

**Nanomechanische und nanoelektrische
rasterkraftmikroskopische Analyse von
Polymerelektrolytbrennstoffzellen**

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Tobias Morawietz

aus Heilbronn

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. K. Andreas Friedrich

Mitberichter: apl. Prof. Dr. rer. nat. Günter Tovar

Tag der mündlichen Prüfung: 02.06.2021

Institut für Gebäudeenergetik, Thermotechnik und
Energiespeicherung der Universität Stuttgart

2022

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne andere als die angegebenen Hilfsmittel ausgearbeitet habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Stellen sind als solche gekennzeichnet. Des Weiteren versichere ich Übereinstimmung der elektronischen Version mit der gedruckten Version in Form und Inhalt.

02. Jan. 2022, Tobias Morawietz

Für meine kleine Familie

Ich möchte mich als Erstes bei K. Andreas Friedrich für die Annahme als Doktorand und die hilfreichen Diskussionen bedanken. Für die ausgezeichnete Betreuung an der Hochschule Esslingen, an der der Großteil dieser Arbeit entstanden ist, möchte ich mich bei Renate Hiesgen bedanken. Vielen Dank Renate, dass Du immer mit Herzblut dabei warst und immer weitergekämpft hast. Ich werde das nie vergessen! Für das großartige Arbeitsklima an der Hochschule Esslingen möchte ich mich bei meinen Doktorandenkollegen Michael Handl, Matthias Simolka und Jan-Frederik Heger bedanken. Wir können hoffentlich bald unsere gemeinsame Publikation über die wissenschaftlich-technische Analyse des Espressobereitens einreichen. Vielen Dank Freder für die große Hilfe bei mathematischen Fragestellungen. Vielen Dank Micha für die Unterstützung und Motivation bei dem schier unendlichen Ausharren im fensterlosen AFM-Keller. Für die Hilfe bei mechanischen Problemen möchte ich mich bei Bernd Jung bedanken. Danke vor allem für die schönen scharfen Gegenstände. Für die REM Aufnahmen im IMPACT- und INSIDE-Projekt möchte ich mich bei Jürgen Kraut bedanken. Frau Lobnig möchte ich danken, dass ich die Stelle im Korrosionsschutzlabor antreten durfte, da es sonst nie zu meiner Doktorarbeit bzw. der Stelle an der Hochschule Esslingen gekommen wäre. Herrn Meichsner und Frau von Seggern möchte ich im selben Zuge danken. Zusätzlich danke ich allen AN-Kollegen, die auch nach meinem Wechseln der Fakultät immer hilfreich zur Seite gestanden sind. Vor allem sind hier Alex Moniak, Edda Binder, Stefan Staudt, Thomas Horn, Karin Bertleff, Frieder Rohm und Margot Illi zu nennen. Natürlich danke ich auch allen Kollegen der Fakultät Grundlagen, besonders Hanno Käß, Tabea Hoyh und Jürgen Haiber. Ich möchte mich auch bei den Kollegen am DLR für die großartige Zusammenarbeit, den Betrieb der Brennstoffzellen und Elektrolyseure und das fleißige Probensenden bedanken. Zu nennen sind hier Brigitta Pascucci, Indro Biswas, Pawel Gazdzicki, Aldo Gago, Stefan Helmly, Li Wang und Philipp Lettenmeier. Auch meinen Freunden, die auch selteneren Treffen durch die Lebensumstände eines Doktoranden und jungen Vaters verstanden haben, möchte ich danken.

Meinen Eltern, Gabi und Gerald, danke ich für die volle Unterstützung und Hilfe, die ich immer erfahren durfte.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Frau Stephanie für das tapfere Zusammenleben mit einem Doktoranden und für unsere kleinen Töchter Mila und Alicia danken. Diese Arbeit ist für uns. Ich liebe Euch

Inhaltsverzeichnis

Glossar	viii
Abkürzungsverzeichnis	xi
Symbolverzeichnis	xiii
Abstract	xv
Kurzfassung	xviii
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	7
2.1 Polymerelektrolytbrennstoffzelle	7
2.1.1 Thermodynamik, Elektrochemie und Kinetik.....	10
2.1.2 Membran und Struktur der Ionomere.....	16
2.1.3 Katalytische Schichten.....	29
2.2 Betrieb, Alterung und Degradation der Polymerelektrolytbrennstoffzelle	35
2.2.1 Betrieb PEMFC.....	35
2.2.2 Ionomer Degradation	42
2.2.3 Degradation der Elektroden.....	46
2.3 Rasterkraftmikroskopie.....	51
2.3.1 Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops.....	53
2.3.2 Rasterkraftmikroskop Modi	55
2.3.3 Eigenschaften der Sonden	61
2.4 Modellierung mit GeoDict®	65

3	Ergebnisse und Diskussion	69
3.1	AFM Charakterisierung der Brennstoffzellenkomponenten vor dem Betrieb	69
3.1.1	Struktur des Ionomers	73
3.1.2	Struktur der katalytischen Schichten.....	119
3.2	Charakterisierung der Brennstoffzellenkomponenten nach dem Betrieb....	152
3.2.1	Struktur der Elektroden	153
3.2.2	Platinabscheidung in der Polymerelektrolytmembran	168
3.3	Modellierung von PEMFC Elektroden	181
3.3.1	Modellierung und Simulation an AFM-Messungen	182
3.3.2	Modellierung und Simulation an synthetischen Strukturen	187
4	Fazit und Zusammenfassung	208
5	Ausblick.....	210
6	Experimentelles.....	212
6.1	Verwendete Geräte und Chemikalien.....	212
6.2	Analysemethoden	214
6.2.1	AFM.....	214
6.2.2	REM/EDX	218
6.2.3	IR-Spektroskopie	219
6.3	Proben und Probenpräparation	219
6.3.1	Struktur des Ionomers	219
6.3.2	Struktur der Katalytischen Schichten	223
	Anhang.....	228
A 1	Grundlagen	228
A 2	Struktur des Ionomers	229
A 3	REM Messungen der verwendeten MEAs an Stickstoffbrüchen	231
A 4	Struktur der Elektroden	234

Inhaltsverzeichnis

A 5	Identifikation von Platin mit KPFM.....	237
A 6	AFM-Analyse der MPL	239
A 7	Modellierung von PEMFC Elektroden	240
A 8	Matlab Skripte	251
	Literaturverzeichnis	261
	Abbildungsverzeichnis.....	299
	Tabellenverzeichnis.....	312
	Publikationsverzeichnis	313
	Lebenslauf.....	317

Glossar

Begriff	Erläuterung
Adhäsion	(Negative) Kraft die überwunden werden muss, um die Rasterkraftmikroskop-Sonde vollständig von der Oberfläche zu lösen. Materialspezifischer Parameter, der einen Kontrast zur Unterscheidung von Materialien liefern kann.
Rasterkraftmikroskop -Sonde	Federbalken mit feiner Spitze zur Messung von Oberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop.
Äquivalentgewicht	Das Äquivalentgewicht beschreibt das molare Gewicht des Gesamtionomers zum Anteil der Sulfonsäuregruppen. Wird in g/molSO ₃ H angegeben.
Backbone	Hauptkette des Ionomers. Im Fall von Perfluorsulfonsäuren entspricht dies (C-F ₂) _n .
Bulk	Material eines Festkörpers, das keinen Einfluss der Grenzfläche zur Umgebung spürt.
Cluster	Wassereiche Region im Ionomer durch Zusammenlagerung von hydrophilen Gruppen der Seitenketten. Kann auch als invertierte Mizellen beschrieben werden.
Cycling	Zyklischer Betrieb der Polymerelektrolytbrennstoffzelle. Dabei können verschiedene Parameter zyklisiert werden, typischerweise aber die Stromdichte, um einem realen Betrieb nahe zu kommen.
Deformation	Plastische Verformung durch die Messung von Kraft-Abstandskurven mit der Rasterkraftmikroskop-Sonde. Materialspezifischer Parameter, der einen Kontrast zur Unterscheidung von Materialien liefern kann.
Degradation	Negative Veränderung des Ausgangsmaterials durch verschiedene Einflüsse während des Betriebs (Alterungserscheinung). Kann in irreversible und reversible Degradation eingeteilt werden.
Dissipation	Verlustenergie bzw. Anteil der in eine andere Energieform umwandelbaren Energie während eines Tapping-Zyklus der Rasterkraftmikroskop-Sonde. Entspricht der Fläche zwischen der Hin- und Rückkurve.
DMT Modulus	Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) Modell zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls. Entspricht dem Herz-Modell mit Berücksichtigung der Adhäsion. Das Elastizitätsmodul als Materialparameter wird hier als Steifigkeit beschrieben.
Domäne	Bereich im Ionomer, entweder ionisch oder kristallin.
Drei-Phasen Grenze	Kontaktfläche zwischen Gas, Katalysator und ionisch leitfähigem Material. Wichtig um die Funktionsweise der Polymerelektrolytbrennstoffzelle zu gewährleisten.
Dünne Ionomerschicht	Ionomerschicht unter 1 µm.
Elektrode	Kombination aus katalytischer Schicht, optionaler mikroporöser Schicht und Gasdiffusionslage.
Elektronischer Strom	Strom durch den Transport von Elektronen, abgegrenzt zu ionischem Strom durch die Diffusion von Ionen. Überbegriff elektrischer Strom.
Elektrosomotischer Fluss	Fluss von Flüssigkeiten durch ein angelegtes elektrisches Feld.

Glossar

Freies Wasser	Wasser, das nicht direkt an die Sulfonsäuregruppe gebunden ist, sondern frei zwischen dem Ionomer vorliegt.
Gebundenes Wasser	Wasser, dass an den Sulfonsäure Gruppen direkt angebunden ist und nur bei sehr hohen Temperaturen entfernt, werden kann.
Grotthuß Mechanismus	Leitung von Protonen durch die Weitergabe zwischen mehreren Wassermolekülen. Es bilden sich Hydratisierungsformen wie das Zundel- oder Eigen-Ion aus.
Ionische Leitfähigkeit	Leitfähigkeit von Kationen und Anionen in den spezifischen Materialien. In dem Fall der Polymerelektrolytbrennstoffzelle wird eine Protonenleitfähigkeit vorausgesetzt.
Ionomer	Copolymer aus polaren und unpolaren Monomeren. In Zusammenhang mit dem Einsatz bei Polymerelektrolytbrennstoffzelle ist ein Ionomer protonenleitfähig.
Irreversible Degradation	Anteil der Degradation, welcher nicht wieder durch eine Prozedur zurückgewonnen werden kann.
Kapazitive Leitfähigkeit	Bewegung von Ladungsträgern durch die Bewegung der Rasterkraftmikroskop-Sonde.
Katalytische Schicht	Beschreibt die Lage in einer Brennstoffzelle, welche aus Katalysator, Träger, Ionomer und Poren besteht. An den katalytischen Schichten finden die die elektrochemischen Reaktionen statt.
Kontaktmodus	Rasterkraftmikroskop Messmodus, bei dem sich die AFM Spitze in durchgängigem Kontakt mit der Oberfläche befindet.
KPFM	Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie zur Messung der Austrittsarbeit. Konkret wird der elektrische Feldgradient oder die elektrische Kraft gemessen.
Kristallinität	Anteil der Kristalle in der Struktur. Hier Anteil der geordneten Bereiche im Ionomer.
Lamellar	Parallele Anordnung mehreren Phasen im Ionomer.
Long Side Chain Ionomer	Ionomer mit kurzer Seitenkette, im Kontrast zu Ionomeren mit langer Seitenkette
Mapping	Aufnahme von Messwerten auf einer Fläche der Probe und Auftragung der Messwerte.
Massentransport	Transport von Gasen und/oder Flüssigkeiten.
Oberflächenschicht	Dünne Schicht mit anderer Struktur und Eigenschaften im Vergleich zum Bulkmaterial.
Ostwald-Reifung	Zusammenlagerung von Partikeln. Kleinere Partikel sind instabiler als größere Partikel und lösen sich zu Gunsten der größeren Partikel auf.
Pareto-Diagramm	Auftragung des Einflusses einzelner Faktoren auf die Antwort des Systems als Balkendiagramm.
PeakForce TUNA Modus	Rasterkraftmikroskopie-Modus. PeakForce Tapping Modus mit simultaner Messung des elektrischen Stroms. Der Strom wird über verschiedene Zeitkonstanten gemittelt.
PeakForce Tapping Modus	Rasterkraftmikroskopie-Modus ähnlich dem Tapping Modus, bei dem allerdings die maximale Kraft vorgegeben werden kann und Kraft-Abstandskurven aufgenommen werden (können).
Platinband	Durch den Betrieb verursachte Ablagerung von Platin in einem bestimmten Bereich der Membran, welcher als Band erkennbar ist.
Protonenleitfähigkeit	Spezifischer Fall der ionischen Leitfähigkeit, welcher die Leitfähigkeit der Protonen beschreibt.
Quellung	Aufnahme von Lösemitteln (z.B. Wasser) und Änderung der Dicke in mehrere Dimensionen.
Querleitfähigkeit	Leitfähigkeit die nicht durch die Ionomerschicht geht, sondern entlang der Schicht z.B. an einer Oberfläche. Anisotrope Leitfähigkeit.

Glossar

Radikale	Aktive Substanzen, denen ein Elektron in der äußersten Schale fehlt und ein Faktor für die Degradation des Ionomers in der Membran oder den katalytischen Schichten sein können.
Rauigkeit	Beschreibung der Oberflächenstruktur durch Messung der Unebenheit.
Reversible Degradation	Anteil der Degradation, welcher durch geeignete Prozesse wieder zurückgebildet werden kann.
Short Side Chain Ionomer	Ionomer mit langer Seitenkette im Vergleich zu Ionomeren mit kurzer Seitenkette
Schröder's Paradox	Aufnahme von mehr Wasser aus der Flüssigphase als aus der Gasphase bei gleicher Aktivität.
Schrumpfung	Abnahme der Ionomer-Schichtdicke.
Schwellen	Ausdehnung in eine Richtung, Abgrenzung von Schwellen welches das intermolekulare Einlagern von Flüssigkeiten beschreibt. Schwellen kann auch durch Temperaturänderung induziert werden.
Seitenkette	Moleküle, die an die Hauptkette des Ionomers angebracht sind.
Selbstorganisation	Anordnung von Molekülen durch statische, chemische oder mechanische Bedingungen ohne aktive Beeinflussung. Entspricht der Selbstassemblierung.
Standardisierter Effekt	Effekte, die vergleichbar angepasst sind.
Steifigkeit	Materialparameter, der den Widerstand gegen das Eindringen, in diesem Fall, der Rasterkraftmikroskop-Spitze beschreibt. Entspricht dem Elastizitätsmodul als Materialparameter.
Tapping Modus	Rasterkraftmikroskop-Messmodus mit schwingendem Federbalken und kurzzeitigem Kontakt während eines Zyklus.
Ultra-dünne Ionomerschicht	Ionomerschicht unter 100 nm.
Vehikel Mechanismus	Transport von Protonen durch die Diffusion von einzelnen Wassermolekülen durch das Ionomer.
Viskoelastizität	Zurückbleiben einer Deformation nach Rücknahme der Kraft. Das Material besitzt elastisches und viskoses Verhalten.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung Englisch	Bezeichnung Deutsch
AFM	Atomic force microscope	Rasterkraftmikroskop
BE	Binding energy	Bindungsenergie
CCM	Catalyst coated membrane	Mit Katalysator beschichtete Membran
CL	Catalyst layer	Katalysatorschicht
CV	Cyclic voltammetry	Zyklische Voltametrie
DLS	Dynamic light scattering	Dynamische Lichtstreuung
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek	Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek
EC	Equivalent circuit	Schaltkreis
EDX	Energy dispersive x-ray spectroscopy	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EW	Equivalent weight	Äquivalentgewicht
GDE	Gas diffusion electrode	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gas diffusion layer	Gasdiffusionsschicht
GISAXS	Grazing incident small angle x-ray scattering	Kleinwinkel-Röntgenstreuung unter streifen- dem Einfall
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite	hochgeordneter pyrolytischer Graphit
HOR	Hydrogen oxidation reaction	Wasserstoff-Oxidationsreaktion
IEC	Ion exchange capacity	Ionenaustausch-Kapazität
IPA	Isopropyl alcohol	Isopropanol
IR	Infrared spectroscopy	Infrarot Spektroskopie
MEA	Membrane electrode assembly	Membran Elektroden Einheit
MPL	Micro-porous layer	Mikroporöse Schicht
NR	Neutron reflectometry	Neutronen Reflektometrie
ORR	Oxygen reduction reaction	Sauerstoff-Reduktionsreaktion
PEM	Polymer electrolyte membrane	Polymerelektrolytmembran
PEMFC	Polymer electrolyte fuel cell	Polymerelektrolyt Brennstoffzelle
PTFE	Polytetrafluoroethylene	Polytetrafluorethylen
RMS	Root mean square	Quadratisches Mittel
SANS	Small angle neutron scattering	Kleinwinkel-Neutronenstreuung
SAXS	Small angle x-ray scattering	Kleinwinkel-Röntgenstreuung
SEM/REM	Scanning electron microscopy	Rasterelektronenmikroskopie
STM	Scanning tunneling microscope	Rastertunnelmikroskopie
TEM	Transmission electron microscopy	Transmissionselektronenmikroskopie
Tg	Glass transition temperature	Glasübergangstemperatur
UHV	Ultra-high vacuum	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolet-visible spectroscopy	Ultraviolett-spektroskopie
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Abkürzungsverzeichnis

