

# Energieforschungsprogramm

## Publizierbarer Endbericht

**Programmsteuerung:**

Klima- und Energiefonds

**Programmabwicklung:**

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

### Endbericht

erstellt am

16.3.2016

## Projekttitle: PVD Mikro-Festoxidbrennstoffzellen

Projektnummer:848825

## e!Mission.at - Energieforschung 1. Ausschreibung 2014

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	1. Ausschreibung e!Mission.at
Projektstart	01/03/2015
Projektende	29/02/2016
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	12 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Universität Innsbruck
AnsprechpartnerIn	PD Dr. Simon Penner
Postadresse	Innrain 80-82 A-6020 Innsbruck
Telefon	+43 512 507 58003
Fax	+43 512 507 58198
E-mail	simon.penner@uibk.ac.at
Website	<a href="https://webapp.uibk.ac.at/physchem/nmci/">https://webapp.uibk.ac.at/physchem/nmci/</a>

# PVDMikro-Festoxidbrennstoffzellen

PVDMikroSOFC

**AutorInnen:**

PD Dr. Simon Penner

PD Dr. Reinhard Kaindl

## 1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis .....	4
2	Einleitung .....	6
3	Inhaltliche Darstellung .....	9
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen .....	21
5	Ausblick und Empfehlungen .....	21
6	Literaturverzeichnis .....	21
7	Anhang .....	22
8	Kontaktdaten .....	22

# e!Mission.at - Energieforschung 1. Ausschreibung 2014

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

## 2 Einleitung

### Aufgabenstellung

Festoxid-Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) sind vielversprechende Elemente zur Energiegewinnung [1,2], sowohl in kleinen, dezentralen Anlagen als zentrales Bauteil innerhalb eines weitgehenden CO<sub>2</sub> neutralen Energiekreislaufes auf Biogasbasis als auch für transportable elektronische Bauelemente wie Mobiltelefone und tragbare Computer [3]. Aus dieser Sicht ergeben sich direkt aus folgenden Ausgangssituationen die Problemstellungen:

- Reine Ni-Anodenmaterialien tendieren zu Verkohlungen und Bildung von Kohlenstoffäden. Bimetallische Ni-Cu Systeme besitzen erhöhte Sinterstabilität, geringere Neigung zu Kohlenstoffausfällungen und gute katalytische Leistung.[4-8]
- Thermodynamische und kinetische Vorgänge, welche die Abscheidung von Kohlenstoff in Ni-Cu-Materialien und auf YSZ Oberflächen kontrollieren, sind trotz massiver Forschungstätigkeiten in den letzten Jahren immer noch nicht vollständig geklärt. Diese beeinflussen maßgeblich die Ablagerung von Kohlenstoff aus CH-haltigen Flüssiggasen und wirken sich negativ auf die Energieeffizienz, Langzeitstabilität und Zuverlässigkeit von SOFC aus solchen Materialkombinationen aus. Daher sind grundlegende strukturelle und chemische Untersuchungen unter realen katalytischen Bedingungen notwendig.[1,2]
- Metallische Einkristalle sind zur Modellierung und Optimierung der komplexen Verhältnisse in industriellen Katalysatoren nur bedingt geeignet, da die Auswirkungen von Trägermaterialien, Partikelgrößen und Struktur nicht untersucht werden können. Modellkatalytische Dünnschicht-Systeme haben sich hier bewährt.[9-11]
- Die Herstellung solcher katalytischer Modellsysteme mittels thermischer und Elektronenstrahl-Verdampfungsverfahren ist nur in sehr kleinem Maßstab möglich, schwierig für industrielle Prozesse skalierbar und damit kaum anwendungsbezogen. Magnetron-Kathodenzerstäubung hingegen zählt seit Jahrzehnten zu den wichtigsten industriellen Beschichtungsverfahren.
- Potentielle Brennstoffe für SOFC wie H<sub>2</sub> oder höhere Kohlenwasserstoffe sind derzeit noch relativ aufwändig zu erzeugen und zu speichern und neigen zu noch intensiverer Kohlenstoffabscheidung. Mit Methan als Brennstoff kann auf vorhandene Infrastruktur zugegriffen werden, es ist mittelfristig in ausreichender Menge verfügbar und bietet langfristig die Möglichkeit der Umstellung auf erneuerbare Quellen wie Biogas.[1,2]
- Kosten, Lebensdauer, Betriebssicherheit und Dimensionen von SOFC sind immer noch nicht in Größenordnungen, in denen sie eine ernstzunehmende Konkurrenz zu fossilen und erneuerbaren Energieträgern und mobilen Energiequellen darstellen würden. Niedrigere Betriebstemperaturen unter 700°C bei gleichzeitig hohen Wirkungsgraden sowie die Reduktion der Zellengröße durch geringere Elektrolytdicken sind mögliche Ansätze zu weiteren Verbesserungen. Diesen Anforderungen könnten Mikro-SOFC, hergestellt durch PVD-Dünnschichttechnologien gerecht werden.[1,2]

## Schwerpunkte des Projektes

Das Projekt ist den Schwerpunkten Energieeffizienz/Energieeinsparung bzw. Emerging Technologies zugeordnet.

## Einordnung in das Programm

Da das Ziel des Schwerpunktes (Energieeffizienz und Energieeinsparung)/Subschwerpunktes (Brennstoffzellen und Wasserstoff) der Ausschreibung die Beschleunigung der Markteinführung von Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologien darstellt, bzw. die zugrundeliegende Technologieentwicklung die Leistungsdichte und Lebensdauer erhöhen sowie die Herstellungskosten für die stationäre Nutzung der Zelle reduzieren soll, ergibt sich daraus die direkte Einordnung. Im Mittelpunkt des geplanten Projektes stehen optimierte, edelmetallfreie Dünnschicht-Modellsysteme keramischer Festoxidbrennstoffzellen (SOFC), die vor allem für stationäre Hochtemperaturanwendungen interessant sind. Die Herstellung dieser SOFC Dünnschicht-Modellsysteme soll mittels PVD (physical vapor deposition)-Technologie erfolgen. Dünnschichtelektrolyte ermöglichen durch Minimierung der Widerstandsverluste geringere Betriebstemperaturen und dadurch Verringerung der Degradation, z.B. durch Ausfällung von Kohlenstoff bei gleichzeitig geringerem Materialbedarf. Diese Materialien ermöglichen somit eine relativ kostengünstige Herstellung von effizienten, langzeitstabilen und zuverlässigen SOFC.

Das Projekt liefert weiter Beiträge zu Schwerpunkt Emerging Technologies/Subschwerpunkt: Werkstoff- und Materialforschung, chemische Energiekonversion, da im Mittelpunkt dieses Schwerpunktes grundlagennahe Forschungsarbeiten aus technisch-naturwissenschaftlichen Disziplinen stehen, die jedoch auf künftige Anwendungen im Energiebereich ausgerichtet sind. Von besonderem Interesse für die Förderung Schwerpunkt sind Werkstoff- und Materialforschung wie z.B. Beschichtungen und Oberflächenfunktionalisierung, Dünnschichtmaterialien, Hochtemperaturwerkstoffe und die chemische Energiekonversion über heterogene Reaktionen. Die im gegenständlichen Vorhaben herzustellenden und zu untersuchenden SOFC Dünnschicht-Modellsysteme und die heterogenen Reaktionen an den Interfaces fallen genau in diese Themenbereiche.

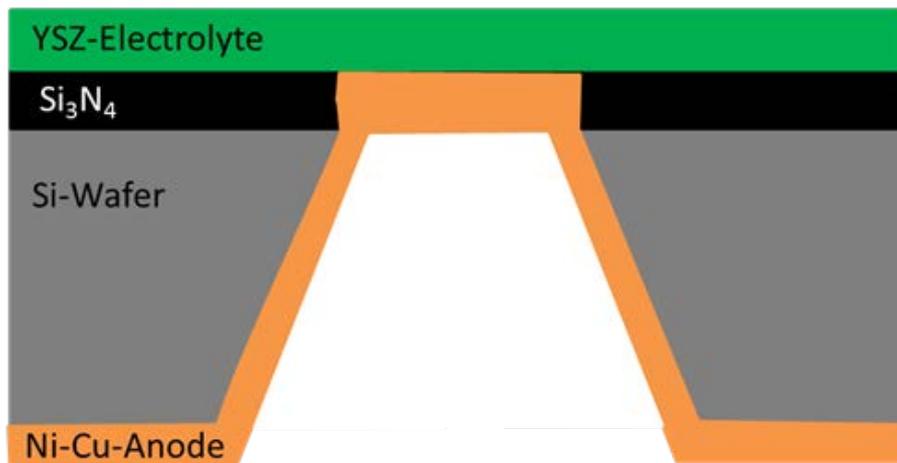
## Verwendete Methoden

Ni-Cu/YSZ Modellschichtsysteme wurden durch Magnetron-Kathodenzerstäubung und gepulste Laserabscheidung bei Temperaturen von mindestens 600°C in den Laboren von JOANNEUM RESEARCH (JR) entwickelt und charakterisiert. YSZ Targets mit 8 Mol% Y-Gehalt, metallische Kupfer- und Nickeltargets wurden in einer Argon-Atmosphäre zerstäubt. Die Abscheidung erfolgte auf Si-Wafern und NaCl(001) Einkristallen.

