

# Innovationsreport 2018

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 18771 N

Entwicklung einer Crossover-freien Micro-Direkt-Methanol-Brennstoffzelle auf Basis mikroelektromechanischer Systeme (MEMS-DMFC)

Laufzeit: 01.07.2015 – 30.06.2018

# **Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Zentrum für Brennstoffzellen Technik ZBT GmbH, Duisburg

Institut für Mikroelektronik Stuttgart (IMS CHIPS), Stuttgart

# iuta.de



# **Schlussbericht**

zu IGF-Vorhaben Nr. 18771

# Thema

Entwicklung einer Crossover-freien Micro-Direkt-Methanol-Brennstoffzelle auf Basis Mikroelektromechanischer Systeme

Berichtszeitraum vom 01.07.2015 bis 30.06.2018

Forschungsvereinigung Umwelttechnik

# Forschungseinrichtung(en)

1 Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, ZBT

2 Institut für Mikrotechnik, IMS

Duisburg, den

0rt. Datum

FS1 Georg Dura

FS2 Florian Letzkus

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der Forschungse inrichtung(en)



Gafördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

# Inhait

1	Wi	ssenschaftlich-technische Aufgabenstellung	3
	<b>1</b> .1	Gegenüberstellung angestrebter und erreichter Ziele	3
2	Du	rchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstellen	3
	2.1	Arbeitspaket 1: Erstellung eines Lastenhefts zur Systemauslegung (FS 1, FS 2)	3
	2.2	AP2: Entwicklung einer Protonenleitenden SiO2-Crossover Sperrschicht (FS 2)	4
	2.3	AP3: Charakterisierung der hergestellten Schichten (FS 1, FS 2)	6
	2.4	AP4: Prozessentwicklung und Optimierung der Membranen (FS 2)	. 14
	2.5	AP5: Entwicklung einer elektrisch leitfähigen Katalysatorschicht (FS 1)	. 16
	2.6	AP6: Aufbau einer Membran-Elektrolyt Einheit (FS 1).	. 21
	2.7	AP7: Aufbau eines methanoldichten Mess-Packages (FS 1)	. 22
	2.8	AP8; Charakterisierung der MEMF-DMFC (FS 1)	23
	2.9	AP9: Projektkoordination (FS 1, FS 2)	24
3	Ve	rwendung der Zuwendung	25
4	No	twendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	. 25
5	Pla	an zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	26

# 1. Wissenschaftlich-technische Aufgabenstellung

# 1.1. Gegenüberstellung angestrebter und erreichter Ziele

Unter Nutzung der Möglichkeiten, die mikroelektromechanische Systeme bieten, soll ein Prozess entwickelt werden, der es ermöglicht, eine extrem dünne protonenleitende Oxidschicht zur Vermeidung des Methanol-Crossovers in eine mikrostrukturierte Trägermembran aus Silizium bzw. Siliziumnitrid zu integrieren. Dazu muss ein Herstellungsverfahren entwickelt werden, welches es erlaubt, die intrinsischen Stresse sowohl der hochdotierten Oxidschicht als auch der Trägermembran derart miteinander zu kombinieren, dass die Membran als Gesamtsystem riss frei ausgeführt ist.

Weiterhin soll diese Membran mit einer zu entwickelnden funktionalen kombinierten Stromableiter-/Katalysatorschicht zu einer Mikro-Membran-Elektroden-Einheit (Mikro-MEA) erweitert werden, sodass der Aufbau einer Mikro-Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (Mikro-DMFC) möglich wird. Dabei stehen die Wahl der richtigen Komponenten der Schicht zur Herstellung einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und katalytischen Aktivität sowie ein leistungsfähiges und reproduzierbares Beschichtungsverfahren im Fokus der Entwicklungsarbeiten.

Bei erfolgreichem Abschluss des Vorhabens wird eine Mikro-Direkt-Methanol-Brennstoffzelle zur Verfügung stehen, die einerseits heutige DMFC-Systeme in Bezug auf Leistungsfähigkeit und Kompaktheit deutlich übertrifft und andererseits durch die Nutzung CMOS- und MEMSkompatibler Herstellungstechniken für die Massenfertigung geeignet ist.

Die Gegenüberstellung der im Antrag aufgestellten Projektziele mit den Erreichten ist in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Die durchgeführten Arbeiten werden explizit in den anschließenden Unterkapiteln erläutert.

Zielsetzung gemäß Forschungsantrag	Ziel erreicht?
Erstellung eines Lastenheftes zur Systemauslegung	ја
Entwicklung einer Protonenleitenden SiO2-Crossover Sperrschicht	ja
Charakterisierung der hergestellten Schichten	ja
Prozessentwicklung und Optimierung der Membranen	ja
Entwicklung einer elektrisch leitfähigen Katalysatorschicht	ja
Aufbau einer Membran-Elektrolyt Einheit	ja
Aufbau eines Methanol-dichten Mess-Packages	nein
Charakterisierung der MEMF-DMFC	nein

Tabelle 1: Projektziele

# 2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstellen

- 2.1. Arbeitspaket 1: Erstellung eines Lastenhefts zur Systemauslegung (FS 1, FS 2)
  - Durchgeführte Arbeiten

In enger Absprache der Forschungsstellen mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurde eine Auslegung der DMFC-Membranen vorgenommen. Dabei wurden die aktive Fläche, Kanalbreite und Länge sowie Chipgröße festgelegt.

Erzielte Ergebnisse

Abbildung 0-1 und Abbildung 0-2 zeigen das Design der Membran und die Maskenkonfiguration auf dem Wafer-Substrat.







Aktive Fläche Membran 42 mm<sup>2</sup>; Kanalbreite 1 mm, Chipgröße: 15x28mm<sup>2</sup>, 22 Nutzbare Chips auf Wafer.