XRD	X-ray diffraction	Röntgendiffraktometrie
DOE	Department of Energy	Energieministerium der Vereinigten Staaten

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
μ_i	J/mol	Chemisches Potential
$L_{i,j}$		Reibungswechselwirkung zwischen i und j
N_i	mol s ⁻¹ m ⁻²	Molarer Flux
R_{tip}	m	Spitzenradius
m_{eff}	kg	Effektive Masse
η_{th}	%	Theoretischer thermodynamischer Wirkungsgrad
σ^0	S	Material spezifische Leitfähigkeit
ω_0	s ⁻¹	Kreisfrequenz
$\Delta\phi_K$	V	Elektrische Potentialdifferenz
A	m ²	Querschnittsfläche
b	mV dec ⁻¹	Tafelneigung / Parameter Tafelauftragung
C	F	Elektrische Kapazität
d-d ₀	m	Deformation
E	Pa	Elastizitätsmodul
E ⁰	V	Halbzellenpotential/ Standardpotential
E _{OCV}	V	Leerlaufspannung
E _{rev}	V	Reversible Zellspannung
E _{th}	V	Thermoneutrale Zellspannung
F	kg·m·s ⁻²	Kraft
F	96485 C mol ⁻¹	Faraday-Konstante
f ₀	s ⁻¹	Resonanzfrequenz
F _{adh}	N	Adhäsionskraft
F _{el}	N	Elektrostatische Kraft
I	A	Strom
I(B)	%	Ionomerbedeckung
i ₀	A m ⁻²	Austauschstromdichte
k	kg·s ⁻²	Federkonstante
k _B	1.380649 10 ⁻²³ J K ⁻¹	Boltzmann-Konstante
l	m	Länge
N		Anzahl Einzelzellen
\dot{n}	mol s ⁻¹	Stoffstrom
N _A	6,02214076 10 ²³ mol ⁻¹	Avogadro-Konstante
P	Pa	Druck
P _s	Pa	Partialdruck
Q		Qualitäts-Faktor
R	8.314462 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Allgemeine Gaskonstante
R	Ω	Ohmscher Widerstand
T	K oder °C	Temperatur
t	s	Zeit

Symbolverzeichnis

T_g	K oder °C	Glasübergangstemperatur
w	m	Breite
z		Übertragene Elektronen
a		Aktivität
σ_k	S	effektive Leitfähigkeit
ϕ^0		Perkolationsschwellenwert
ϕ_w	%	Wassergehalt
ΔG^0	kJ mol^{-1}	Molare Freie Gibbs Energie
ΔH^0	kJ mol^{-1}	Brennwert
ΔS^0	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Molare Reaktionsentropie

Abstract

Green hydrogen as a fuel is converted efficiently via fuel cells into electricity. Polymer electrolyte membrane fuel cells are a promising technology for the generation of electrical energy from hydrogen as they exhibit high performance and superior dynamics and cold start capabilities. The Paris Agreement came into force on 4 November 2016, and 195 countries have committed themselves limiting the rise in the average global temperature below 2°C compared with pre-industrial levels. This requires a reduction in global emissions and the use of alternative CO₂-neutral energy sources. Hydrogen offers many advantages, such as its almost infinite availability, high energy density and flexibility of use. Green hydrogen can be produced by various electrolysis processes in combination with renewable energies.

The membrane electrode assembly is the central component of polymer electrolyte membrane fuel cells since electrochemical reaction at the electrode, the solid polymer electrolyte ionic conductivity and gas separation determine the performance. Perfluorinated sulfonic acid membranes are mainly used as solid electrolyte, e.g., Nafion® or Aquivion®. These membranes conduct protons from the anode to the cathode in a water-filled network imbedded in a hydrophobic polymer environment. Platinum or platinum alloys with a size of a few nanometers are usually used as catalysts, to which the ionomers are added to enable combined ionic and electronic conductivity in the electrodes.

The present work deals with the analysis of these fuel cell components. The focus is on the analysis of the catalytic layers with the atomic force microscope. The atomic force microscope can resolve structures with a few nanometers and in addition record the material-specific properties. The use and further development of atomic force microscope-based measuring methods for this application is described in this thesis. The (nano)-structure of many fuel cell components could not be completely explained with the classical methods. Especially the structure of the ionomer inside the electrode is unknown and theoretical studies use structural hypotheses. The identification and

structural analysis of the individual components of the catalytic layers can be carried out using the material-sensitive atomic force microscope. The structure and the mechanical and electrical properties of the ionomer in the electrode are important for mass transport, ionic/electronic conductivity as well as stability and electrocatalyst utilization.

To describe the properties of the ionomer in the electrodes, the nanostructure of the polymer electrolyte was investigated on different size scales. In this work ultra-thin films and their properties as well as the formation of boundary layers to the gas phase are described. The starting point is the structure of single ionomer bundles which were deposited on different substrates. The structure of these primary structures and the formation of first layers is described for ionomers with different equivalent weights. A minimum bundle height of 1.5 nm and a lamellar structure of the layers were measured. The bundle height is shown as a function of temperature and relative humidity. Ultra-thin ionomer layers were prepared as a model for layers in the electrodes. Ultra-thin layers are layers with a thickness of less than 100 nm. Very thin layers (< 12 nm) showed none or only very low ionic conductivity through the layer. With catalytically active atomic force microscope tips, a transverse conductivity of these very thin layers and a layer thickness dependence of the ionic conductivity was detected. Thicker layers of more than one micrometer in thickness were produced by a dip-coating process to describe the formation of the crystalline regions and the boundary phase to the gas phase of membranes with a known history. The measurements revealed areas of increased stiffness. The stiffness measurements were proportional to the crystallinity of the ionomers measured by differential scanning calorimetry. The crystallinity increased with increasing equivalent weight and age of the layers.

The investigations of the catalytic layers with the atomic force microscope showed a clear contrast in the material properties of the catalytic layers between the ionomer and the catalyst. The structure can be measured with very high resolution. Depending on the tip used, the lateral resolution is between 1-25 nm. The ionomer could be identified by higher adhesion and deformation, lower stiffness, and no electronic current. Surface measurements were used to determine the areas surrounding the catalyst and larger coherent ionomer areas. At microtome cross sections, ionomer layers were found in the catalytic layers in a size that could also be generated by the ultra-thin layers as model electrodes. These ionomer layers enclose the catalyst particles. The thickness of the layers was in the range of ~2.5 nm - 15 nm and was dependent on temperature

and relative humidity. In addition, the thickness of the ionomer layer seems to depend on the manufacturing process. After operation of the polymer electrolyte membrane fuel cell, a decrease of the layer thickness was observed. A correlation between initial layer thickness and irreversible degradation rate by fuel cell operation was shown. After operation, a decrease in electrode and membrane thickness was measured by scanning electron microscope measurements. A decrease of the total ionomer could be shown by atomic force microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and infrared spectroscopy. A platinum band formed in the membrane after operation, which was dependent on the position of the sample in the MEA. A correlation between degradation rate and deposition of platinum in the membrane could be shown. The deposition can take place to a very large extent that short circuits through the membrane could be detected, which were identified with the atomic force microscope.

With the image processing and material modeling software GeoDict, models of the electrodes were created according to the measured data and various factors such as ionomer layer thickness, catalyst diameter and catalyst ionomer coverage were studied for the resulting ionic and electronic conductivity.

In summary, this work contributes to the explanation of the structure and properties of polymer electrolyte fuel cells and reveals degradation mechanisms.

Kurzfassung

Die Nutzung des grünen Wasserstoffs wird vor allem über Brennstoffzellen erreicht, welche die im Wasserstoff chemisch gespeicherte Energie in elektronisch nutzbare Energie umwandeln. Für diesen Anwendungszweck sind Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen eine vielversprechende Technologie zur Gewinnung von elektrischer Energie aus Wasserstoff. Die wichtigsten Komponenten von Brennstoffzellen sind die katalytischen Schichten, die Membran und die Gasdiffusionsschichten. Der Pariser Klimavertrag ist am 4. November 2016 in Kraft getreten, 195 Staaten haben sich verpflichtet den Anstieg der weltweiten Durchschnittstemperatur auf unter 2 °C gegenüber vorindustriellen Werten zu begrenzen. Dafür muss eine Reduktion der weltweiten Emissionen erreicht werden und alternative CO₂ neutrale Energieträger verwendet werden. Wasserstoff bietet hier viele Vorteile, wie der nahezu unendliche Verfügbarkeit, Möglichkeit zu Speicherung und komprimiert einer hohen Energiedichte. Die Produktion von grünem Wasserstoff kann über verschiedene Elektrolyseverfahren in Kombination mit erneuerbaren Energien erfolgen.

Die elektrochemischen Reaktionen, sowie die Trennung dieser erfolgt durch die Membran Elektroden Einheit, welche aus einem Festelektrolyt und den Elektroden besteht. Als Festelektrolyt werden hauptsächlich perfluorierte Sulfonsäure-Membranen verwendet, wie z.B. aus den Ionomeren Nafion® oder Aquivion®. Diese Membranen ermöglichen über die Ausbildung ionisch, aber nicht elektronisch leitfähiger Bereiche eine Leitung der Protonen von der Anode zur Kathode. Als Katalysator werden meist Platin oder Platinlegierungen mit einer Größe von wenigen Nanometern eingesetzt, welche für die Elektrodenherstellung mit den Ionomeren versetzt werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Analyse dieser Brennstoffzellenkomponenten. Dabei wird der Fokus dieser Arbeit auf die Analyse der katalytischen Schichten mit dem Rasterkraftmikroskop gelegt. Das Rasterkraftmikroskop kann Strukturen mit wenigen Nanometern auflösen und dabei die materialspezifischen Eigenschaften aufzeichnen. Der Einsatz und die Weiterentwicklung von Rasterkraftmikroskop basierten

xviii

Messmethoden für diesen Anwendungszweck wird in dieser Arbeit dargelegt. Die (Nano)-Struktur von vielen Brennstoffzellenkomponenten konnte mit den bisherigen verwendeten Methoden nicht vollständig aufgeklärt werden. Vor allem die Struktur des Ionomers innerhalb der Elektrode ist eine Unbekannte. Über das materialsensitive Rasterkraftmikroskop kann die Identifikation und Strukturanalyse der einzelnen Komponenten der katalytischen Schichten erfolgen. Die Struktur und die mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Ionomers in der Elektrode ist für den Massentransport und die ionische/elektronische Leitfähigkeit von Bedeutung.

Um die Eigenschaften des Ionomers in den Elektroden zu beschreiben, wurde die Nanostruktur des Polymerelektrolyten auf verschiedenen Größenskalen untersucht. Es werden in dieser Arbeit ultra-dünne Schichten und deren Eigenschaften, sowie die Ausbildung von Grenzschichten zur Gasphase beschrieben. Ausgegangen wird von der Struktur einzelner Ionomerbündel welche auf verschiedene Substrate abgesetzt wurden. Die Struktur dieser Primärstrukturen und die Ausbildung erster Schichten werden für Ionomere mit unterschiedlichem Äquivalentgewicht beschrieben. Es wurden eine minimale Bündelhöhe von 1,5 nm und ein lamellarer Aufbau von den Schichten gemessen. Die Bündelhöhe wird in Abhängigkeit von Temperatur und relativen Luftfeuchte dargestellt. Ultra-dünne Ionomerschichten wurden als Model für Schichten in den Elektroden hergestellt. Als Ultra-dünne Schichten werden Schichten bezeichnet, welche eine Dicke kleiner als 100 nm besitzen. Sehr dünne Schichten (< 12 nm) zeigten in den Messungen keine oder nur sehr geringe ionische Leitfähigkeit durch die Schicht. Mit katalytisch aktiven AFM Spitzen wurde eine Querleitfähigkeit dieser sehr dünnen Schichten und eine Schichtdickenabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit nachgewiesen. Dickere Schichten über einen Micrometer wurden über ein Tauchziehverfahren erzeugt, um die Ausbildung der kristallinen Bereiche sowie der Grenzphase zur Gasphase von Membranen mit bekannter Vorgeschichte zu beschreiben. In den Messungen zeigten sich Bereiche mit erhöhter Steifigkeit. Die Messungen der Steifigkeit konnte eine Proportionalität zur mit Dynamische Differenzkalorimetrie gemessenen Kristallinität der Ionomere gezeigt werden. Die Kristallinität nahm mit zunehmendem Äquivalentgewicht und Alter der Schichten zu.

Die Untersuchungen der katalytischen Schichten mit dem Rasterkraftmikroskop zeigten einen deutlichen Kontrast in den Materialeigenschaften der katalytischen Schichten zwischen dem Ionomer und dem Katalysator. Dabei kann die Struktur sehr hoch

aufgelöst vermessen werden. Je nach verwendeter Spitze liegt die laterale Auflösung zwischen 1-25 nm. Das Ionomer konnte durch höhere Adhäsion und Deformation, eine niedrigere Steifigkeit sowie keinen elektronischen Strom identifiziert werden. An Messungen der Oberfläche wurden die Bereiche, die den Katalysator umhüllen, sowie größere zusammenhängende Ionomerbereiche gemessen. An Mikrotom-Querschnitten, wurden in den katalytischen Schichten Ionomerschichten in einer Größe gefunden, die auch durch die ultra-dünnen Schichten als Modellelektroden erzeugt werden konnten. Diese Ionomerschichten umhüllen die Katalysatorpartikel. Die Dicke der Schichten lag im Bereich von ~2,5 nm – 15 nm und war abhängig von der Temperatur und relativen Luftfeuchte. Außerdem scheint die Ionomerschichtdicke von dem Herstellungsverfahren abhängig zu sein. Nach Betrieb der Brennstoffzellen wurde eine Abnahme der Schichtdicke festgestellt. Ein Zusammenhang zwischen Ausgangsschichtdicke und irreversibler Degradationsrate durch den Brennstoffzellenbetrieb wurde gezeigt. Nach Betrieb wurde über Rasterelektronenmikroskop-Messungen unterstützend eine Abnahme der Elektroden- und Membrandicke gemessen. Eine Abnahme des Gesamtionomers konnte über das Rasterkraftmikroskop, Energiedispersive Röntgenspektroskopie und Infrarotspektroskopie gezeigt werden. In der Membran bildete sich nach Betrieb ein Platinband, welches von der Position der Probe in der Membran Elektroden Einheit abhängig war. Eine Korrelation zwischen Degradationsrate und Ablagerung von Platin in der Membran konnte gezeigt werden. Die Ablagerung kann in sehr großem Ausmaß stattfinden, dass Kurzschlüsse durch die Membran festgestellt werden konnten, welche mit dem Rasterkraftmikroskop nachgewiesen werden konnten.

