolgt. Des Weiteren wurden sogenannte Multilayer-Elektrolyte mit metallisch abgeschiedenen Zwischen- bzw. Deckschichten hergestellt und charakterisiert. Derzeit werden sowohl die homogen oxidisch abgeschiedenen Elektrolyte als auch die Elektrolyte mit metallischen Zwischen- bzw. Deckschichten für die technische Umsetzung favorisiert.

Neben dem eigentlichen Anodenuntergrund spielen Inhomogenitäten der Anodenoberfläche, welche z. B. durch Verunreinigungen oder auch durch Sinterfehler während der Herstellung auftreten, für die Gasdichtheit des darauf aufgebrachtten Elektrolyten eine wichtige Rolle. Diese auftretenden Schichtfehler sind zwar nicht vollständig vermeidbar, müssen jedoch weitgehend reduziert bzw. verhindert werden. Mit Hilfe eines galvanischen Verfahrens konnten diese Schichtfehler lokalisiert bzw. für das freie Auge sichtbar gemacht und folglich eine grobe Fehlerdichte abgeschätzt werden. Durch Nachuntersuchung einer geeignet präparierten Probe wurde der

Ausgangspunkt eines Nodulfehlers (im Querschleif) als eisenhaltige Verunreinigung der Anodenoberfläche identifiziert.

Die Übertragung der erarbeiteten Beschichtungsparameter von einer Versuchsanlage mit eingebauter 250 mm GFS-Quelle auf eine Pilotfertigungsanlage mit eingebauter 400 mm GFS-Quelle, konnte erfolgreich durchgeführt werden. Um bei dieser Länge eine möglichst homogene Schichtdickenverteilung über die gesamte Beschichtungsfläche zu gewährleisten, wurden einerseits die Pendelbewegung der Substrathalter vor der Quelle, andererseits die laterale Ausbildung des Hohlkathodenplasmas optimiert. Hierbei konnte die laterale Schichtdickenverteilung durch eine Erhöhung der Quellenleistung und durch Variation der Prozessgas-Einlassdüsen erfolgreich angepasst werden. Mit Hilfe von plasmadiagnostischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Struktur des Elektrolyten im Wesentlichen durch die angelegte Bias-Spannung bestimmt wird.

Die mit GFS-Elektrolyten hergestellten MSCs wurden am KIT elektrochemisch charakterisiert und es konnten Stromdichten von größer $1,5 \text{ A/cm}^2$ bei $0,7 \text{ V}$ und $850 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen werden. Mit hergestellten MSCs im Kassettendesign wurden erste Stacks in Jülich gefügt und vermessen. Hierbei erreichte man Stromdichten von 420 mA/cm^2 bei $0,7 \text{ V}$ und $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Stromausbeuten dieser Größenordnung stellen für MSCs diesen Typs ein Novum dar.

Abschließend wurde mit Hilfe einer Simulation versucht, den geometrischen Einfluss einer vereinfacht generierten Anode auf die erforderliche Mindestschichtdicke eines simulierten Elektrolyten zu verdeutlichen. Hierbei konnte man zeigen, dass gleich wie im Experiment die Porenverteilung und die stets auftretenden Schichtfehler der Anode, bzw. auftretende Verunreinigungen der Anodenoberfläche, die erforderliche Elektrolytdicke bestimmen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass GFS-Elektrolyte ein großes Potential für die Herstellung von MSCs aufweisen. Durch eine weitere Anpassung des Anodenuntergrunds, insbesondere einer verbesserten Homogenität und einer feineren Porenverteilung, könnten die Elektrolyte bei gleichbleibender Leckrate nochmals deutlich dünner ausgeführt werden. Hierbei wird natürlich weiterhin eine gute Gasdurchlässigkeit der Anode vorausgesetzt. Des Weiteren muss bei der

Anodenoptimierung beachtet werden, einerseits Fehler bei der Herstellung, andererseits Verunreinigungen der Anodenoberfläche weiter zu reduzieren, da diese die erforderliche Mindestelektrolytdicke deutlich erhöhen. Da sowohl Fehler der Anode als auch Verunreinigungen der Anodenoberfläche niemals vollständig verhindert werden können, sollte hierbei insbesondere der „Fehler ausheilende Charakter“ der Elektrolyte mit metallischen Zwischenschichten in Betracht gezogen werden. Durch diese Maßnahmen könnte der ohmsche Zellverlust der MSC weiter reduziert und eine Anwendung für den mobilen Bereich noch attraktiver werden.

A. Anhang

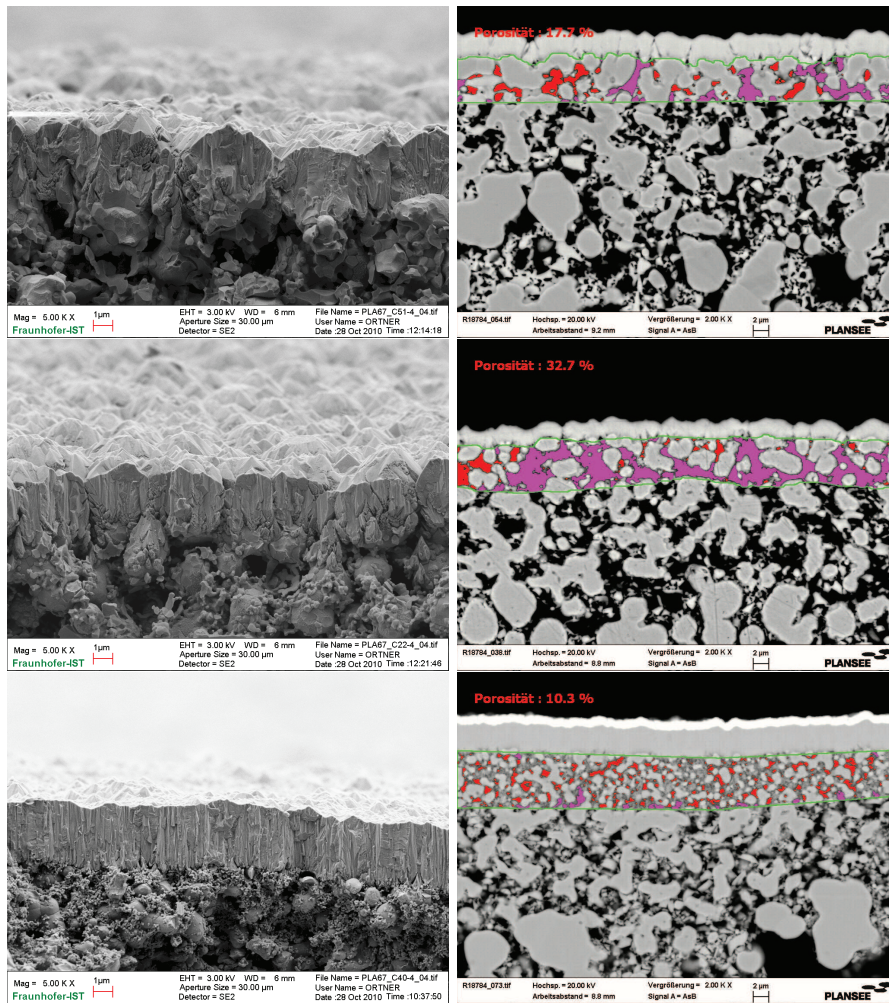


Abbildung A.1.: REM-Bruchkanten, sowie REM-Schliffe mit Porenanalyse der oberen Anodenschicht; unterschiedliche Anodenvarianten mit Elektrolyten aus Versuch vier; Anodenvariante 1 (oben); Anodenvariante 2 (mittig); Anodenvariante 5 (unten)

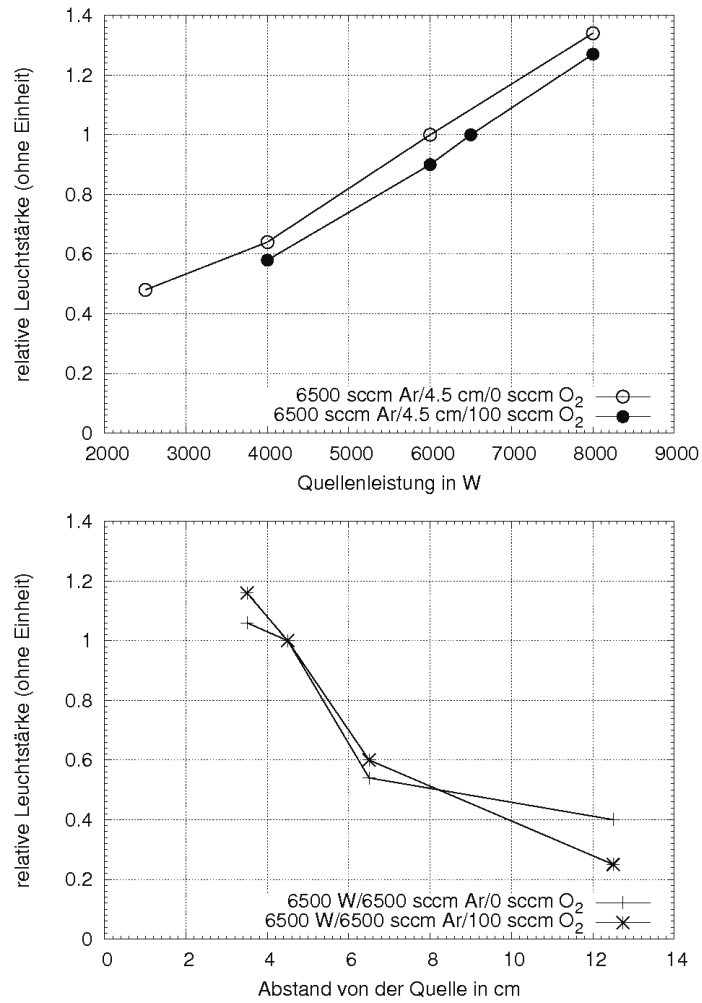


Abbildung A.2.: Leuchtstärke des Plasmas (integriertes Emissionsspektrum im Wellenlängenbereich 300 bis 1000 nm), gemessen mit Hilfe Optischer Emissions Spektroskopie (OES); Abhängigkeit der Leuchtstärke von der Quellenleistung (oben); Abhängigkeit der Leuchtstärke vom Abstand zur Quelle (unten)