Abbildung 0-2: Platzierung der Chips auf dem Wafer (Maskenlayout)

- 2.2. AP2: Entwicklung einer Protonenleitenden SiO2-Crossover Sperrschicht (FS 2)
  - Durchgeführte Arbeiten

Für die Herstellung der protonenleitenden SiO<sub>2</sub>-Crossover-Sperrschicht bzw. Phosphorsilikat-Glas (PSG) mit hohem Phosphoranteil wurden 4 Prozesse verwendet:

- 1. Thermisches Oxid mit Ionenimplantation,
- 2. Abscheidung mit PECVD bei 400°C,
- 3. Abscheidung mit PECVD bei 290°C,
- 4. Abscheidung mit SACVD.

Der Fokus im ersten Versuchsblock richtet sich auf die Herstellung und Charakterisierung (s. AP 3) dünner SiO2-Crossover-Sperrschichten aus thermisch gewachsenem Oxid, die zusätzlich mit bis zu 10wt Phosphor durch Ionenimplantation dotiert wurden. Im Prozess ist ein abschließender Heißprozessschritt (Anneal) vorgesehen, der die P Dotierverteilung im Oxid

verbessern sollte. Die Parameter für den kompletten Herstellungsprozess wurden mithilfe der Simulationssoftware SILVACO bestimmt. Anhand des simulierten Verteilungsprofils sowie der Dotant-Komposition in der Sperrschicht wurden die optimalen Prozessparameter ermittelt. Bei den restlichen drei Verfahren wurde der Phosphor während des Prozesses zugeführt und so im PSG gleichmäßig verteilt. Als Vorbereitung für die elektrische Charakterisierung der PSG-Schichten bei FS1 wurden die Wafer zusätzlich mit einer strukturierten Metalllage versehen.

Erzielte Ergebnisse

Die simulierten Querschnitte der SiO2-Sperrschichten sind in Abbildung 0-3 dargestellt. Zur Herstellung der gewünschten SiO2-Schichtdicken von 100 nm bzw. 500 nm ist die Anwendung zweier Oxidationsverfahren (Dry- und Wet-Oxidation) notwendig. Für die Dotierung der 100 nm dicken Schicht reicht eine einstufige Ionenimplantation, für die 500 nm Schicht sind 2 Stufen notwendig. Die erforderlichen Ionenimplantationsdosen für die anvisierten Phosphor-konzentrationen von 5wt% bzw. 10wt% betrugen für 100 nm 1 bzw. 2e16 Ionen/cm<sup>2</sup> und für 500 nm 5e16 bzw. 1e17 Ionen/cm<sup>2</sup>. Mithilfe einer Simulation (Silvaco<sup>®</sup>) konnten auch die Parameter für weitere Schichten mit steigender Dicke definiert werden. Allerdings konnten diese durch die Leistungsbegrenzung der vorhandenen Implantationsanlage prozesstechnisch nicht umgesetzt werden.



Abbildung 0-3: Die Konzentration (wt) des Phosphors im Oxid. Die Schichtdicke ist 100 nm (links) und 500 nm (rechts).

Die Abbildung 0-4 zeigt das Verteilungsprofil der Phosphor-Dotieratome im Oxid in Abhängigkeit von der Anneal-Kondition. Im Vergleich zur Ausgangslage (rote Kurve) führt der Annealing-Prozess unter Kondition 1 zu keinerlei erkennbarer Umverteilung, unabhängig von der Schichtdicke. Diese Diffusionsverteilung ändert sich bei der Kondition 2. So zeigt sich bei der Schicht mit einer Dicke von 500 nm eine Zunahme der Phosphorkonzentration an den Oxidkanten, bei der 100 nm dicken SiO<sub>2</sub> Schicht ist sogar eine nahezu homogene Verteilung im Oxid festzustellen.



Abbildung 0-4: Die Phosphor-Verteilung in Abhängigkeit der Annealing-Kondition. Die Schichtdicke ist 100 nm (links) und 500 nm (rechts), der Phosphoranteil ist bei beiden 10 wt.

Die Proben aus Prozess 1 wurden für den ersten Membran-Herstellungsdurchlauf verwendet (s. AP4). Mit Prozess 2 wurden beim maximalen Phosphorfluss PSGs mit 500nm und 1µm Dicke hergestellt. Aus Prozess 3 erfolgte die Fertigung von weiteren PSGs bei reduzierter Prozesstemperatur und Phosphorfluss. Beim Prozess 4 wurden PSGs mit bis zu 600nm Dicke bei unterschiedlichen Phosphorflüssen hergestellt. Die oberste Metalllage enthielt wahlweise Finger- oder Ringstrukturen (in plane Messung). Abbildung 0-5 zeigt eine weitere verwendete Struktur für die elektrische Charakterisierung (through plane Messung).



Abbildung 0-5: Messstruktur für Through-plane-Messung. Vereinfachte Darstellung

# 2.3. AP3: Charakterisierung der hergestellten Schichten (FS 1, FS 2)

Durchgeführte Arbeiten

## FS 1:

# Aufbau einer Messzelle zur Chrakterisierung der protonenleitenden Schichten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie:

Es wurde eine Messzelle konstruiert und gefertigt, bei der 10x15 mm<sup>2</sup> große Proben so durch zwei Elektroden kontaktiert werden können, dass eine Vermessung der Protonenleitfähigkeit mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) entlang der Schicht ("in-plane") möglich

ist. Die Elektroden wurden aus vergoldetem Kupfer hergestellt, um den elektrischen Widerstand der Messzelle zu minimieren. Über eingeschraubte Mini-Bananenbuchsen wurde eine Verbindung der Elektroden zum Potentiostaten realisiert. Durch Integration eines Pt-100 Elements ist darüber hinaus die Bestimmung der Temperatur an der Probe möglich. Bei der EIS wird ein Wechselstrom konstanter Spannung und variabler Frequenz über die Elektroden an der Probe aufgebracht. Das sich ergebende komplexe Widerstandsdiagramm (Nyquist-Diagramm) lässt Rückschlüsse auf die elektrischen Widerstände zu. Hieraus kann das entsprechende Ersatzschaltbild der Probe bestimmt werden. Die Vermessung der Proben erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen und Raumfeuchte.