Die Charakterisierung der Modellschichtsysteme erfolgte mittels folgender Methoden: Lichtmikroskopie (geschnittene und polierte Querschnitte) – Schichtaufbau, –dicke und –defekte (JR), Profilometer – Schichtrauhigkeit und –dicke (JR), Mikro-Scratchtester und Tribometer – Schichthaftung (JR), Rasterkraftmikroskopie – Schichtrauhigkeit, -dicke und –defekte (UIBK), Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Elementanalyse – Schichtaufbau, -dicke und –zusammensetzung (UIBK) und Röntgendiffraktometrie – Schichtstruktur, Schichtspannungen (UIBK)

Im Anschluss an die Schichtentwicklung/Charakterisierung erfolgte die Herstellung einer Modell-Mikro-SOFC mit freistehenden YSZ-Membranen (Figur 1):

(1) Auf einen beidseitig mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beschichteten (100) Si-Wafer wurde in einem photolithographischen Schritt Lack zur Definition eines ursprünglich runden Fensters mit 1 mm Durchmesser aufgebracht; (2) Die Si-Nitrid Schicht wurde durch reaktives Ionenätzen selektiv entfernt; (3) Der Si-Wafer wurde in 20% KOH Lösung rückseitig anisotrop geätzt, dadurch entstanden quadratische, freistehende  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Membranen mit etwa 500  $\mu\text{m}$  Seitenlänge; (4) Auf diese wurden mittels Kathodenzerstäubung eine YSZ-Elektrolytschicht aufgedampft; (5) im letzten Schritt wurde auf den YSZ-Elektrolyten eine Ni-Cu Anodenschicht aufgebracht und die Modell-Mikro-SOFC fertiggestellt. Aufgrund massiver Haftungsprobleme der Anodenschicht auf dem YSZ Elektrolyten wurde diese während der Projektlaufzeit nicht mehr vollständig charakterisiert.



Figur 1: Schematische Darstellung der geplanten Modell-Mikro-SOFC mit freistehender YSZ-Elektrode und Ni-Cu-Anode. Die Dicke des Elektrolyt-Anode Schichtstapels liegt im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich.

Die hergestellte Modell-Mikro-SOFC wurde anschließend bei UIBK mittels folgender Methoden charakterisiert:

Die *katalytische Charakterisierung* fand in einer Zirkulationsapparatur bzw. in einem Reaktivofen statt. Dies ermöglicht eine saubere Charakterisierung unter industriell relevanten Druckbedingungen (bis 1 bar). Für eine vergleichbare Behandlung wurde in allen Fällen eine temperaturgesteuerte Rampe bis 800°C (5°C/min) gefahren und die Proben anschließend ex-situ mittels AFM, XRD und Ramanspektroskopie analysiert. Die Präparation der Schichten erfolgte auf einem speziellem Halter (Cu- oder Ta-Folie).

Analytische hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) + „High-angle Annular Dark-Field Rastertransmissionselektronenmikroskopie (HAADF-STEM) wurde für die Konzentration und Strukturbestimmung von Kohlenstoff und Metallen an Ober- und Grenzflächen verwendet. Durch HRTEM und HAADF-STEM Aufnahmen vor und nach den katalytischen Experimenten wurden strukturelle und chemische Veränderungen der Modellsysteme im nm-Bereich beobachtet.

## Aufbau der Arbeit

Der experimentelle Aufbau der Arbeiten wurde in grober Reihenfolge der im Antrag dargestellten Arbeitspakete in wechselseitigem intellektuellen Austausch der beteiligten Institute an der Universität

Innsbruck und dem Joanneum Research Institut durchgeführt. Zu Beginn erfolgte die Präparation der Schichten durch das letztgenannte Institut wie oben dargestellt, die dann in weiterer Folge der Universität Innsbruck für die Charakterisierung zur Verfügung gestellt wurden. Auf der Basis dieser Vorarbeiten wurde dann die Modell-Mikro-SOFC hergestellt.

### 3 Inhaltliche Darstellung

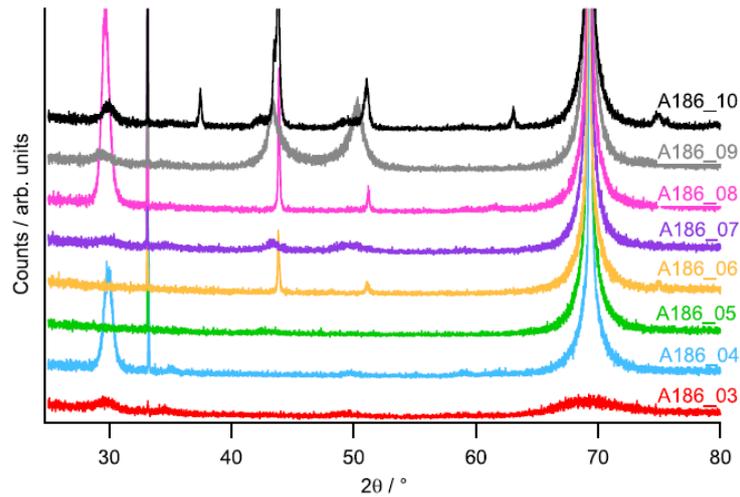
Die Charakterisierung der erhaltenen Modell-Schichtaufbauten unterteilt sich in zwei Klassen: einerseits nach der Präparation, andererseits nach Methanbehandlung bei 800°C. Alle Charakterisierungen wurden zuerst mittels XRD zur Strukturaufklärung durchgeführt und anschließend durch Elektronenmikroskopie, XPS und Rasterkraftmikroskopie unterstützt. Insgesamt standen 8 verschiedene Proben zur Verfügung, jeweils 8 auf Si Trägern und 8 auf NaCl (001) Einkristallen, also 16 Proben insgesamt. Diese waren wie folgt:

- 1) YSZ auf Si und NaCl, gesputtert bei Raumtemperatur
- 2) YSZ auf Si und NaCl, gesputtert bei 600°C
- 3) NiCu auf Si und NaCl, gesputtert bei Raumtemperatur
- 4) NiCu auf Si und NaCl, gesputtert bei 600°C
- 5) NiCu/YSZ auf Si und NaCl, gesputtert bei Raumtemperatur
- 6) NiCu/YSZ auf Si und NaCl, gesputtert bei 600°C
- 7) NiCu/YSZ auf Si und NaCl, gesputtert bei Raumtemperatur und ohne Zwischenbelüften
- 8) NiCu/YSZ auf Si und NaCl, gesputtert bei Raumtemperatur und ohne Zwischenbelüften.

Der Aufbau der Arbeit gliedert sich wie folgt: zuerst werden die Schichten vor, dann nach der Methanbehandlung diskutiert. Ein separates kurzes Kapitel widmet sich dann dem Aufbau der FT-IR-Zelle, deren erste Resultate in der Sektion 3.2. gezeigt sind.

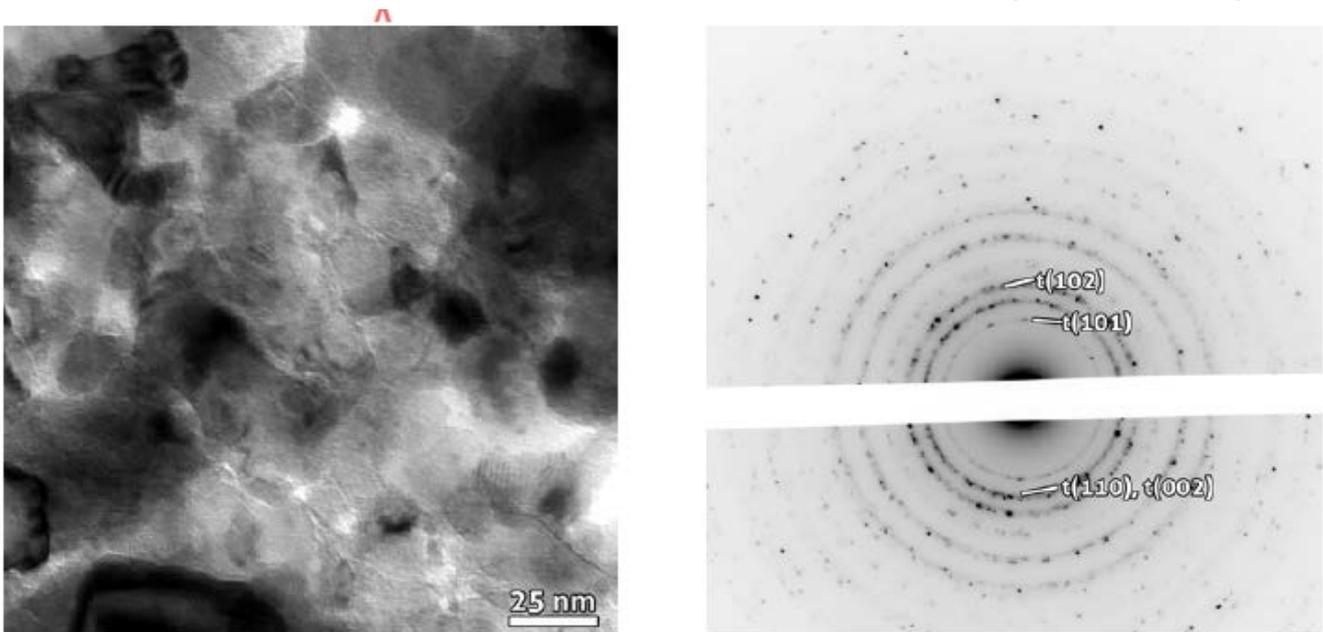
#### 3.1. Charakterisierung der Schichten vor Methanbehandlung