In der Bildanalyse Software GeoDict wurden Modelle von den Elektroden nach den gemessenen Daten erstellt und verschiedene Faktoren, wie Ionomerschichtdicke, Katalysatordurchmesser und Bedeckung des Katalysators mit Ionomer auf die resultierende ionische und elektronische Leitfähigkeit untersucht.

Zusammenfassend trägt diese Arbeit zur Aufklärung der Struktur und Eigenschaften von Polymerelektrolytbrennstoffzellen bei und zeigt Degradationsmechanismen auf.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Im World Economic Forum (WEF) Risikobericht 2020 wurden die größten Gefahren für die Menschheit und unseren Planeten bewertet und genannt. Das Versagen der Menschheit beim Klimaschutz gilt als größtes Risiko, sowohl bei den Auswirkungen, als auch der Wahrscheinlichkeit des Eintritts.¹

Im 20. Jahrhundert wurden hauptsächlich fossile Brennstoffe zur Energiegewinnung verwendet, welche nur begrenzt verfügbar sind und über Millionen von Jahren gebildet wurden. Die Technologien, um eine Energiewende einzuleiten existieren bereits: Brennstoffzellen, Elektrolyse, Photovoltaik, Batterien, Wasserkraft, Windkraft und viele mehr. Eine Kombination dieser Technologien könnte ein CO₂-neutrales Energiesystem ermöglichen. Ein großes Problem ist, dass fossile Brennstoffe trotz sinkender Fördermengen noch Jahrzehnte lang gegenüber CO₂ neutralen Energieformen wettbewerbsfähig bleiben können.² Das globale Ölvorkommen ist noch zu groß, um die Menschheit zu Erneuerbaren Energien zu bewegen. Am Anfang der industriellen Revolution betrug die Weltbevölkerung 700 Millionen, heute sind es >7 Milliarden und ein weiteres Wachstum auf 10 Milliarden Menschen im Jahre 2100 wird vorausgesagt.^{2,3} Durch diesen Anstieg der Bevölkerung wird auch der Energiebedarf deutlich steigen. Aus dem Grunde der begrenzten Verfügbarkeit des Öls, aber vor allem zum Wohle unseres Planeten muss die Energiewende eingeleitet werden. Die Technologien zur Erzeugung von sauberer erneuerbarer Energie machen, gesehen auf die den Weltverbrauch, nur einen geringen Anteil aus. In Abbildung 1 sind die Anteile der verschiedenen Energieträger für 2017 und als Prognose für verschiedene Szenarien für 2040 dargestellt. In jedem Szenario ist ein deutlicher Anstieg des prozentualen Anteils an erneuerbaren Energien prognostiziert. Der Ölverbrauch bleibt dabei auf einem ähnlich hohen Niveau wie heute. In Abbildung 1b sind die weltweiten CO₂ Emissionen für die verschiedene Prognosen für das Jahr 2040 dargestellt. Das Verhalten der Menschheit in Bezug auf Ihre Rohstoffquellen zu ändern ist eine der wichtigsten Aufgaben im 21. Jahrhundert. Um die Gefahren, welche durch das Versagen der Menschheit beim Klimaschutz

entstehen abzuwenden, muss ein Umdenken in unserer Gesellschaft stattfinden. Alternative, klimaschonende, Energieträger müssen die aktuellen ersetzen. Die Verpflichtung zur Einhaltung des Klimaschutzes wurde im Pariser Klimavertrag verabschiedet, welcher das Kyoto Protokoll ersetzt. Der Pariser Klimavertrag ist am 4. November 2016 in Kraft getreten, 195 Staaten haben sich verpflichtet den Anstieg der weltweiten Durchschnittstemperatur auf unter 2 °C gegenüber vorindustriellen Werten zu begrenzen.

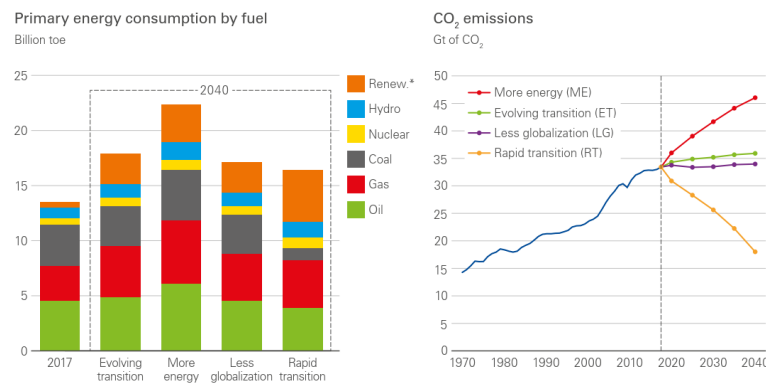


Abbildung 1: a) Zusammensetzung des weltweiten Energieverbrauchs nach Energieträgern für 2017 und 2040 bei verschiedenen Szenarien und b) Verlauf der CO₂ Emissionen der verschiedenen Szenarien.⁴

Dafür muss eine Reduktion der weltweiten Emissionen erreicht werden und alternative CO₂ neutrale Energieträger verwendet werden, da die globale Temperatur Erhöhung vor allem durch CO₂ verursacht wird. Wasserstoff gilt als einer der zukunftsträchtigsten und saubersten Energieträger für unsere Zukunft. Wasserstoff bietet viele Vorteile, wie der nahezu unendliche Verfügbarkeit und die flexible Nutzung, sowie die Möglichkeit zur Speicherung unter Druck; komprimiert besitzt Wasserstoff eine hohe Energiedichte von 1,855 kWh/l bei 700 bar. Bezogen auf das Gewicht besitzt Wasserstoff eine Energiedichte von 33,33 kWh/kg. Bei der Herstellung des Wasserstoffs wird hauptsächlich eines der Elektrolyseverfahren, wie Polymerelektrolyt (PEM)-Wasserelektrolyse oder Alkalische Elektrolyse, eingesetzt, welche Energie für die Spaltung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff benötigen. Es muss darauf geachtet werden, dass die Energie für diesen Prozess aus regenerativen Energien stammt. Dann spricht man von grünem Wasserstoff. Die Nutzung des grünen Wasserstoffs wird vor allem über Brennstoffzellen erreicht, welche die im Wasserstoff chemisch gespeicherte Energie in elektronisch nutzbare Energie umwandeln. Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (engl. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) sind eine vielversprechende

Technologie zur Gewinnung von elektrischer Energie aus Wasserstoff, weil sie hohe Leistungsdichte mit guter Dynamikfähigkeit und Kaltstartfähigkeit kombinieren.

Die Brennstoffzellentechnik kann hauptsächlich in zwei Anwendungsfeldern genutzt werden:

- Stationäre Energieversorgung
- Mobile Anwendungen, d.h. im Verkehr

Stationäre Anwendungen der Brennstoffzelle können im industriellen und häuslichen Sektor sein. Im häuslichen Sektor können Brennstoffzellen zur kombinierten Erzeugung von Wärme und elektrischer Energie dienen. Die Brennstoffzellen für diesen Bereich werden in Deutschland typischerweise noch mit Erdgas versorgt, sollen aber längerfristig mit Wasserstoff versorgt werden.⁵ Für abgelegene Dörfer in wenig besiedelten Bereichen der Erde kann ein Brennstoffzellensystem genutzt werden, um diesen Zugang zur Elektrizität zu ermöglichen (Beispiel Südafrika). Eine weitere Anwendung ist die Notstromversorgung, welche auch mit Brennstoffzellen erreicht werden kann. Notstromsysteme sind neben dem häuslichen Sektor vor allem für Krankenhäuser, Feuerwehr und allgemein lebensnotwendigen oder technologisch notwendigen Einrichtungen wichtig. Im industriellen Sektor bietet sich die Brennstoffzelle an, da hier eine unterbrechungsfreie, dezentralisierte Stromerzeugung forciert wird. Die kombinierte Erzeugung von Strom, Wärme und Kälte ermöglicht Gesamtwirkungsgrade von über 90 Prozent.⁵ Nicht stationäre Anwendungen, allerdings mit Systemen, die denen eines stationären Betrieb entsprechen, können für die Schifffahrt und in den Flugbetrieb verwendet werden.

Einer der wichtigsten Anwendungsbereiche liegt allerdings in dem Einsatz der Brennstoffzelle im Automobilbereich. Von mehreren Automobilherstellern wurden in den letzten Jahren Kraftfahrzeuge mit Brennstoffzellen als Energiequelle in (Klein-)Serienproduktion hergestellt. Dies sind vor allem japanische Unternehmen wie Honda, Toyota und Hyundai. Honda hat den Clarity 2008 eingeführt, wobei weniger als 100 Autos produziert wurden. Die zweite Generation wurde 2016 eingeführt, ist aber nur in Kalifornien und Japan erhältlich. Hyundai's erstes Modell war der ix35 FCEV, welcher 2018 durch den Nexo, mit 13000 Autos im Jahr 2020, abgelöst wurde. Von Toyota wird der Mirai in Serie mit ca. 3300 Autos pro Jahr (2017) produziert, die ersten Autos wurden 2015 ausgeliefert. Das erste in Serie verfügbare Brennstoffzellenauto eines deutschen

Herstellers war der Mercedes-Benz GLE F-Cell, wobei die Produktion eingestellt wird. In Stuttgart wurden aber schon 1997 erfolgreich Brennstoffzellenbusse im Stadtverkehr als Prototypen getestet. Aktuell werden Brennstoffzellen und die Herstellung von Wasserstoff aktiv durch die Europäische Union und die Bundesrepublik Deutschland gefördert, was auch bei den Automobilherstellern wieder ein hohes Interesse an Brennstoffzellenantrieben zur Folge hat.

Neben der Entwicklung der Brennstoffzellen und der Systeme im Auto selbst, muss ein Wasserstoff-Tankstellennetz und ein allgemeines Wasserstoffnetzes etabliert werden. Dies ist wichtig, um die Bevölkerung dazu zu bewegen Brennstoffzellenautos und Brennstoffzellen für den stationären Betrieb anzuschaffen. Hier sind mehrere Szenarien denkbar. Eine zentralisierte Produktion von Wasserstoff mit einem Transport dessen zu den flächig verteilten Tankstellen, häuslichen und industriellen Brennstoffzellen, oder aber Elektrolyseure können als dezentralisierte Quelle für kohlenstofffreie Produktion von Wasserstoff direkt zur Produktion an Tankstellen und für stationäre Anwendungen mit einem Zwischenspeicher dienen, wobei regenerative Energiequellen als Energiequelle verwendet werden können. Die Europäische Union fördert in mehreren Programmen, wie FP7 und H2020, die Forschung zur Nutzung, Erzeugung, Speicherung und Transport von Wasserstoff.

Für verschiedene Anwendungsbereiche der Brennstoffzelle werden unterschiedliche Ziele zur Kommerzialisierung der Brennstoffzelle benötigt. Technologische Zielvorgaben werden unter anderem vom Energieministerium der Vereinigten Staaten (United States Department of Energy (DOE)) erstellt. Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, sind einige Ziele für 2020 für den Betrieb der Brennstoffzellen in PKW nahezu erreicht worden.

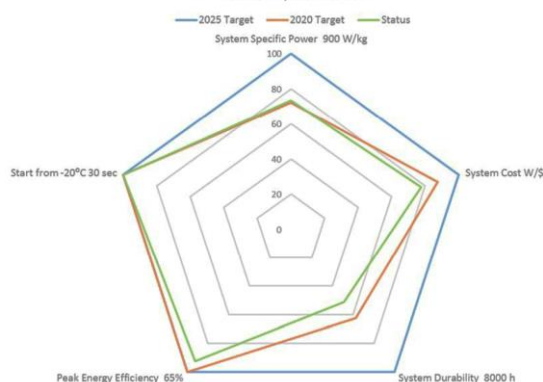


Abbildung 2: DOE Ziele bis 2020 (orange)/2025 (blau) und in Grün der Stand von 2017.⁶

Die Ziele für 2025 wurden erweitert: In den folgenden Jahren muss vor allem bei der Lebensdauer, den Kosten pro W und der spezifischen Leistung der Brennstoffzellen nachgebessert werden.

Ein Brennstoffzellenbetrieb von 8000 Stunden entspricht einer Reichweite von rund 241000 km. Dies entspricht der ungefähren Laufleistung, die ein moderner Verbrennungsmotor erreicht.

Um die Ziele erreichen zu können, muss die Beziehung zwischen Struktur der einzelnen Brennstoffzellen-Komponenten und der Leistung sowie der Degradation der Brennstoffzelle hergestellt werden. Die elektrochemischen Reaktionen, sowie die Trennung dieser erfolgt durch die Membran-Elektroden-Einheit (MEA, membrane electrode assembly), welche aus einem Festelektrolyt und den Elektroden besteht. Als Festelektrolyt werden hauptsächlich perfluorierte Sulfonsäure-Membranen verwendet, wie z.B. aus den Ionomeren Nafion® oder Aquivion®. Diese Membranen ermöglichen über die Ausbildung ionisch, aber nicht elektronisch leitfähiger Bereiche eine Leitung der Protonen von der Anode zur Kathode. Als Katalysator werden meist Platin oder Platinlegierungen mit einer Größe von wenigen Nanometern eingesetzt, welche für die Elektrodenherstellung mit den Ionomeren versetzt werden. Mit dem Rasterkraftmikroskop soll in dieser Arbeit die Struktur der Elektrode, der Grenzfläche zwischen Elektrode und des Polymerelektrolyten sowie Unterschiede in der Struktur nach dem Betrieb untersucht werden. Die Nanostruktur des Polymerelektrolyten soll auf verschiedenen Größenskalen untersucht werden. Die Struktur und die mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Ionomers in der Elektrode sind für den Massentransport und die ionische/elektronische Leitfähigkeit von Bedeutung. Unter anderem sollen hier ultra-dünne Schichten als Modellelektroden für die Aufklärung der Eigenschaften des Ionomer in den Elektroden, sowie die Ausbildung von Grenzschichten zur Gasphase analysiert werden. Der Einsatz und die Weiterentwicklung von AFM-basierten Messmethoden für diesen Anwendungszweck wird in dieser Arbeit dargelegt.

Die vorliegende Arbeit wird in folgende Kapitel aufgeteilt:

- *Grundlagen und Stand der Forschung:* In diesem Kapitel wird auf die allgemeinen Grundlagen der Polymerelektrolytbrennstoffzelle mit Fokus auf die Membran und die Elektroden, die Degradationsphänomene von Membran und

Elektroden, die Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie sowie der Modellierung mit dem Bildanalyseprogramm GeoDict eingegangen.