# Vermessung der Schichten mittels FTIR-Spektroskopie:

Der Molekülaufbau der Oxidschichten wurde durch die sogenannte Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) charakterisiert. Dazu wurde eine ATR-Zelle zur Vermessung von Feststoffen vom Center for Nanointegration der Universität Duisburg-Essen (CENIDE) gemietet. Die Proben wurden bei Raumtemperatur und Raumfeuchte vermessen.

FS 2:

Anhand der Messgrößen mechanischer Stress, Protonenleitfähigkeit und OH-Komposition wurden die hergestellten SiO2 Schichten charakterisiert.

Der mechanische Stress wurde sowohl während der Prozessierung als auch am Ende der Herstellung bestimmt. Dadurch lassen sich prozessbedingte Einflüsse auf die Stressänderung im Oxid zuordnen.

Erzielte Ergebnisse

FS 1:

Ergebnisse der EIS:

Das zu erwartende Ersatzschaltbild einer protonenleitenden Schicht stellt eine Parallelschaltung eines Kondensators mit einer Serienschaltung eines Ohm'schen Widerstandes und der so genannten Warburg-Impedanz dar. Der Ohm'sche Widerstand repräsentiert dabei den Elektrolytwiderstand der Schicht, ist also ein Maß für die Protonenleitfähigkeit. Das zugehörige Nyquist-Diagramm wird durch einen Halbkreis mit einer angeschlossen Geraden (bei niedrigen Frequenzen) gebildet (vgl. Abbildung 0-6). Über den Durchmesser des Kreises wird der Ohm'sche Widerstand und damit der Elektrolytwiderstand bestimmt.

Es zeigte sich, dass kein nachvollziehbares elektrisches Verhalten gemessen werden konnte (vgl. Abbildung 0-7). Es stellte sich kein typisches Nyquist-Diagramm ein. Auch eine Erhöhung der Temperatur zeigte keine Verbesserung. Daher war eine Bestimmung des Elektrolytwiderstands nicht möglich. Jedoch wurden bei einer konstanten Frequenz von 1 kHz unterschiedliche elektrische Widerstände der einzelnen Proben gemessen. Dies deutet auf eine Protonenleitung hin, jedoch sind weiterführende Tests notwendig. Es wird vermutet, dass aufgrund des relativ großen Abstands der Elektroden (0,5 mm) im Vergleich zur Schichtdicke (max. 500 nm) die elektrischen Widerstände absolut gesehen zu groß sind und vom Potentiostaten nicht mehr erfasst werden können. Hier ist eine Verbesserung des Messaufbaus notwendig, beispielsweise durch Aufbringen von Interdigital-Elektroden auf die Schichten oder eine Vermessung der Schicht in vertikaler Richtung ("through-plane").





Abbildung 0-6: Nyquist-Diagramm einer EIS-Messung und sich ergebendes Ersatzschaltbild eines Polymer-Elektrolyten für Brennstoffzellen



Zur weiteren Verbesserung der Impedanzmessungen wurde ein "through-plane" – Messaufbau realisiert. Dabei wird ein elektrisch leitfähiger, p-dotierter Siliziumwafer mit einer Phosphorsilikatschicht beschichtet. Um die Protonenleitfähigkeit dieser Schicht ermitteln zu können, werden Elektroden aus Platin auf der Probe aufgebracht (vgl. Abbildung 0-8). Die Impedanzmessung erfolgt in 4-Elektroden-Anordnung durch einen BioLogic VSP 300 Potentiostaten. Die angelegte Messspannung beträgt 40 mV, es wird in einem Frequenzbereich von 20 kHz bis 10 Hz gemessen. Aus den Impedanzspektren kann dann die Protonenleitfähigkeit der Schichten ermittelt werden.





Abbildung 0-8: Messaufbau der EIS in 4-Elektroden-Anordung

Die Ergebnisse der Impedanzmessung mit 4-Elektroden-Anordnung sind in Abbildung 0-9 dargestellt.



Abbildung 0-9: Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzmessungen

Die Ergebnisse der Impedanzmessungen mit der 4-Elektroden-Anordnung des Spitzenmessplatzes konnten leider in Referenzversuchen nicht reproduziert werden. Daher wurde eine erneute Änderung des Messaufbaus vorgenommen, die in Abbildung 0-8 dargestellt ist.

Die Probe wird beidseitig mit je einer Gasdiffusionsschicht (GDS), welche durch eine Silikonfolie im Außenbereich voneinander isoliert sind, in Kontakt gebracht. Die GDS sorgen für die elektrische Kontaktierung der Waferoberflächen mit den Graphitplatten. Über zwei isolierte Edelstahlplatten und einem pneumatischen Zweifaltenbalg wird auf die Anordnung eine konstante Anpresskraft von 1 N/mm<sup>2</sup> ausgeübt, um eine ausreichende elektrische Kontaktierung zu gewährleisten. Der Messaufbau wird über die Graphitplatten und die GDS mit einem Zahner verbunden.

Für die Messungen wurden, wie bei den vorhergehenden Messungen am Spitzenmessplatz, zwei unterschiedliche hochleitfähige Substrate mit 8-20  $\Omega^*m/cm^2$  und 10-20  $\Omega^*m/cm^2$  verwendet. Die Substrate wurden in drei verschiedenen Ausführungen vermessen (vgl. Abbildung 0-9):

- Ohne PSG Schicht (Sample 1)
- Mit 500 nm PSG-Schicht (Sample 3)
- Mit 1000 nm PSG-Schicht (Sample 5)

Bei den Samples mit PSG-Schicht musste die Versiegelung von der Rückseite der hochleitenden Substrate entfernt werden.

#### Seite 10 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 18771





Abbildung 0-10: Schematische Darstellung des Messaufbaus der EIS

Abbildung 0-11: Aufbau der Substratausführungen zur Vermessung via EIS am Beispiel des Substrates mit 8-20  $\Omega^{\star}m/cm^{2}$ 

Unter Berücksichtigung des Aspekts der Reproduzierbarkeit wurden Messreihen der in Abbildung 0-10 dargestellten Proben nach folgendem Muster aufgenommen (vgl. Abbildung 0-11):

Es werden zwei Messungen einer Probe hintereinander durchgeführt. Anschließend wird der Messaufbau auseinander- und erneut zusammengebaut. Nach dem Zusammenbau folgen wiederum zwei Messungen derselben Probe (Abbildung 0-12).

