

Neutronen-Radiographie und -Tomographie in der Brennstoffzellenforschung

I. Manke, Ch. Hartnig, N. Kardjilov, A. Hilger, W. Lehnert, J. Banhart, Hahn-Meitner-Institut

Neutronen-Radiographie und -Tomographie werden seit einigen Jahren weltweit erfolgreich eingesetzt, um zerstörungsfrei flüssiges Wasser in Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen während des Betriebs abzubilden. Dabei macht man sich die besonderen Eigenschaften der Neutronen zu Nutze, die es ermöglichen (im Gegensatz zur Röntgenstrahlung), metallische Bauteile relativ leicht zu durchdringen, während selbst kleine Wassermengen zu einer starken Streuung führen und daher leicht nachweisbar sind. In diesem Beitrag wird eine Übersicht zu einigen Arbeiten gegeben, die vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Ulm (ZSW) (Brennstoffzellen-Entwicklung) und dem Hahn-Meitner-Institut in Berlin (HMI) (Bildgebung mit Neutronen) durchgeführt wurden

Einführung

Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen („polymer electrolyte membrane“ oder manchmal auch „proton exchange membrane“) gehören zu den am weitesten entwickelten Brennstoffzellentypen, denen sehr gute Chancen eingeräumt werden, eine entscheidende Rolle bei der zukünftigen Energieversorgung zu spielen [1-4]. Dies gilt sowohl für den Einsatz in mobilen Anwendungen, etwa in Personen- oder Lastkraftwagen, als auch für stationäre Applikationen wie der dezentralen Stromversorgung kleinerer Haushalte. Eine große Herausforderung bei der Entwicklung stellt das sogenannte „Wassermanagement“ dar. Flüssiges Wasser spielt eine entscheidende Rolle in Brennstoffzellen: Auf der einen Seite ist es notwendig, um die Membran zu befeuchten. Diese leitet die Wasserstoffionen, also die Triebkraft für den externen, elektrischen Strom, nur im feuchten Zustand. Die Leitfähigkeit steigt dabei mit dem Feuchtigkeitsgrad, weshalb eine möglichst hundertprozentige Befeuchtung erwünscht ist. Auf der anderen Seite stellt flüssiges Wasser ein starkes Hindernis für die Reaktionsgase (Wasserstoff und Luft bzw. Sauerstoff) dar, die durch die feinen porösen Materialschichten strömen. Größere Flüssigkeitsansammlungen führen zu einer Unterversorgung der katalytisch aktiven Bereiche, in denen Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser reagieren und Strom erzeugen. Man möchte die Zelle also möglichst feucht halten, muss aber gleichzeitig quasi eine „Verstopfung“ verhindern. Dies erfordert ein sehr geschicktes Austarieren verschiedener Faktoren, wie etwa der Vorbefeuchtung von Gasen oder dem schnellen Abtransport von flüssigem Wasser aus den porösen Gasdiffusionsschichten und den Kanalsystemen. Zur Erläuterung ist in dem Schema in Abb. 1 ein typischer Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle gezeigt.

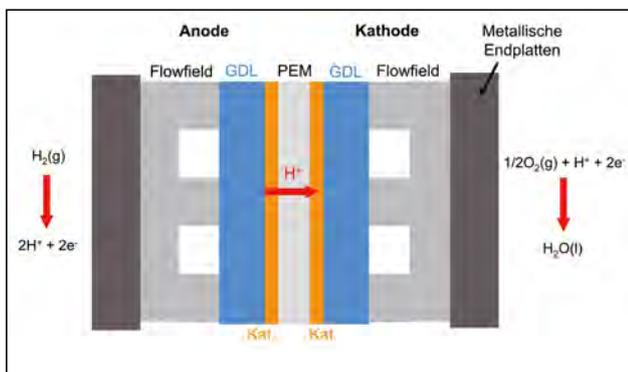


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle.