Für die XRD Charakterisierung wurde ein Bruker D8 Advance Diffraktometer am Institut für Mineralogie benutzt. Die Proben wurden in Bragg-Brentano Geometrie in einem 2Theta-Bereich von 20 bis 90° in 0.02° Schritten bei Raumtemperatur vermessen. Die XRD-Charakterisierung ist in Figur 2 summarisch gezeigt. Sie zeigt bis auf die Proben ohne Zwischenbelüftung die prinzipiell erfolgreiche Präparierung, d.h. vor allem die bei 600°C kristallisierten Proben erlaubten eine Strukturanalyse. So bildete sich eine tetragonale YSZ Phase und im Fall von Ni-Cu die erhoffte Ni-Cu Legierung in 1:1 Stöchiometrie. Diese bleibt auch für die NiCu/YSZ Proben erhalten. Die XRD Peaks sind generell sehr breit, was auf eine schlechte Kristallisierung bzw. eine fast amorphe Phase hindeutet.



Figur 2: XR Diffraktogramme der 8 Schichten geträgert auf Si.

Die kristallisierte YSZ-Schicht wurde des Weiteren einer TEM-Charakterisierung unterworfen (Figur 3).

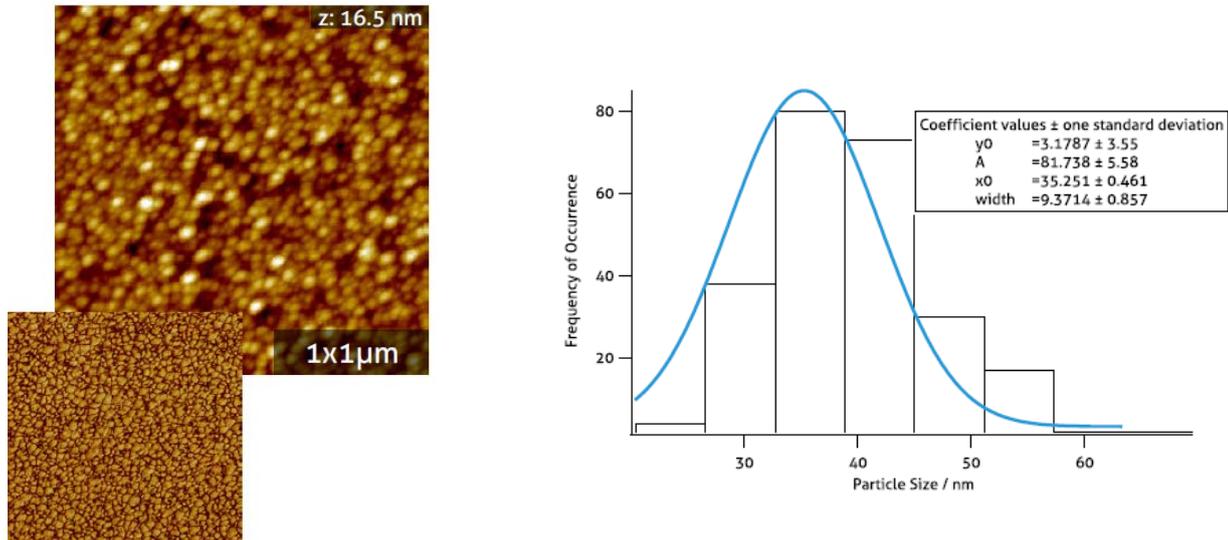


Figur 3: Übersichts-TEM Bild (links) und Feinbereichsbeugung (rechts) einer tetragonal kristallisierten, gesputterten YSZ Schicht auf NaCl(001).

Die TEM Bilder zeigen eine unregelmäßige Körner-Struktur mit ausgeprägtem Massen-Dicken und Beugungskontrast (schwarze und dunkle Bereiche erfüllen die Bragg'sche Gleichung vollkommen, die anderen sind leicht aus der Idealposition herausgekippt). Die Elektronenbeugung (rechts) bestätigt die Präsenz der tetragonalen Struktur.

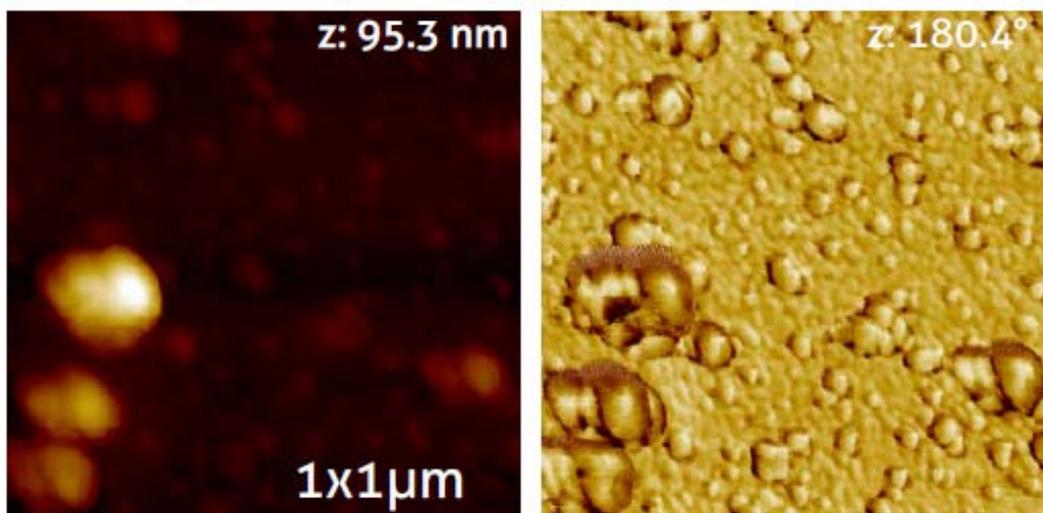
Die Oberflächenstruktur der Probe wurde des Weiteren mit Rasterkraftmikroskopie untersucht bzw. Partikelgrößen- und Rauigkeitsanalysen durchgeführt. Alle AFM Bilder zeigen den typischen Kontrast

gesputterter Schichten, d.h. rundliche, mehr oder weniger geordnete Körner, die auch in den entsprechenden Phasenbildern (links unten) gut zu sehen ist.

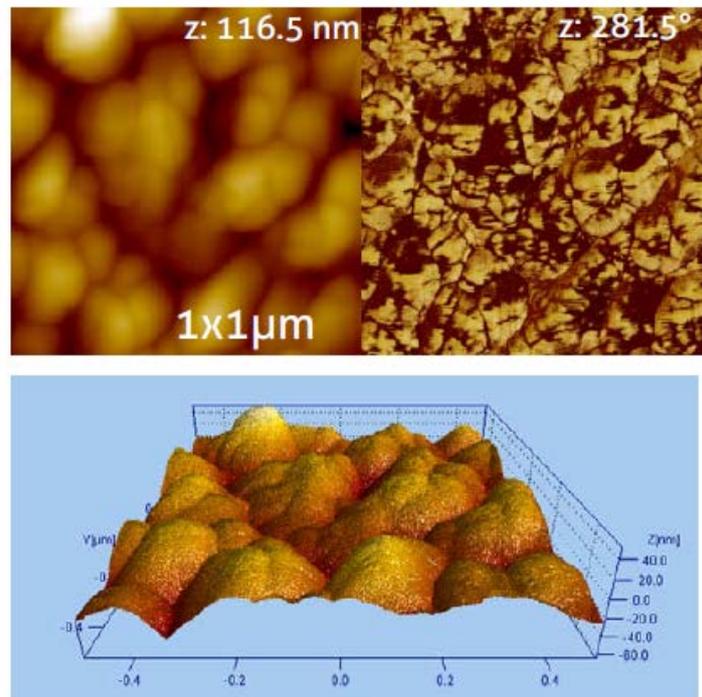


Figur 4: Rasterkraftmikroskopische Bilder (links; Topographie oben, Phasenbild unten) und Partikelgrößenanalyse (rechts).