- *Ergebnisse und Diskussion:* In diesem Kapitel werden die Versuchsergebnisse der Analyse der Brennstoffzellenkomponenten dargelegt und diskutiert. Die Nanostruktur und elektrische Eigenschaften des Polymerelektrolyten wird im ersten Unterkapitel auf verschiedenen Größenskalen beschrieben. Ausgegangen von der Struktur einzelner Ionomerbündel und der Ausbildung erster Schichten, über die ionische Leitfähigkeit von ultra-dünnen Schichten, sowie die Ausbildung von Grenzschichten zur Gasphase bei dickeren Schichten, werden die relevanten Größenordnungen des Ionomers in den katalytischen Schichten beschrieben. Die Untersuchungen der katalytischen Schichten vor dem Betrieb mit dem Rasterkraftmikroskop werden im folgenden Unterkapitel dargelegt, wobei hier auf die Porosität, die Ionomerverteilung, die Beschreibung der Pt/C Agglomerate, die Ionomerschichten und den Einfluss von Wasser und Temperatur eingegangen wird. Daraufgehend wird auf die Änderungen nach dem Brennstoffzellenbetrieb eingegangen. Der Fokus wird dabei auf das Ionomer in den Elektroden, sowie Platinabscheidungen in der Membran gelegt. Das letzte Unterkapitel beschreibt in der Software GeoDict erstellte Modelle von den Elektroden, die nach den gemessenen Daten erstellt und verschiedene Faktoren, wie Ionomerschichtdicke, Katalysatordurchmesser und Bedeckung des Katalysators mit Ionomer auf die resultierende ionische und elektronische Leitfähigkeit über ein DOE analysiert werden.
- Das Kapitel *Fazit und Zusammenfassung* stellt die Ergebnisse in Kurzform dar und es wird die Quintessenz der Arbeit beschrieben.
- Im *Ausblick* werden Punkte beschrieben, welche nicht abschließend in dieser Arbeit geklärt werden konnten.
- Die experimentelle Vorgehensweise wird im Kapitel *Experimentelles* dargelegt. Dabei werden die Methoden sowie die Probenpräparation beschrieben.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Polymerelektrolytbrennstoffzelle

Brennstoffzellen wandeln chemische Energie in elektrisch nutzbare Energie um. Es gibt verschiedene Brennstoffzellentypen, die mit unterschiedlichen Brennstoffen versorgt werden können. In dieser Arbeit soll auf die PEMFC eingegangen werden. Die PEMFC ist in der Automobilindustrie⁷ einer der am meisten verwendeten Brennstoffzellentypen. Die Hauptkomponenten in der PEMFC sind: Die Polymerelektrolytmembran (PEM), die katalytischen Schichten (engl. catalytic layers -CL), die Gasdiffusionschichten (engl. Gas Diffusion Layer, GDL) mit optionalen mikroporösen Schichten (engl. Microporous Layer, MPL) und die Bipolarplatten (BPP) bzw. Endplatten. In Abbildung 3 ist der Aufbau einer PEMFC grafisch dargestellt.

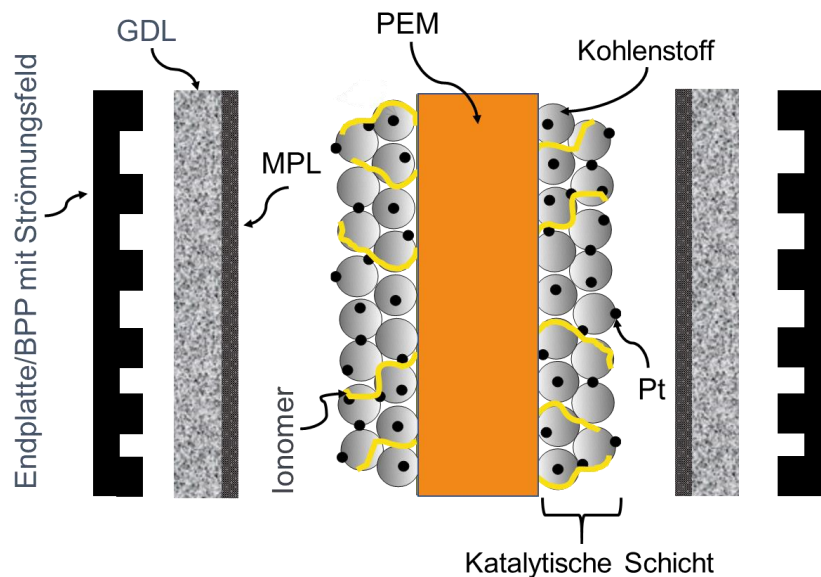


Abbildung 3: Allgemeiner Aufbau einer PEMFC.

Für die Umwandlung von chemischer in elektrisch nutzbare Energie werden Katalysatoren in den katalytischen Schichten verwendet, um die Reaktionen bei der PEM-Technik auch bei niedrigeren Temperaturen zu ermöglichen. Im Fall der PEMFC werden

Wasserstoff und Sauerstoff (oder Luft) als Gase eingesetzt. Als Katalysatoren für PEMFC werden hauptsächlich Platin und Platinverbindungen verwendet, aber es wird auch an Alternativen, wie Nitride und Carbide von Metallen und Übergangsmetallen (z.B. Fe-N-C), geforscht.⁸ Die Verwendung eines Festelektrolyten (PEM), ist von Vorteil, da die Dicke des Elektrolyten gering gehalten werden kann, die Separation der Gase durch diesen ermöglicht wird und eine hohe Stabilität der Membran selbst und des Aufbaus gegeben ist. Außerdem werden bei der Verwendung eines festen Elektrolyten keine besonderen Dichtungen benötigt und die Handhabung kann besser bewerkstelligt werden, vor allem bei dem Aufbau von Zellstapeln. Die Anforderungen an die Membran können unter folgenden Punkten zusammengefasst werden:

- Hohe Protonenleitfähigkeit
- Hohe Selektivität
- Niedrige Gaspermeabilität
- Hohe Stabilität
- Keine elektronische Leitfähigkeit

Als Festelektrolyt, in PEMFC, werden hauptsächlich perfluorierte Sulfonsäuren (engl. perfluorosulfonic acid oder perfluorinated sulfonic-acid (PFSA)) Ionomer Membranen mit 10-150 µm verwendet, wie z.B. Nafion® oder Aquivion®. Diese Membranen ermöglichen über die Ausbildung einer ionischen Leitfähigkeit, eine Leitung der Protonen von der Anode zur Kathode. Die Membran ist nicht elektronisch leitfähig und sperrt in ausreichendem Maße für Gase, wobei eine Permeation (engl. Crossover) der Gase abhängig von Material und Dicke in geringem Umfang stattfindet. Die Dicke der Membran bestimmt den ohmschen Widerstand über die Membran, und sollte minimiert werden, wenn auch andere Effekte wie die Gaspermeation bei dünnen Membranen erhöht werden. Aber auch nicht fluorierte Systeme, wie Kohlenwasserstoff-Membranen, werden erforscht, da die Herstellung der Fluoropolymere teuer und die Zersetzungsprodukte schädlich für die Umwelt und den Menschen sind. Die Kombination aus GDL mit optionaler MPL und den CL bilden zusammen die Elektroden. Die Einheit aus katalytischen Schichten und Membran wird als mit Katalysator beschichtete Membran bezeichnet (engl. Catalyst Coated Membrane; CCM). Die Kombination aus Membran und Elektroden nennt man Membran-Elektrodeneinheit (engl. Membrane Electrode Assembly, MEA). Der Aufbau einer MEA mit Gasdiffusionsschichten einer PEMFC ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Membran ist orange dargestellt. An der Membran sind die

porösen Elektroden und die GDLs angebracht. An den Elektroden finden die Teilvorgänge der Redoxreaktion statt. Am Platin in der Anode wird Wasserstoff zu zwei Protonen und zwei Elektronen oxidiert (Abbildung 4 ★). Die Elektronen können über einen externen Verbraucher zur Kathode gelangen, wo diese Pt-katalysiert, den Sauerstoff mit zwei Protonen zu Wasser reduzieren (Abbildung 4 ★). Direkt an den CL sind die GDLs angeschlossen und bildet zum Verteilen der Gase eine zusätzliche Schicht zwischen der CCM und den BPP.

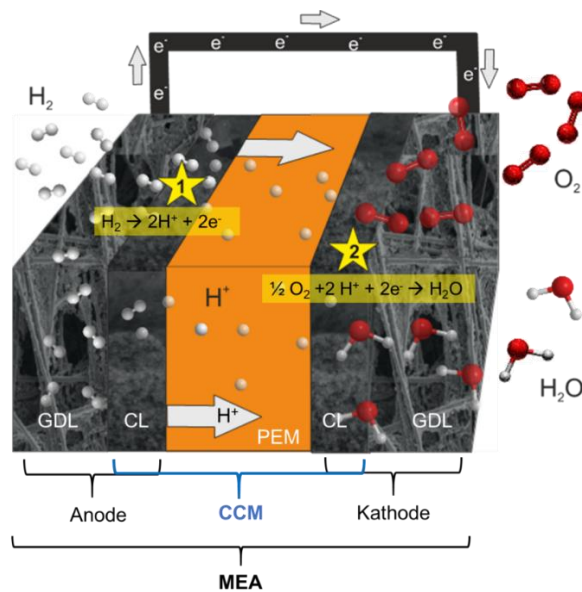


Abbildung 4: Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit mit den Elektrodenreaktionen.

Die GDL muss elektrisch leitfähig sein. Um ein Fluten der GDL mit Wasser zu verhindern ist, kann eine Hydrophobierung auf den graphitisierten Kohlefasern aufgebracht werden. Oft ist auf der GDL noch eine MPL aufgebracht, welche einen besseren Kontakt zur Elektrode in Bezug auf die elektronische Leitfähigkeit ermöglicht und das Wassermanagement verbessert. Außerdem schützt die MPL die MEA vor den Kohlefasern der GDL, denn ein Durchstechen der Membran kann einen Kurzschluss der Brennstoffzelle bedeuten. REM Messungen von GDLs mit hoher und niedrigem Polytetrafluorethylen (PTFE) Gehalt können im Anhang gefunden werden (Abbildung A 1). Anforderungen an die Elektroden sind:

- Elektrochemische Aktivität
- Hohe Porosität
- Elektronische und ionische Leitfähigkeit

An die GDL schließt das Strömungsfeld (engl. flowfield) der Bipolar- oder Endplatten an. Es gibt viele verschiedene Arten des Strömungsfeldes mit parallelen Kanälen, mäanderförmigen Kanälen (Serpentinen) oder Füßchenstrukturen. In dem Strömungsfeld strömen das Brenngas bzw. der Sauerstoff entlang der Zelle und ermöglicht eine gleichmäßige Verteilung.

Ein Faktor, der dem großflächigen Einsatz der Brennstoffzelle entgegenwirkt, sind die hohen Kosten. Die anteiligen Kosten einer PEMFC (MEA Stapel (engl. „stack“)) sind in Abbildung 5 dargestellt. Vor allem bei einer hohen Produktionsrate fällt der Katalysator mehr ins Gewicht. Bei einer halben Million produzierten Brennstoffzellen pro Jahr sind die Kosten für den Katalysator allein 42% der Gesamtkosten des PEMFC-Stapels. Auch die Kosten für die Bipolarplatten werden anteilig höher.

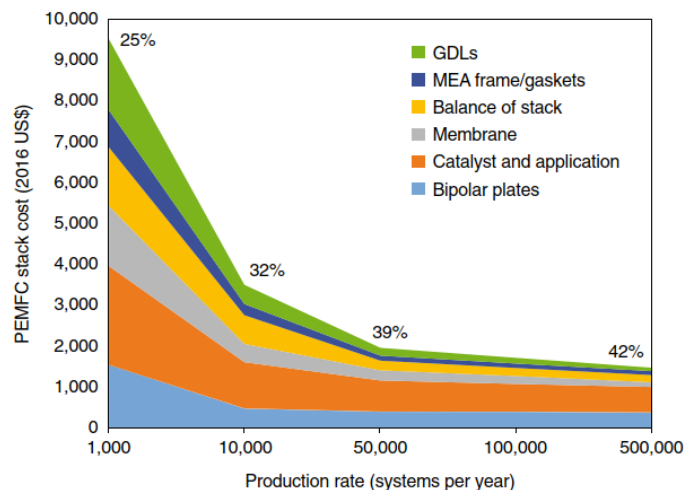


Abbildung 5: Kosten der einzelnen Komponenten von PEMFC-Stapel⁹

Die theoretischen Grundlagen zur Thermodynamik, Elektrochemie und Kinetik werden im folgenden Unterkapitel behandelt.

2.1.1 Thermodynamik, Elektrochemie und Kinetik

Für eine Brennstoffzelle sind thermodynamische und elektrochemische Betrachtungen zur Charakterisierung des Verhaltens bei Betrieb und das Verständnis der Vorgänge an den Elektroden von Bedeutung. An den Elektroden stellen sich durch die

Umspülung mit den Gasen und den assoziierten Reaktionen verschiedene Potentiale ein. An der Anode wird H_2 oxidiert, an der Kathode O_2 reduziert. Die Differenz der Elektrodenpotentiale resultiert in der Zellspannung. Im Folgenden soll auf die Vorgänge an in den Elektroden eingegangen werden. Vereinfacht wird hier von Platin als Katalysator besprochen, wobei auch andere Metalle, vor allem Pt Legierungen die Reaktionen katalysieren. In Gleichung [1] ist die Reaktion an der Anode beschrieben. Gasförmiger Wasserstoff wird platinkatalysiert in 2 Protonen und 2 Elektronen gespalten. Wasserstoffatome adsorbieren nach dem Brechen der H_2 -Bindung an der Platinoberfläche und geben jeweils ein Elektron ab.¹⁰ Die Elektronen fließen über das Netzwerk an Katalysatorpartikeln über die MPL/GDL zu den Bipolar-/endplatten. Von dort können die Elektronen über einen externen Verbraucher geleitet und so genutzt werden. An der Kathode reagieren die Elektronen mit Protonen und Sauerstoff zu Wasser. Gleichung [2] beschreibt die zusammengefasste Reaktion an der Kathode.



Auch diese Reaktionen sind platinkatalysiert. Im dissoziativen Weg wird in einem Zwischenschritt der Sauerstoff an Pt adsorbiert und dissoziiert und kann dann mit zwei Elektronen und Protonen über Hydroxyl zu Wasser reagieren (Abbildung 6).

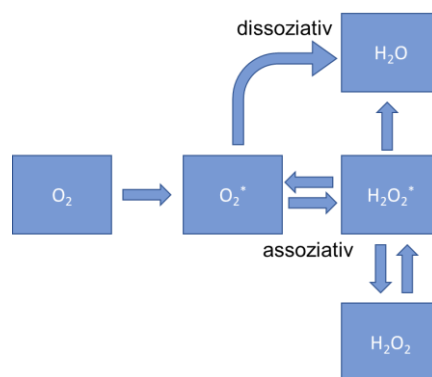


Abbildung 6: Dissoziativer und assoziativer Weg der Sauerstoffreduktion.

Im assoziativen Weg wird der Sauerstoff nicht gespalten und es bildet sich Wasserstoffperoxid, welches zu Problemen in Form von Degradation des Ionomers führt. Die Gesamtreaktion der Zelle ist in [3] dargelegt. Zusammengefasst reagieren zwei Wasserstoffmoleküle platinkatalysiert mit Sauerstoff zu zwei Wassermolekülen und

Wärme. Es entsteht somit Produktwasser, das gasförmig und/oder flüssig anfallen kann.