Für die Brennstoffzellen-Entwickler ist es von großem Interesse, das flüssige Wasser in der Brennstoffzelle sichtbar zu machen. Klassische Röntgen-Radiographie oder Magnet-Resonanz-Tomographie sind dabei nicht geeignet, da eine Brennstoffzelle aus vielen metallischen Bauteilen besteht. Schon allein die geringen Platinmengen des Katalysators wirken sich störend auf die Magnet-Resonanz-Tomographie aus, ganz zu schweigen von den metallischen Endplatten. Bislang wurden daher auch nur sehr kleine, speziell präparierte Kunststoff-Zellen mit dieser Technik untersucht [5]. Röntgen-Radiographie scheidet ebenfalls aus: zwar können Röntgenstrahlen hoher Energie (etwa oberhalb 150 keV) sehr gut die metallischen Bauteile durchdringen. Jedoch ist die für den Nachweis erforderliche Empfindlichkeit für die geringen Wassermengen in der Zelle dann nicht mehr gegeben, da Röntgenstrahlung dieser Energie von dem Wasser kaum noch abgeschwächt wird.

Neutronenstrahlen

Neutronenstrahlung besitzt im Gegensatz zur Röntgenstrahlung eine einzigartige Eigenschaft: Massive Metallplatten kann sie vergleichsweise leicht durchdringen, Wasser hingegen führt zu einer starken Abschwächung der Strahlung [6-8]. Daher können Neutronen gewissermaßen in einen Metallbehälter „hineinschauen“ und das Wasser „sehen“. Dies ist eine direkte Konsequenz der unterschiedlichen Interaktionsweise von Neutronen und Röntgenstrahlen mit Materie. Während Röntgenstrahlen vor allem mit der Elektronenhülle eines Atoms wechselwirken, interagieren Neutronen aufgrund ihrer fehlenden elektrischen Ladung praktisch nur mit dem Atomkern. Ein Vergleich der Abschwächungskoeffizienten für Neutronen- und Röntgenstrahlung ist in Abbildung 2 dargestellt. Man kann sehr deutlich erkennen, dass die Abschwächungskoeffizienten bei Röntgenstrahlung von der „Schwere“ des Atoms bzw. der Zahl seiner Elektronen und damit von der Ordnungszahl des Elements abhängen. Neutronen zeigen dagegen eher ein etwas „chaotisches“ Verhalten, das sich nur mit komplizierten Gleichungen der Kernphysik verstehen lässt.

Die besonderen Eigenschaften der Neutronen werden zur Erforschung und Entwicklung von Brennstoffzellen eingesetzt [9-14]. Die Brennstoffzellen können während des laufenden Betriebs mit Neutronenstrahlung durchleuchtet und die Wasserverteilung zerstörungsfrei - praktisch in Echtzeit - untersucht werden. Abbildung 3 zeigt schematisch den Aufbau für eine solche Messung.

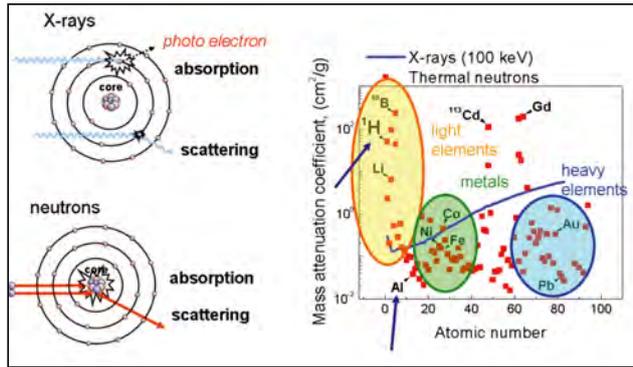


Abb. 2: Neutronen- und Röntgenstrahlung wechselwirken auf unterschiedliche Weise mit Atomen: Während die Röntgenstrahlung durch die Elektronenhüllen der Atome absorbiert oder gestreut wird, interagieren Neutronen mit den Atomkernen. Dies führt zu einer stark unterschiedlichen Verteilung der Abschwächungskoeffizienten für beide Strahlenarten. Röntgenstrahlung wird umso stärker abgeschwächt, je mehr Elektronen das Atom enthält bzw. je höher die Ordnungszahl des Elements ist. Neutronen hingegen zeigen keinen klaren Trend. Die Strahlenarten sind teilweise sogar komplementär zueinander: Neutronenstrahlen können im Gegensatz zu Röntgenstrahlen viele Metalle leicht durchdringen, werden aber von wasserstoffhaltigen Materialien (wie z. B. Wasser) stark abgeschwächt. Eine ausführliche Beschreibung über die Vorzüge der Neutronen-Tomographie allgemein ist in dem ZfP-Fachbeitrag von B. Schillinger zu finden [6].