Die aufgenommen Nyquist-Diagramme der Messreihe einer ausgewählten Probe sind in Abbildung 0-13 dargestellt.



Abbildung 0-12: Vorgehensweise zur Aufnahme einer Messreihe der EIS







Abbildung 0-13: Nyquist-Diagramme der Probe mit 8-20 Ω\*m/cm<sup>2</sup> und 1000 nm PSG-Schicht

Für die Berechnung der spezifischen Protonenleitfähigkeit werden zunächst die arithmetischen Mittelwerte der Messreihen bei mittlerer Frequenz gebildet. Anhand der Differenz zwischen den Messungen mit 500 nm und 1000 nm PSG-Schicht und der geometrischen Elektrodenfläche ergeben sich für die verwendeten Substrate Werte von  $6,55*10^{-12}$  S/cm (für 8-20  $\Omega$ \*m/cm<sup>2</sup>) und 1,84\*10<sup>-12</sup> S/cm (für 10-20  $\Omega$ \*m/cm<sup>2</sup>) für die spezifische Protonleitfähigkeit.

Die durch den neuen Messaufbau ermittelte spezifische Protonenleitfähigkeit ist im Vergleich zu der des vorhergehenden Messaufbaus um den Faktor 10<sup>7</sup> geringer. Die neuen Ergebnisse lassen vermuten, dass keine wesentliche Protonenleitfähigkeit in der PSG-Schicht erzeugt werden konnte.

# Ergebnisse der FTIR Spektroskopie:

Die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie zeigten eine gute Übereinstimmung mit der Literatur. Die für die Protonenleitung notwendigen Molekülbindungen konnten nachgewiesen werden. Dies betrifft insbesondere OH-Bindungen, entlang derer Protonen im Material von der Anodenzur Kathodenseite diffundieren. Proben ohne Annealing-Schritt wiesen signifikante Peaks bei den entsprechenden Wellenzahlen auf (vgl. Abbildung 0-14). Dabei zeigte vor allem die Probe mit dem höchsten Phosphor-Anteil (10 wt%) einen hohen Anteil an OH-Bindungen, was auf eine bessere Protonenleitfähigkeit schließen lässt als bei Proben mit niedrigeren Dotierungsanteilen.



Abbildung 0-14: Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie für 500 nm dicke Schichten ohne Annealing; OH-, -PO- sowie –Si-O-Bindungen können durch signifikante Peaks nachgewiesen werden; zum Vergleich wurde eine Literaturquelle herangezogen (Bildausschnitt oben links)

Zur Verifizierung der erzielten Ergebnisse, wurde eine erneute Charakterisierung der protonenleitenden Schichten auf unterschiedlichen Substraten mittels einem FTIR mit integrierter ATR-Zelle der Firma Brukert durchgeführt. Hierfür wurde vom Projektpartner IMS-Chips, basierend auf den bisherigen Ergebnissen, ein neuer Probensatz mit 6 beschichteten Si-Wafern bereitgestellt, die sich wie nachfolgend voneinander unterscheiden. Wafer 01 und 02 bestehen aus je einem unterschiedlichen Substrat und weisen keine PSG-Schicht auf. Bei Wafer 01 handelt es sich um ein hoch Bohr dotierten Si-Wafer mit einer Leitfähigkeit von 0,8  $\Omega$ /cm, während Wafer 02 ein Standard-Dummy-Wafer ohne Leitfähigkeit ist. Wafer 03 und 04 bzw. 05 und 06 unterscheiden sich insofern von Wafer 01 und 02, dass die Wafer 03/04 jeweils mit einer 500 nm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:SiO<sub>2</sub>-Schicht und 05/06 mit einer 1000 nm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:SiO<sub>2</sub>-Schicht versehen wurden. Somit ergeben sich für die beiden Substratvarianten jeweils drei Wafer, die sich in Bezug auf die aufgebrachte P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:SiO<sub>2</sub>-Schicht unterscheiden.

In Abbildung 0-15 sind die Spektren der jeweiligen Wafer des neuen Probensatzes dargestellt. Die Kalibrierung der Messungen erfolgt auf dem Background. Umgebungsluft und der Strahlengang liegt in einem mit Stickstoff gespülten Bereich, sodass die Wasserabsorbanz aus der Luft entfällt. Es ist ein deutlicher Unterschied bezüglich der Absorbanz in den aufgenommen Spektren der Proben 01 und 02 zu erkennen, welcher aufgrund der unterschiedlichen Substrate zustande kommt. Dieser Einfluss ist ebenfalls bei den Proben mit der 500 nm  $P_2O_5$ :SiO<sub>2</sub>-Schicht zu erkennen, sodass kein reines Messsignal von der Schicht ausgeht. Bei den Spektren der Proben 05 und 06 ist ein substratunabhängiges Messsignal bei höheren Wellenzahlen ab ca. 1100 cm<sup>-1</sup> festzustellen.

Eine vergrößerte Darstellung der aufgenommen Spektren ist in Abbildung 0-16 zu sehen. Die zuvor beobachteten Banden, die auf OH-Bindungen rückschließen lassen, konnten bei diesem Probensatz nicht beobachtet werden.



Abbildung 0-15: Grafische Auswertung der FTIR Messung des neuen Probensatzes von P2O5:SiO2



Abbildung 0-16: Teilausschnitt

FS 2:

Bestimmung des mechanischen Stresses in den abgeschiedenen PSG-Schichten.

Alle PSG-Schichten aus Prozess 2 und 3 wiesen Druckspannung auf (Schichtdicke von 500nm bis 1µm mit -40MPa bis -179MPa). Dagegen konnten bei den PSGs aus Prozess 4 sowohl Zugals auch Druckspannung festgestellt werden. Dabei änderte sich bei steigender Phosphorkonzentration die Spannung von Druck zu Zug. Die hergestellten Schichten hatten eine Dicke von 190nm bis 560nm mit ermittelten Spannungswerten zwischen -109MPa bei niedriger und 150MPa bei maximaler Phosphorkonzentration.