An der Anode ergibt sich ein Potential E^0 von 0 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode bei Standardbedingungen (engl. Standard Hydrogen Electrode, SHE), an der Kathode ein Potential E^0 von 1,23 V gegen SHE. Die theoretische Spannung wird durch die Differenz der Halbzellenpotentiale E^0 beschrieben $\Delta E_0 = E_{Kathode}^0 - E_{Anode}^0$. Zwischen den Elektroden liegt somit eine Potentialdifferenz von 1,23 V an. Im Folgenden soll beschrieben werden, wie die theoretische und die reale Zellspannung zueinander in Bezug stehen. Die thermodynamisch relevanten Zellspannungen der H_2/O_2 -Brennstoffzelle sind:

- Thermoneutrale Zellspannung E_{th}
- Reversible Zellspannung E_{rev}
- Leerlaufspannung E_{OCV}

In Gleichung [4] ist der Zusammenhang zwischen dem Potential ΔE^0 und der freien Gibbs-Energie ΔG^0 beschrieben. Die Anzahl der übertragenen Elektronen wird mit z angegeben, die Faraday Konstante mit F .

$$\Delta G^0 = -zF\Delta E^0 \quad [4]$$

Das Vorzeichen der freien Gibbs-Energie ΔG^0 gibt außerdem an, ob eine Reaktion unter thermodynamischer Betrachtung freiwillig abläuft. Eine exergone Reaktion mit $\Delta G^0 < 0$ läuft freiwillig ab, einer endergonen Reaktion mit $\Delta G^0 > 0$ muss Energie hinzugefügt werden. Folgende Bereiche lassen sich einteilen:

$\Delta G^0 < 0$ *exergone Reaktion*

$\Delta G^0 = 0$ *Reaktionsgeschwindigkeit in beide Richtungen gleich*

$\Delta G^0 > 0$ *endergone Reaktion*

Die Transformation der Gibbs-Helmholtz Gleichung [5] beschreibt die maximal mögliche Energie ΔG^0 einer Reaktion unter Berücksichtigung des Brennwertes ΔH^0 , der Reaktionsentropie ΔS^0 und der Temperatur.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad [5]$$

Von der chemisch gebundenen Energie ΔH^0 (Reaktionsenthalpie) wird das Produkt aus Temperatur T und der Reaktionsentropieänderung ΔS^0 subtrahiert. Die Standard-Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie entspricht der Differenz der molaren Standardbildungsenthalpien bzw. Standardreaktionsentropien der Edukte und Produkte der Reaktion. Aus der Gleichung wird die starke Temperaturabhängigkeit der Reaktionen und die Gewichtung der Enthalpie bzw. der Entropie deutlich. Unter Standardbedingungen gilt bei der PEMFC $\Delta H^0 = -285,83 \text{ kJ/mol}^{-1}$, ΔG^0 hat unter Standardbedingungen einen Wert von $-236,6 \text{ kJ/mol}^{-1}$.¹¹

Die thermoneutrale Zellspannung (Thermoneutralspannung) E_{th} beschreibt die theoretisch maximale Zellspannung einschließlich der Verdampfungswärme.¹¹ Die Thermoneutralspannung kann durch den Quotienten des oberen Brennwertes ΔH^0 und der Faraday Konstanten F mit der Anzahl der ausgetauschten Elektronen berechnet werden. E_{th} liegt nach Gleichung [6] bei 1,487 V bei Verwendung des Brennwertes ($-285,3 \text{ kJ mol}^{-1}$).

$$E_{th}^0 = -\frac{\Delta H^0}{zF} = 1,487 \text{ V} \quad [6]$$

In der Formel ist die Faraday Konstante mit $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ verwendet, z entspricht den Elektronen, die bei der Reaktion übertragen werden. Das sind im Fall der H_2/O_2 -Brennstoffzelle zwei Elektronen. Bei der Produktion von flüssigem Wasser muss der untere Heizwert verwendet werden. Der Unterschied zwischen Brenn- und Heizwert liegt in dem Aggregatzustand des Produktwassers und damit dem Abzug der Kondensationsenthalpie für den Heizwert.

Die reversible Zellspannung E_{rev} beschreibt die Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode, ohne Stromfluss, also ohne die Überspannungen zu betrachten.¹¹ E_{rev} lässt sich mit Gleichung [7] berechnen. Dabei ist ΔG^0 die Gibbs-Energie der Zellreaktion, die Faraday Konstante F und z entspricht den Elektronen, die bei der Reaktion übertragen werden.

$$E_{rev}^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = 1,226 \text{ V} \quad [7]$$

Die reversible Zellspannung E_{rev} liegt unter Standardbedingungen (25°C, 101325 Pa) bei Verwendung des Brennwertes für die Berechnung von ΔG^0 (-237,13 kJ mol⁻¹) bei 1,226 V und entspricht der auf E^0 umgestellten Gleichung [4]. Bei Verwendung des Heizwertes liegt die theoretische Spannung bei 1,184 V.

Die Leerlaufspannung E_{ocv} beschreibt die Zellspannung bei offenen Klemmen, wenn kein Verbraucher angeschlossen ist und liegt zwischen 0,8 und 1 V. Der Wert von E_{ocv} hängt von der individuellen Zelle ab. Der Unterschied von E_{ocv} zur theoretisch möglichen Spannung E_{rev} wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit und den Durchtrittswiderstand verringert, unter anderem durch die Bildung von Platinoxid an der Kathode bei Potentialen $> 0,8 \text{ V}^{12}$ und Diffusion von Wasserstoff zu Kathode¹³ was einem nicht idealen Verhalten der Materialien entspricht.

Die Nernst-Gleichung beschreibt die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Zellpotentials (Elektrodenpotential) [8] mit dem Standardpotential E_0 , der allgemeine Gas-konstante R, der Temperatur T, der bei der Reaktion übertragenen Elektronen und der Faradaykonstanten sowie dem Quotienten der Aktivitäten a des Redoxpaares.

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\alpha_{Ox}]}{[\alpha_{Red}]} \quad [8]$$

Brennstoffzellen zeichnen sich durch einen hohen Wirkungsgrad aus. Der theoretische thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} wird mit [9] beschrieben:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-zFE_0}{-zFE_{th}^0} = 0,83 \quad [9]$$

In [9] wird der Quotient der freien Reaktionsenthalpie ΔG und der Reaktionsenthalpie gebildet. [9] lässt sich damit aus dem Quotienten des Standardpotentials E_0 und der Thermoneutralspannung E_{th}^H bilden. Für den Fall der H₂/O₂-Brennstoffzelle ergibt sich ein Wert von 0,83. Die mögliche Leistung einer Brennstoffzelle lässt sich durch die spezifische Polarisationskurve beschreiben. Die Zellspannung ist abhängig vom Strom, der zwischen den Elektroden über einen Verbraucher fließt und den Betriebsparametern (Temperatur, Druck, Stöchiometrie und Verfügbarkeit der Reaktanden). Es werden über einen Spannungsverlust und den Verlauf der Kurve, auch Degradationsprozesse sichtbar. Eine schematische Polarisationskurve der PEMFC ist in

Abbildung 7 dargestellt. Die Spannung einer Brennstoffzelle weicht besonders im Betrieb (bei Stromfluss) von der theoretisch möglichen Spannung ab. Dies ist durch Spannungsverluste, auch Überspannungen genannt, gegeben.

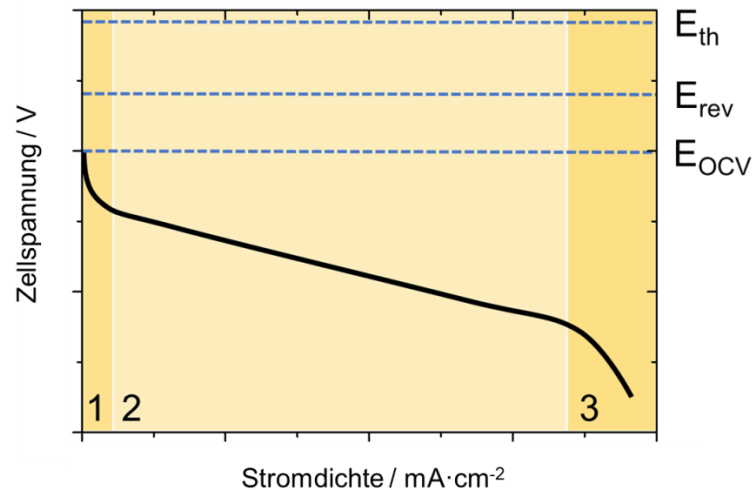


Abbildung 7: Schematische Polarisationskurve einer PEMFC.

Die Polarisationskurve lässt sich in drei Bereiche (markiert in Abbildung 7), die durch verschiedene Überspannungen dominiert werden, einteilen:

1. Kinetisch kontrollierter Bereich: Abfall der Zellspannung durch kinetische Hemmung der Reaktionen (Reaktionsüberspannung).
2. Widerstandskontrollierter Bereich: Abfall der Zellspannung durch ohmsche Widerstände in den Komponenten (Ohm'sche Überspannung).
3. Transportkontrollierter Bereich: Limitierung des Massentransports an die Reaktionszentren (Diffusionsüberspannung).

Der kinetisch kontrollierte Bereich bei geringen Stromdichten zeichnet sich durch einen exponentiellen Abfall der Zellspannung aus. Die kinetische Hemmung wird durch die katalytischen Durchtrittsreaktionen an den Elektroden bestimmt. Im widerstandskontrollierten Bereich ist ein linearer Abfall der Zellspannung durch das ohmsche Verhalten der beteiligten Komponenten zu beobachten. Bei höheren Stromdichten reduziert sich die Zellspannung entsprechend. Im transportkontrollierten Bereich ist ein signifikanter Abfall der Zellspannung zu sehen. Der Massentransport bzw. die nötige Konzentration der Reaktanden an der Elektrode bestimmt diesen Bereich. Die Spannung

bricht ein, wenn die benötigte Konzentration an den Elektroden nicht gewährleistet werden kann.

2.1.2 Membran und Struktur der Ionomere

Die Aufgabe der Membran ist die Trennung der elektrochemischen Reaktionen, bzw. die Trennung der Elektrodenräume um nur den Transport von Protonen (und Wasser) zu ermöglichen. Die Elektronen werden über einen externen Verbraucher geleitet und können so genutzt werden. Membranen für die PEMFC müssen folgende Eigenschaften aufweisen:

- Hohe Protonenleitfähigkeit
- Keine elektronische Leitfähigkeit
- Gasdichtigkeit
- Hohe mechanische Stabilität
- Hohe chemische Stabilität

Auf die Eigenschaften und die Struktur der Ionomere, also den makromolekularen Bausteinen der Membran, wird im Folgenden genauer eingegangen. Die Membran muss sperrend für Gase und Elektronen sein, es wird aber eine Leitfähigkeit für Protonen benötigt. Die Protonenleitfähigkeit der Ionomermembran wird durch Strukturbildung über die Seitenketten und deren funktionelle Gruppen erreicht. Zusätzlich ist eine Dauerbeständigkeit für den Brennstoffzellenbetrieb nötig. Die Stabilität muss über einen langen Zeitraum gewährleistet werden, um den Einsatzgebieten der Brennstoffzelle gerecht zu werden. Für Personenkraftwagen liegt das Ziel für 2020 (DOE) bei 5000 h, für öffentliche Verkehrsmittel bei 25000 h und für stationäre Anwendungen über 100 kW bei 80000 h.¹⁴ Das DOE Ziel für Personenkraftwagen für 2025 liegt bei 8000 h. Ionomere mit den passenden Seitengruppen und einer stabilen Hauptkette (engl. Backbone) erfüllen diesen Zweck. Ionomere sind allgemein thermoplastische Copolymerer, die durch Copolymerisation von polaren und unpolaren Monomeren hergestellt werden. Durch die Kombination dieser Monomere ergibt sich eine spontane Phasentrennung, da sich neben den kovalenten Bindungen zusätzlich ionische Bindungen über die Endgruppen der Seitenketten ausbilden. Durch die ionische Phase wird die

Ausbildung der kristallinen Bereiche im Polymer gehindert, weswegen das Copolymer eine niedrigere Kristallinität besitzt, als das Polymer der Hauptkette ohne ionische Gruppen vorweisen würde. Es gibt allerdings auch Ionomere bei denen sich die Kristallinität nicht von dem nativen Polymer unterscheidet.¹⁵ Der Ionentransport wird in der hydrophilen Phase, durch wässrige Leitfähigkeits-Mechanismen ermöglicht. Die höchste Leitfähigkeit findet in den Wasserschichten zwischen den Sulfonsäuregruppen statt. Auf den Ionentransport wird später in diesem Kapitel näher eingegangen. Als ionische (End-) Gruppen an den Seitenketten kommen unter anderem Sulfonsäuren ($R-SO_3X$), Carbonsäuren ($R-COOH$), Sulfonsäureamide ($R^1-SO_2NH-R^2$) und Sulfonylimide ($R^2-C(O)-NR^1-C(O)-R^3$) für die Protonenleitung in Frage.¹⁶ Als besonders leitfähig und stabil hat sich mit Seitengruppen modifiziertes PTFE bewährt. Fluor ist stark elektronegatativ und die daraus resultierende C-F Bindung ist sehr stabil. Die Dissoziationsenergie beträgt 105,4 KJ/mol und ist damit die stärkste C-X Bindung.¹⁷ Die Gruppe der mit Sulfonsäure terminierten Seitengruppen modifiziertes PTFE nennt man perfluorierte Sulfonsäure (engl. perfluorinated sulfonic acid PFSA;). PFSA sind Super-säuren. Der bekannteste und auch erste Vertreter der PFSA ist Nafion. Nafion wurde 1964 von einer Arbeitsgruppe um Dr. Gresham bei DuPont entwickelt und als U.S Patent eingetragen.¹⁸ Die Struktur des Nafionmoleküls ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Länge der Hauptkette m pro Seitengruppe, wie auch die Länge der Seitenkette mit x und y , kann variiert werden, weswegen es mehrere Alternativen mit leicht geänderter Struktur zu Nafion gibt.

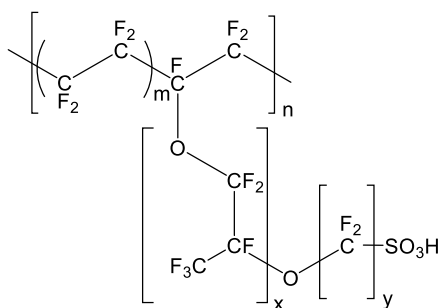


Abbildung 8: Strukturformel von PFSA in der Säureform.

Die Stabilität kann durch eine nachträgliche Fluorierung gesteigert werden, wobei terminierte besonders angreifbare COOH Gruppen fluoriert werden. Das Einbringen einer Verstärkung in die Membran, steigert die Haltbarkeit durch die bessere mechanische Stabilität. Als Verstärkung kommt meistens mikroporöses PTFE zum Einsatz, welches

mit Ionomerlösung imprägniert wird. Dadurch bilden sich die ionischen Bereiche auch zwischen dem mikroporösen PTFE aus und die Leitfähigkeit wird nicht stark beeinträchtigt. Die ionische Leitfähigkeit der PFSA und die Wasseraufnahme steigen mit einem kleinerem m , aber die Stabilität des Ionomers nimmt ab, da vor allem die Hauptkette die Stabilität des Ionomers bestimmt. Die Diffusion von Wasser in Nafion ist nur eine Größenordnung niedriger, als die von reinem Wasser.^{19,20,21} Das Gewicht an trockenem PFSA in Gramm pro Mol Sulfonsäure wird als Äquivalentgewicht (engl. Equivalent Weight; EW) in g/Mol angegeben. Nafion wird typischerweise mit einem EW von 1000 und 1100 g/Mol produziert. Das Molekulargewicht wird zwischen 10^5 und 10^6 Da vermutet.²² Die Bestimmung ist schwierig, da Nafion nicht als echte Lösung vorliegt.²² Es sind mehrere Alternativen zu Nafion, die sich vor allem durch eine kürzere Seitenkette (engl. Short Side Chain Ionomers, SCC) auszeichnen, kommerziell erhältlich. Einige Vertreter sind im Anhang aufgeführt (Tabelle A 1). In Abbildung 9 sind die Längen der Seitenketten einiger PFSA dargestellt. Nafion besitzt zwei Etherbindungen in der Seitengruppe und hat auch die Längste dieser (engl. Long Side Chain Ionomers, LSC).