Abb. 4: Die CONRAD-Messanlage am HMI Berlin mit dem Tomographie-Messstand

Technische Parameter

Die Brennstoffzellen des ZSW Ulm

Die untersuchten Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen werden am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) Ulm entwickelt (s. Abb. 5). Der Querschnitt der Zellen beträgt $14 \times 14 \text{ cm}^2$ und die Dicke variiert abhängig von der Zahl der eingesetzten Einzelzellen zwischen etwa 5–50 cm. Die elektrochemisch aktive Fläche beträgt $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Die mäanderförmigen Kanäle der Gasverteilerstrukturen (Flowfields) sind in Kohlenstoff-Komposit-Platten gefräst. Als Membranmaterial wird Nafion (GORE PRIMEA) und für die Gasdiffusionslagen (GDL) Sigracet Materialien verwendet. Die eingestellten Betriebsbedingungen variierten in den folgenden Grenzen: Umsätze an Kathode $u_C = 25\text{-}50 \%$ und an der Anode $u_A = 80\text{-}90 \%$, die Temperatur des Stacks betrug $55\text{-}65^\circ\text{C}$ und die Stromdichten wurden im Bereich 300 bis 700 mA/cm^2 eingestellt.

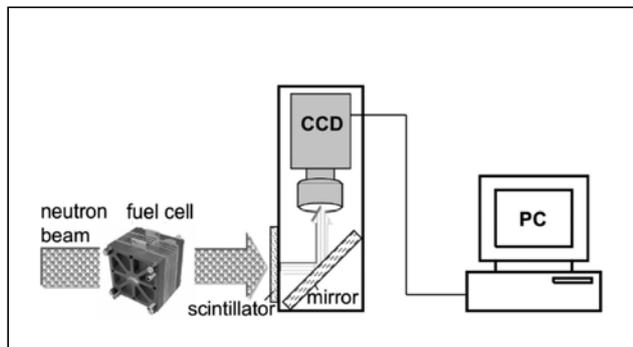


Abb. 3 Prinzip-Skizze des Messaufbaus

Technische Parameter

Das Neutronen-Tomographie-Instrument am Hahn-Meitner-Institut Berlin

Die Messungen wurden an der CONRAD/V7-Anlage des Hahn-Meitner-Instituts Berlin durchgeführt (s. Abb. 4) (Details der Messanlage siehe Hilger et al. [15]). Dieses Instrument für Neutronen-Radiographie und -Tomographie befindet sich am Ende eines gekrümmten Neutronenleiters und nutzt sogenannte „kalte“ Neutronen, die sich durch eine erhöhte Wechselwirkung mit Materie und damit einen verbesserten Kontrast in der Bildgebung auszeichnen (siehe auch [6]).