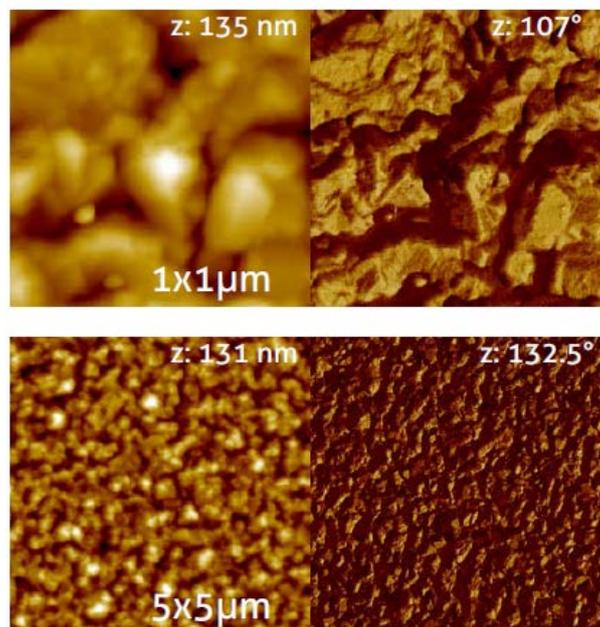
Die gleiche Analyse wurde dann auch für die bei 600°C hergestellten Schichten durchgeführt. Diese ist in den folgenden Figuren gezeigt. Auch hier zeigt sich eine mehr oder weniger unregelmäßige Körnerstruktur, sowohl für die YSZ, die NiCu- als auch die Ni/YSZ Schichten.



Figur 5: Rasterkraftmikroskopische Bilder der bei 600°C hergestellten YSZ-Schicht (Topographie links, Phase rechts).



Figur 6: Rasterkraftmikroskopische Bilder der bei 600°C hergestellten NiCu-Schicht (oben: Topographie links, Phase rechts). Ein 3D-Bild ist unten gezeigt.

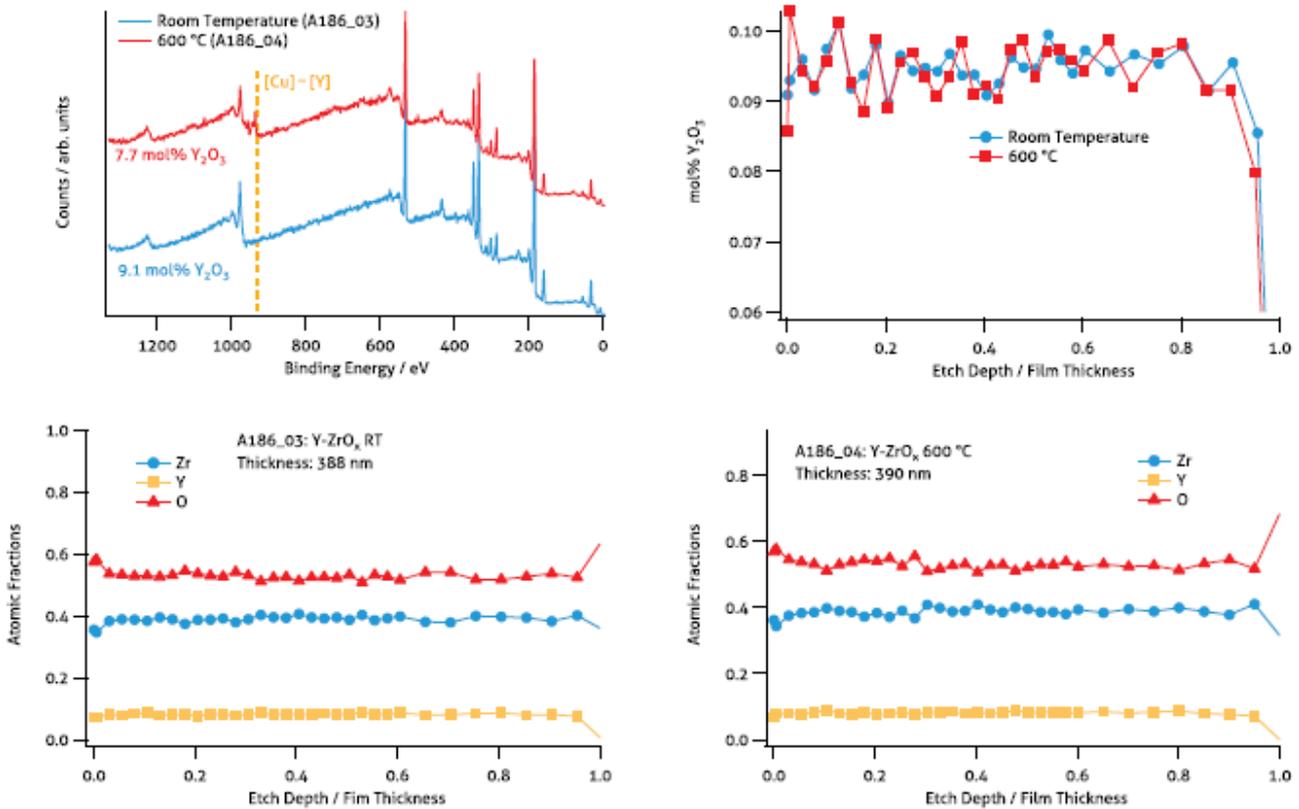


Figur 7: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der NiCu-YSZ Schicht auf zwei verschiedenen Größenskalen mit den entsprechenden Topographiebildern (links) und Phasenbildern (rechts).

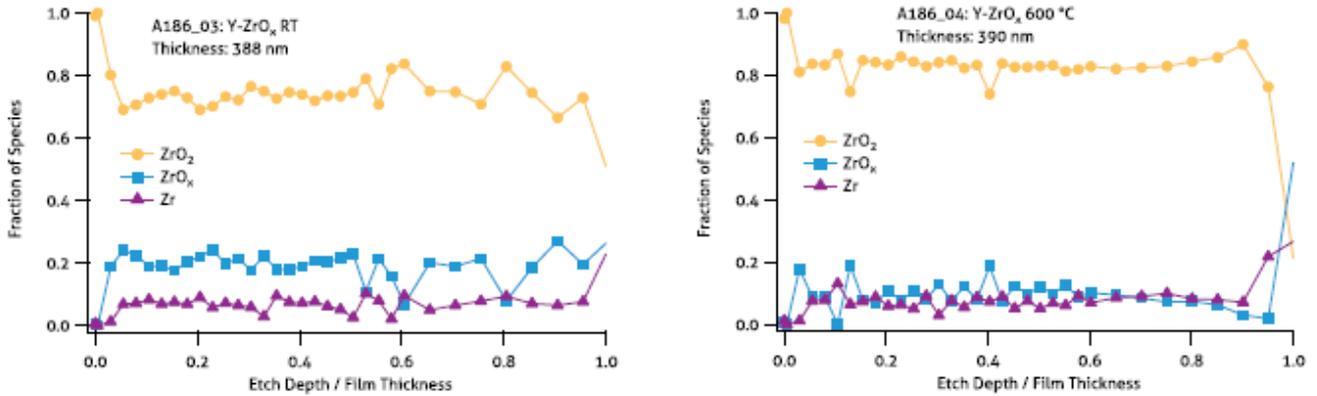
Die Rauigkeiten (mittlere) der erhaltenen Schichten sind bis auf die Schicht ohne Zwischenbelüften sehr ähnlich bei ca. 15 nm, d.h. die Schichten sind sehr glatt.

Um die chemische Homogenität der Schichten zu untersuchen, wurden XPS Untersuchungen durchgeführt. Diese wurden sowohl für die Oberfläche als auch im Sputtermodus, bei dem die Schicht Schritt für Schritt durch Ionenätzen entfernt und analysiert wurde, durchgeführt. Daraus ergibt sich eine direkte Information über die chemische Homogenität innerhalb der Schichten.

Ein repräsentatives Übersichtsspektrum einer YSZ Schicht (bei RT und 600°C hergestellt) ist unter Anderem in Figur 8 gezeigt. Dieses stellt die chemische Information der ersten paar Atomlagen innerhalb der Schicht, ist also oberflächensensitiv. Das Spektrum zeigt die erwarteten Peaks der in der Schicht gebundenen Elemente (Zr, Y, O). Die Schicht ist also frei von Verunreinigungen, der mit der Targetzusammensetzung vergleichbare Y-Gehalt (7 Mol-%) deutet auf näherungsweise identische Sputterraten für Y und Zr hin. Sie zeigt auch die generell hohe Homogenität in der Schicht an, da sich über die ganze Proben tiefe weder das Zr:O, noch das Zr:Y Verhältnis signifikant ändern. Figur 9 zeigt schließlich, dass sich zu einem geringen Teil unterstöchiometrische Zr-Oxide gebildet haben, die – bis auf die obersten Schichten – ebenfalls in der Proben tiefe kaum Veränderungen unterworfen sind.