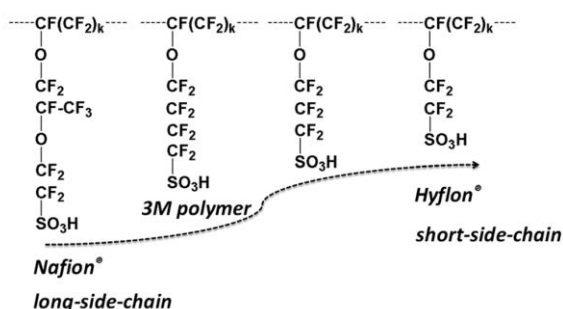


Abbildung 9: Vergleich der Länge der Seitenketten verschiedener PFSA²³. Die Struktur von Hyflon® entspricht Aquivion®.

Eine Modifikation der Länge der Seitenketten führt zu anderen Eigenschaften. Durch die kürzeren Seitenketten ist eine höhere Kristallinität bei gleichem EW/ Ionenaustauschkoeffizienten (engl. Ion Exchange Coefficient, IEC) möglich. Dadurch kann auch bei höherem IEC eine Stabilität der Membranen erreicht werden, was bei LSC wie Nafion nicht möglich wäre. Unter einem EW von 800 sind LSC komplett amorph, was an einer höheren Beweglichkeit der Seitengruppen liegt. Dies führt aber auch zu einer höheren Leitfähigkeit durch eine bessere Vernetzung der ionischen Gruppen.²³ Die Abstände zwischen den Seitenketten ändern sich durch die Länge der Seitenketten bei gleichem EW. Ionomere mit kleinem EW haben pro Seitengruppe einen größeren

Anteil an kristallisierbaren TFE Einheiten. Die Kristallinität kann durch Heizen über die T_g vergrößert werden und hängt von mehreren Faktoren ab:

- EW
- MW
- Abkühlgeschwindigkeit
- Heiztemperatur
- x, y und n (vgl. Abbildung 8)

Die Kristallinität von reinem PTFE liegt zwischen 40 % und 80 %, je nach Molekulargewicht und Abkühlgeschwindigkeit.⁸ Die Kristallinität bei den verschiedenen Ionomen hängt stark von den Parametern und dem Typ des Ionomers ab und liegt zwischen 0 % und 32 %.²⁴ Die T_g ist bei SCC mit einem EW von 900 mit 160°C deutlich höher als die von LSC mit einem EW von 1100. Zusammengefasst kann bemerkt werden, dass LSC eine höhere Kristallinität des Ionomers bei gleichem EW besitzen, eine höhere T_g und damit eine höhere Temperaturstabilität.²³ Außerdem sind bei SCC die ionischen Bereiche weniger vernetzt was in einer niedrigeren Wasser- und Gasdiffusion resultiert.²³ Die Degradation kann durch den Wegfall einer zusätzlichen Ethergruppe reduziert sein.

In Abbildung 10 ist die allgemeine Struktur der Ionomere mit einer schematischen Darstellung der Phasenseparation dargestellt. Oben in der Abbildung ist die Hauptkette mit einem kristallinen Bereich dargestellt. Zu sehen sind außerdem ein gebundenes Wassermolekül, welches repräsentativ für mehrere Wassermoleküle pro Seitengruppe steht (Hydrationshülle) und nicht gebundenes „freies“ Wasser als Zwischenphase.

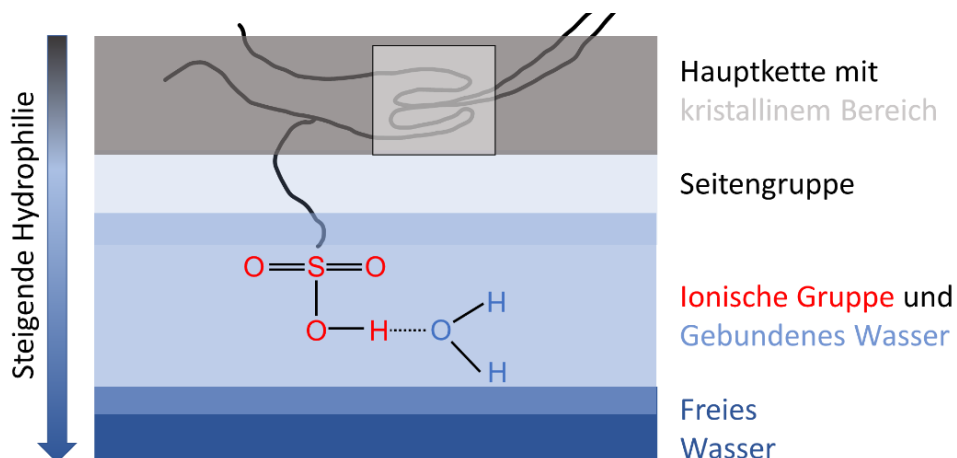


Abbildung 10: Phasentrennung der PFSA nach Kusoglu und Weber.²⁴

Die Anzahl der Wassermoleküle pro Seitengruppe hängt von der Befeuchtung und Temperatur ab. Auch die Vorgeschichte der Membran hat einen Einfluss auf die Wasseraufnahme und weitere Eigenschaften der Membran.²⁵ Die Konformation kann sich von einem ausgestreckten Zustand zu einem eingeknickten Zustand ändern.^{26,27} Die Struktur der Ionomere ist von zentraler Bedeutung, da die Entwicklung neuer Moleküle für Brennstoffzellen bei Kenntnis der Struktur und der Mechanismen zur Strukturbildung den gewünschten Anwendungen und Eigenschaften angepasst werden können. Zur Untersuchung der Ionomere wurden unter anderem W/SAXS(D) (engl. Wide/Small Angle X-ray Scattering)²⁸⁻³⁰, TEM (Transmissionselektronenmikroskop)^{21,31,32} und AFM^{33,34} eingesetzt. Aber auch IR(Infrarot)-³⁵, NMR (Kernspinresonanz, engl. Nuclear Magnetic Resonance) ³⁶ und Raman³⁷-Spektroskope sind zur Beschreibung des Moleküls und seines Verhaltens verwendet worden. Vor allem wird in der Literatur versucht, die Struktur von Nafion zu entschlüsseln. SAXS gibt Aufschluss über die Abstände auf molekularer Ebene bis zu mehreren hundert Nanometern und ist von der Methode ähnlich der normalen XRD (Röntgendiffraktion (englisch X-ray diffraction, XRD)).³⁸ Andere Streuungs- und Beugungsmethoden geben Aufschluss über Abstände in anderen Längenskalen. Im Anhang ist eine typische SAXS Messung von Nafion zu finden (Abbildung A 2).³⁹ Der Ionomer-Peak liegt zwischen $q=1$ und $q=2$. Die Intensität und die Lage des Peaks hängt vom Wassergehalt und der Struktur des Ionomers ab. Neben dem Ionomer Peak ist noch ein zweiter Peak bei 0.05 nm^{-1} vorhanden, welcher den Abständen der kristallinen Bereichen entspricht, bei dünnen Schichten $<10 \text{ nm}$ ist dieser Peak nicht zu sehen.^{40,41} ^1H und ^{19}F Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) kann außerdem für die Untersuchung der Molekülstruktur der Ionomere verwendet werden. Nafion wurde mit NMR bei verschiedenen Temperaturen und Luftfeuchten untersucht.³⁶ Es wurde ein unterschiedliches Verhalten von dünnen und ultra-dünnen Schichten publiziert. Dünne Schichten verhalten sich membranähnlich, wobei ultra-dünne Schichten ein von der Temperatur unabhängiges Verhalten der ionischen Leitfähigkeit aufzeigen. Daraus wurde geschlossen, dass eine strukturelle Änderung von ultra-dünnen Schichten schwieriger ist, als von dünnen Schichten oder Membranen.⁴² Mit NMR kann der elektroosmotische Fluss mit Variation der Luftfeuchte und der Temperatur parametrisiert werden.⁴³ Hier wurde Nafion mit sulfoniertem PEEK verglichen und festgestellt, dass der elektroosmotische Fluss von Nafion bei gleichem Wassergehalt höher ist.⁴³ Mit IR-Spektroskopie können die Schwingungen von

Molekülgruppen gemessen werden. Es werden unter anderem die Schwingungen der SO_3 , CF_2 und C-O-C Gruppen angeregt.^{44,45} Ein Review über die Spektroskopieverfahren an Nafion und anderen mikroporösen Materialien wurde von Zecchina veröffentlicht.⁴⁶ Aber auch XPS, z.B. zur Untersuchung der Degradation der Membran⁴⁷, TEM zur Strukturuntersuchung³¹ und zur Untersuchung von Nafion-Lösungen in unterschiedlichen Lösemitteln nach Gefriertrocknen⁴⁸, werden in der Forschung angewendet.

In Abbildung 11 ist eine Übersicht über einige der Modelle der Nafionstruktur zu sehen.²⁴ Im Einzelnen sind das:

- Cluster-Modell von Gierke und Hsu^{49,50}
- stangenähnliche Polymer-Aggregate von Rubatat et al.³⁹
- lokal-flache verbundene Domänen von Hiesgen et al. und Kreuer et al.⁵¹
- Änderung der Phasenseparation zwischen trockenem und gelöstem Zustand.⁵²

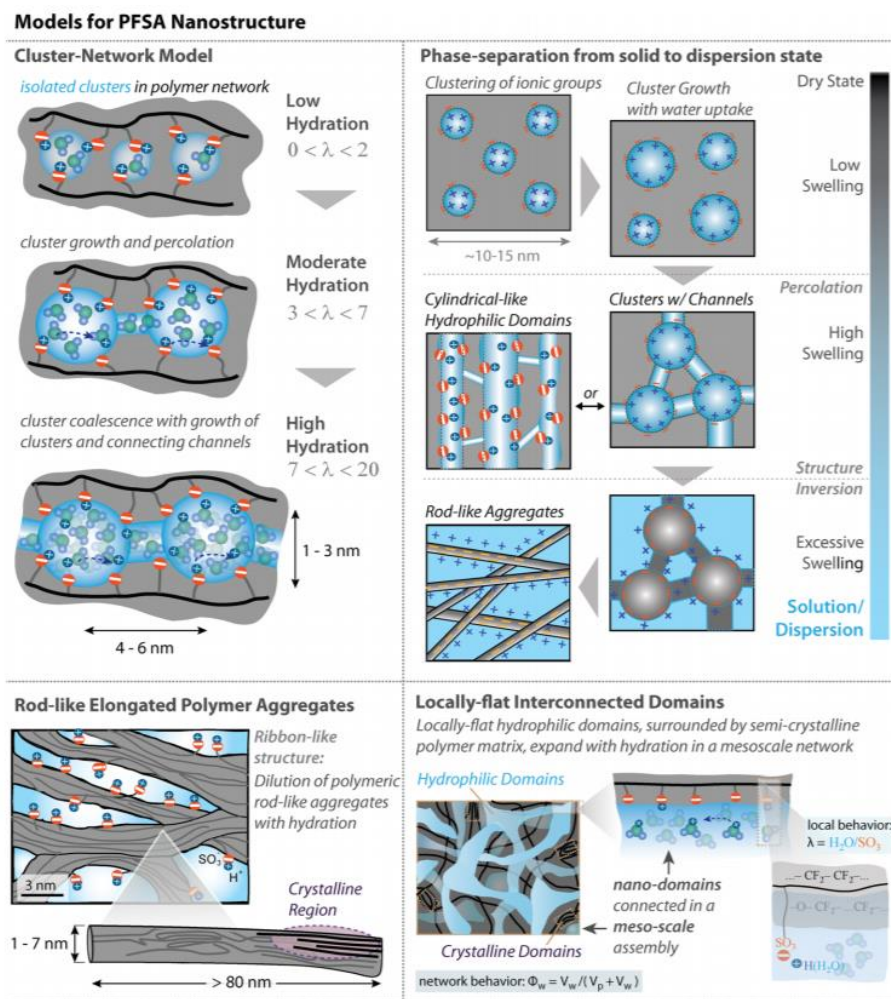


Abbildung 11: Übersicht über die PFSA Nanostruktur-Modelle.²⁴

In der Literatur werden aktuell mehrere Studien über die Struktur von Ionomeren mit kurzen Seitenketten (engl. short side chain, SSC) beschrieben. Die SSC Ionomer zeichnen sich durch eine höhere Kristallinität bei niedrigerem EW aus. Außerdem ist der interne Widerstand für die Wasserdiffusion, im Vergleich zu LSC Ionomeren niedriger, aber der Grenzflächenwiderstand ist ähnlich.⁵³ Die ionische Struktur einer PFSA Membran nimmt Wasser auf und daraus resultiert ein Schwellen dieser. Der Abstand zwischen den Seitenketten bei Polymeraggregaten hängt vom Wassergehalt ab und liegt zwischen 0,9 nm und 1,4 nm.⁵⁴ Allgemein ist festzustellen, dass Ionomere mit einem niedrigeren EW mehr Wasser aufnehmen. Von Kreuzer et al. wurde ein Vergleich der Wasseraufnahme und des Protonentransports von SSC mit Nafion in Bezug auf die Temperatur, RH und das EW veröffentlicht und es wurden keine Unterschiede bei gleichem EW festgestellt.⁵⁵ In der Literatur wird bei erhöhten Temperaturen eine geringere Wasseraufnahme für Wasserdampf bei einer RH über 70 % beschrieben, davor hat die Temperatur keinen Einfluss (25-90°C).²⁴ Bei höheren Luftfeuchten nimmt die Wasseraufnahme mit erhöhter Temperatur ab, auch nehmen Membranen die bei höherer Temperatur vorbehandelt wurden weniger Wasser in der Gasphase auf.²⁴ Allerdings wurde Nafion 117 von Alberti et al.⁵⁶ bei verschiedenen Temperaturen in Wasser equilibriert und es wurde eine deutlich erhöhte Aufnahme von Wasser bei hohen Temperaturen gezeigt. Dies ist für nicht gekochte Membranen wahr, die Wasseraufnahme steigt durch Temperaturerhöhung, bis die Membran ein Equilibrium erreicht.²⁴ Der Einfluss der Temperatur wurde außerdem von Morris und Sun beschrieben und es wurde auch eine höhere Wasseraufnahme bei erhöhten Temperatur gemessen (25°C → 50°C).⁵⁷ In dieser Veröffentlichung wird außerdem beschrieben, dass der Diffusionskoeffizient einer mit Wasserdampf equilibrierten Membran deutlich niedriger ist, als wenn die Membran in flüssigem Wasser equilibriert wird. Wenn die Wasseraufnahme bei 100 % RH und in flüssigem Wasser nicht dieselben Ergebnisse liefert, spricht man hier vom Schröders Paradox.⁵⁸ Die Unterschiede scheinen durch den Dichteunterschied zwischen Wasserdampf und flüssigem Wasser begründet zu sein. Von Leopold von Schröder wurde eine Dissertation über die Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine verfasst und es wurde weniger Wasseraufnahme bei Wasserdampf als mit flüssigem Wasser beschrieben.⁵⁹ Dies wurde auch für die Ionomere, v.a. Nafion gemessen.^{57,60,61,62,63} In der Literatur wird aber in neuen Studien^{64,65} davon ausgegangen, dass das Schröders Paradox bei Nafion, oder sogar

allgemein, nicht existiert. Onishi et al. kritisieren alle bisherigen Arbeiten zum Schröders Paradox, und gehen davon aus das die Membran eine andere Historie erfahren haben muss, wodurch sich die Struktur bei den Experimenten mit Wasser und Wasserdampf unterschieden hat.⁶⁴ In der Veröffentlichung von Onishi et al. wurde kein Unterschied zwischen Wasser und Wasserdampf gefunden, sowohl bei in Schwefelsäure gekochten als auch bei anschließend für 24h bei 105°C getrockneten Membranen.⁶⁴