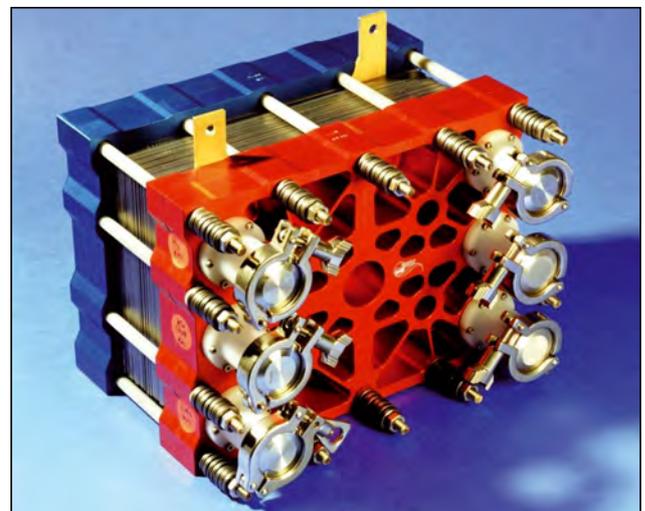


Abb. 5: Vom ZSW entwickelte Brennstoffzelle

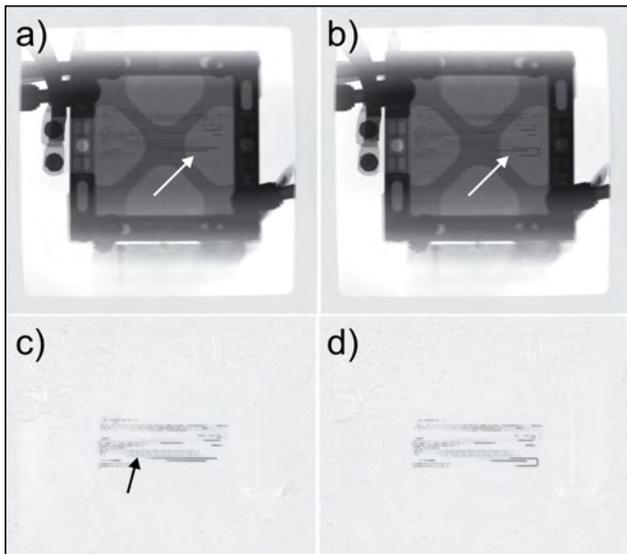


Abb.: 6: Neutronen-Radiogramme einer PEM-Brennstoffzelle im Betrieb. a)/b) Die dunklen horizontalen Linien entstehen durch Wasserakkumulationen in den Kanälen der Gasverteilerstrukturen. Bild b) ist 15 s nach Bild a) gemessen. Teile der Wasseransammlung sind inzwischen weitertransportiert worden (siehe weißer Pfeil). Durch Normierung der Radiogramme auf das Radiogramm einer trockenen Zelle lässt sich die 2-dimensionale Wasserverteilung herausrechnen [c) und d)]. Nicht nur die größeren Wassermengen in den Flowfield-Kanälen, sondern auch die wesentlich kleineren Wassermengen in den porösen Gasdiffusionslagen (siehe Pfeil) lassen sich durch die Normierung sichtbar machen.

2D Neutronen-Radiographie

Abbildung 6 a) zeigt ein typisches Neutronen-Radiogramm einer PEM-Brennstoffzelle. Man kann sehr deutlich dunkle horizontal verlaufende Streifen erkennen. Es handelt sich dabei um wassergefüllte Kanäle des Flowfields. Das Bild in Abb. 6 b) wurde 15 s später gemessen. Es ist zu erkennen, dass ein Teil des Wassers entlang des Kanals transportiert wurde (siehe Pfeil). Entstehung und Abtransport des Wassers kann so während des Betriebs der Brennstoffzelle untersucht werden.

Die Wassermengen sind in den Radiogrammen sehr viel besser zu erkennen, wenn man das Bild einer wassergefüllten, laufenden Zelle durch das einer „trockenen“ Zelle dividiert, so dass man nur die Veränderungen in der Strahlabschwächung sieht (s. Abb. 6 unten). Das Resultat ist ein Bild, welches nur noch die reine Wasserverteilung zeigt, während sämtliche Komponenten und Strukturen der verschiedenen Bauteile unsichtbar werden, da diese sich nicht ändern. Damit lassen sich nicht nur Wassermengen in den Kanälen wesentlich besser quantifizieren, sondern auch kleinste Wassermengen in den porösen Gasdiffusionslagen sichtbar machen (s. Pfeile in Abb. 6).

Eine interessante Ergänzung stellt die Kombination von Neutronen-Radiographie mit einer orts aufgelösten Messung der Stromdichte dar. Dabei wird eine Messplatte in die Brennstoffzelle eingesetzt, die die Stromdichte misst, während mittels Neutronenradiographie gleichzeitig die Wassermenge untersucht wird. In Abb. 7 ist ein Radiogramm kombiniert mit der lokalen Stromdichteverteilung dargestellt; je höher die lokale Leistung, desto heller ist

das jeweilige Segment eingefärbt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ursache für die stark verringerte Stromdichte im unteren Bereich der Zelle (rot) durch eine Flutung der Flowfield-Kanäle verursacht wird (dunkle horizontale Bereiche). Gleichzeitig ist allerdings auch eine verringerte Stromdichte im oberen rechten Bereich der Zelle zu finden, obwohl hier praktisch kein flüssiges Wasser zu finden ist. Dies ist eine Folge der Austrocknung der Membran. Die Tatsache, dass Austrocknungs- und Flutungseffekte gleichzeitig auftreten können, verdeutlicht die Schwierigkeit bei der Optimierung des Wassermanagements in einer Brennstoffzelle.