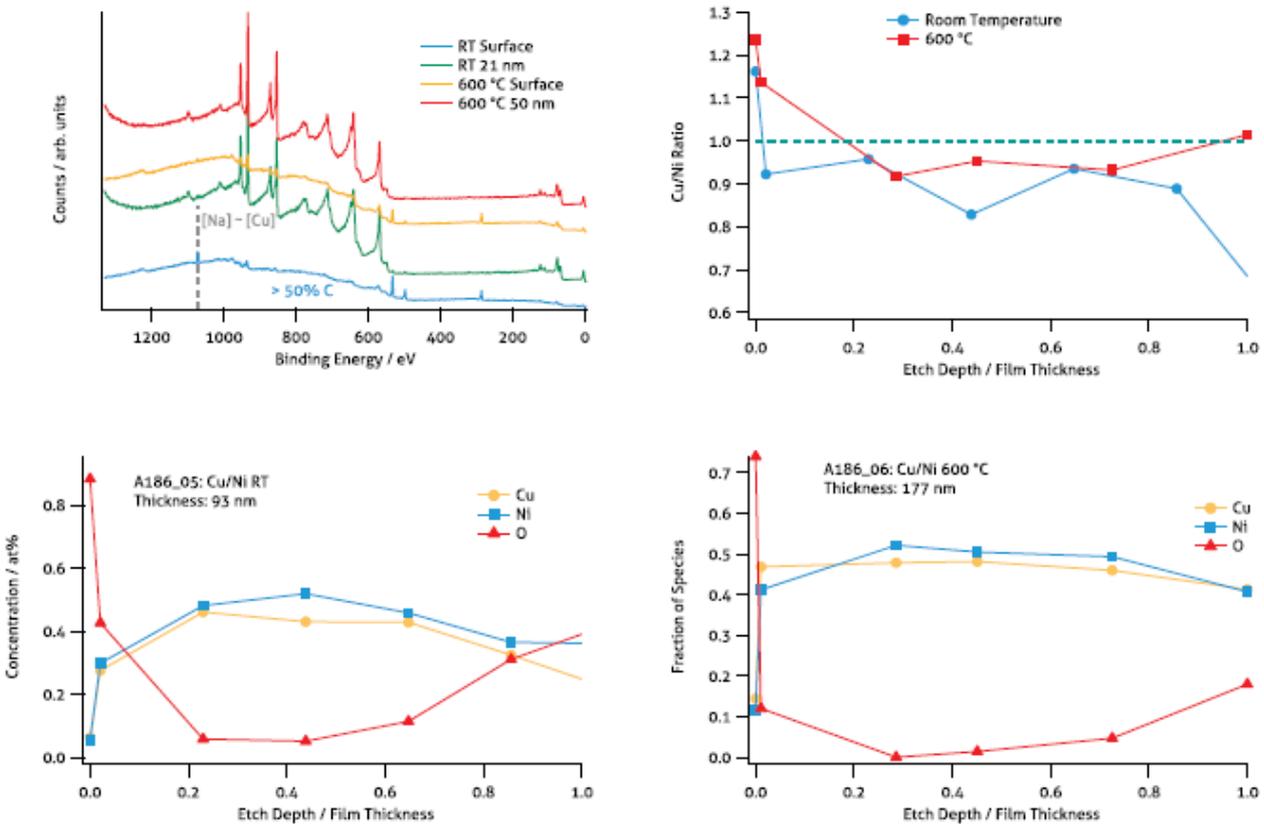


Figur 8: XPS-Analyse der YSZ-Schichten. Oben links: Übersichtsspektren; oben rechts: Y-Gehalt als Funktion der Proben tiefe; links unten: Zr:Y:O Verhältnis als Funktion der Proben tiefe für die RT-Schicht; rechts unten: Zr:Y:O Verhältnis als Funktion der Proben tiefe für die 600°C-Schicht.



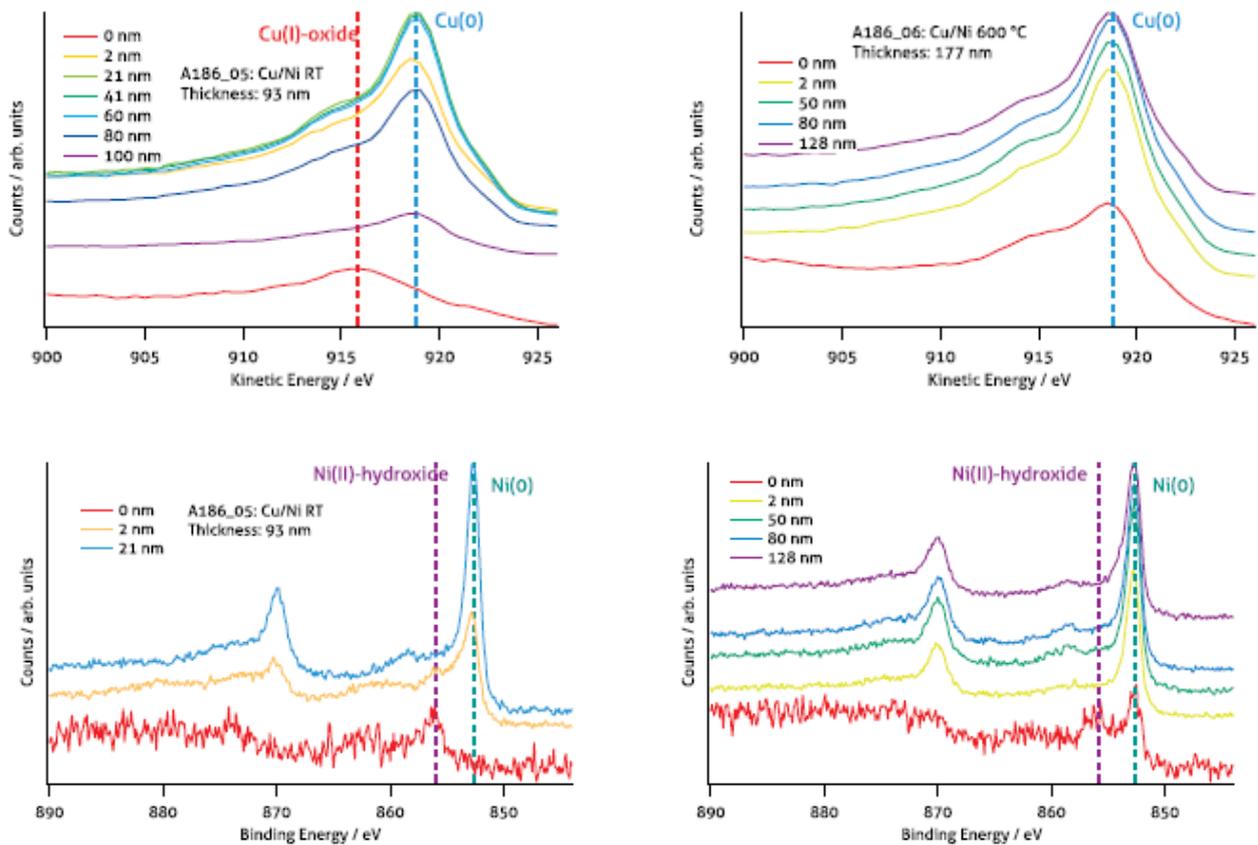
Figur 9: XPS-Analyse der YSZ-Schichten. Verlauf der einzelnen Zr-O Spezies als Funktion der Probtiefe (links: RT-Schicht, rechts: 600°C-Schicht).

Analoge Analysen wurden dann auch für die Ni-Cu-Schichten durchgeführt. Hier zeigen sich ganz ähnliche Verläufe, sowohl für die Ni-Cu-Gehalte als auch für das Ni:Cu Verhältnis. Die obersten Schichten sind üblicherweise von Kohlenstoff bedeckt, nach kurzem Ab-sputtern von ~ 20 nm zeigen sich wieder die erwarteten Spektren. Die chemische Homogenität innerhalb der Schicht ist wiederum ausgezeichnet.



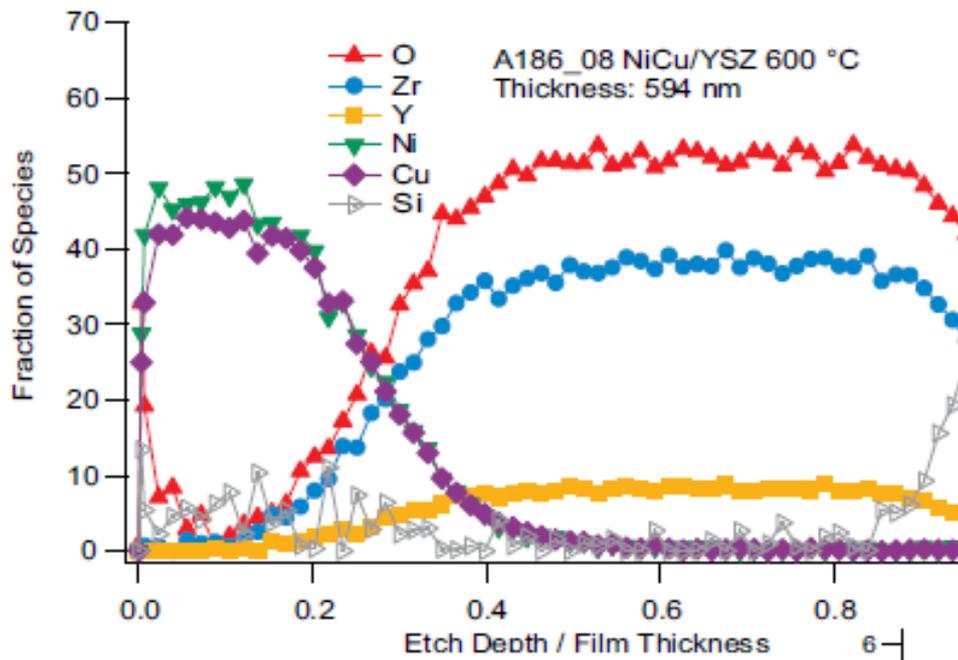
Figur 10: XPS-Analyse der NiCu-Schichten. Oben links: Übersichtsspektren; oben rechts: Cu:Ni-Gehalt als Funktion der Probtiefe; links unten: Konzentrationsverhältnis als Funktion der Probtiefe für die RT-Schicht; rechts unten: Konzentrationsverhältnis als Funktion der Probtiefe für die 600°C-Schicht.