Im Folgenden wird der Transport der Protonen durch die Ionomere besprochen. Für den Fall der PFSA in einer Brennstoffzelle sind vor allem die Diffusion entlang des Konzentrationsgradienten und die Elektroosmose die Prozesse für den Stromfluss. Bei der Diffusion ist allein der Konzentrationsunterschied ausschlaggebend, wobei bei der Elektroosmose die Potentialdifferenz ausschlaggebend ist.²⁴ Auf Molekularebene sind die Transportmechanismen der Protonen wichtig. Der Transport der Protonen kann über zwei verschiedene Mechanismen erfolgen: Grotthuß- oder Vehikel-Mechanismus. Beim Vehikel Mechanismus diffundieren Oxoniumionen durch das in der hydrophilen Phase vorhandenem Wasser. Der Grotthuß-Mechanismus ist ein Protonen-Sprung Mechanismus.^{66,67} Ausgehend von einem Oxoniumion wird das überschüssige Proton an ein durch Wasserstoffbrückenbindungen gebundenes Wassermolekül weitergegeben. Der Prozess kann im ungebundenen Wasser stattfinden. Alternativ wie in Abbildung 12 zu sehen ist kann das Proton auch über die Sulfonsäuregruppen der PFSA weitergegeben werden.⁶⁸

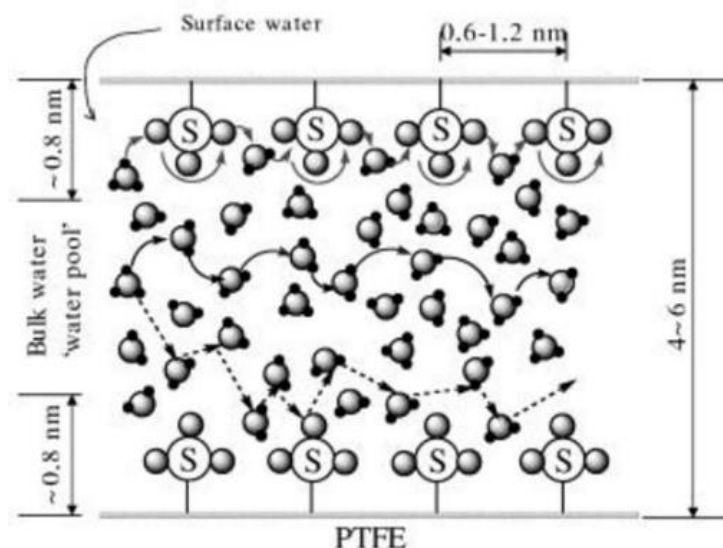


Abbildung 12: Grotthuß-Mechanismus im freien Wasser und entlang der Seitenketten.⁶⁸

Die Leitfähigkeit ist von der Luftfeuchtigkeit und dem gespeicherten Wasser in der Membran abhängig. Die Protonenleitfähigkeit ist wie beschrieben mit dem Wasserfluss verknüpft. Die Protonen können nur bei ausreichender Befeuchtung durch die hydrophile Phase diffundieren. Allgemein kann festgestellt werden, dass bei einem niedrigeren EW die Protonenleitfähigkeit höher ist. Dieser Effekt ist bei höherer Luftfeuchte und Temperatur stärker ausgeprägt, da die Ionomere mit niedrigem EW mehr Wasser aufnehmen.²⁴

Der Befeuchtungsgrad und die Temperaturabhängigkeit der Protonenleitfähigkeit kann mit folgender Gleichung²⁴ [10] beschrieben werden:

$$\kappa(T, \phi_w) = \kappa_0(T)(\phi_w - \phi_0)^n \quad [10]$$

In [10] entspricht ϕ_w dem Wassergehalt, ϕ_0 ist der Wasserhalt – Perkolationschwellenwert an dem sich ein Netzwerk an verbundenen leitfähigen Domänen bildet, $\kappa_0(T)$ ist ein Materialparameter welcher Temperatureffekte beinhaltet, n beschreibt die Verbindungen und Anordnung der Domänen im Polymer.²⁴ Die Leitfähigkeit κ steigt bei höherem Wassergehalt und bei höheren Temperaturen. Für weitere Informationen zu dem Zusammenhang zwischen ionischer Leitfähigkeit und verschiedener Faktoren wird hier auf das Review von Kusoglu und Weber verwiesen.²⁴ Zusammengefasst hängt die Protonenleitfähigkeit von der Porosität der Membran, dem Volumenbruch an Wasser, der Tortuosität, der Protonenkonzentration an der Oberfläche und im inneren der Membran, dem Diffusionskoeffizienten, dem Mechanismus und dem Strukturparameter d_c ab.⁶⁸

An der Oberfläche der Membran bildet sich eine nicht leitfähige Schicht aus, welche für einen hohen Grenzflächenwiderstand verantwortlich ist. Die Oberflächenschicht ist die Grenzfläche der Membran zur Gas- oder Wasserphase. Durch den Einfluss der angrenzenden Phase kann sich die Struktur im Vergleich zum Bulkmaterial ändern. Kreuzer hat Modelle für verschiedene Luftfeuchten aufgestellt, schematische Darstellungen der Modelle sind in Abbildung 13 a-c dargestellt.⁶⁹ Bei geringer Luftfeuchte ist ein geringer interner Druck vorhanden, weswegen die Oberflächenschicht nicht geschlossen, aber parallel zur Grenzfläche ausgerichtet ist. Bei hohen Luftfeuchten ist die Oberflächenschicht parallel, mit wenigen Defekten, zur Grenzfläche ausgerichtet und rein hydrophob. Die dritte Situation beschreibt die Grenzfläche beim Kontakt mit

Wasser, wobei die Schicht vertikal angeordnet ist und so keine Hinderung für den Wassertransport darstellt.

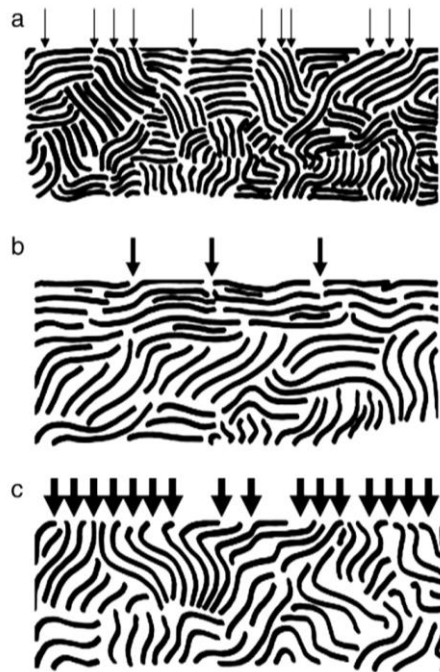


Abbildung 13: Modelle der Grenzfläche zwischen Polymer und Umgebung: a) Niedrige RH, b) hohe RH und c) Oberfläche in Kontakt mit flüssigem Wasser.⁶⁹

Die Daten beruhen auf Wasseraufnahme-Experimenten bei verschiedenen Luftfeuchten und Temperaturen. He et al. hat eine unterschiedliche Leitfähigkeit der Oberfläche einer Nafion 212 Membran im Vergleich zum Inneren der Membran gemessen.⁷⁰ Majztrik et al. beschreiben den Grenzflächen-Transport mathematisch.⁷¹ Nguyen et al. haben einen direkten Bezug zur Leistung der Brennstoffzelle mit und ohne Entfernen der Oberflächenschicht gefunden.⁷² Bass et al. haben einen niedrigeren Kontaktwinkel, eine mit AFM gemessene rauere Oberfläche und durch die Ergebnisse mit GISAXS bei in Wasser gelagerten Membranen eine andere Struktur der Grenzfläche vermutet, als bei den Membranen, die über Wasserdampf gelagert wurden.⁷³ Es wurde beschrieben, dass sich beim Kontakt mit Wasserdampf die Molekülketten, um die Oberflächenenergie zu minimieren, parallel zur Grenzfläche anordnen, bei Kontakt mit Wasser bricht diese Oberfläche auf.⁷³

Im Folgenden sollen ultra-dünne Ionomerschichten besprochen werden, die sich in Ihrem Verhalten und in der Struktur vom Bulkmaterial unterscheiden.⁷⁴ Als ultra-dünne Schichten werden Schichten unter 100 nm bezeichnet. Schichten aus Ionomer-Dispersionen können je nach applizierten Dicken als Modellsystem für Membranen oder

Ionenschichten, wie sie in den Elektroden von PEMFC zu finden sind, in denen dasselbe Ionomer verwendet wird, angewendet werden. Durch ultra-dünne Schichten kann die Grenzfläche zwischen Gasphase und dem Polymer untersucht werden. Die erste Studie über ultra-dünne Schichten wurde von Blanchart et al. veröffentlicht.⁷⁵ Es wurden 100 nm Nafionschichten mit verschiedenen Kationen ausgetauscht und der Einfluss auf die Struktur interpretiert.⁷⁵ Weitere Studien haben die Wasseraufnahme⁷⁶, Sauerstoffdiffusion^{77,78} und die Leitfähigkeit^{77,79,80} beschrieben. Die ultra-dünnen Schichten können über Rotationsbeschichtung, Tauchziehen, Selbstanordnung oder das Absetzen eines Tropfens erfolgen. Das Heizen im Anschluss an die Methode hat einen Einfluss auf die Eigenschaften der Schicht.⁸¹ Die ionische Leitfähigkeit von 70 nm ultra-dünnen Schichten wurde von Siroma et al. untersucht und es wurde eine deutliche Reduktion der Leitfähigkeit im Vergleich zu Membranen festgestellt, was auch die Messungen von Paul et al. bestätigten.^{82,83,81} Bei den ultra-dünnen Schichten spielt der Einfluss des Substrates eine deutlich größere Rolle, als bei dicken Schichten.⁸⁴ Paul et al. haben eine Serie von dünnen Schichten gemessen und die Änderung des Kontaktwinkels in Bezug auf die Schichtdicke beobachtet. Schichten unter 55 nm waren hydrophil mit einem Kontaktwinkel zwischen 0 und 22°, wobei Schichten ab 55 nm hydrophob mit einem Kontaktwinkel von 106° waren.^{40, 85} Erst über 55 nm war eine Leitfähigkeit in der Größenordnung der Membranen feststellbar (Abbildung 14a).^{40, 79}

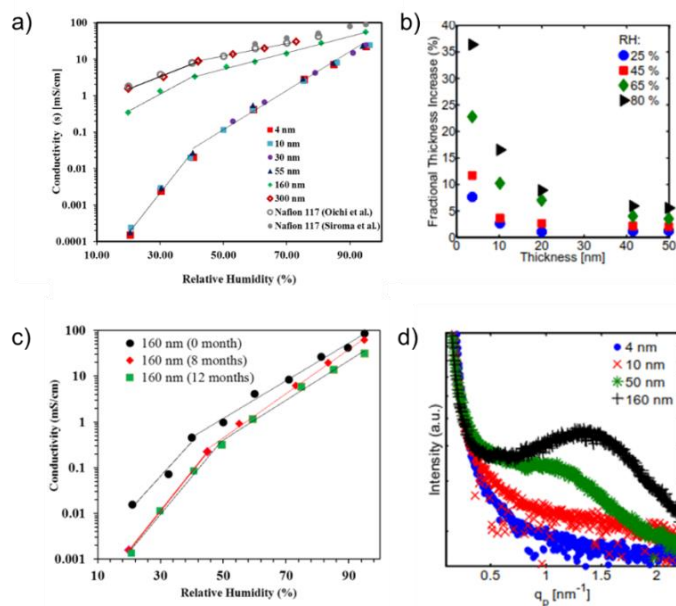


Abbildung 14: a) Leitfähigkeit in Bezug auf die Dicke und Befeuchtung der Schicht, b) Schwellen bei unterschiedlichen Schichtdicken, c) Alterung einer 160 nm Schicht und d) SAXS Messungen unterschiedlicher Schichtdicke.⁷⁹

Die Wasseraufnahme von dünnen Schichten ist in Abbildung 14 b) dargestellt. Hier ist zu sehen, dass vor allem die sehr dünnen Schichten prozentual mehr Wasser aufnehmen als Membranen. Dies wurde auch von Dishari und Hickner beobachtet.⁸⁶ Schichten ab 55 nm zeigen ein Schwellverhalten ähnlich einer normalen Membran. Es war eine Alterung der Schichten über die Zeit durch eine Abnahme der Leitfähigkeit feststellbar (Abbildung 14c)). Die Kombination dieser Eigenschaften legen nahe, dass die Struktur von ultra-dünnen Schichten eine andere ist als bei Membranen. Dies wurde zusätzlich mit GISAXS unterstützt, wobei der Ionomer -Peak in den Spektren bei 4 nm und 10 nm Schichten abwesend ist (Abbildung 14 d) und sich demnach keine ionischen Cluster ausgebildet haben.⁷⁹ Neben dem Ionomer Peak sieht man noch einen zweiten Peak bei 0.05 nm^{-1} , welcher den Abständen der kristallinen Bereichen entspricht, bei dünnen Schichten $<10 \text{ nm}$ ist dieser Peak nicht zu sehen.^{40,41}

Der Anstieg der Leitfähigkeit ist in Abbildung 15 besser zu erkennen. Der Diffusionskoeffizient ist bei niedriger Schichtdicke außerdem deutlich kleiner.⁸⁷

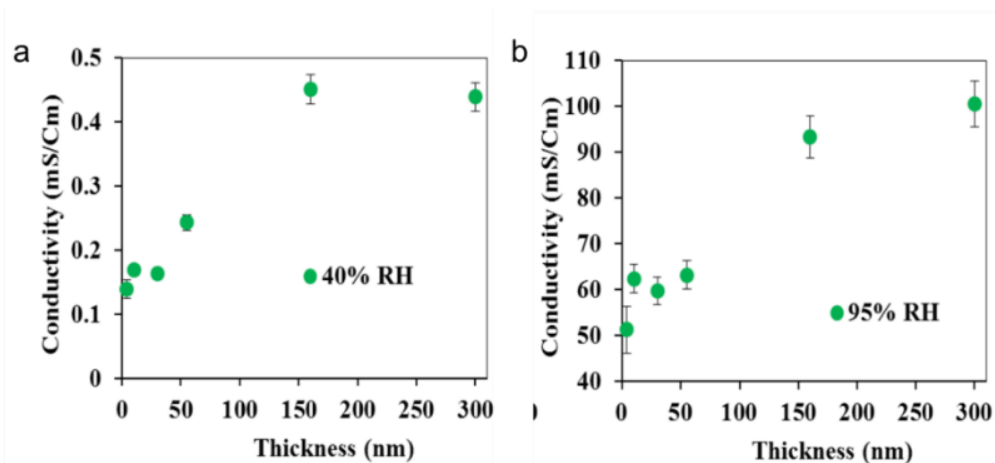


Abbildung 15: Änderung der Leitfähigkeit gegen die Nafion Schichtdicke für a) 40% RH und b) 95% RH.⁴⁰

Alle gefundenen Referenzen gehen von einer lamellaren Schicht an der Grenzfläche zur Oberfläche aus, z.B. Dura et al. haben eine 7 nm Nafion Schichten auf Si/SiO₂ über Neutronenreflektometrie gemessen und eine multilamellare Schicht beschrieben.⁸⁸ Kalisvaart et al. haben eine Hysterese in der Ausdehnung nach Temperaturerhöhung mit Ellipsometrie gemessen.⁸⁹ Simulationen von Borges et al. haben eine unterschiedliche Struktur je nach Oberflächenenergie der applizierten Oberfläche ergeben.⁹⁰ Die resultierenden Strukturen sind in Abbildung 16 abgebildet.