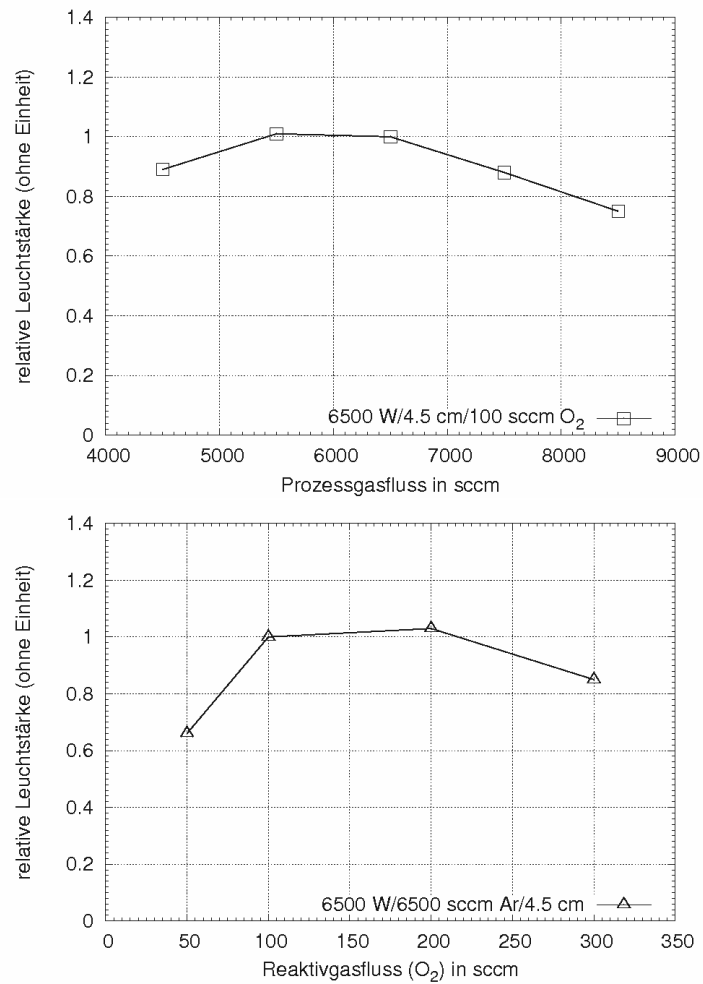


Abbildung A.3.: Leuchtstärke des Plasmas (integriertes Emissionsspektrum im Wellenlängenbereich 300 bis 1000 nm), gemessen mit Hilfe Optischer Emissions Spektroskopie (OES); Leuchtstärke in Abhängigkeit vom Prozessgasfluss (oben); Abhängigkeit der Leuchtstärke vom Reaktivgasfluss (unten)

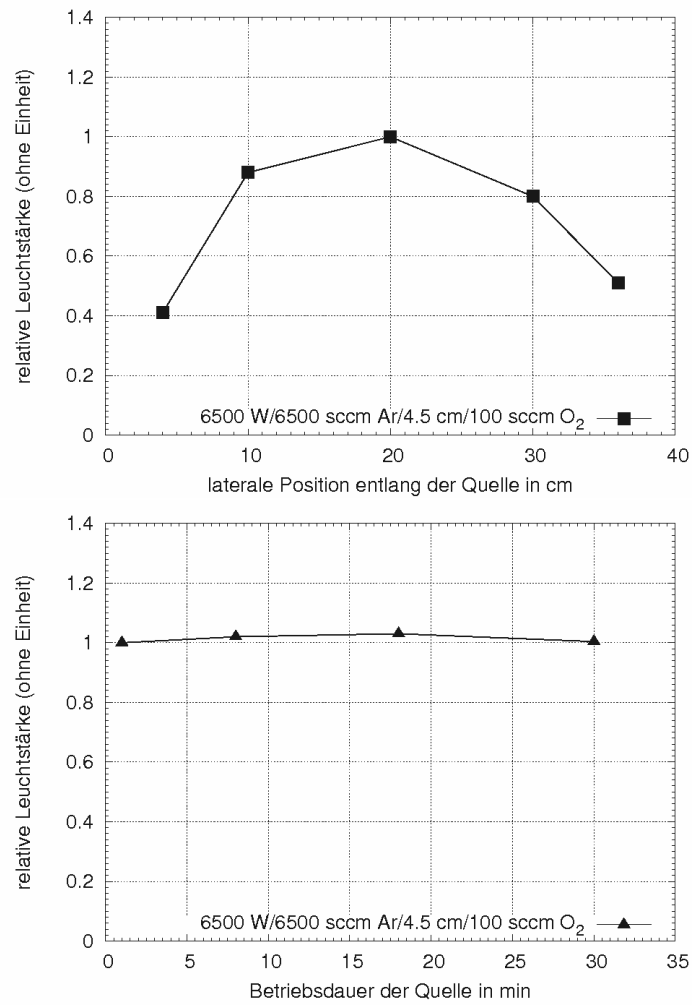


Abbildung A.4.: Leuchtstärke des Plasmas (integriertes Emissionsspektrum im Wellenlängenbereich 300 bis 1000 nm), gemessen mit Hilfe Optischer Emissions Spektroskopie (OES); Leuchtstärke entlang der lateralen Quellenposition (oben); Abhängigkeit der Leuchtstärke von der Betriebsdauer (unten)

Programmcode - Simulation

```
0 // Makroskopische Wachstumssimulation eines PVD-Elektrolyten
    auf poroesem Anodenuntergrund
    // Mai 2011 bis August 2012
    // Markus Haydn

#include <stdio.h>
5 #include <cstdlib>
#include <math.h>
#include <vector>
#include <ctime>
using namespace std;

10 // (1) Definition der Parameter
    // Anzahl der Simulationsraumpunkte in X-Richtung
#define RAUMPUNKTEX 120
    // Anzahl der Simulationsraumpunkte in Y-Richtung
15 #define RAUMPUNKTEY 120
    // Anzahl der Simulationsraumpunkte in Z-Richtung
#define RAUMPUNKTEZ 120
    // die fuer die Generierung der Anode in den Raum geschriebenen
    Kugelpartikel (Anodenpartikel) koennen gestreckt (Werte <1)
    bzw. gestaucht (Werte >1) werden; z.B. dz>1 bedeutet
    Stauchung in z; sphaerische Kugel => Diskusform
#define dx 1
20 #define dy 1
#define dz 1

    // gewuenschter Materialanteil in der Anode (Porositaet=1-
    MATERIALANTEIL)
#define MATERIALANTEIL 0.7
25 // maximale Anzahl der zur Verfuegung stehenden Anodenpartikel
    fuer die Erzeugung des Materialanteils in der Anode (Array-
    Begrenzung)
#define KUGELZAHLMAX 100000
    // minimaler Anodenpartikelradius in Punkten
#define KUGELMIN 7
    // maximaler Anodenpartikelradius in Punkten
30 #define KUGELMAX 8
    // Anzahl der zu generierenden Verunreinigungen (Position liegt
    ueber der Anode)
#define VERZAHL 0
```

```

// minimaler Nodulpartikelradius in Punkten
#define VER_MIN 5
35 // maximaler Nodulpartikelradius in Punkten
#define VER_MAX 6
// Hoehe der Anode in Punkten (muss <RAUMPUNKTEZ und >
// KUGELMAX erfuellen)
#define ANODENHOEHE 40
// Wert fuer die Dichte des Materialanteils in der Anode (fuer
// Darstellung)
40 #define ANODENDICHTE 3

// Elektrolyt waechst mit einer maximalen Dichte auf der Anode
// auf
#define GAUSS_MAX 10
#define NORMGAUSS 2.50662827
45 // Parameter fuer die Staerke des Elektrolytwachstums normal
// zur Wachstumsrichtung
#define SIGMA_WACHS 20.
// Anzahl der rekursiven Durchlaeufer des Elektrolytwachstums
#define ELEKTROLYT.HOEHE 11

50 // Position in Y-Richtung zur Ausgabe der XZ-Ebene des
// Simulationsraums
#define QUERSCHNITT.Y 50
// Definition von PI
#define PI 3.1415926535

55 int main()
{
    srand((unsigned)time(0));

// (2) Ausgabe der gewaehlten Parameter in die Datei parameter.
// dat
60 FILE *parameter;
parameter=fopen("parameter.dat","w");
if(parameter==NULL)
{
    printf(" Fehler beim Oeffnen der Datei\n");
65 }
else
{
    fprintf(parameter,"RAUMPUNKTEX\t%d\nRAUMPUNKTE.Y\t%d\n
nRAUMPUNKTEZ\t%d\n\n",RAUMPUNKTEX,RAUMPUNKTE.Y,

```

```

    RAUMPUNKTEZ);
    fprintf(parameter, "dx\t%d\ndy\t%d\ndz\t%d\n\n", dx, dy, dz);
70  fprintf(parameter, "MATERIALANTEIL\t%f\nKUGELZAHL_MAX\t%d\n\n",
    MATERIALANTEIL, KUGELZAHL_MAX);
    fprintf(parameter, "KUGEL_MIN\t%d\nKUGEL_MAX\t%d\n\n", KUGEL_MIN,
    KUGEL_MAX);
    fprintf(parameter, "VER_ZAHL\t%d\nVER_MIN\t%d\nVER_MAX\t%d\n\n",
    VER_ZAHL, VER_MIN, VER_MAX);
    fprintf(parameter, "ANODENHOEHE\t%d\nANODENDICHTE\t%d\n\n",
    ANODENHOEHE, ANODENDICHTE);
    fprintf(parameter, "GAUSS_MAX\t%d\nSIGMA_WACHS\t%f\n
    ELEKTROLYT_HOEHE\t%d\n\n", GAUSS_MAX, SIGMA_WACHS,
    ELEKTROLYT_HOEHE);
75  fprintf(parameter, "PI\t%f\nQUERSCHNITT_Y\t%d\n\n", PI,
    QUERSCHNITT_Y);
    }
    fclose(parameter);

    // (3) Erzeugung von vier Simulations- bzw. Hilfsraumen
80  // unter Zuhilfenahme von www.cplusplus.com/forum/articles
    // /7459/ Multi-Dimensional Arrays, Februar 2009
    vector<vector<vector<double>>> raum_1;
    vector<vector<vector<double>>> raum_2;
    vector<vector<vector<double>>> raum_3;
    vector<vector<vector<double>>> raum_4;
85
    raum_1.resize(RAUMPUNKTEX+1);
    raum_2.resize(RAUMPUNKTEX+1);
    raum_3.resize(RAUMPUNKTEX+1);
    raum_4.resize(RAUMPUNKTEX+1);
90  for (int i=0; i<(RAUMPUNKTEX+1); ++i)
    {
        raum_1[i].resize(RAUMPUNKTEY+1);
        raum_2[i].resize(RAUMPUNKTEY+1);
        raum_3[i].resize(RAUMPUNKTEY+1);
95  raum_4[i].resize(RAUMPUNKTEY+1);
        for (int j=0; j<(RAUMPUNKTEY+1); ++j)
        {
            raum_1[i][j].resize(RAUMPUNKTEZ+1);
            raum_2[i][j].resize(RAUMPUNKTEZ+1);
100 raum_3[i][j].resize(RAUMPUNKTEZ+1);
            raum_4[i][j].resize(RAUMPUNKTEZ+1);
        }
    }

```

```

    }

105 // (4) Nullsetzen der Simulations- bzw. Hilfsraeume
    for (int indexx=0;indexx<(RAUMPUNKTEX+1);++indexx)
        {
            for (int indexy=0;indexy<(RAUMPUNKTEY+1);++indexy)
                {
                    110 for (int indexz=0;indexz<(RAUMPUNKTEZ+1);++indexz)
                        {
                            raum_1 [ indexx ] [ indexy ] [ indexz ] =0;
                            raum_2 [ indexx ] [ indexy ] [ indexz ] =0;
                            raum_3 [ indexx ] [ indexy ] [ indexz ] =0;
                    115 raum_4 [ indexx ] [ indexy ] [ indexz ] =0;
                        }
                    }
                }
            }

120 // (5) Generieren der poroesen Anode in raum_1
    printf("\n\tGenerieren der Anode\n");
    int zaehler_kugel=0;
    int anzahl_kugel=0;
    int index_kugel_z=0;
125 int index_kugel_y=0;
    int index_kugel_x=0;
    int dichtewert_kugel_alt=0;
    int dichtewert_kugel_neu=0;
    int kugelpos_x [KUGELZAHLMAX];
130 int kugelpos_y [KUGELZAHLMAX];
    int kugelpos_z [KUGELZAHLMAX];
    int kugelradius [KUGELZAHLMAX];
    double radius_alt_1=0.;
    double radius_neu_1=0.;
135 double radius_alt_2=0.;
    double radius_neu_2=0.;
    double dichte_alt=0.;
    double dichte_neu=0.;
    double zaehler_kugelpunkte=0.;
140 double zaehler_raumpunkte=0.;
    double material_substrat=0.;
    for (zaehler_kugel=1;zaehler_kugel<(KUGELZAHLMAX);++
        zaehler_kugel)
        {
            //Ueberprueft die bereits vorhandene Porositaet der Anode