Eine Detailanalyse der Ni- und Cu-Peaks zeigt dann auch die unterschiedlichen chemischen Bindungszustände der Elemente an der Oberfläche und tiefer in der Schicht. Die RT-Schichten zeigen dabei eine deutliche stärkere Hydroxylierung als die 600°C-Schichten.



Figur 11: Detail-XPS Analysen der Cu 2p und Ni-2p Regionen für die RT und 600°C-Schichten.

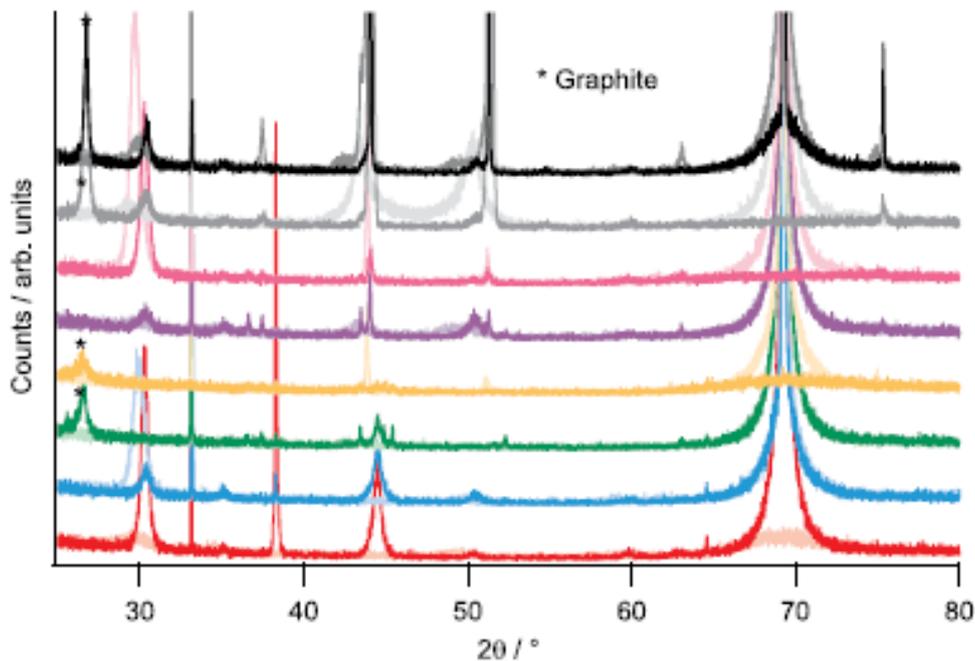
In gleicher Art und Weise wurden auch die NiCu-YSZ-Schichten untersucht. Hier zeigt sich das gleiche Bild einer ausgeprägten chemischen Homogenität innerhalb der Schichten. Die XPS-Analyse mittels Tiefenprofil lässt Rückschlüsse auf die Schichtdicken zu. Die NiCu-Schicht ist demnach 163 nm dick, die YSZ Schicht 435 nm.



Figur 12: XPS-Tiefenprofil der NiCu-YSZ Schicht.

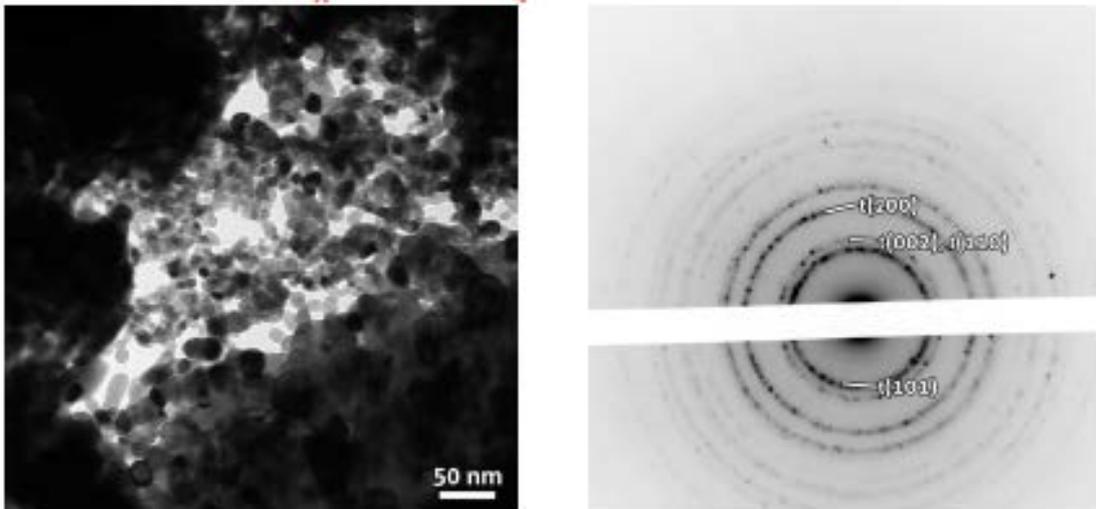
### 3.2. Charakterisierung der Schichten nach Methanbehandlung bei 800°C

Wie bei der Charakterisierung vor der Methanbehandlung, wurde auch nach der Methanbegasung bei 800°C zuerst die strukturelle Integrität der Materialien mittels XRD untersucht. Kurzgesagt sind die Materialien strukturell stabil, d.h. die Grundstrukturen änderten sich nicht. Zusätzlich finden sich jedoch zusätzliche Reflexe, die einer relativ gut kristallisierten Graphit-Schicht zuordenbar sind (markiert mit Sternchen links).



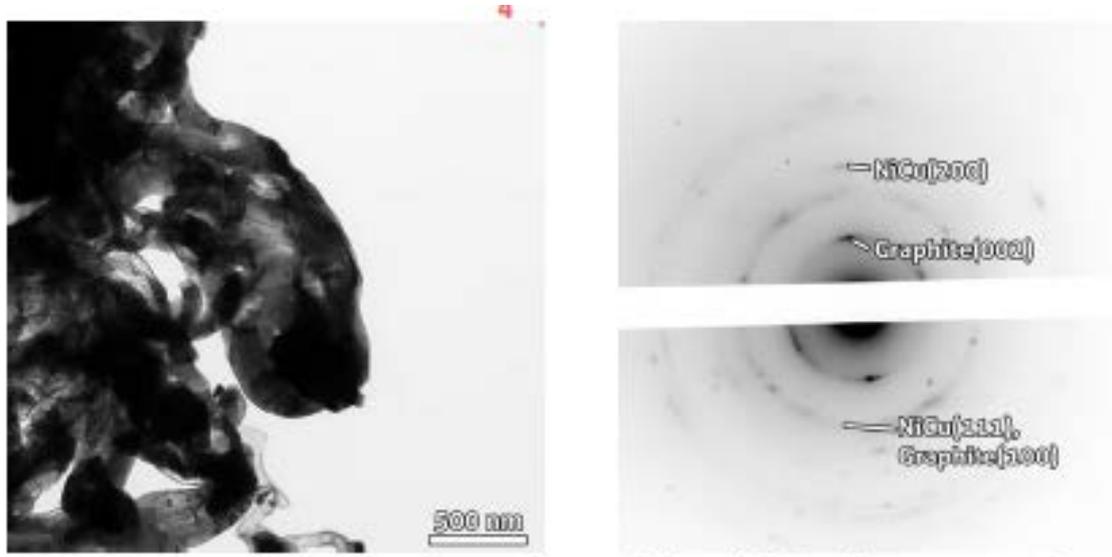
Figur 13: XR Diffraktogramme der 8 Schichten geträgert auf Si nach der Methanbehandlung bei 800°C.

Des Weiteren zeigt auch die YSZ-Schicht in den TEM Bildern (Figur 14) keine Änderungen.