2.4. AP4: Prozessentwicklung und Optimierung der Membranen (FS 2)

Durchgeführte Arbeiten

Ziel war zunächst die Fertigung von Membranen mit Test- sowie Zieldesign ohne mechanische Stützstrukturen, um sowohl den Prozess selbst als auch die Membranwelligkeit zu überprüfen.

Erzielte Ergebnisse

Die Membranen mit Testdesign wiesen eine starke Welligkeit auf (Abbildung 0-17), resultierend aus der Druckspannung im PSG. Diese wurde auch in den Membran mit Fluidkanal als Zieldesign (s. letzten Bericht) festgestellt. Des Weiteren entsprach der erzeugte Fluidkanal nicht seiner entworfenen Geometrie. Sowohl mechanische Stützstrukturen zur Stabilisierung der Membran als auch Ätzkompensationsstruktur für den Fluidkanal sind nötig.



Abbildung 0-17: (links) Membran mit Testdesign. Durch Druckspannung im PSG weist die Membran eine Welligkeit auf. Membran mit dem Zieldesign Vorder- (Mitte) und Rückseite (rechts). Die Schichtdicke ist 1µm.

Eine Software wurde hierfür entwickelt, um mit Ätzkompensationsstrukturen Fluidkanäle mit gewünschten Dimensionen auszulegen. Hierzu ist die Eingabe der Zielgeometrie erforderlich. Die Software gleicht mit der eingebundenen Bibliothek mit Kompensationsmustern ab und erstellt daraus Vorschläge für die Layouterstellung. Abbildung 0-18 zeigt das Interface der Software und Abbildung 0-19 die Gegenüberstellung vom Layout und von den final gefertigten Membranen. Auf diese Weise konnten die angedachten Fluidkanäle in diesem Projekt realisiert werden.

#### Seite 15 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 18771





Abbildung 0-18: Software zur Erstellung von Fluiddkanälen mit Kompensationsmuster.

Abbildung 0-19: Gegenüberstellung der Ergebnisse von gezeichneten und gefertigten Membran. Rechte Spalte ist ohne Kompensationsstruktur.

Um den mechanischen Stress - und die Verwölbung - in den Oxidmembranen entgegenzuwirken, sollten Stützstrukturen auf die Membran aufgebracht werden. Diese besteht aus eine strukturierte Siliziumnitridschicht. Hierfür wurde mit ANSYS ein Simulationsmodell erstellt, um auch die optimale Topologie der Nitridschicht zu bestimmen. Zur Veranschaulichung sind einige Ergebnisse dargestellt (Abbildung 0-20).



Abbildung 0-20: Stützstruktur Topologie: (links) Quadrate, gitterförmig, (mitte) Kreise, isotrop, (rechts) Kreise, gitterförmig.

Der bisherige Membranfertigungsprozess wurde um einige Prozessschritte erweitert. Eine Nitridschicht mit mittlerer Zugspannung wurde mit dem PECVD Verfahren aufgebracht und mit Löchern strukturiert. Eine hergestellte Oxid-Membran mit mechanischer Stützstruktur ist in Abbildung 0-21 gezeigt. Somit ist eine Fertigung der Membranen mit Stützschicht mit den evaluierten Werten aus dem Modell möglich.



Abbildung 0-21: REM Querbruch einer Oxidmembran mit Stützschicht

# 2.5. AP5: Entwicklung einer elektrisch leitfähigen Katalysatorschicht (FS 1)

Durchgeführte Arbeiten

Innerhalb des Arbeitspakets soll eine kombinierte Schicht zur Stromableitung und als Katalysatorschicht entwickelt werden. Dazu wurde zunächst eine ausführliche Literaturrecherche zum Stand der Technik durchgeführt. Insbesondere bei ionischen Polymer-Metall-Kompositen werden elektrisch leitfähige Schichten auf Polymerelektrolyten aufgebracht. Dabei kommen Metallpartikel oder graphitische Leitparktikel zur Herstellung einer Leitfähigkeit in Frage. Aufgrund der korrosiven Bedingungen in Brennstoffzellen und der damit verbundenen eingeschränkten Metallauswahl (Gold, Platin, Titan, Wolfram) wurde zunächst der Ansatz verfolgt, Leitruße einzusetzen. Es wurden Dispersionen mit unterschiedlichen Füllmengen und Partikelmorphologien angesetzt und auf Silizium-Substraten aufgebracht, sodass anschließend der spezifische elektrische Widerstand der Proben unter Anwendung der Kelvinmessung bestimmt werden konnte. Zusätzlich wurden Messungen der zyklischen Voltammetrie zur Überprüfung der elektrochemisch aktiven Oberfläche durchgeführt.

Basierend auf den erzielten Ergebnissen wurden in einem weiteren Entwicklungsschritt Leitruße durch Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) ersetzt, da diese bereits bei geringen Gewichtsanteilen zu einer signifikanten elektrischen Leitfähigkeit führen. Somit wurden Proben mit verschiedenen Gewichtsanteilen hergestellt und anschließend sowohl der spezifische elektrische Widerstand der Proben als auch die katalytisch aktive Oberfläche mit den oben genannten Messverfahren bestimmt. Zusätzlich dienen REM-Aufnahmen zur Charakterisierung der Verteilung der CNTs und der Porosität der ausgebildeten Schichten. Um eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit der Elektrodenschicht zu erreichen, wurde Platin elektrochemisch in den Schichten abgeschieden.