```



```

145  if(material_substrat < MATERIALANTEIL)
    {
      anzahl_kugel++;
      zaehler_raumpunkte=0;
      zaehler_kugelpunkte=0;
150  kugelpos_x [ zaehler_kugel ]=(rand ()%(RAUMPUNKTEX-2))+1;
      kugelpos_y [ zaehler_kugel ]=(rand ()%(RAUMPUNKTEY-2))+1;
      kugelradius [ zaehler_kugel ]=(rand ()%(KUGELMAX-KUGELMIN))+
        KUGELMIN;
      kugelpos_z [ zaehler_kugel ]=(rand ()%(ANODENHOEHE-(2*kugelradius
        [ zaehler_kugel ])))+kugelradius [ zaehler_kugel ];
      raum_1 [ kugelpos_x [ zaehler_kugel ] ] [ kugelpos_y [ zaehler_kugel ] ] [
        kugelpos_z [ zaehler_kugel ] ]=(ANODENDICHTE+zaehler_kugel);
155  // Durchlauf in Z zum schreiben der kugelfoermigen
      Anodenpartikel
      for(index_kugel_z=(kugelpos_z [ zaehler_kugel ]-kugelradius [
        zaehler_kugel ]/dz); index_kugel_z <=(kugelpos_z [
        zaehler_kugel ]+kugelradius [ zaehler_kugel ]/dz);
        index_kugel_z++)
        {
          // Durchlauf in X zum schreiben der kugelfoermigen
          Anodenpartikel
          for(index_kugel_x=(kugelpos_x [ zaehler_kugel ]-kugelradius [
            zaehler_kugel ]/dx); index_kugel_x <=(kugelpos_x [
            zaehler_kugel ]+kugelradius [ zaehler_kugel ]/dx);
            index_kugel_x++)
160      {
          // Durchlauf in Y zum schreiben der kugelfoermigen
          Anodenpartikel
          for(index_kugel_y=(kugelpos_y [ zaehler_kugel ]-kugelradius [
            zaehler_kugel ]/dy); index_kugel_y <=(kugelpos_y [
            zaehler_kugel ]+kugelradius [ zaehler_kugel ]/dy);
            index_kugel_y++)
            {
              // Abfrage ob der zu schreibende Punkt innerhalb des
              Anodenpartikelradius liegt
165      if(((index_kugel_z-kugelpos_z [ zaehler_kugel ])*(
                index_kugel_z-kugelpos_z [ zaehler_kugel ])*(dz*dz)+(
                index_kugel_x-kugelpos_x [ zaehler_kugel ])*(index_kugel_x
                -kugelpos_x [ zaehler_kugel ])*(dx*dx)+(index_kugel_y-
                kugelpos_y [ zaehler_kugel ])*(index_kugel_y-kugelpos_y [
                zaehler_kugel ])*(dy*dy))<=(kugelradius [ zaehler_kugel ]*
                kugelradius [ zaehler_kugel ]))

```

```

{
// Abfrage ob der zu schreibende Punkt innerhalb des
// Simulationsraums liegt
if((index_kugel_x>0)and(index_kugel_x<RAUMPUNKTEX)and(
    index_kugel_y>0)and(index_kugel_y<RAUMPUNKTEY)and (
    index_kugel_z>0)and(index_kugel_z<RAUMPUNKTEZ))
{
170 // wurde der Punkt im Simulationsraum zuvor bereits
// beschrieben, so findet ein Vergleich mit Hilfe einer
// Gaussfunktion statt; danach wird der relativ gesehen,
// naeher zum jeweiligen Anodenpartikelmittelpunkt
// liegende Anodenpartikelpunkt geschrieben
if(raum_1[index_kugel_x][index_kugel_y][index_kugel_z
    ]>0)
{
175 dichtewert_kugel_alt=(raum_1[index_kugel_x][
    index_kugel_y][index_kugel_z]-ANODENDICHTE);
radius_alt_1=kugelradius[dichtewert_kugel_alt];
radius_alt_2=sqrt((index_kugel_x-kugelpos_x[
    dichtewert_kugel_alt])*(index_kugel_x-kugelpos_x[
    dichtewert_kugel_alt])+(index_kugel_y-kugelpos_y[
    dichtewert_kugel_alt])*(index_kugel_y-kugelpos_y[
    dichtewert_kugel_alt]));
dichte_alt=GAUSS.MAX*NORM.GAUSS*(1/(sqrt(2*PI)))*exp(-(
    radius_alt_2)*(radius_alt_2)/(2*radius_alt_1*
    radius_alt_1*SIGMA.WACHS*SIGMA.WACHS));

180 dichtewert_kugel_neu=zaebler_kugel;
radius_neu_1=kugelradius[dichtewert_kugel_neu];
radius_neu_2=sqrt((index_kugel_x-kugelpos_x[
    dichtewert_kugel_neu])*(index_kugel_x-kugelpos_x[
    dichtewert_kugel_neu])+(index_kugel_y-kugelpos_y[
    dichtewert_kugel_neu])*(index_kugel_y-kugelpos_y[
    dichtewert_kugel_neu]));
dichte_neu=GAUSS.MAX*NORM.GAUSS*(1/(sqrt(2*PI)))*exp(-(
    radius_neu_2)*(radius_neu_2)/(2*radius_neu_1*
    radius_neu_1*SIGMA.WACHS*SIGMA.WACHS));
// der relativ zum jeweiligen Anodenpartikelmittelpunkt
// naeher liegende Anodenpartikelpunkt wird
// geschrieben
185 if(dichte_neu>dichte_alt)
{
    raum_1[index_kugel_x][index_kugel_y][index_kugel_z]=(

```

```

        ANODENDICHTE+zaehler_kugel);
    }
    else
190    {
    }
    }
    else
195    {
    raum_1[index_kugel_x][index_kugel_y][index_kugel_z]=(
        ANODENDICHTE+zaehler_kugel);
    }
    }
    }
200 }
}
// Berechnung des Materialanteils der Anode (die Randpunkte
// des Simulationsraums werden nicht beruecksichtigt)
for(int indexz=3;indexz<(ANODENHOEHE-2);++indexz)
{
205 for(int indexy=3;indexy<(RAUMPUNKTEY-2);++indexy)
    {
    for(int indexx=3;indexx<(RAUMPUNKTEY-2);++indexx)
    {
210 if(raum_1[indexx][indexy][indexz]>0)
    {
        zaehler_raumpunkte=zaehler_raumpunkte+1;
        zaehler_kugelpunkte=zaehler_kugelpunkte+1;
    }
    else
215 {
        zaehler_raumpunkte=zaehler_raumpunkte+1;
    }
    }
}
220 }
    material_substrat=zaehler_kugelpunkte/zaehler_raumpunkte;
}
else
225 {
}
}
printf("\t\tMaterialanteil_in_der_Anode:\t%f\n" ,

```

```

        material_substrat);
printf("\t\tAnzahl_geschriebener_Anodenpartikel:\t%d\n",
        anzahl_kugel);

230 // (6) Ueberpruefung der Homogenitaet der
        Anodenpartikelverteilung in XY durch Monte-Carlo-Integration
        int zaehler_keim=0;
        int zaehler_monte=0;
        double wert_monte=0.;
        double monte_radius=0.;
235 double kugelpos_x_normiert [KUGELZAHLMAX];
        double kugelpos_y_normiert [KUGELZAHLMAX];

        for (zaehler_keim=1; zaehler_keim <=(anzahl_kugel); zaehler_keim++)
        {
240 kugelpos_x_normiert [zaehler_keim]=double(int(kugelpos_x [
                zaehler_keim ]))/RAUMPUNKTEX;
        kugelpos_y_normiert [zaehler_keim]=double(int(kugelpos_y [
                zaehler_keim ]))/RAUMPUNKTEY;
        monte_radius=sqrt(kugelpos_x_normiert [zaehler_keim]*
                kugelpos_x_normiert [zaehler_keim]+kugelpos_y_normiert [
                zaehler_keim]*kugelpos_y_normiert [zaehler_keim]);
        if (monte_radius <=1)
        {
245 zaehler_monte++;
        }
        else
        {
250 }
        }
        wert_monte=double(int(zaehler_monte))/anzahl_kugel;
        printf("\tUeberpruefung_der_Homogenitaet_mittels_Monte_Carlo_
                Integration\n");
        printf("\t\tSollwert \tIstwert \t=\t%f \t/\t%f\n", PI/4, wert_monte);

255 // (7) Schreiben der Nodulpartikel in raum_1, raum_4
        for (int zaehler_nodul=1; zaehler_nodul <(VER_ZAHL+1); ++
                zaehler_nodul)
        {
        anzahl_kugel=anzahl_kugel+1;
        kugelpos_x [anzahl_kugel]=50; //(rand()%(RAUMPUNKTEX-2))+1;
260 kugelpos_y [anzahl_kugel]=50; //(rand()%(RAUMPUNKTEY-2))+1;
        kugelradius [anzahl_kugel]=(rand()%(VER_MAX-VER_MIN))+VER_MIN;

```

```

kugelpos_z [ anzahl_kugel ]=(ANODENHOEHE+kugelradius [ anzahl_kugel
]/2);
raum_1 [ kugelpos_x [ anzahl_kugel ]][ kugelpos_y [ anzahl_kugel ]][
    kugelpos_z [ anzahl_kugel ]]=(ANODENDICHTE+anzahl_kugel);
//Durchlauf in Z zum schreiben der Nodulpartikel
265 for (index_kugel_z=(kugelpos_z [ anzahl_kugel]-kugelradius [
    anzahl_kugel]/dz); index_kugel_z <=(kugelpos_z [ anzahl_kugel]+
    kugelradius [ anzahl_kugel]/dz); index_kugel_z++)
    {
//Durchlauf in X zum schreiben der Nodulpartikel
for (index_kugel_x=(kugelpos_x [ anzahl_kugel]-kugelradius [
    anzahl_kugel]/dx); index_kugel_x <=(kugelpos_x [ anzahl_kugel
    ]+kugelradius [ anzahl_kugel]/dx); index_kugel_x++)
    {
270 //Durchlauf in Y zum schreiben der Nodulpartikel
for (index_kugel_y=(kugelpos_y [ anzahl_kugel]-kugelradius [
    anzahl_kugel]/dy); index_kugel_y <=(kugelpos_y [ anzahl_kugel
    ]+kugelradius [ anzahl_kugel]/dy); index_kugel_y++)
    {
// Abfrage ob der zu schreibende Nodulpunkt innerhalb des
    Nodulradius liegt
if (((index_kugel_z-kugelpos_z [ anzahl_kugel ])*(index_kugel_z-
    kugelpos_z [ anzahl_kugel ])*(dz*dz)+(index_kugel_x-
    kugelpos_x [ anzahl_kugel ])*(index_kugel_x-kugelpos_x [
    anzahl_kugel ])*(dx*dx)+(index_kugel_y-kugelpos_y [
    anzahl_kugel ])*(index_kugel_y-kugelpos_y [ anzahl_kugel ]
    *(dy*dy))<(kugelradius [ anzahl_kugel ]*kugelradius [
    anzahl_kugel ]))
275 {
// Abfrage ob der zu schreibende Nodulpunkt innerhalb des
    Simulationsraums liegt
if ((index_kugel_x >0)and (index_kugel_x <RAUMPUNKTEX)and(
    index_kugel_y >0)and (index_kugel_y <RAUMPUNKTEY)and (
    index_kugel_z >0)and (index_kugel_z <RAUMPUNKTEZ))
    {
// ist der Simulationsraum bereits beschrieben, so findet
    ein Vergleich mit Hilfe einer Gaussfunktion statt
280 // danach wird der relativ gesehen naeher zum jeweiligen
    Anoden- bzw. Nodulpartikelmittelpunkt
// liegende Anoden- bzw. Nodulpartikelpunkt geschrieben
if (raum_1 [index_kugel_x ][ index_kugel_y ][ index_kugel_z ]>0)
    {
    dichtewert_kugel_alt=(raum_1 [index_kugel_x ][