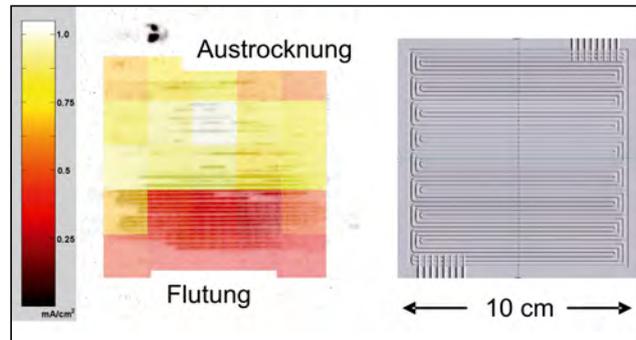


Abb. 7: Kombination aus einem Neutronen-Radiogramm und einer Verteilung der lokalen Stromdichte, die simultan mit einer Zeitauflösung von 2 Sekunden gemessen wurde. Im unteren Bereich ist eine Flutung der Flowfield-Kanäle zu erkennen (schwarze horizontale Linien), die zu einer Reduktion in der Stromdichte führen (rote Färbung). Im oberen rechten Bereich hingegen führt eine zu geringe Befeuchtung der Membran zu einer verringerten Stromdichte [13].

Radiographische Untersuchungen mit Neutronen sind bereits seit langem Standard und werden sowohl in Deutschland als auch in der Schweiz (am Paul-Scherrer-Institut, PSI) sowie in den USA (am National Institute of Standards and Technology, NIST) zumeist gemeinsam mit industriellen Nutzern durchgeführt. Eine wesentliche Limitierung war bislang die Beschränkung auf die zweidimensionale Radiographie. Zwar ist diese Methode für die meisten Anwendungen völlig ausreichend, jedoch gibt es viele Fälle, in denen eine dreidimensionale Abbildung wünschenswert wäre. Insbesondere ist es von großem Interesse, zwischen Wasser auf der Anoden- und der Kathodenseite zu unterscheiden. Dies ist mitunter aus der Bewegung der Wassermengen in den Kanälen möglich (im Gegenstrombetrieb, wo aufgrund der Strömung der Gase entsprechende Folgerungen gezogen werden können) oder durch spezielle Anordnung der Flowfield-Kanäle auf Anoden- und Kathodenseite. Zudem werden Brennstoffzellen normalerweise zu Stapeln (Stacks) aus mehreren Einzellzellen zusammengeschaltet. Es ist dabei nicht immer möglich, von dem Verhalten der Einzelzelle auf das des Stacks zu schließen. Insbesondere zeigen Stacks auch ganz eigene Probleme, die bei Einzellzellen nicht auftreten.

Die grundlegende Schwierigkeit besteht jedoch darin, dass eine Tomographie aus typischerweise einigen hundert einzelnen Radiogrammen (aufgenommen unter verschiedenen Blickwinkeln) „rekonstruiert“ werden muss, was mehrere Stunden dauern kann [6, 8]. Während die

ser Zeit verändert sich die Wasserverteilung in einer laufenden Brennstoffzelle allerdings sehr stark, eine tomographische Rekonstruktion ist damit nicht mehr möglich.

Neutronen-Tomographie

Um diese Limitierung zu umgehen, wurde eine neue Methode entwickelt, die es ermöglicht die Wasserverteilung eines ganzen Brennstoffzellenstacks praktisch in-situ, also während des Betriebs, zu untersuchen. Das grundlegende Prinzip besteht darin, den Betrieb der Brennstoffzelle zu einem bestimmten gewünschten Zeitpunkt anzuhalten und die Wasserverteilung „einzufrieren“. Hierfür wurden zeitgleich die Last und die Gasströme abgeschaltet. Mit ein wenig experimentellem Geschick lässt sich so die aktuelle Wasserverteilung in den Flowfield-Kanälen bis auf etwa 5% Genauigkeit für einige Stunden nahezu konstant halten. Dies bildet die Voraussetzung, um eine tomographische Analyse durchzuführen; Abbildung 8 zeigt ein solches Tomogramm einer Einzelzelle. Auch hier ist wiederum nur die Wasserverteilung dargestellt, während alle sonstigen Komponenten transparent sind.

Solche 3D-Datensätze können nun für eine weitere Quantifizierung der Wassermengen herangezogen werden.