Die verwendeten, in Pulverform vorliegenden CNTs bildeten bei der Dispersionsherstellung Agglomerate, sodass die Reproduzierbarkeit maßgeblich beeinträchtigt wurde. Um dem entgegenzuwirken wurde eine auf Wasser basierte CNT-Dispersion, welche ein Dispergiermittel beinhaltet, im Herstellungsprozess verwendet. Neben den bisherigen Methoden zur Charakterisierung der Proben wurden Untersuchungen mittels Quecksilberporosimetrie durchgeführt, um Aufschluss über die Porenverteilung und -bildung zu erlangen. Eine weitere Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit soll durch eine aufgedruckte Stromableiterschicht aus metallischen Nanopartikeln, hier Silbernanodrähten (AgNWs), via Inkjet Printing erzielt werden.

# Erzielte Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass die eingesetzten Leitruße nur bedingt zur Herstellung einer elektrisch leitfähigen Katalysatorschicht geeignet sind. Zwar konnte eine elektrische Leitfähigkeit nachgewiesen werden, diese lag jedoch deutlich unterhalb der erforderlichen Werte (vgl. Abbildung 0-22 und Abbildung 0-23). Die Zugabe von Platin als Katalysatormaterial zeigte eine deutliche Verbesserung.





Abbildung 0-22: Erscheinungsbild der Schichten auf einem Siliziumsubstrat in Abhängigkeit der Masseanteile von Leitruß B01 (oben) und B14 (unten)

Abbildung 0-23: Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen der aufgebrachten Schichten

Die Vermessung der elektrochemisch aktiven Oberfläche zeigte, dass die katalytische Aktivität durch das zusätzliche Füllmaterial eingeschränkt wird, dies jedoch von der Art des Füllmaterials beeinflusst wird und durch Zugabe von weiterem Katalysator-Material aufgefangen werden kann (vgl. Abbildung 0-24).



Abbildung 0-24: Aufbau (rechts) und Ergebnisse (links) der zyklischen Voltammetrie.

Im nächsten Schritt sollen CNTs als Füllmaterial verwendet werden.

Es zeigt sich, dass sich der Anteil zugeführter CNTs entsprechend der Perkolationstheorie verhält (vgl. Abbildung 0-25). Während bei Gewichtsanteilen im niedrigen einstelligen Prozentbereich ein starker Rückgang des spezifischen elektrischen Widerstandes festgestellt werden kann, tritt bei höheren Gewichtsanteilen bis 15 wt% eine Sättigung ein. Die minimalen erzielten spezifischen elektrischen Widerstände liegen bei 0,07  $\Omega$ \*cm. Abbildung 0-26 zeigt eine REM-Aufnahme einer Schicht mit 15 wt% CNT. Die Schicht weist weiterhin die für eine Katalysatorschicht notwendige Porosität auf.

Eine Vermessung der katalytischen Aktivität mittels zyklischer Voltametrie ergab, dass die elektrochemisch aktive Oberfläche signifikant sinkt, je weiter der CNT-Gewichtsanteil steigt (Abbildung 0-27).

Die Abscheidung von Platin auf den Schichten führte zu einer deutlichen Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit. So konnten spezifische elektrische Widerstände von 1,8\*10^-3  $\Omega$ \*cm erzielt werden. REM-Aufnahmen zeigen, dass das Platin jedoch hauptsächlich auf der Oberfläche der Schicht abgeschieden wurde, was zu einer deutlichen Reduzierung der Porosität führt (vgl. Abbildung 0-28).





Abbildung 0-25: Widerstandsrückgang durch 15wt% CNT

Abbildung 0-26: REM Aufnahme 15% CNT



Abbildung 0-27: Messung der katalytischen Aktivität Abbildung 0-28: REM-Aufnahme mit Ptmittels zyklische Voltametrie Schicht

Aufgrund der Bildung von Agglomeraten wurde im nächsten Schritt eine stabile CNT-Dispersion zur Herstellung der leitpartikelhaltigen Katalysatordispersion verwendet.

Unter Berücksichtigung der bei einer DMFC zum Einsatz kommenden Katalysatoren, Platin-Ruthenium (Pt/Ru) und Platin (Pt), wurden 20 Proben je Katalysator untersucht, die sich sowohl durch die verwendeten CNTs (CNT-Pulver und CNT-Dispersion) als auch durch die verwendeten Substrate (reines Si und SiO<sub>2</sub>) unterscheiden, wodurch sich vier Probensätze ergeben.

Abbildung 0-29 zeigt die REM-Aufnahmen der hergestellten Schichten mit Pt-Katalysator auf einem SiO<sub>2</sub>-Substrat. Durch die Verwendung der CNT-Dispersion ist eine homogene

Schichtausbildung festzustellen. Mit steigender Vergrößerung ist das Dispergiermittel zu erkennen, welches die anderen Feststoffpartikel umgibt und so für eine geringere Agglomeration der CNTs verantwortlich ist.



Abbildung 0-29: REM-Aufnahmen einer Probe mit Dispergiermittel (oben) und ohne (unten).

Einen möglichen Einfluss der verwendeten CNTs auf die Porenbildung und -verteilung innerhalb der Schicht zeigen die Ergebnisse der Quecksilber-Porositätsmessung (vgl. Abb. 0-26).

#### Abbildung 0-26: Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie

Die Kelvinmessung wird bei konstanten Umgebungsbedingungen in einer Klimakammer bei 25 °C und 30 %rF durchgeführt. Durch den Einsatz der auf Wasser basierten CNT-Dispersion sinkt der spezifische elektrische Widerstand der Proben. Die dabei erzielten minimalen spezifischen elektrischen Widerstände liegen bei 0,0286\*10<sup>-3</sup>  $\Omega$ ·cm für Pt/Ru auf Si und 0,0392  $\Omega$ ·cm für Pt auf SiO<sub>2</sub> (vgl. Abb. 0-31).

Der Einfluss einer aufgedruckten Stromableiterschicht aus AgNWs wird unter Verwendung neu angefertigter Proben mit Pt-Katalysator untersucht. Eine signifikante Verbesserung des spezifischen elektrischen Widerstandes kann mit den genutzten Herstellparametern nicht erzielt werden (vgl. Abb. 0-32). Ein möglicher Grund hierfür kann das Welligkeitsprofil der ausgebildeten Schichten sein, da die Schichtdickte einen direkten Einfluss auf den spezifischen elektrischen Widerstand ausübt. Wie den REM-Aufnahmen in Abbildung 0-33 zu entnehmen ist, variiert die Schichtdicke bei beiden Proben und liefert so z. T. stark voneinander abweichende Messergebnisse. Zudem ist zu erkennen, dass die aufgedruckte Schicht sehr dünn ist.