```

```

index_kugel_y ][ index_kugel_z ]-ANODENDICHTE);
285 radius_alt_1=kugelradius [ dichtewert_kugel_alt ];
radius_alt_2=sqrt (( index_kugel_x-kugelpos_x [
dichtewert_kugel_alt ]) *( index_kugel_x-kugelpos_x [
dichtewert_kugel_alt ]) +( index_kugel_y-kugelpos_y [
dichtewert_kugel_alt ]) *( index_kugel_y-kugelpos_y [
dichtewert_kugel_alt ]));
dichte_alt=GAUSS_MAX*NORMLGAUSS*(1/(sqrt(2*PI)))*exp(-(
radius_alt_2)*(radius_alt_2)/(2*radius_alt_1*
radius_alt_1*SIGMA_WACHS*SIGMA_WACHS));
dichtewert_kugel_neu=anzahl_kugel;
radius_neu_1=kugelradius [ dichtewert_kugel_neu ];
290 radius_neu_2=sqrt (( index_kugel_x-kugelpos_x [
dichtewert_kugel_neu ]) *( index_kugel_x-kugelpos_x [
dichtewert_kugel_neu ]) +( index_kugel_y-kugelpos_y [
dichtewert_kugel_neu ]) *( index_kugel_y-kugelpos_y [
dichtewert_kugel_neu ]));
dichte_neu=GAUSS_MAX*NORMLGAUSS*(1/(sqrt(2*PI)))*exp(-(
radius_neu_2)*(radius_neu_2)/(2*radius_neu_1*
radius_neu_1*SIGMA_WACHS*SIGMA_WACHS));
//bei Raumeberschneidung zweier Anoden- bzw.
Nodulpartikelpunkte wird der Punkt mit der hoeheren
Dichte geschrieben
if(dichte_neu>dichte_alt)
{
295 //Nodulpartikelpunkte werden in die raume geschrieben
raum_1 [ index_kugel_x ][ index_kugel_y ][ index_kugel_z ]=(
ANODENDICHTE+anzahl_kugel);
raum_4 [ index_kugel_x ][ index_kugel_y ][ index_kugel_z ]=
GAUSS_MAX;
}
else
300 {
}
}
else
{
305 raum_1 [ index_kugel_x ][ index_kugel_y ][ index_kugel_z ]=(
ANODENDICHTE+anzahl_kugel);
raum_4 [ index_kugel_x ][ index_kugel_y ][ index_kugel_z ]=
GAUSS_MAX;
}
}
}

```

```

    else
310     {
        }
    }
    else
315     {
        }
    }
}
}
}
320 // (8) Schreiben aller Anoden- bzw. Nodulpartikelmittelpunkte
    in die Datei mittelpunkte.dat
FILE *mittelpunkte;
mittelpunkte=fopen("mittelpunkte.dat","w");
if(mittelpunkte==NULL)
325 {
    printf(" Fehler beim Oeffnen der Datei\n");
}
else
{
330 fprintf(mittelpunkte," Position der Mittelpunkte in X, Y, und Z
        \n");
    for(int i=1;i<=(anzahl_kugel);++i)
    {
        fprintf(mittelpunkte,"%d\t%d\t%d\n",kugelpos_x[i],kugelpos_y[
            i],kugelpos_z[i]);
335 }
}
fclose(mittelpunkte);

// (9) Schreiben aller Anoden- bzw. Nodulpartikelpunkte in die
    Datei anode.dat
FILE *anode;
340 anode=fopen("anode.dat","w");
if(anode==NULL)
{
    printf(" Fehler beim Oeffnen der Datei\n");
}
345 else
{
    for(int indexz=1;indexz<RAUMPUNKTEZ;++indexz)
```

```

    {
    for (int indexy=1;indexy<RAUMPUNKTEY;++indexy)
350  {
        for (int indexx=1;indexx<RAUMPUNKTEX;++indexx)
            {
                if (raum_1[indexx][indexy][indexz]>0)
355  {
                    fprintf(anode, "%d\t%d\t%d\t%f\n", indexx, indexy, indexz,
                        raum_1[indexx][indexy][indexz]);
                }
                else
                {
                }
360  }
            }
        }
    }
fclose(anode);
365  // (10) Ausgabe der XZ-Ebene des Simulationsraumquerschnitts an
        QUERSCHNITT_Y in die Datei querschnitt_anode.dat
FILE *querschnitt_anode;
querschnitt_anode=fopen("querschnitt_anode.dat", "w");
if (querschnitt_anode==NULL)
370  {
    printf(" Fehler beim Oeffnen der Datei\n");
}
else
{
375  for (int indexz=1;indexz<RAUMPUNKTEZ;++indexz)
        {
            for (int indexx=1;indexx<RAUMPUNKTEX;++indexx)
                {
                    if (raum_1[indexx][QUERSCHNITT_Y][indexz]>0)
380  {
                        fprintf(querschnitt_anode, "%d\t", ANODENDICHTE);
                    }
                    else
                    {
385  fprintf(querschnitt_anode, "%d\t", 0);
                    }
                }
            }
        }
    fprintf(querschnitt_anode, "\n");

```



```

    }
390 }
    fclose(querschnitt_anode);

    // (11) Schreiben der mit Hilfe einer Gaussfunktion erstellten
    // Dichte auf Anoden- bzw. Nodulpartikelpunkte
    int keimwert_gauss=0;
395 double radius_gauss_1=0.;
    double radius_gauss_2=0.;
    double density_gauss=0.;

    for(int indexx=1;indexx<(RAUMPUNKTEX);++indexx)
400 {
        for(int indexy=1;indexy<(RAUMPUNKTEY);++indexy)
        {
            for(int indexz=1;indexz<(RAUMPUNKTEZ);++indexz)
405 {
                if(raum_1[indexx][indexy][indexz]>0)
                {
                    // Ermittlung der jeweiligen Abstaende zu den jeweiligen
                    // Anoden- bzw. Nodulpartikelmittelpunkten
                    keimwert_gauss=(raum_1[indexx][indexy][indexz]-ANODENDICHTE
                    );
                    radius_gauss_1=kugelradius[keimwert_gauss];
410 radius_gauss_2=sqrt((indexx-kugelpos_x[keimwert_gauss])*(
                        indexx-kugelpos_x[keimwert_gauss])+(indexy-kugelpos_y[
                        keimwert_gauss])*(indexy-kugelpos_y[keimwert_gauss]));
                    // Anwendung der Gaussfunktion auf die ermittelten
                    // Abstaende
                    density_gauss=GAUSS_MAX*NORMGAUSS*(1/(sqrt(2*PI)))*exp(-(
                        radius_gauss_2)*(radius_gauss_2)/(2*radius_gauss_1*
                        radius_gauss_1*SIGMA_WACHS*SIGMA_WACHS));
                    // Schreiben der Dichteverteilung der Anoden- bzw.
                    // Nodulpartikel in raum_2
                    if(density_gauss>raum_2[indexx][indexy][indexz])
415 {
                        raum_2[indexx][indexy][indexz]=density_gauss;
                    }
                    else
420 {
                        }
                    }
                }
            }
        }
    }

```

```

    }
  }
425 // (12) Ausgabe der XZ-Ebene des Simulationsraumquerschnitts an
    QUERSCHNITT_Y in die Datei querschnitt_anode_dichte.dat
    FILE *querschnitt_anode_dichte;
    querschnitt_anode_dichte=fopen("querschnitt_anode_dichte.dat", "
    w");
    if(querschnitt_anode_dichte==NULL)
430 {
    printf(" Fehler beim Oeffnen der Datei\n");
    }
    else
    {
435 for(int indexz=1;indexz<RAUMPUNKTEZ;++indexz)
    {
    for(int indexx=1;indexx<RAUMPUNKTEX;++indexx)
    {
    if(raum_2[indexx][QUERSCHNITT_Y][indexz]>0)
440 {
    fprintf(querschnitt_anode_dichte,"%f\t",raum_2[indexx][
    QUERSCHNITT_Y][indexz]);
    }
    else
    {
445 fprintf(querschnitt_anode_dichte,"0\t");
    }
    }
    fprintf(querschnitt_anode_dichte,"\n");
    }
450 }
    fclose(querschnitt_anode_dichte);

    // (13) Auslesen der Oberflaechenpunkte der Anoden- bzw.
    Nodulpartikelpunkte und Schreiben in raum_3
    int zaehler_ober=0;
455 for(int indexx=1;indexx<(RAUMPUNKTEX);++indexx)
    {
    for(int indexy=1;indexy<(RAUMPUNKTEY);++indexy)
    {
    for(int indexz=1;indexz<(RAUMPUNKTEZ);++indexz)
460 {
    if((raum_2[indexx][indexy][indexz]>(0))and(raum_2[indexx+1][

```

```

        indexy ][ indexz ]==0))
    {
        raum_3 [ indexx ][ indexy ][ indexz ]=(raum_2 [ indexx ][ indexy ][
            indexz ]);
        ++zaehler_ober ;
465     }
    if ((raum_2 [ indexx ][ indexy ][ indexz ]>(0))and(raum_2 [ indexx -1][
        indexy ][ indexz ]==0))
    {
        raum_3 [ indexx ][ indexy ][ indexz ]=(raum_2 [ indexx ][ indexy ][
            indexz ]);
        ++zaehler_ober ;
470     }
    if ((raum_2 [ indexx ][ indexy ][ indexz ]>(0))and(raum_2 [ indexx ][
        indexy +1][ indexz ]==0))
    {
        raum_3 [ indexx ][ indexy ][ indexz ]=(raum_2 [ indexx ][ indexy ][
            indexz ]);
        ++zaehler_ober ;
475     }
    if ((raum_2 [ indexx ][ indexy ][ indexz ]>(0))and(raum_2 [ indexx ][
        indexy -1][ indexz ]==0))
    {
        raum_3 [ indexx ][ indexy ][ indexz ]=(raum_2 [ indexx ][ indexy ][
            indexz ]);
        ++zaehler_ober ;
480     }
    if ((raum_2 [ indexx ][ indexy ][ indexz ]>(0))and(raum_2 [ indexx ][
        indexy ][ indexz +1]==0))
    {
        raum_3 [ indexx ][ indexy ][ indexz ]=(raum_2 [ indexx ][ indexy ][
            indexz ]);
        ++zaehler_ober ;
485     }
    if ((raum_2 [ indexx ][ indexy ][ indexz ]>(0))and(raum_2 [ indexx ][
        indexy ][ indexz -1]==0))
    {
        raum_3 [ indexx ][ indexy ][ indexz ]=(raum_2 [ indexx ][ indexy ][
            indexz ]);
        ++zaehler_ober ;
490     }
    else
    {