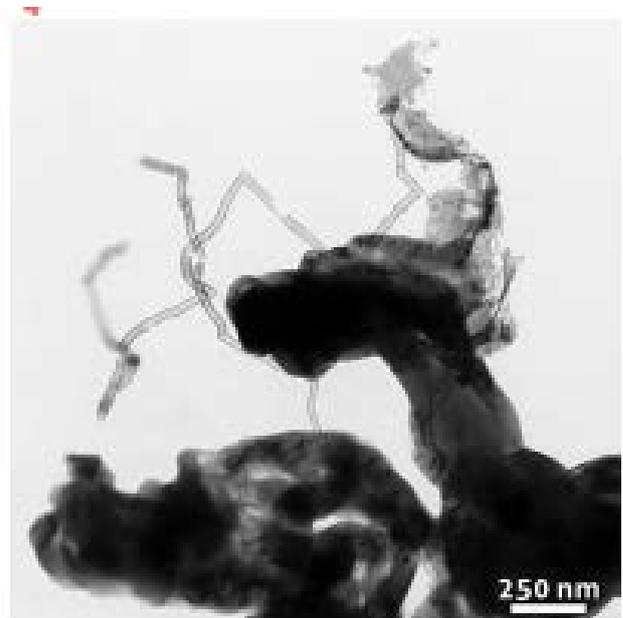
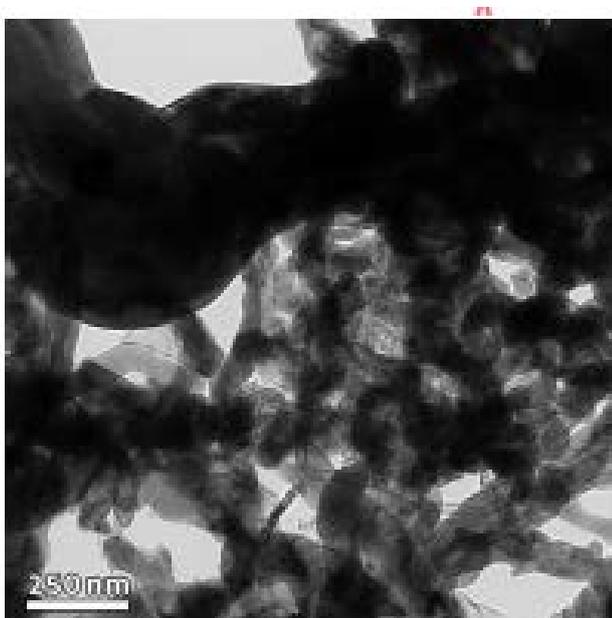


Figur 14: Die YSZ-Schicht nach der Methanbehandlung bei 800°C. Rechts: TEM, links: Elektronenbeugung.

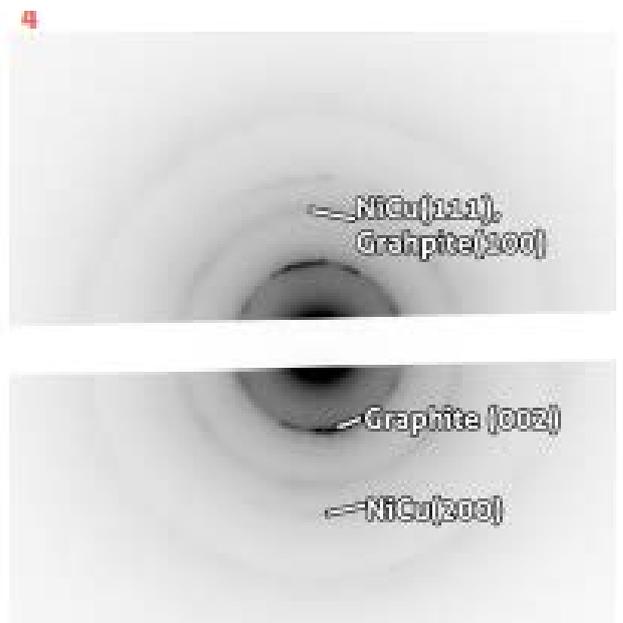
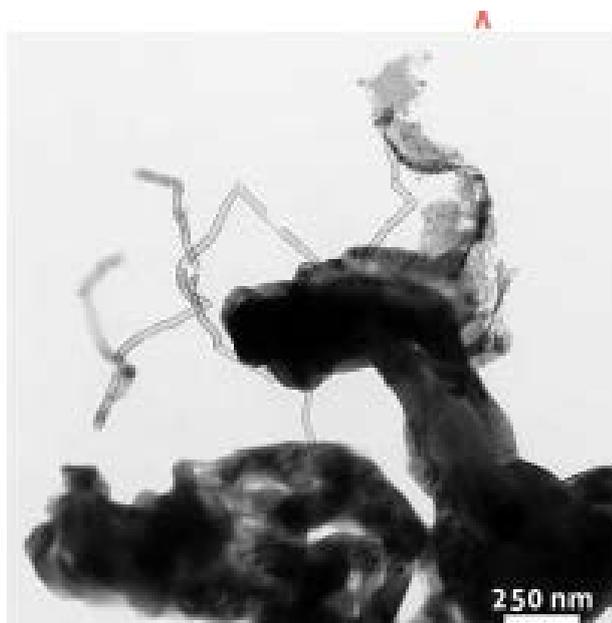
Die NiCu-Proben zeigen naturgemäß stärkere Veränderungen, da v.a. Ni als ausgesprochen guter Methan-Aktivator bekannt ist. Trotzdem sind zwei Dinge auffällig: (1) die NiCu-Phase ist stabil, was direkt durch die Elektronenbeugung bestätigt wird, in der keine Zusatzreflexe (bis auf Graphit) sichtbar sind. Dies unterscheidet die NiCu-Schichten grundlegend vom entsprechenden nanopartikulären Zustand, der Methanseggregation nach Methanbehandlung zeigt. (2) Es sind extrem dicke Graphitschichten zwischen den NiCu-Bereichen zu erkennen und zusätzlich auch Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Diese sind mehrschichtig mit Wand-Dicken bis 9 nm und Außendurchmessern von bis zu 35 nm. Zusätzlich sind auf der NiCu-YSZ Probe Bereiche zu finden, die kein YSZ mehr enthalten, d.h. es findet durch die Behandlung eine massive, diffusionsunterstützte Materialtransformation statt (Figuren 15-17).



Figur 15: Die NiCu-Schicht nach der Methanbehandlung bei 800°C. Rechts: TEM, links: Elektronenbeugung.

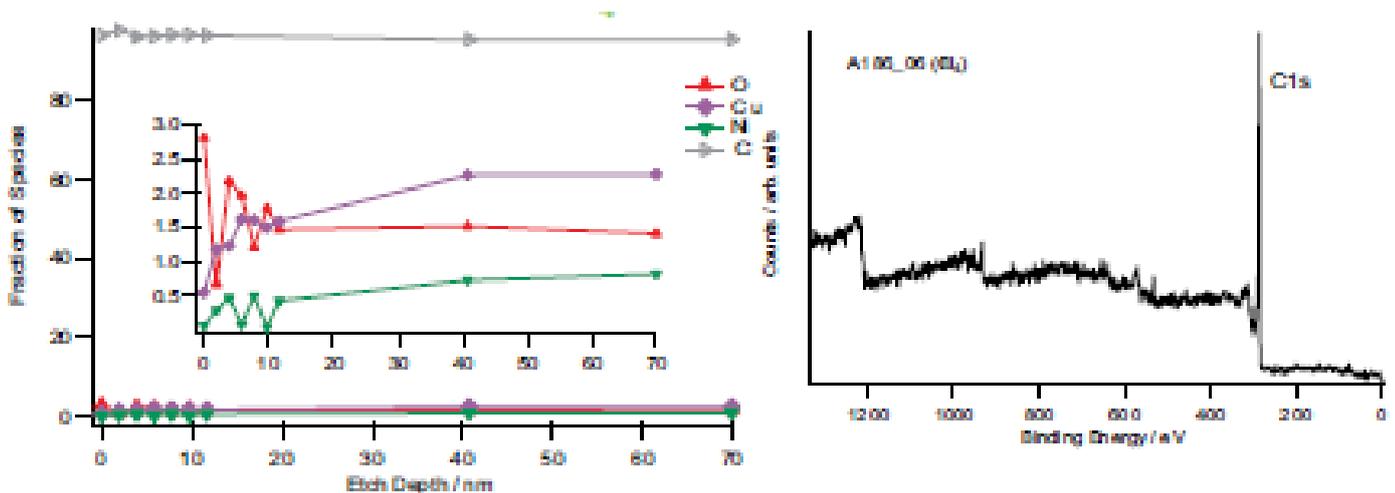


Figur 16: Die NiCu-Schicht nach der Methanbehandlung bei 800°C. Rechts: TEM, links: Elektronenbeugung.



Figur 17: Die NiCu-YSZ Schicht nach der Methanbehandlung bei 800°C. Rechts: TEM, links: Elektronenbeugung.

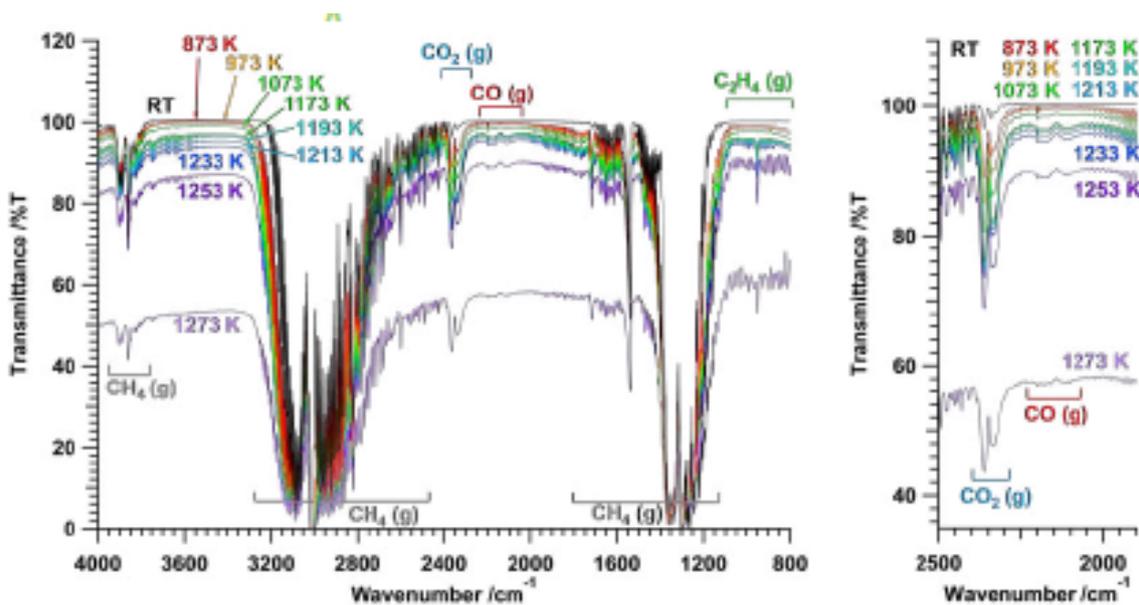
In den XP Spektren setzt sich dieser Trend fort und zeigt v.a. die massive Anhäufung von Kohlenstoff in den ersten Lagen. Dabei sind auf den YSZ-Schichten etwa 21 at-% C zu finden, in den NiCu und NiCu-YSZ-Schichten aber bis zu 90 at-%. Dies verdeutlicht nochmals die katalytische Rolle der NiCu Schicht bei der Methanaktivierung. Als repräsentatives Beispiel sind die Messungen für NiCu-YSZ gezeigt. Die Dicke der Schicht beträgt mindestens 70 nm.