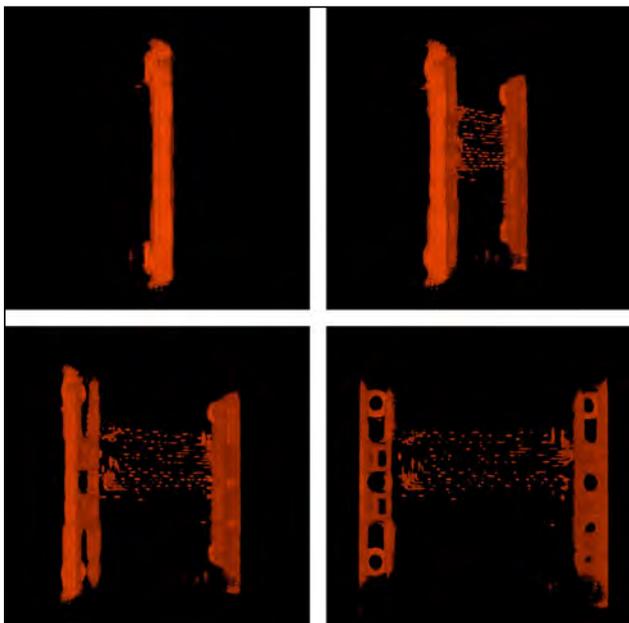


Abb. 8: Neutronen-Tomogramm einer PEM-Brennstoffzelle. Sämtliche Komponenten sind transparent geschaltet, so dass nur noch die Wasserverteilung in den Kanälen, sowie die Kunststoffdichtungen (im Bild unten rechts der linke und rechte Bereich) zu erkennen sind.

Abbildung 9 zeigt die Wassermengen in den Flowfield-Kanälen auf Anoden- und Kathodenseite in den Zellen eines Dreifach-Stacks. Es ist eine weitgehend homogene Verteilung des Wassers zu erkennen mit einem geringfügig höheren Anteil auf den jeweiligen Kathodenseiten.

Rückdiffusion und „electro-osmotic drag“

Die Technik kann nun eingesetzt werden, um etwa den Einfluss von veränderten Materialeigenschaften auf das Wassermanagement zu studieren. In Abb. 10 sind Querschnitte durch das Tomogramm eines Brennstoffzellen-

Stacks bei zwei verschiedenen Stromstärken gezeigt. Bei der niedrigen Stromstärke von 300 mA/cm² ist sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite eine bestimmte Menge Wasser zu erkennen. Das Wasser wird in der zugrunde liegenden chemischen Reaktion an der Kathode gebildet und liegt dort somit in hoher Konzentration vor. Aufgrund des sich ausbildenden starken Gradienten zwischen Anoden- und Kathodenseite findet eine sogenannte „Rückdiffusion“ statt. Wasser diffundiert durch die poröse Membran von der Kathode zur Anode. Dies ist ein gewünschter Effekt, um etwa die Austrocknung der Membran anodenseitig zu verhindern.

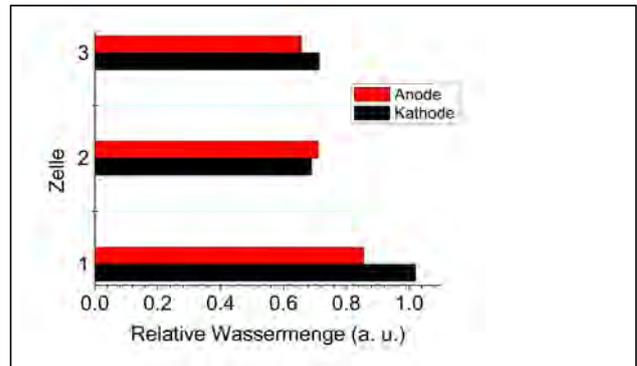


Abb. 9: Verteilung flüssigen Wassers in einem Dreifach-Brennstoffzellen-Stack, berechnet mit Hilfe eines Neutronen-Tomogramms. Die Verteilung der Wassermengen ist relativ gleichmäßig.

Bei höheren Stromstärken werden gemäß der Reaktionsgleichung größere Mengen flüssigen Wassers auf der Kathodenseite produziert. Man würde daher auch eine stärkere Rückdiffusion und damit mehr Wasser auf der Anodenseite vermuten. Das Gegenteil ist jedoch der Fall (s. Abb. 10 unten).