```

```

    }
    }
495 }
    }
    printf("\t\tAnzahl der Oberflaechenpunkte:\t%d\n",zaehler_ober)
    ;

    // (14) Ausgabe der Oberflaechenpunkte der Anoden- bzw.
    Nodulpartikelpunkte in die Datei anode_oberflaeche.dat
500 int zaehler_abfrage=0;
    double ober_wert=0.;
    FILE *anode_oberflaeche;
    anode_oberflaeche=fopen("anode_oberflaeche.dat","w");
    if(anode_oberflaeche==NULL)
505 {
    printf("Fehler beim Oeffnen der Datei\n");
    }
    else
    {
510 for(int indexy=1;indexy<RAUMPUNKTEY;++indexy)
    {
    for(int indexx=1;indexx<RAUMPUNKTEX;++indexx)
    {
    for(int indexz=(RAUMPUNKTEZ-1);indexz>0;--indexz)
515 {
    if((raum_3[indexx][indexy][indexz]>0)and(zaehler_abfrage
    ==0))
    {
    zaehler_abfrage=1;
    ober_wert=raum_3[indexx][indexy][indexz];
520 }
    else
    {
    }
    }
525 fprintf(anode_oberflaeche,"%d\t%d\t%f\n",indexx,indexy,
    ober_wert);
    zaehler_abfrage=0;
    ober_wert=0;
    }
    }
530 }
fclose(anode_oberflaeche);

```

```

// (15) Ausgabe der XZ-Ebene des Hilfsraumquerschnitts an
// QUERSCHNITT_Y in die Datei querschnitt_anode_oberflaeche.dat
FILE *querschnitt_anode_oberflaeche;
535 querschnitt_anode_oberflaeche=fopen("
    querschnitt_anode_oberflaeche.dat", "w");
if(querschnitt_anode_oberflaeche==NULL)
{
    printf(" Fehler beim Oeffnen der Datei\n");
}
540 else
{
    for(int indexz=1;indexz<RAUMPUNKTEZ;++indexz)
    {
        for(int indexx=1;indexx<RAUMPUNKTEX;++indexx)
545     {
        fprintf(querschnitt_anode_oberflaeche, "%f\t", raum_3[indexx][
            QUERSCHNITT_Y][indexz]);
        }
        fprintf(querschnitt_anode_oberflaeche, "\n");
    }
550 }
fclose(querschnitt_anode_oberflaeche);

// (16) Setzen von raum_3, wichtig fuer Leckratenberechnung bei
// Nodulen
for(int indexx=0;indexx<(RAUMPUNKTEX);++indexx)
555 {
    for(int indexy=0;indexy<(RAUMPUNKTEY);++indexy)
    {
        for(int indexz=0;indexz<(RAUMPUNKTEZ);++indexz)
560     {
        // hiermit wird angenommen, dass die Verunreinigungen
        // vollkommen gasdicht sind
        // raum_3[indexx][indexy][indexz]=raum_4[indexx][indexy][
        // indexz];
        // hiermit wird angenommen, dass die Verunreinigungen
        // vollkommen gasdurchlaessig sind
        raum_3[indexx][indexy][indexz]=0;
565     }
    }
}

```

```

// (17) Wachstumssimulation

570 // Parameter zur Bestimmung der "freien Sicht" in Z-Richtung
double z_summe_oXoY=0.;
double z_summe_pXoY=0.;
double z_summe_mXoY=0.;
double z_summe_oXpY=0.;
575 double z_summe_oXmY=0.;
double z_summe_pXpY=0.;
double z_summe_pXmY=0.;
double z_summe_mXmY=0.;
double z_summe_mXpY=0.;

580 printf("\n\tWachstumssimulation\n");
//Anzahl der Wachstumsschritte fuer die Erzeugung des
    Elektrolyten
for (int wachstum=1;wachstum<=ELEKTROLYT.HOEHE;++wachstum)
{
585 printf("\t\tSchritt %d von %d\n", wachstum, ELEKTROLYT.HOEHE);
//Abrasterung des Simulationsraums in Y-Richtung
for (int y_index=1; y_index < (RAUMPUNKTEY); ++y_index)
{
//Abrasterung des Simulationsraums in X-Richtung
590 for (int x_index=1; x_index < (RAUMPUNKTEX); ++x_index)
{
//Durchlauf des Simulationsraums in Z-Richtung (von oben
    nach unten)
for (int z_index=(RAUMPUNKTEZ); z_index > 0; --z_index)
{
595 z_summe_oXoY=0;
z_summe_pXoY=0;
z_summe_mXoY=0;
z_summe_oXpY=0;
z_summe_oXmY=0;
600 z_summe_pXpY=0;
z_summe_pXmY=0;
z_summe_mXmY=0;
z_summe_mXpY=0;
// Ueberpruefung der "freien Sicht" nach oben
605 for (int ueberpruefung=(RAUMPUNKTEZ); ueberpruefung > (z_index
    ); --ueberpruefung)
{
z_summe_oXoY=z_summe_oXoY+(raum_2[x_index][y_index][

```

```

        ueberpruefung ] );
z.summe_pXoY=z.summe_pXoY+(raum.2 [ x_index +1][ y_index ] [
        ueberpruefung ] );
z.summe_mXoY=z.summe_mXoY+(raum.2 [ x_index -1][ y_index ] [
        ueberpruefung ] );
610 z.summe_oXpY=z.summe_oXpY+(raum.2 [ x_index ] [ y_index +1][
        ueberpruefung ] );
z.summe_oXmY=z.summe_oXmY+(raum.2 [ x_index ] [ y_index -1][
        ueberpruefung ] );
z.summe_pXpY=z.summe_pXpY+(raum.2 [ x_index +1][ y_index +1][
        ueberpruefung ] );
z.summe_pXmY=z.summe_pXmY+(raum.2 [ x_index +1][ y_index -1][
        ueberpruefung ] );
z.summe_mXmY=z.summe_mXmY+(raum.2 [ x_index -1][ y_index -1][
        ueberpruefung ] );
615 z.summe_mXpY=z.summe_mXpY+(raum.2 [ x_index -1][ y_index +1][
        ueberpruefung ] );
    }
// Ueberpruefung, ob in raum 2 ein Substratpunkt existiert
if (( raum.2 [ x_index ] [ y_index ] [ z_index ] > 0) and ( x_index <
    RAUMPUNKTEX) and ( y_index < RAUMPUNKTEY) and ( z_index <
    RAUMPUNKTEZ )
    {
620   if (( raum.3 [ x_index ] [ y_index ] [ z_index +1] < raum.2 [ x_index ] [
        y_index ] [ z_index ] ) and (( z.summe_oXoY == 0) or ( z.summe_pXoY
        == 0) or ( z.summe_mXoY == 0) or ( z.summe_oXpY = 0) or (
        z.summe_oXmY == 0) or ( z.summe_pXpY == 0) or ( z.summe_pXmY == 0)
        or ( z.summe_mXmY == 0) or ( z.summe_mXpY == 0)))
        {
            raum.3 [ x_index ] [ y_index ] [ z_index +1] = raum.2 [ x_index ] [
                y_index ] [ z_index ];
        }
        if (( raum.3 [ x_index ] [ y_index ] [ z_index +2] < raum.2 [ x_index ] [
            y_index ] [ z_index ] ) and (( z.summe_oXoY == 0) or ( z.summe_pXoY
            == 0) or ( z.summe_mXoY == 0) or ( z.summe_oXpY = 0) or (
            z.summe_oXmY == 0) or ( z.summe_pXpY == 0) or ( z.summe_pXmY == 0)
            or ( z.summe_mXmY == 0) or ( z.summe_mXpY == 0)))
625         {
            raum.3 [ x_index ] [ y_index ] [ z_index +2] = raum.2 [ x_index ] [
                y_index ] [ z_index ];
        }
        if (( raum.3 [ x_index +1] [ y_index ] [ z_index +1] < raum.2 [ x_index ] [
            y_index ] [ z_index ] ) and (( z.summe_oXoY == 0) or ( z.summe_pXoY

```

```

==0)or(z.summe_oXpY=0)or(z.summe_oXmY==0)or(
z.summe_pXpY==0)or(z.summe_pXmY==0))
{
630 raum_3[x_index+1][y_index][z_index+1]=raum_2[x_index][
y_index][z_index];
}
if((raum_3[x_index-1][y_index][z_index+1]<raum_2[x_index][
y_index][z_index])and((z.summe_oXoY==0)or(z.summe_mXoY
==0)or(z.summe_oXpY=0)or(z.summe_oXmY==0)or(
z.summe_mXmY==0)or(z.summe_mXpY==0)))
{
raum_3[x_index-1][y_index][z_index+1]=raum_2[x_index][
y_index][z_index];
635 }
if((raum_3[x_index][y_index+1][z_index+1]<raum_2[x_index][
y_index][z_index])and((z.summe_oXoY==0)or(z.summe_pXoY
==0)or(z.summe_mXoY==0)or(z.summe_oXpY=0)or(
z.summe_pXpY==0)or(z.summe_mXpY==0)))
{
raum_3[x_index][y_index+1][z_index+1]=raum_2[x_index][
y_index][z_index];
}
640 if((raum_3[x_index][y_index-1][z_index+1]<raum_2[x_index][
y_index][z_index])and((z.summe_oXoY==0)or(z.summe_pXoY
==0)or(z.summe_mXoY==0)or(z.summe_oXmY==0)or(
z.summe_pXmY==0)or(z.summe_mXmY==0)))
{
raum_3[x_index][y_index-1][z_index+1]=raum_2[x_index][
y_index][z_index];
}
if((raum_3[x_index-1][y_index-1][z_index+1]<raum_2[x_index
][y_index][z_index])and((z.summe_oXoY==0)or(
z.summe_mXoY==0)or(z.summe_oXmY==0)or(z.summe_mXmY==0))
)
645 {
raum_3[x_index-1][y_index-1][z_index+1]=raum_2[x_index][
y_index][z_index];
}
if((raum_3[x_index+1][y_index-1][z_index+1]<raum_2[x_index
][y_index][z_index])and((z.summe_oXoY==0)or(
z.summe_pXoY==0)or(z.summe_oXmY==0)or(z.summe_pXmY==0))
)
{

```



```

650     raum_3[x_index+1][y_index-1][z_index+1]=raum_2[x_index][
        y_index][z_index];
        }
    if((raum_3[x_index-1][y_index+1][z_index+1]<raum_2[x_index
        ][y_index][z_index])and((z_summe_oXoY==0)or(
        z_summe_mXoY==0)or(z_summe_oXpY=0)or(z_summe_mXpY==0)))
        {
        raum_3[x_index-1][y_index+1][z_index+1]=raum_2[x_index][
        y_index][z_index];
655     }
    if((raum_3[x_index+1][y_index+1][z_index+1]<raum_2[x_index
        ][y_index][z_index])and((z_summe_oXoY==0)or(
        z_summe_pXoY==0)or(z_summe_oXpY=0)or(z_summe_pXpY==0)))
        {
        raum_3[x_index+1][y_index+1][z_index+1]=raum_2[x_index][
        y_index][z_index];
660     }
    else
        {
        }
    else
665     {
        }
    }
}
670 //Uebertrag der Hilfsraumwerte aus raum_3 in raum_2, sofern
    diese groesser sind
    for(int zaehler_x=0;zaehler_x<(RAUMPUNKTEX);++zaehler_x)
    {
    for(int zaehler_y=0;zaehler_y<(RAUMPUNKTEY);++zaehler_y)
    {
675     for(int zaehler_z=0;zaehler_z<(RAUMPUNKTEZ);++zaehler_z)
        {
        if(raum_2[zaehler_x][zaehler_y][zaehler_z]<raum_3[zaehler_x
            ][zaehler_y][zaehler_z])
            {
            raum_2[zaehler_x][zaehler_y][zaehler_z]=raum_3[zaehler_x][
            zaehler_y][zaehler_z];
680         }
        else
            {