Abbildung 0-31: Gemittelte Ergebnisse der Kelvinmessung zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes der elektrisch leitfähigen Katalysatorschicht. Abbildung 0-32: Gemittelte Ergebnisse der Kelvinmessung der Proben mit Pt-Katalysator vor und nach der Aufbringung der gedruckten Stromableiterschicht.



Abbildung 0-33: REM-Aufnahmen der Schicht mit Pt-Katalysator im Profil mit Dispergiermittel (links) und ohne (rechts).

Den Einfluss des Dispergiermittels auf die katalytische aktive Oberfläche der Schicht zeigt das Cyclovoltammogramm in Abbildung 0-34. Die zu erkennenden Unterschiede liegen im Rahmen der Standardabweichung. Somit kann kein signifikanter Einfluss des Dispergiermittels, z. B. durch eine verstärkte räumliche Isolierung der Katalysatorpartikel, auf die Katalysatorausnutzung festgestellt werden.



Abbildung 0-34: Messung der katalytischen Aktivität mittels zyklischer Voltammetrie der Dispersionen mit Pt/Ru-Katalysator.

- 2.6. AP6: Aufbau einer Membran-Elektrolyt Einheit (FS 1)
  - Durchgeführte Arbeiten

Aus den Ergebnissen aus AP 5 wurden Referenz-MEAs aufgebaut, die auf Membranen aus IGF-Projekt 16033 N basierten. Dadurch konnte die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzellenreaktion direkt mit den Ergebnissen des abgeschlossenen Projekts verglichen werden. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde daher zunächst ein Betrieb mit Wasserstoff (statt Methanol) gewählt.

Erzielte Ergebnisse

Polarisationskurven der Referenz-MEAs ergaben eine maximale Leistungsdichte von 4,3 mW/cm<sup>2</sup> (Abbildung 0-35). Dies liegt noch um den Faktor 2 tiefer als die in Projekt 16033 N erzielten maximalen Leistungsdichten (9,7 mW/cm<sup>2</sup>).



Abbildung 0-35: Erreichte Leistungsdichten

Durch die Abscheidung von Platin auf den Membran-Elektroden (Abbildung 0-36) konnte eine Leistungssteigerung auf 6 mW/cm<sup>2</sup> erreicht werden (vgl. Abbildung 0-37).



Abbildung 0-36: Membran mit Pt Abbildung 0-37: Erreichte Leistungsdichte mit Pt-Schicht Schicht

# 2.7. AP7: Aufbau eines methanoldichten Mess-Packages (FS 1)

Durchgeführte Arbeiten

Es wurde ein Messgehäuse für die siliziumbasierte DMFC-Membran konstruiert.

Erzielte Ergebnisse

Eine detaillierte Skizze des Messgehäuses ist in folgender Abbildung dargestellt:



Abbildung 0-38: CAD-Modell des Messgehäuses zur elektrochemischen Charakterisierung der Mikro-MEA

Das Messgehäuse übernimmt die Aufgaben "Dichtung", "Stromleitung" sowie "Medienversorgung" und kann in die bestehende Teststandsinfrastruktur des ZBT integriert werden.

2.8. AP8: Charakterisierung der MEMF-DMFC (FS 1)

Durchgeführte Arbeiten

Eine MEA, die zuvor mit Wasserstoff betrieben wurde, wurde in einen Teststand für Methanolbetrieb integriert und vermessen.

Erzielte Ergebnisse

Sowohl Leerlaufspannung (0,28 V, Abbildung 0-39) als auch maximale Leistungsdichte (0,22 mW/cm<sup>2</sup>, Abbildung 0-40) waren sehr gering. Die Gründe hierfür liegen im Design der Membran (auf Wasserstoffbetrieb ausgerichtet), der geringen elektrischen Leitfähigkeit der Elektrodenschicht, der schlechten Blasenabführung aus dem Reaktionsraum und dem hohen Methanolcrossover.

Durch Nutzung der neuen Membranen mit Sperrschicht, eine konsequente Weiterentwicklung der Elektrodenschichten (elektrische Leitfähigkeit, Porosität, Hydrophilizität, etc.) soll die Leistungsfähigkeit verbessert werden.





Abbildung 0-39: Leistungsdichte der H2 Membran

Abbildung 0-40: Leistungsdichte der DMFC Membran

Seite 24 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 18771

# 2.9. AP9: Projektkoordination (FS 1, FS 2)

Durchgeführte Arbeiten

Die koordinativen Aufgaben der Forschungsstellen umfassten die Organisation von Projektmeetings und Veröffentlichungen sowie Arbeiten zur Berichterstellung.

Erzielte Ergebnisse

Eine detaillierte Übersicht über Maßnahmen zum Transfer der Ergebnisse kann der Tabelle in Kapitel 5 entnommen werden.

Seite 25 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 18771

### 3. Verwendung der Zuwendung

• wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Tabelle 2: FS	1	Tabelle 3: FS 2		
Entgeltgruppe	Personenmonate	Entgeltgruppe	Personenmonate	
HPA-A	27,57	HPA-A		
HPA-B		HPA-B	30	
HPA-C		HPA-C	11,5	
HPA-F	7	HPA-F		

• Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

Nicht vorhanden

• Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Nicht vorhanden

## 4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten der beiden beteiligten Forschungsstellen entsprechen innerhalb des Zeitraums dieser Berichterstattung den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig. Die geleisteten Arbeiten der Forschungsstelle innerhalb des Zeitraums dieser Berichterstattung entsprechen weitgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig. Aufgrund einer beruflichen Umorientierung des projektverantwortlichen Mitarbeiters und der Verzögerung bei der Auswahl eines neuen, geeigneten Mitarbeiters konnte das Projekt über einen Zeitraum von nicht fortgeführt werden. Aufgrund dessen wurde eine kostenneutrale Verlängerung um insgesamt 3 Monate beantragt. Diesem Antrag wurde stattgegeben.