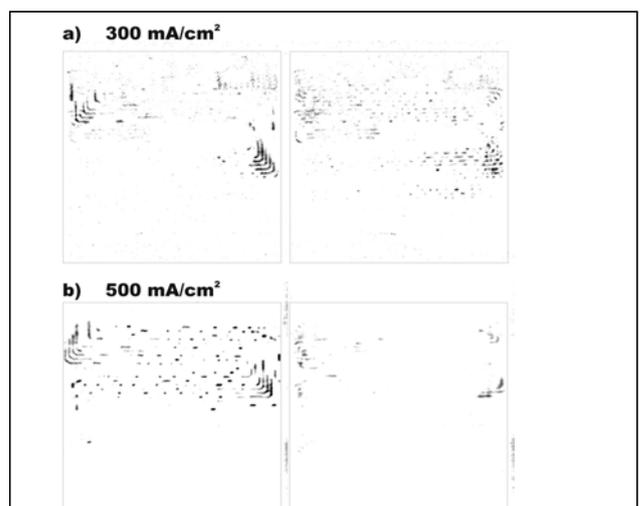


Abb. 10: einzelne Querschnitte durch das Tomogramm eines 3-fachen Brennstoffzellen-Stacks. Die Querschnitte zeigen die Wasserverteilung in einer der Zellen auf der Kathodenseite (jeweils linkes Bild) und der Anodenseite (jeweils rechtes Bild). a) Stromdichte $i_0=300 \text{ mA/cm}^2$; b) bei $i_0=500 \text{ mA/cm}^2$. Trotz erhöhter Wasserproduktion aufgrund der höheren Stromdichte ist durch den „electro-osmotic drag“ die Befeuchtung auf der Anodenseite deutlich reduziert.

Obwohl die gebildete Wassermenge auf der Kathodenseite steigt, ist anodenseitig kaum noch Wasser in den Flowfield-Kanälen zu finden, was bereits erste Anzeichen einer drohenden Austrocknung der Membran sind. Dieser Effekt lässt sich damit erklären, dass mit der Stromstärke auch der sogenannte „electro-osmotic drag effect“ (elektroosmotischer Mitnahmeeffekt) anwächst. Die Protonen, also die Wasserstoff-Ionen, wandern von der Anode zur Kathode und ziehen dabei jeweils einige Wassermoleküle mit sich. Die höhere Rückdiffusion wird hier durch den erhöhten „electro-osmotic drag“ überkompensiert. Es konnte gezeigt werden, dass dieses Problem mit einer dünneren Membran behoben werden kann, da diese aufgrund der verringerten Dicke eine stärkere Rückdiffusion zulässt.

Das Endzellen-Problem

Mit Hilfe der Tomographie lassen sich aber auch sehr spezifische Probleme der Stackentwicklung untersuchen. Dazu gehört beispielsweise das sogenannte „Endzellen-Problem“. Abbildung 11 zeigt die quantifizierten Wassermengen aus einer tomographischen Untersuchung eines 5-fach Brennstoffzellen-Stacks. Die Wassermengen in den zehn einzelnen Flowfields ist zusammen mit der jeweiligen Zellspannung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Betriebsspannung der beiden äußeren Zellen 1 und 5 deutlich (etwa 40%) niedriger ist als die der inneren Zellen. Betrachtet man die Wassermengen, so ist die Ursache schnell erkennbar: Auf der Kathodenseite von Zelle 1 und der Anodenseite von Zelle 5 (die jeweils außen liegenden Kanäle) befinden sich große Wassermengen, die die Gasversorgung der Zelle behindern. Die katalytischen Bereiche sind demnach deutlich unterversorgt, was zu einer stark reduzierten Zellspannung führt. Dieses typische Verhalten der Endzellen in einem Stack lässt sich damit erklären, dass die Endzellen wie die inneren Zellen temperiert sind, jedoch aufgrund der Nähe zu den Endplatten geringfügige Temperaturabweichungen vorliegen, die zu einer Kondensation von größeren Wassermengen führen.