```

```

        }
        }
685    }
    }
}

// (18) die in raum_1 generierte Anode wird mit Wert
// ANODENDICHTE in raum_2 geschrieben (fuer Darstellung)
690 for(int indexz=0;indexz<(RAUMPUNKTEZ);++indexz)
    {
    for(int indexy=0;indexy<(RAUMPUNKTEY);++indexy)
    {
    for(int indexx=0;indexx<(RAUMPUNKTEX);++indexx)
695    {
        if(raum_1[indexx][indexy][indexz]>0)
        {
            raum_2[indexx][indexy][indexz]=ANODENDICHTE;
        }
700    }
    }
}

// (19) Ausgabe der XZ-Ebene des Simulationsraumquerschnitts an
// QUERSCHNITT_Y mit Anode und Elektrolyt in Datei
// querschnitt_anode_elektrolyt.dat
705 FILE *querschnitt_anode_elektrolyt;
querschnitt_anode_elektrolyt=fopen("
querschnitt_anode_elektrolyt.dat","w");
if(querschnitt_anode_elektrolyt==NULL)
    {
    printf(" Fehler beim Oeffnen der Datei\n");
710 }
else
    {
    for(int indexz=1;indexz<RAUMPUNKTEZ;++indexz)
    {
715    for(int indexx=1;indexx<RAUMPUNKTEX;++indexx)
        {
            fprintf(querschnitt_anode_elektrolyt,"%f\t",raum_2[indexx][
                QUERSCHNITT_Y][indexz]);
        }
        fprintf(querschnitt_anode_elektrolyt,"\n");
720    }
    }
}

```

```

    }
    fclose(querschnitt_anode_elektrolyt);

    // (20) Ausgabe der XZ-Ebene des Simulationsraumquerschnitts an
    // QUERSCHNITT_Y des Elektrolyten in Datei
    // querschnitt_anode_elektrolyt.dat
725 FILE *querschnitt_elektrolyt;
    querschnitt_elektrolyt=fopen("querschnitt_elektrolyt.dat","w");
    if(querschnitt_elektrolyt==NULL)
    {
        printf("Fehler beim Oeffnen der Datei\n");
    }
730 }
    else
    {
        for(int indexz=1;indexz<RAUMPUNKTEZ;++indexz)
        {
735     for(int indexx=1;indexx<RAUMPUNKTEX;++indexx)
            {
                fprintf(querschnitt_elektrolyt,"%f\t",raum_3[indexx][
                    QUERSCHNITT_Y][indexz]);
            }
            fprintf(querschnitt_elektrolyt,"\n");
740     }
        }
        fclose(querschnitt_elektrolyt);

    // (21) Bestimmung der Z-abhaengigen spezifischen Leckrate
    // durch Schnitte des Simulationsraum in XY-Ebene
745 int anzahl_leckrate=0;
    double leckrate[RAUMPUNKTEZ];

    for(int index=0;index<RAUMPUNKTEZ;++index)
    {
750     leckrate[index]=0;
    }

    for(int indexz=1;indexz<(RAUMPUNKTEZ);++indexz)
    {
755     // Randeinfluesse werden ausgeschlossen
        for(int indexx=(10);indexx<(RAUMPUNKTEX-(10));++indexx)
            {
                for(int indexy=(10);indexy<(RAUMPUNKTEY-(10));++indexy)
                    {

```

```

760     anzahl_leckrate++;
        leckrate[indexz]=leckrate[indexz]+raum_3[indexx][indexy][
            indexz];
        }
    }
    leckrate[indexz]=(GAUSS_MAX-(leckrate[indexz]/anzahl_leckrate
        ++));
765     anzahl_leckrate=0;
    }

    // (22) Ausgabe der spezifischen Leckraten in die Datei leck_z.
    dat
    FILE *leckrate_z;
770     leckrate_z=fopen("leckrate_z.dat","w");
    if(leckrate_z==NULL)
        {
            printf(" Fehler beim Oeffnen der Datei\n");
        }
775     else
        {
            fprintf(leckrate_z,"ELEKTROLYT_HOEHE\tRAUMPUNKTEZ\tleckrate\n
                ");
            for(int indexz=0;indexz<(RAUMPUNKTEZ);++indexz)
                {
780             fprintf(leckrate_z,"%d\t%f\t\n",indexz,leckrate[indexz]);
                }
            }
        fclose(leckrate_z);
    return 0;
785 }

```

3D-Darstellung der generierten Anode mit gnuplot

```

0  set xrange [0:120]
    set yrange [0:120]
    set zrange [0:120]
    set xtics 20
    set ytics 20
5  set ztics 20
    set mxtics 5
    set mytics 5
    set xlabel 'X' offset screen 0,0
    set ylabel 'Y' offset screen 0,0
10 set zlabel 'Z' offset screen -0.03,-0.055

```

```

unset key
set grid
set view 50,45,1.0,1.0
set term png enhanced font '//usr/share/fonts/truetype/freefont
  /FreeSans.ttf' 30 size 1000,1000
15 set output 'mittelpunkte_xyz.png'
   plot 'mittelpunkte.dat' using 1:2:3 with points lt 5 pt 3 ps 1
   set output 'anode_xyz.png'
   plot 'anode.dat' using 1:2:3 with points lt 5 pt 3 ps 1

```

2D-Darstellung der Querschnitte mit gnuplot

```

0 set xrange [0:120]
  set yrange [0:120]
  set zrange [0:10]
  set cbrange [0:10]
  set xtics 20
5 set ytics 20
  set mxtics 5
  set mytics 5
  unset key
  set colorbox vertical
10 set surface
   set data style lines
   set contour base
   set palette rgbformulae 22,13,-31
   set view map
15 set dgrid3d 100,100,3
   set pm3d interpolate 1,1
   set term png enhanced font '//usr/share/fonts/truetype/freefont
     /FreeSans.ttf' 30 size 1000,800
   set xlabel 'X'
   set ylabel 'Z'
20 set output 'querschnitt_anode.png'
   plot 'querschnitt_anode.dat' matrix with image
   set output 'querschnitt_anode_dichte.png'
   plot 'querschnitt_anode_dichte.dat' matrix with image
   set output 'querschnitt_anode_oberflaeche.png'
25 plot 'querschnitt_anode_oberflaeche.dat' matrix with image
   set output 'querschnitt_anode_elektrolyt.png'
   plot 'querschnitt_anode_elektrolyt.dat' matrix with image
   set output 'querschnitt_elektrolyt.png'
   plot 'querschnitt_elektrolyt.dat' matrix with image

```

Literaturverzeichnis

- [1] H.-J. Wagner; Was sind die Energien des 21. Jahrhunderts? - Der Wettlauf um die Lagerstätten; Fischer Taschenbuch Verlag; 5. Auflage 2011; ISBN 978-3-596-17274-0; Seiten 64-66, 195-209, 247-254, 259-265, 277-278, 285-290
- [2] D. Pelte; Das Wachstum und seine Grenzen - Die Zukunft unserer Energieversorgung; Vieweg+Teubner 2010; ISBN 978-3-8348-9636-0; Seiten 72-75, 92-99
- [3] H.-J. Allelein, E. Bollin, H. Oehler, U. Schelling, R. Zahoransky; Energieverteilung, Energiespeicherung; Vieweg+Teubner; ISBN 978-3-8348-9704-6; 2010; Seiten 1-4, 75-124
- [4] D. Stöver; Einführung, DGM Fortbildungsseminar „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“ Jülich, Deutschland, 2011
- [5] L. G. J. (Bert) de Haart; Elektrochemische und thermodynamische Grundlagen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), DGM Fortbildungsseminar „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“ Jülich, Deutschland, 2011
- [6] J. Rechberger, P. Prenninger; The Role of Fuel Cells in Commercial Vehicles; SAE Technical Paper Series 2007-01-4273, World Congress, Detroit, USA, 2007
- [7] A. Lindermeir, S. Kah, S. Kavurucu, M. Mühlner; On-board diesel fuel processing for an SOFC-APU-Technical challenges for catalysis and reactor design; Applied Catalysis B: Environmental 70 (2007) 488-497
- [8] G. Schiller, Th. Franco, Z. Ilhan; Influence of H₂S Impurities at Operation of MSC Cells; German Aerospace Center (DLR), Stuttgart, Germany; Electronic Library; Fuel Cell Seminar 2006
- [9] J. F. B. Rasmussen, A. Hagen; The effect of H₂S on the performance of Ni-YSZ anodes in solid oxide fuel cells; Journal of Power Sources 191 (2009) 534-541

- [10] M. Gong, X. Liu, J. Trembly, C. Johnson; Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application; Review; Journal of Power Sources 168 (2007) 289-298
- [11] M. Rüttinger, R. Mücke, Th. Franco, O. Büchler, N. H. Menzler, A. Venskutonis; Metal-Supported Cells with Comparable Performance to Anode-Supported Cells in Short-Term Stack Environment; ECS Transactions, 35 (1) 259-268 (2011); 10.1149/1.3570001; The Electrochemical Society
- [12] United States Environmental Protection Agency; Compilation of State, Country, and Local Anti-Idling Regulations; Office of Transportation and Air Quality; EPA420-B-06-004; 2006
- [13] Th. Franco, R. Mücke, M. Rüttinger, N. Menzler, L. G. J. de Haart, A. Venskutonis; Metal-Supported Cells for Mobile Applications; Proceedings 9th European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland, B802, 2010
- [14] M. C. Tucker; Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review; Journal of Power Sources 195 (2010) 4570-4582
- [15] A. Venskutonis, G. Kunschert, M. Brandner, Th. Franco, F. Jansen; Recent Progress in Powdermetallurgical „Ready to Stack “ Interconnect Components for various SOFC Applications; A0906; Abstract 220; Oral Presentation; Interconnects and Coatings; 2008
- [16] G. Kunschert; Hochtemperatureigenschaften einer ODS-Fe26Cr Legierung zum Einsatz als Interkonnektor in einer SOFC-APU; Dissertation Technische Universität Darmstadt 2009
- [17] G. Kunschert, H.-P. Martinz, M. Schütze; Investigation of Oxide-Nucleation on ferritic FeCr Interconnect Alloys for Solid Oxide Fuel Cells exposed to Anode and Cathode Gases at 850 °C; Materials Science Forum; Vols. 595-598 (2008) pp 779-787
- [18] B. Tabernig, Th. Franco, A. Venskutonis, H. Kestler, L. S. Sigl; Properties of a P/M FeCr Alloy as Interconnect Material for Solid Oxide Fuel Cells; Proceedings, EURO PM 2011, Barcelona, Spain, 2011
- [19] Th. Franco; Entwicklung und Charakterisierung von anodenseitigen Diffusionsbarriereschichten für metallgetragene oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzellen;