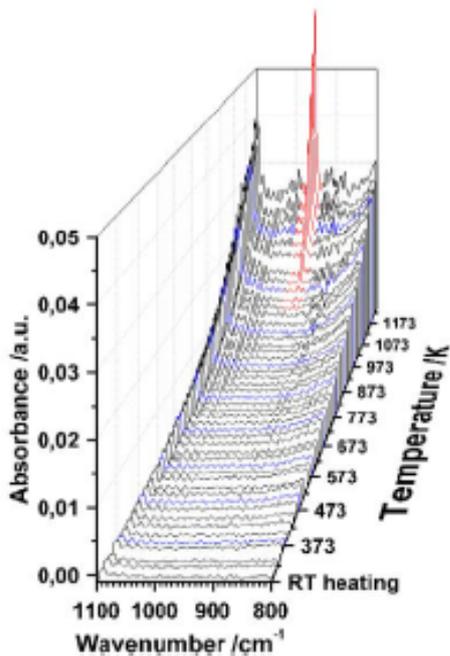
Figur 18: XPS-Tiefenprofil der NiCu-Schicht nach Methan-Behandlung bei 800°C (links) und Übersichtsspektrum (rechts).

### 3.3. Der Aufbau und die Konstruktion der FT-IR Reaktionszelle

Ein erklärtes und erreichtes Ziel des Projektes, wie die unten gezeigten Messungen beweisen, war die Konstruktion einer in situ FT-Infrarot-Zelle, mit der direkt die Adsorbatstrukturen bei Methanbehandlung beobachtbar waren. Diese Konstruktion erlaubt nun auch die Messung der Schichten auf NaCl-Einkristallen, allerdings sind durch den hohen Dampfdruck von NaCl die Maximaltemperaturen im Normalfall auf etwa 400°C beschränkt, d.h. die Methanaktivierung bei 800°C kann nicht direkt beobachtet werden, sehr wohl aber die adsorbierten Vorläuferspezies. Die Figuren 19 und 20 zeigen die ersten Spektren einer YSZ-Schicht bis zu einer Temperatur von etwa 1000°C. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist im Vergleich zu Pulverpresslingen exorbitant besser und so sind auch niedrig konzentrierte Spezies gut detektierbar, wie z.B. Ethen. Wie erwartet, bilden sich aus Methan bei 700°C CO und CO<sub>2</sub> mit beginnender Kohlenstoffbildung bei etwa 800°C. Ethen wird ab 960°C gebildet. Für zukünftige Messungen empfiehlt sich allerdings die Verwendung stabilerer BaF<sub>2</sub>-Fenster.



Figur 19: in situ FT-IR Spektren in statischer Methanatmosphäre auf YSZ bis 800°C



Figur 20: In situ FT-IR Spektren in statischer Methanatmosphäre auf YSZ bis 800°C. Vergrößerung des Ethen-Signals.

## 4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: die Sputter-Abscheidung sub- $\mu\text{m}$ -dicker YSZ, Ni-Cu- und NiCu-YSZ-Schichten ist reproduzierbar geglückt. Die strukturelle und chemische Charakterisierung zeigt homogene Schichten sowohl an der Oberfläche wie auch im Bulk. Unter Methanbehandlung bei  $800^\circ\text{C}$  wird Kohlenstoff auf allen Proben deponiert, in der Reihenfolge NiCu = NiCu-YSZ > YSZ rein. Die 1:1 Ni:Cu Legierungsphase sowohl ungetragen, wie auch getragen auf YSZ kann diese nicht verhindern, was 1:1 Ni:Cu Legierungen für verbesserte SOFC-Anoden ausschließt. Mögliche Alternativen sind entweder weitere Erhöhung des Cu-Anteiles oder grundlegend andere Materialklassen, z.B. komplexe Oxidsysteme. Der Aufbau einer in-situ FT-IR Zelle war erfolgreich und liefert wie oben gezeigt verlässliche Daten.

## 5 Ausblick und Empfehlungen

Als Ausblick und Empfehlung kann folgendes festgehalten werden: Da die Unterdrückung der Kohlenstoffabscheidung im gewählten Dünnschichtmodell im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich, wie auch in Nanopartikelform durch die Zumischung von Kupfer in der gewählten Stöchiometrie von Ni:Cu = 1:1 nicht vollständig verhindert werden konnte (zumindest muss hier die Stöchiometrie im gewählten Temperaturbereich um  $800^\circ\text{C}$  weiter optimiert werden). Hier könnten Cu-reichere Legierungen zum Erfolg führen. Ob dies dann neben der erhofften Unterdrückung des Kohlenstoffwachstums auch die katalytischen Eigenschaften des Ni verändert, muss durch separate Messungen relevanter Reaktionen (mit kohlenstoffhaltigen Brenngas) abgeklärt werden.

Was die Präparation der eigentlichen Modell-Mikro-SOFC betrifft, muss hier im Weiteren der Einfluss des SiN-Ätzens auf die YSZ-Schicht abgeklärt werden, die die Adhäsion und unter Umständen auch die Schichteigenschaften der Ni-Cu Schicht negativ beeinflusst. Ohne SiN-Ätzen trat dieses Problem nicht auf.

Als Empfehlung für die Zukunft lässt sich festhalten: um eine Modell  $\mu$ -SOFC erfolgreich unter Beibehaltung der katalytischen Eigenschaften des Ni und Beimischung von Cu zur Kohlenstoffunterdrückung herzustellen, müssen sowohl die Stöchiometrie der Ni-Cu Phase angepasst als auch die Haftung und Eigenschaften des Ni-Cu auf dem SiN-geätzten YSZ verbessert werden.

Die zugrundeliegenden Daten des Sondierungsprojektes sind jedenfalls ein erster Schritt zur erfolgreichen Optimierung und werden daher als solches in einem wissenschaftlichen Journal veröffentlicht.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] R.M. Ormerod, Chem. Soc. Rev., 32 (2003) 17-28.
- [2] M.D. Gross, J.M. Vohs, R.J. Gorte, J. Mater. Chem., 17 (2007) 3071-3077.
- [3] A. Evans, A. Bieberle-Hütter, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, J. Power Sources, 194 (2009) 119-129.
- [4] S. McIntosh, R.J. Gorte, Chem. Rev., 104 (2004) 4845.

- [5] T. Kim, G. Liu, M. Boaro, S.-I. Lee, J.M. Vohs, R.J. Gorte, O.H. Al-Madhi, B.O. Dabbousi, J. Power Sources, 155 (2006) 231.
- [6] M.L. Toebes, J.H. Bitter, A.J.v. Dillen, K.P.d. Jong, Catal. Today, 76 (2002) 33.
- [7] C.H. Toh, P.R. Munroe, D.J. Young, K. Foger, Mater. High Temp., 20 (2003) 129-136.
- [8] T. Chen, W.G. Wang, H. Miao, T. Li, C. Xu, J. Power Sources, 196 (2011) 2461-2468.
- [9] K. Hayek, M. Fuchs, B. Klötzer, W. Reichl, G. Rupprechter, Top. Catal., 13 (2000) 55.
- [10] D.W. Goodman, Chem. Rev., 95 (1995) 523-536.
- [11] G.A. Somorjai, Y. Li, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, 2nd ed. ed., Wiley & Sons, New York, 2010.

## 7 Anhang

## 8 Kontaktdaten

PD Dr. Simon Penner

Institut für Physikalische Chemie, Universität Innsbruck

Innrain 80-82 A-6020 Innsbruck, +43 512 507 58003, +43 512 507 58198, [simon.penner@uibk.ac.at](mailto:simon.penner@uibk.ac.at),  
<https://webapp.uibk.ac.at/physchem/nmci/>

PD Dr. Reinhard Kaindl

JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH

Leobner Straße 94, A-8712 Niklasdorf, +43 316 876 2303, +43 316 876 2310,  
[reinhard.kaindl@joanneum.at](mailto:reinhard.kaindl@joanneum.at), <http://www.joanneum.at/materials/>