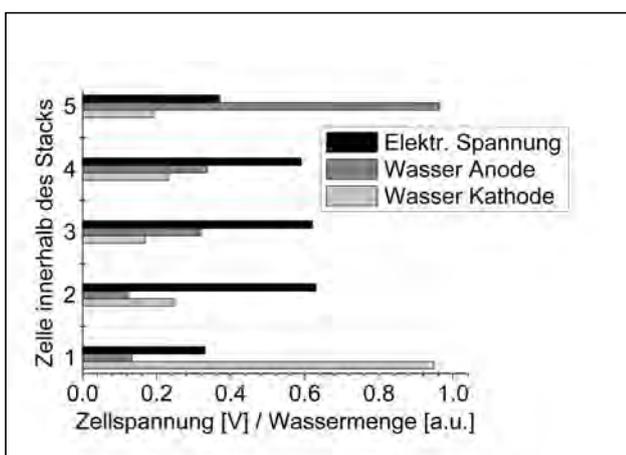


Abb. 11: Endzellen-Problem in einem Brennstoffzellen-Stack. Die Graphik zeigt die Wasserverteilung in den einzelnen Zellen berechnet aus den Daten eines Neutronen-Tomogramms. Die Kathode der ersten Zelle sowie die Anode der fünften enthalten erheblich mehr Wasser als die übrigen Zellen. Dies führt zu einer deutlich reduzierten Zellspannung in der ersten und fünften Zelle.

Zusammenfassung und Ausblick

Neutronen-Radiographie und -tomographie stellen einzigartige Methoden dar, um Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen während des Betriebs zerstörungsfrei zu untersuchen. Die besonderen Eigenschaften von Neutronen ermöglichen es dabei, die Wasserverteilung in unmodifizierten Brennstoffzellen in Echtzeit abzubilden. Wird die Zelle zu einem ausgewählten Zeitpunkt ausgeschaltet, lässt sich die Wasserverteilung sogar dreidimensional (tomographisch) analysieren. Damit ist es möglich, Wasseransammlungen in den einzelnen Zellen eines Brennstoffzellen-Stacks sowie in den jeweiligen Elektroden (Anode und Kathode) getrennt voneinander zu analysieren, was mit zweidimensionalen radiographischen Methoden nicht ohne weiteres möglich ist. Neutronen-Tomographie stellt damit einen weiteren Schritt zur Verbesserung der Bildgebung mit Neutronen dar und könnte sich zukünftig als sinnvolle Ergänzung zur 2D-Radiographie in der Brennstoffzellen-Forschung etablieren.

1. Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications, John Wiley & Sons, Chichester (2003)
2. B.C.H. Steele, A. Heinzl, Nature 414, 345 (2001)
3. L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells 1, 5 (2001)
4. U. Pasaogullari, C.Y. Wang, J. Electrochem. Soc. 152, 380 (2005)
5. K. W. Feindel, S.H. Bergens, R. E. Wasylshen, J. Am. Chem. Soc., 128, 14192-14199 (2006)
6. B. Schillinger und T. Bücherl, Neutronen sehen, was Röntgenstrahlen verborgen bleibt, ZfP-Zeitung 89 (2004), 34-41
7. N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, M. Strobl, W. Treimer, J. Banhart, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 16-21 (2005)
8. I. Manke, N. Kardjilov, R. Schneider, A. Haibel, A. Denker, A. Rack, A. Hilger, J. Banhart, Zerstörungsfreie Messmethoden am Hahn-Meitner-Institut, ZfP-Zeitung 88 (2004), 31-40
9. R.J. Bellows, M.Y. Lin, M. Arif, A.K. Thompson, D. Jacobson, J. Electrochem. Soc. 146, 1099 (1999)
10. R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif, S.A. Werner, J. Power Sources 129, 238 (2004)
11. J. Zhang, D. Kramer, R. Shimoj, Y. Ono, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G.G. Scherer, Electrochimica Acta 51, 2715 (2006)
12. I. Manke, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Rack, A. Hilger, M. Strobl, W. Treimer, S. Zabler, J. Banhart, Untersuchung industrieller Bauteile mit bildgebenden Verfahren, DGZfP-Berichtsband 94 ISBN 3-931381-64-1, 39 (2005)
13. Ch. Hartnig, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Banhart, et al. J. Power Sources 176, 452-459 (2008)
14. I. Manke, Ch. Hartnig, M. Grünerbel, J. Kaczerowski, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Hilger, W. Treimer, M. Strobl, J. Banhart, Appl. Phys. Lett. 90, 184101 (2007)
15. A. Hilger, N. Kardjilov, M. Strobl, W. Treimer, J. Banhart, Physica B 385-386, 1213-1215 (2006)