- Dissertation, Institut für Technische Thermodynamik; Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. Stuttgart; 2009; Seiten 63-64
- [20] F. W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz; Moderne Beschichtungsverfahren; DGM Deutsche Gesellschaft für Metallkunde; Wiley-VCH Verlag; Weinheim, Deutschland; Seiten 44-51, 178
- [21] P. Szabo, J. Arnold, Th. Franco, M. Gindrat, A. Refke, A. Zagst, and A. Ansar; Progress in Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells and Stacks for APU, Proceedings of the Solid Oxide Fuel Cell 11 (SOFC-XI), November 2009, ECS Transactions, 25 (2), pp. 175-185 (2009)
- [22] Th. Franco; Metallgestützte Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC); DGM Fortbildungsseminar „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“ Jülich, Deutschland, 2011
- [23] S. C. Singhal, K. Kendall; High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications; ISBN 1856173879, Elsevier Ltd., 2003; Seiten 1-17, 83-91, 197-225
- [24] H. Yasuda, M. Uehara, N. Enomoto, J. Hojo; Electrical and mechanical properties of cubic ZrO_2 stabilized with Sc_2O_3 and Y_2O_3 ; Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 5, No. 1, pp. 80-83 (2004)
- [25] T. Kälber; Hohlkathoden-Gasflußsputtern zur Verschleißschutzbeschichtung von Kunststoffen; Berichte aus Forschung und Entwicklung Nr. 5; Fraunhofer IRB Verlag, 1998; ISBN 3-8167-5204-7; Seiten 111-153
- [26] S. Uhlenbruck, N. Jordan, J. M. Serra, H. P. Buchkremer, D. Stöver; Application of electrolyte layers for solid oxide fuel cells by electron beam evaporation; Solid State Ionics 181 (2010) 447-452
- [27] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. J. Gauckler; Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells; Solid State Ionics 131 (2000) 79-96
- [28] M. Haydn, Th. Franco, R. Mücke, M. Rüttinger, N. H. Menzler, A. Weber, A. Venskutonis, L.S. Sigl; A Novel Manufacturing Route for Metal Supported Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells; PM-2012; Yokohama; Japan

- [29] S. Tang, U. Schulz; Gas flow sputtering - An approach to coat complex geometries and Non Line of Sight areas; *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 1087-1091
- [30] K. Ortner, M. Birkholz, Th. Jung; Neue Entwicklungen beim Hohlkathoden-Gasflusssputtern; *Vakuum in Forschung und Praxis* 15 (2003) Nr. 5 236-239
- [31] M. Höfer, A. Jung, Th. Jung, H.-U. Kricheldorf, F. Schmidt; New DC sputter sources for the large scale deposition of oxide films; *Society of Vacuum Coaters* 505/856-7188, 43rd Annual Technical Conference Proceedings - Denver, 2000, ISSN 0737-5921, Pages 287-292
- [32] Th. Jung, T. Kälber, V. v.d. Heide; Gas flow sputtering of oxide coatings: practical aspects of the process; *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996) 218-224
- [33] M. Cappadonia, U. Stimming, K. V. Kordesch, J. C. T. de Oliveira; *Fuel Cells*; Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Deutschland, 2005, 10.1002/14356007.a12.055
- [34] P. S. Devi, A. D. Sharma, H. S. Maiti; Solid Oxide Fuel Cells Materials: A Review; *Transactions of the Indian Ceramics Society*, Vol. 63 (2) April-June 2004; 75-98
- [35] H. G. Steger, J. Sieghart, E. Glauning; *Technische Mechanik 3, Thermodynamik Festigkeitslehre Schwingungen*; B. G. Teubner Stuttgart; 3. Auflage; 1999; ISBN 3-519-26732-2; Seiten 107-121
- [36] M. Liu, M. E. Lynch, K. Blinn, F. M. Alamgir, Y. Choi; Rational SOFC material design new advances and tools; *Materialstoday*, Volume 14, Number 11, 534-546, ISSN:1369 7021, Elsevier Ltd 2011
- [37] N. Q. Minh; Ceramic Fuel Cells; *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 76, No. 3, 563-588, 1993
- [38] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson; Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review; *Solid State Ionics* 174 (2004) 135-149
- [39] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 3. Auflage; ISBN 3-540-20210-2; Seiten 3-13, 30-31, 61-68, 346-356
- [40] W. Demtröder, *Experimentalphysik 1, Mechanik und Wärme*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 3. Auflage; ISBN 3-540-43559-x; Seiten 200-205, 280-282

- [41] A. Weber; Leistungsfähigkeit von SOFC-Einzelzellen; DGM Fortbildungsseminar „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“ Jülich, Deutschland, 2011
- [42] L. Blum, H.-P. Buchkremer, S. Gross, A. Gubner, L. G. J. (Bert) de Haart, H. Nabelek, W. J. Quadackers, U. Reisgen, M. J. Smith, R. Steinberger-Wilckens, R. W. Steinbrech, F. Tietz, I. C. Vinke; Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Jülich; Fuel Cells 07 (2007), No. 3, 204-210, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [43] F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stöver; Components manufacturing for solid oxide fuel cells; Solid State Ionics 152-153 (2002) 373-381
- [44] F. Tietz; Thermal Expansion of SOFC Materials; Ionics 5 (1999), 129-139
- [45] J. Malzbender, E. Wessel, R. W. Steinbrech; Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells; Solid State Ionics 176 (2005) 2201-2203
- [46] B. Meng, Y. Sun, X. D. He, M. W. Li; Gradad Ni-YSZ anode coatings for solid oxide fuel cell prepared by EB-PVD; Materials Science and Technology; 2008; Vol. 24, No. 8, 997-1001
- [47] R. Wilkenhoener, R. Vaßen, H. P. Buchkremer, D. Stöver; Mechanically alloyed Ni/8YSZ powder mixtures: preparation, powder characterization and sintering behavior; Journal of Materials Science 34 (1999) 257-265
- [48] M. C. Tucker, L. Cheng, L. C. DeJonghe; Selection of cathode contact materials for solid oxide fuel cells; Journal of Power Sources 196 (2011) 8313-8322
- [49] A. Mai, M. Becker, W. Assenmacher, F. Tietz, D. Hathiramani, E. Ivers-Tiffée, D. Stöver, W. Mader; Time-dependent performance of mixed-conducting SOFC cathodes; Solid State Ionics 177 (2006) 1965-1968
- [50] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, M. E. Brito, H. Kishimoto; Thermodynamic and kinetic considerations on degradations in solid oxide fuel cell cathodes; Journal of Alloys and Compounds 452 (2008) 41-47
- [51] H. P. He, A. Wood, D. Steedman, M. Tilleman; Sulphur tolerant shift reaction catalysts for nickel-based SOFC anode; Solid State Ionics 179 (2008) 1478-1482

- [52] A. L. Vincent, J.-Li Luo; K. T. Chuang, A. R. Sanger; Promotion of activation of CH_4 by H_2S in oxidation of sour gas over sulfur tolerant SOFC anode catalyts; *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 114-122
- [53] H.-P. Buchkremer; Planare SOFC-Konzepte; DGM Fortbildungsseminar „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“ Jülich, Deutschland, 2011
- [54] O. Yamamoto; Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects; *Electrochimica Acta* (2000) 2423-2435
- [55] A. Mai, A. Schuler, J. Sfeir, V. Nerlich; Das Hexis SOFC-Konzept; DGM Fortbildungsseminar „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“ Jülich, Deutschland, 2011
- [56] C. Wunderlich; staxera SOFC Stack Development; DGM Fortbildungsseminar „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“ Jülich, Deutschland, 2011
- [57] M. J. Jorgenson, P. H. Larsen, S. Primdahl, C. Bagger; Fabrication of Thin Anode-Supported SOFCs; 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum; Lucerne 2000
- [58] Z. Wang, J. O. Berghaus, S. Yick, C. Decés-Petit, W. Qu, R. Hui, R. Maric, D. Ghosh; Dynamic evaluation of low-temperature metal-supported solid oxide fuel cell oriented to auxiliary power units; *Journal of Power Sources* 176 (2008) 90-95
- [59] M. Haydn, Th. Franco, R. Mücke, M. Rüttinger, M. Sulik, A. Venskutonis, L.S. Sigl, N.H. Menzler, H.P. Buchkremer; Quality Assurance Methods for Metal-Supported Cells; 10th European SOFC Forum, A0911, 2012
- [60] M. C. Tucker, G. Y. Lau, C. P. Jacobson, L. C. DeJonghe, S. J. Visco; Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes; *Journal of Power Sources* 171 (2007) 477-482
- [61] R. Henne; Solid Oxide Fuel Cells: A Challenge for Plasma Deposition Processes; *Journal of Thermal Spray Technology*; Volume 16(3) 2007; 381-403
- [62] J.-H. Park, R. N. Blumenthal; Electronic Transport in 8 Mole Percent $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$; *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No. 10, October 1989
- [63] H. G. Scott; Phase relationships in the zirconia-yttria system; *Journal of Materials Science* 10 (1975) 1527-1535

- [64] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura; Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application; *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1131-1149
- [65] J. Helbig, U. Schönholzer; Grundzüge der Keramik; Skript zur Vorlesung Ingenieurkeramik I; Professur für nichtmetallische Werkstoffe; ETH Zürich; Ausgabe 2001; Seiten 37-43
- [66] Brevier Technische Keramik; Verband der Keramischen Industrie e. V.; Fahner Verlag, Lauf; ISBN 3-924158-77-0; Seiten 36-38, 67-81, 92-96
- [67] W. Weißbach; Werkstoffkunde, Strukturen-Eigenschaften-Prüfung; 16. überarbeitete Auflage; Viewegs Fachbücher der Technik; ISBN 978-3-8348-0295-8; Seiten 236-245
- [68] E. Greven; Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung für Technische Berufe; 12. Auflage; Bohmann Verlag Wien; ISBN 3-7002-0854-5; Seiten 12-13, 237-242
- [69] S. Eliezer, Y. Eliezer; The Fourth State of Matter - An Introduction to Plasma Science; IOP Publishing Ltd 2001; ISBN 0 7503 0740 4; Seiten 22-37, 79-86
- [70] G. Janzen; Plasmatechnik, Grundlagen-Anwendungen-Diagnostik; Heidelberg: Hüthig Buch Verlag 1992; ISBN 3-7785-2086-5; Seiten 13-46, 50-57, 78-82, 157-170, 195-275
- [71] G. Franz; Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik; 3. Auflage; Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 2004; ISBN 3-540-40765-0; Seiten 1-21, 29, 37-42, 74-75, 213-233, 261-285, 368-371, 428-433
- [72] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. v. d. Mullen; Gas discharge plasmas and their applications; *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 609-658
- [73] W. Demtröder, Experimentalphysik 3, Atome, Moleküle und Festkörper, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2. Auflage; ISBN 3-540-66790-3; Seiten 14-16, 22-24, 34-35, 46, 87-88, 208-213, 248-252
- [74] A. Anders; Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing; *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 301-311
- [75] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy; Revised structure zone model for thin film physical structure; *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (2), Apr.-June 1984, 500-503