# 5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens

Es existierten bisher keine protonenleitenden Membranen auf Basis von Silizium. Hierzu wurde im Projekt eine gute Grundlage gelegt. Es wurde eine protonenleitende SiO2 Crossover Sperrschicht entwickelt die mechanisch stabil ist. Diverse Prozesse mit unterschiedlichen Abscheideverfahren wurden alle angewandt um diese SiO2 Sperrschicht herzustellen. Die im Projekt geplanten Untersuchungsmethode, mit der FTIR-Spektroskopie erwies sich als nicht Überprüfung reproduzierbare Methode, zur der Protonenleitfähigkeit. Es konnten Protonenleitfähigkeiten gemessen werden. Die Proben konnten aber nicht reproduzierbar vermessen werden. Damit konnte eine Optimierung der Protonenleitenden Schicht nicht nach gewiesen werden. Die Membranen konnten mechanisch stabil mit vor eingestelltem Stress wurde ein Simulationsmodell in ANSYS entworfen zur hergestellt werden. >> Hierfür Darstellung und Optimierung der mechanischen Stress im Schichtgefüge. Zudem wurde ein Software entwickelt um die Mikrofluid-Kanäle mit der gewünschten Geometrie zu realisieren. << Damit stehen solche Membranen zur Untersuchung von Protonen erzeugenden Schichten zur Verfügung.

Im Projekt konnten erfolgreich elektrisch leitfähige Katalysatorschichten auf diese dünnen Silizum Membranen abgeschieden werden. Es wurden Dispersionen Kathalysator mit leitenden

Nanopartikel aus Leitruß hergestellt und auf ihre elektrische Leitfähigkeit auf dem Silizium untersucht. Die Messungen zeigten keine ausreichende elektrische Leitfähigkeit die eine ermöglicht. Ableitung von Elektronen Daher wurden die Leitruße durch Kohlenstoffnanoröhrchen ersetzt.entwickelt, das die elktriscche Kontaktierung ermöglicht. Mit dem Projekt wurde eine Grundlage gelegt protonen leitende Silizium Membran herzustellen. Eine Grundlage für die Überprüfung der Wirksamkeit der Implation konnte geschaffen werden. Prinzipell ist man in Der Lage kleine Brennstoffzellen auf Silizium Basis herzustellen.

# 6. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Umg	jesetzte Maßnahmen	Erläuterung	Datum/ Zeitraum				
Α	Projektbegleitender Ausschuss (PA)						
1	1. Sitzung des PA	Präsentation des Projektes und Besprechung geplanter Arbeiten	29.09.2015				
2	2. Sitzung des PA	Vorstellung erster Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehensweise	05.10.2016				
В	Messen						
1	Hannover Messe	Handzettel zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Diskussionen	Mai 2016				
2	Hannover Messe	Handzettel zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Diskussionen	Mai 2017				
3	Hannover Messe	Handzettel zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Diskussionen	Mai 2018				
С	Akademische Lehre						
1	Hilfswissenschaftler (Hiwi)		laufend				
2	Akademische Lehrveranstaltungen	Akademische Lehre: Frau Prof. Heinzel, Univ. Duisburg-Essen / ZBT Duisburg	fortlaufend, ab Sommersem ester 2016				
D	Konferenzen und Workshops						
1	microTEC Südwest Clusterkonferenz	Vortrag über Projektkonzept und Präsentation erster Ergebnisse	14./15. März 2016				
2	Essderc 2017	Vortrag über Projektkonzept und Präsentation der Zwischen-ergebnisse	September 2017				
E	Poster						
1	microTEC Südwest Clusterkonferenz Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zum Projekt, vor Mallem für kmU		Mai2016				
2	NRW-Nanokonferenz, Münster	Information eines breiten Fachpublikums zu Arbeiten im Bereich der Nanotechnik innerhalb des Projekts	06./07. Dezember 2016				

Tabelle 1: Umgesetzten Maßnahmen zum Ergebnistranfer in die Wirtschaft.

F	Geplante Maßnahmen		
1	Veröffentlichung des Projekt- berichtes auf der Plattform der FV	Verbreitung der Ergebnisse	fortlaufend
2	11. AiF-Brennstoffzellenallianz	Präsentation der Ergebnisse, Vortrag	27. 06. 2018
3	Internes Kolloquium	Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse, Vortrag	voraus. Feb 2019

Tabelle 2: Umgesetzten Maßnahmen zum Ergebnistranfer in die Wirtschaft.

# 7. Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Die in der obigen Tabelle aufgeführten Maßnahmen dienen der Verbreitung der Ergebnisse sowohl in wissenschaftlichen Bereichen als auch innerhalb der Wirtschaft. Dies geschah in der Projektlaufzeit vor allem über die Veröffentlichung der Ergebnisse auf verschiedenen Workshops und Tagungen. Die Vorträge der Ergebnisse bei den oben aufgeführten Veranstaltungen sowie Einbindung der Ergebnisse in den Tagungsbänden der besuchten Veranstaltungen trägt dazu bei, die erzielten Erkenntnisse einem breiten Fachpublikum zugänglich zu machen. Es sind ebenso weitere Publikationen und Präsentationen der aktuellen Ergebnisse im Anschluss an das Projekt geplant. Der Schlussbericht des Projektes wird auf der Plattform der Forschungsvereinigung IUTA öffentlich zugänglich gemacht. Der in dem Projekt erreichte technologische Stand ist hat sich als noch nicht ausreichend für den direkten Transfer in die Wirtschaft, insbesondere der KMU, erwiesen. Daher kann an dieser Stelle "nur" das Wissen in die KMU transferiert. Eine Umsetzung in ZIM Projekten oder ZIM Innovationsnetzwerken ist noch nicht möglich und erfordert weitere grundlengende wisseschafticher Arbeit, daher wurde das Transferkonzept an dieser Stelle angepasst.