- [76] G. Schaefer, K. H. Schoenbach; Basic Mechanisms contributing to the Hollow Cathode Effect; Physics and Applications of Pseudosparks; Plenum Press, New York, 1990; 55-76
- [77] K. Ortner; D. Koeßler, Th. Jung, H. Jacobsen, H.-J. Quenzer; Influence of Bias Voltage on the Structure of Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Films prepared by Gas Flow Sputtering; Plasma Process. Polym. 2007, 4, S134-S138
- [78] M. Höfer, A. Jung, Th. Jung, H.-U. Kricheldorf, F. Schmidt; Gasflusssputtern von dielektrischen und transparent leitfähigen Oxidschichten; Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (IST), Arbeitsgruppe Hohlkathodenverfahren, Braunschweig; JOT 7; 2000
- [79] R. W. Knoll, E. R. Bradley; Correlation between the stress and microstructure in Bias-Sputtered ZrO_2 - Y_2O_3 films; Thin Solid Films, 117 (1984) 201-210
- [80] H. Schumann; Metallographie; 13., überarbeitete Auflage, Leipzig Dt. Verl. für Grundstoffind., 1990; ISBN: 3-342-00431-2; Seite 29-44, 75-125
- [81] H.-J. Bargel, G. Schulze; Werkstoffkunde; 6. Auflage; Springer Verlag 1999; ISBN 3-540-65456-9; Seiten 130-134
- [82] G. Badurek, E. Benes, J. Fidler, R. Grössinger, Physikalische Messverfahren, Technische Universität Wien; Vorlesungsskript Sommersemester 2003; Seiten 174-212
- [83] D. A. Skoog, J. J. Leary; Instrumentelle Analytik, Grundlagen - Geräte - Anwendungen; Springer Verlag Berlin Heidelberg 1996; ISBN 3-540-60450-2; Seiten 258-263, 393-394, 427-432
- [84] D. Sebold; Mikrostrukturelle Werkstoffveränderungen, Nachuntersuchungen mittels Metallographie und Rasterelektronenmikroskopie; DGM Fortbildungsseminar „Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)“ Jülich, Deutschland, 2011
- [85] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel; Moderne Röntgenbeugung; Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker; 2., überarbeitete und erweiterte Auflage 2009; Vieweg und Teubner; ISBN 978-3-8351-0166-1; Seiten 90-94, 217-223, 332-349

- [86] M. Mantler; Physikalische Analytik, Photonenspektrometrie; Vorlesungsskript, Institut für Festkörperphysik, TU Wien; Sommersemester 2003/2004; Seiten 59-60
- [87] W. Fischer, J. Malzbender, G. Blass, R. W. Steinbrech; Residual stresses in planar solid oxide fuel cells; *Journal of Power Sources* 150 (2005) 73-77
- [88] J. Villanova, O. Sicardy, F. Fortunier, J.-S. Micha, P. Bleuët; Determination of global and local residual stresses in SOFC by X-ray diffraction; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 282-286
- [89] Dichtheitsprüfung, Druckänderungsverfahren; Zerstörungsfreie Prüfung; Deutsche Fassung EN 13184:2001; Ref. Nr. DIN EN 13184:2001-07
- [90] N. Jordan Escalona; Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung; *Schriften des Forschungszentrums Jülich; Reihe Energie & Umwelt Band 32*; ISBN 978-3-89336-565-4; 2009
- [91] W. M. Haynes; *Surface Tension of Common Liquids*; CRC Handbook of Chemistry and Physics, National Institute of Standards and Technology, 92nd Edition; Internet Version 2012; Seiten 6/182-6/185
- [92] www.merck-chemicals.com, 115937 Fuchsin (C.I. 42510) für Mikroskopie Certistain®; Merck KGaA, Darmstadt; Deutschland
- [93] C. E. Mortimer, U. Müller; *Chemie - Basiswissen der Chemie*; 8., komplett überarbeitete und erweiterte Auflage 2003; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland; Seiten 349-353
- [94] M. J. Heintz, G. M. Hieftje; Langmuir-probe measurements of a pulsed and steady-state rf glow-discharge source and of an rf planar-magnetron source; *Spectrochimica Acta Part B* 51 (1996) 1629-1646
- [95] R. Buergel, H. J. Maier, Th. Niendorf; *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*; 4. Auflage; Vieweg und Teubner Verlag; 2011; ISBN 978-3-8348-1388-6; Seiten 261-293; 439-450
- [96] M. Stanislowski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser; Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys; *Journal of The Electrochemical Society*, 154(4), A295-A306 (2007)

- [97] M. C. Tucker, H. Kurokawa, C. P. Jacobson, L. C. De Jonghe, S. J. Visco; A fundamental study of chromium deposition on solid oxide fuel cell cathode materials; *Journal of Power Sources* 160 (2006) 130-138
- [98] S. Uhlenbruck, N. Jordan, D. Sebold, H. P. Buchkremer, V. A. C. Haanappel, D. Stöver; Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O_{2-δ} interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells; *Thin Solid Films* 515 (2007) 4053-4060
- [99] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai; Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability; *Journal of Power Sources* 182 (2008) 400-412
- [100] J. A. Thornton; Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings; *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 12, No. 4. July/Aug. 1975
- [101] J. A. Thornton, D. W. Hoffman; Stress-Related Effects in Thin Films; *Thin Solid Films*, 171 (1989) 5-31
- [102] J. A. Thornton; High rate thick film growth; *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1977.7:239-260
- [103] X. Liu, D. Li, Y. Zhao, X. Li; Further investigations of the characteristics of nodular defects; *Applied Optics*, Vol. 49, No. 10, April 2010
- [104] X. Liu, D. Li, Y. Zhao, X. Li, J. Shao; Characteristics of nodular defect in HfO₂/SiO₂ multilayer optical coatings; *Applied Surface Science* 256 (2010) 3783-3788
- [105] Y. Park, Y. Saito; R. Pornprasertsuk, J. Cheng, S. Cha, F. B. Prinz; Electrical Properties of YSZ Thin Films Deposited on Nanoporous Substrates; *Electrochemical Society Proceedings*; Volume 2003-07; 169-180
- [106] B. Hobein, F. Tietz, D. Stöver, M. Čekada, P. Panjan; DC Sputtering of yttria-stabilised zirconia films for solid oxide fuel cell applications; *Journal of European Ceramic Society* 21 (2001) 1843-1846
- [107] K. H. Guenther; Nodular defects in dielectric multilayers and thick single layers; *Applied Optics*, Vol. 20, No. 6, March 1981
- [108] R. Mattheis, F. Thrum, H.-J. Anklam; Nodular growth in thin films: Preparation and transmission electron microscopy characterization in CoCr layers on silicon substrates; *Thin Solid Films*, 188 (1990) 335-340

- [109] M. J. Brett, R. N. Tait, S. K. Dew, S. Kamasz, A. H. Labun, T. Smy; Nodular defect growth in thin films; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 3 (1992) 64-70
- [110] R. N. Tait, T. Smy, S. K. Dew, M. J. Brett; Nodular Defect Growth and Structure in Vapor Deposited Films; *Journal of Electronic Materials*, Vol. 24, No. 8, 1995
- [111] B. Hobein, F. Tietz, D. Stöver, E. W. Kreutz; Pulsed laser deposition of yttria stabilized zirconia for solid oxide fuel cell applications; *Journal of Power Sources* 105 (2002) 239-242
- [112] H. Herold; C-Kompaktreferenz; Addison-Wesley Verlag 2002; ISBN 3-8273-1984-6
- [113] C.B. Lang, N. Pucker; *Mathematische Methoden in der Physik*; 2. Auflage; 2005; Elsevier GmbH, München; ISBN 3-8274-1558-6; Seiten 660, 631-632
- [114] W. Schatt; *Pulvermetallurgie Sinter- und Verbundwerkstoffe*; Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg; 3. Auflage 1988; ISBN 3-7785-1624-8; Seiten 160-199
- [115] F. Benesovsky; *Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe*; Vorträge im Rahmen des Plansee Bildungsprogramms; Schriftenreihe für Mitarbeiter der Metallwerk Plansee Aktiengesellschaft & Co. KG.; Reutte 1980; Seiten 41-58
- [116] J. W. Patten; The influences of surface topography and angle of adatom incidence on growth structure in sputtered chromium; *Thin Solid Films*, 63 (1979) 121-129
- [117] Z. Lang, W. Xiuqin; Formation of nodular defects as revealed by simulation of a modified ballistic model of depositional growth; *Journal of Materials Science* 33 (1998) 1487-1490
- [118] H. Stöcker; *Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren*; 4. Auflage; 1999; ISBN 3-8171-1572-5; Seiten 673

Band / Volume 166

Versagensverhalten plasmagespritzter Mg-Al-Spinell-Schichten unter Thermozyklierung

S. M. Ebert (2013), X, 173 pp

ISBN: 978-3-89336-853-2

Band / Volume 167

Coupled modeling of water, vapor and heat in unsaturated soils - Field applications and numerical studies

C. Steenpaß (2013), X, 123 pp

ISBN: 978-3-89336-854-9

Band / Volume 168

An analysis of the global atmospheric methane budget under different climates

A. Basu (2013), v, 110 pp

ISBN: 978-3-89336-859-4

Band / Volume 169

Experimental determination of the partitioning coefficient of nopinone as a marker substance in organic aerosol

B. Steitz (2013), 132 pp

ISBN: 978-3-89336-862-4

Band / Volume 170

Ion Beam Treatment of Functional Layers in Thin-Film Silicon Solar Cells

W. Zhang (2013), xi, 191 pp

ISBN: 978-3-89336-864-8

Band / Volume 171

Pulvermetallurgische Herstellung von porösem Titan und von NiTi-Legierungen für biomedizinische Anwendungen

M. Bram (2013), X, 238 pp

ISBN: 978-3-89336-866-2

Band / Volume 172

IEK-3 Report 2013. Langlebige Elektrochemische Verfahrenstechnik

(2013), ca. 185 pp

ISBN: 978-3-89336-868-6

Band / Volume 173

Combined Steady State and High Cycle Transient Heat Load Simulation with the Electron Beam Facility JUDITH 2

Th. Loewenhoff (2013), XVI, 108 pp

ISBN: 978-3-89336-869-3

Band / Volume 174

High-Quality Thorium TRISO Fuel Performance in HTGRs

K. Verfondern, H. Nabelek, M.J. Kania, H.-J. Allelein (2013), viii, 109 pp

ISBN: 978-3-89336-873-0

Band / Volume 175

Characterization of effective hydraulic properties of unsaturated porous media using spectral induced polarization (SIP)

K. Breede (2013), xiv, 72 pp

ISBN: 978-3-89336-875-4

Band / Volume 176

Zur Mikrostruktur siliziumbasierter Dünnschichten für die Photovoltaik

F. Köhler (2013), i, 100 pp

ISBN: 978-3-89336-876-1

Band / Volume 177

Grundlagen für die Transformation von Energiesystemen

Texte und Ergebnisse der Cadenabbia-Tagung 2012

der Konrad-Adenauer-Stiftung und des Forschungszentrum Jülich GmbH

L. Gruber, J.-F. Hake (Eds.) (2013), VI, 114 pp

ISBN: 978-3-89336-877-8

Band / Volume 178

Thermo - mechanical investigations and predictions for oxygen transport membrane materials

G. Pećanac (2013), 143 pp

ISBN: 978-3-89336-878-5

Band / Volume 179

Thermomechanische Charakterisierung neu entwickelter Feuerfestwerkstoffe

E. Skiera (2013), III, 133 pp

ISBN: 978-3-89336-885-3

Band / Volume 180

Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen mit Hilfe des Hohlkathoden-Gasflussputterns

M. Haydn (2013), XVI, 174 pp

ISBN: 978-3-89336-886-0

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 180
ISBN 978-3-89336-886-0

 **JÜLICH**
FORSCHUNGSZENTRUM