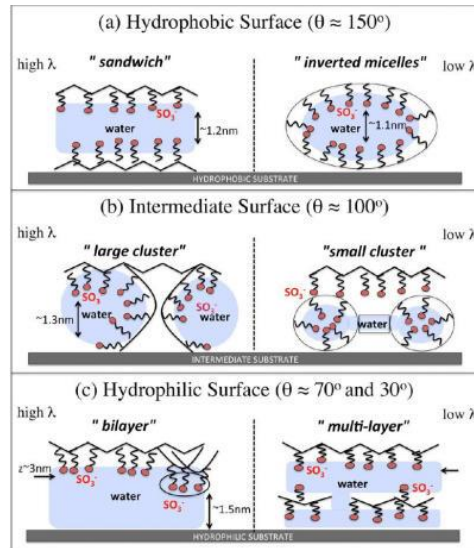


Abbildung 16: Strukturen von PFSA an Oberflächen mit unterschiedlicher Oberflächenenergie. ⁹⁰

Auch das AFM wurde in der Literatur für Untersuchungen der Ionomere eingesetzt. AFM im Tapping Modus wurde zur Untersuchung für sulfonierte Poly(arylenethersulfon)-Copolymere und Nafion 117 verwendet, wobei der Phasenkontrast zur Identifizierung der Morphologie verwendet wurden.⁹¹ Für Nafion wurde eine Domänengröße zwischen 4-10 nm gefunden.⁹¹ Die Herkunft des Kontrastes bei AFM-Messungen wurde von P. J. James et al. veröffentlicht.⁹² Von P. J. James et al. wurde außerdem mit AFM und SAXS die Hydratation von Nafion untersucht.³³ Auf molekularem Level wurden auf Graphen adsorbiertes Nafion mit dem AFM gemessen.³⁴ Elektrochemische Impedanzspektroskopie an Nafion wurde von Hink et al., Wang et al. und O'Hayre et al. durchgeführt.⁹³⁻⁹⁷ Affoune et al. haben den Einfluss von Lösemitteln auf die Morphologie und Leitfähigkeit mit dem AFM untersucht.⁹⁸ Nafion wurde bei verschiedenen pH Werten der Lösung als dünne Filme appliziert und AFM charakterisiert.⁹⁹ Masuda et al. haben eine geordnete Struktur von Nafion Molekülen auf HOPG beschrieben, welche auf amorphen Substraten nicht sichtbar war.¹⁰⁰ Die Morphologie einer Reihe von Ionomere in Bezug auf die ionischen und kristallinen Bereiche wurde von McLean beschrieben.¹⁰¹ Ein Vergleich zwischen Perfluoroimid-Säure (PFIA) und PFSA Ionomeren wurde von Economou et al. mit dem AFM durchgeführt, dabei wurde auf den Einfluss der Luftfeuchte und Temperatur eingegangen.¹⁰² Economou et al. haben PFSA mit kurzen und langen Seitenketten bei hohem und niedrigem Wassergehalt verglichen.¹⁰³ Bei Nafion 212 Membranen wurden unter Wasser wurmartige Strukturen beobachtet.¹⁰³ Mit AFM-Ir wurde Nafion von Awatani et al. untersucht und Bereiche mit freiem

und gebundenem Wasser differenziert.¹⁰⁴ Von Bussian et al. wurde mit dem AFM die Leitfähigkeit von Nafion mit Wasserstoff an der Anode untersucht, also quasi in-situ.¹⁰⁵ Auf rauen Pt-Elektroden wurde das AFM verwendet, um den Kontrast zwischen Nafion und Platin zu detektieren.¹⁰⁶ Es wurde mit AFM Messungen von Nafion bei verschiedenen Luftfeuchten durchgeführt, wobei punktförmige (3-5 nm) ionische Cluster beschrieben wurden, welche zu größeren Agglomeraten (5-30 nm) aggregieren, die durch eine Luftfeuchteerhöhung in ihrer Größe zunehmen, während die Anzahl abnimmt.³³ Mit dem AFM sind simultane Strommessungen möglich.^{107,108,109,110,98,25} In Abbildung 17 ist die Stromverteilung der Oberfläche einer Nafion 112 Membran bei verschiedenen Luftfeuchten, gemessen mit dem AFM, dargestellt.¹¹¹

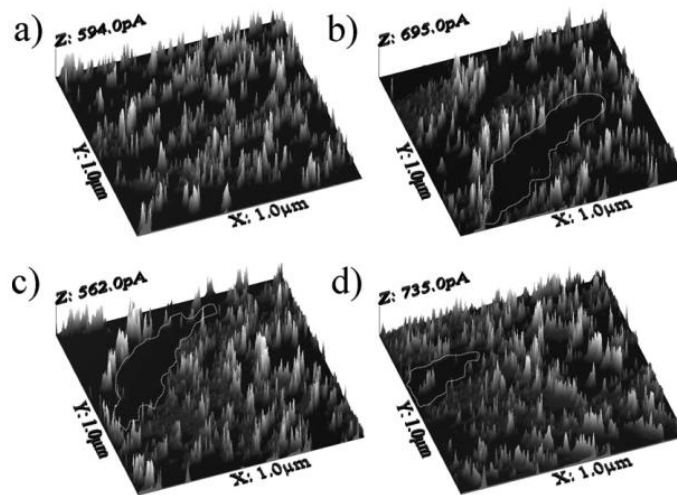


Abbildung 17: Stromverteilung einer Nafion 112 Membran bei verschiedenen Luftfeuchten ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) gemessen mit dem AFM.¹¹¹

Die Messungen des Protonenstroms können wie von Hiesgen et al.¹⁰⁹ und Aleksandrova et al.¹⁰⁷ über eine Erzeugung der Protonen über Elektrolyse durchgeführt werden, oder es kann direkt mit Wasserstoff gearbeitet werden

2.1.3 Katalytische Schichten

Die katalytisch aktiven Schichten, bzw. Elektroden in den PEMFC sind der Ort der elektrochemischen Reaktionen. Eine verallgemeinerte Struktur einer katalytischen Schicht ist in Abbildung 18 dargestellt.

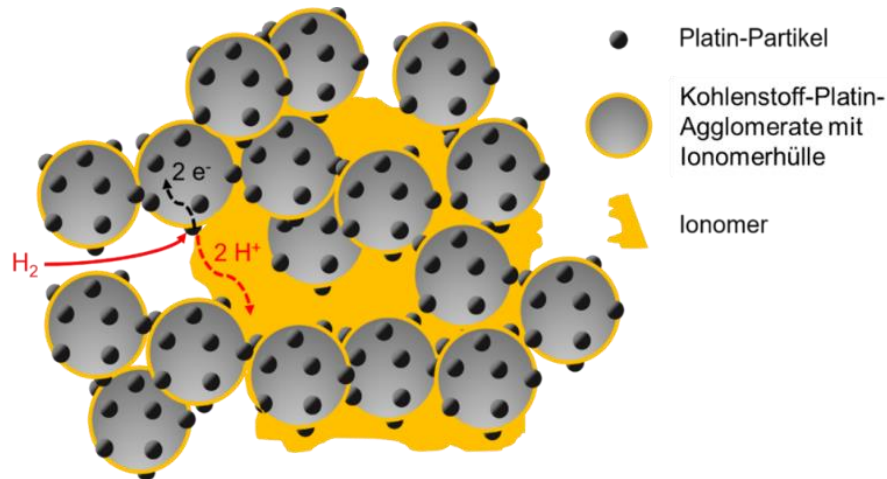


Abbildung 18: Allgemeines Modell einer PEMFC Elektrode.

In der Skizze sind mit Platin geträgerte Kohlenstoff Katalysator-Partikel gezeigt. Die Poren sind als freie Flächen dargestellt, welche den Gastransport, hier als Wasserstoff gezeichnet, ermöglichen. Die dritte Komponente in einer PEMFC Elektrode, das Ionomer, typischerweise Nafion®, Aquivion® oder ähnliche Ionomere ist in Gelb dargestellt. Die Kombination dieser drei Phasen wird in den Elektroden als „Drei-Phasen-Grenzen“ bezeichnet. In der Literatur mittlerweile allgemein akzeptiert, ist ein Umhüllen der Agglomerate mit dünnen Ionomerschichten. Die Struktur der Elektroden wurde bisher hauptsächlich durch REM oder TEM Messungen analysiert und wird teilweise schon durch die Katalysatorprobe, mit unterschiedlichem Festkörperanteil und verschiedenen Lösemitteln, vorgegeben.¹¹² Bei elektronenmikroskopischen Verfahren zur Strukturuntersuchung wird ein Vakuum vorausgesetzt, was neben dem Elektronenstrahl, die Struktur der Elektrode verändern kann. Der Hauptnachteil und die Quelle von Artefakten ist die signifikante Schrumpfung der wasserhaltigen Ionomere unter diesen Bedingungen. Die Analyse der Platin(größen)verteilung stellt hier kein Problem dar.^{113,114} Auch die Analyse der Ionomerverteilung wurde mit Hilfe der Elektronenmikroskopie untersucht.¹¹⁵ Der Einfluss von Strahlschäden wurde mit neuen Instrumenten deutlich reduziert¹¹⁶. Mit TEM und REM wurden die Ionomerschichten erstmals von More et al. abgebildet.¹¹⁷ In Abbildung 19a ist das Ionomer als fadenartige Struktur zu sehen, auch ist eine Belegung der Katalysator-Partikel zu erahnen. In Abbildung 19b ist eine dünne Ionomerschicht zu sehen, die das Katalysatoragglomerat umhüllt.¹¹⁷ Problematisch ist allerdings der geringe Kontrast zum Kohlenstoff.

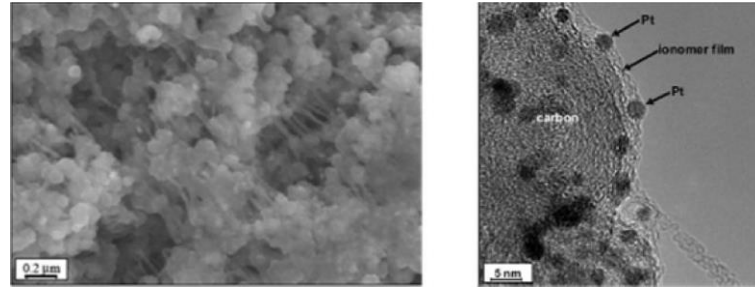


Abbildung 19: a) REM: Ionomer ist als fadenartige Struktur, auch ist eine Belegung der Katalysator-Partikel zu erahnen. b) TEM: Dünne Ionomerschicht, die den Katalysatorpartikel umhüllt.¹¹⁷

Das heutige Wissen aus den Transmissionselektronenmikroskopie ist eine geschätzte mittlere Dicke der Nafion-Schichten von 5-10 nm, die die Katalysator-Partikel umgeben.¹¹⁷ Mit Hilfe von 3-D-Tomographie-Elektronenmikroskopie (engl. high-angle annular dark-field imaging; HAADF) wurde eine mittlere Dicke von 7 nm als Schichtdicke um die Kohlenstoffpartikel gemessen.¹¹⁸ Hier wurde ein 3D Modell eines Agglomerates erstellt und auch die Bedeckung, je nach Ionomeergehalt quantifiziert. Die Dicke der Schichten hatte sich im Mittel nicht geändert, wobei mit höherem Ionomeergehalt eine höhere Bedeckung gemessen wurde.¹¹⁸ Die Protonen der Sulfonsäuregruppen mussten für einen besseren Kontrast zum Kohlenstoff mit Cs⁺-Ionen ausgetauscht werden. Neben den dünnen Ionomeerschichten sind in den Elektroden auch Bereiche mit größeren Ionomeerkonzentrationen vorhanden. In Abbildung 20 ist die Ionomeerverteilung in einer Elektrode, mit STXM (engl. Scanning transmission X-ray microscopy, STXM) gemessen, dargestellt.¹¹⁹

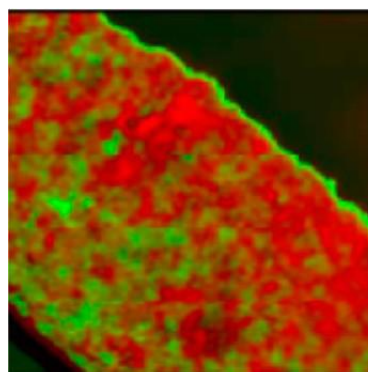


Abbildung 20: Ionomeerverteilung einer Elektrode mit STXM gemessen: Ionomer ist in grün und Kohlenstoff in Rot dargestellt.¹¹⁹

Von Zhang et al. wurden außerdem größere Ionomeerbereiche in den Elektroden mit dem REM gemessen. Auch wurde in der Veröffentlichung von Ionomeerdegradation berichtet, darauf wird im entsprechenden Kapitel eingegangen. Abbildung 21 zeigt die

entsprechende Messung, in der die Ionomer Agglomerate zu sehen sind (als „Ionomer Island“ beschriftet).

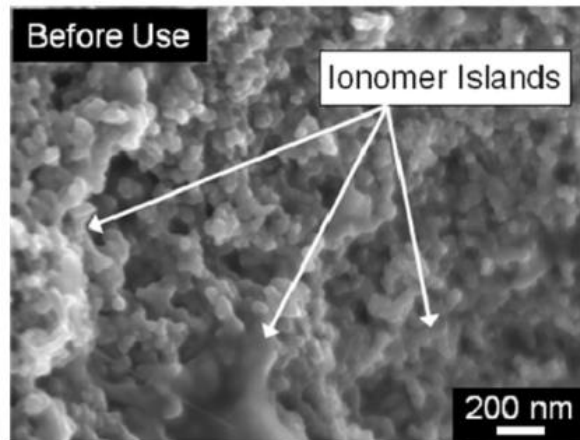


Abbildung 21: Ionomeragglomerate in einer PEMFC-Elektrode.¹²⁰

Neuere EDX Detektoren bieten im TEM (HAADF) eine ausreichende Auflösung, um die Ionomerbereiche in Nanometerauflösung abbilden zu können. Es kann ein Fluorid-Mapping erstellt werden. In Abbildung 22 ist eine Messung von Guetaz et al. zu sehen.¹²¹ Es werden zwei verschiedene Elektroden verglichen, die eine abweichende Homogenität in der Ionomerverteilung zeigten. Bei diesen Messungen ist allerdings zu beachten, dass immer ein gewisses Volumen angeregt wird.

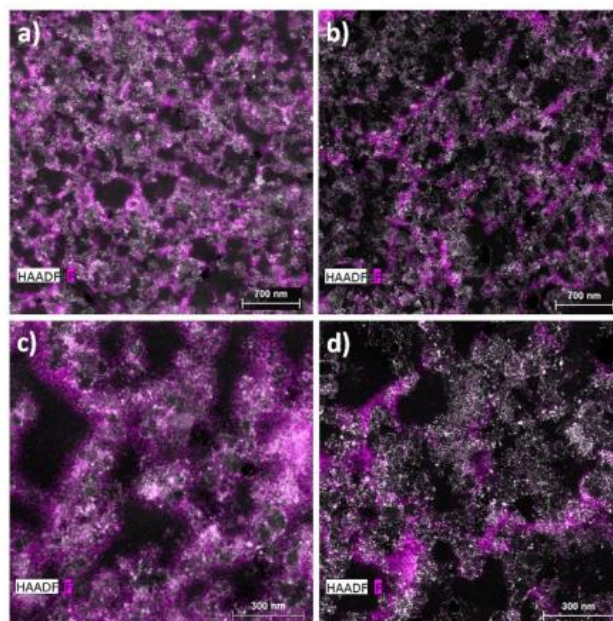


Abbildung 22: Fluorid Mapping mit HAADF.¹²¹

Der Ionomergehalt spielt eine entscheidende Rolle für die Leistung der Brennstoffzelle. Es wurde das Optimum bei 33 wt% in Bezug auf den Katalysator gefunden.¹²² Die Leistung nimmt bis zu diesem Ionomer-Gehalt erst zu und dann wieder ab. Die Abnahme lässt sich durch ein Verringern der aktiven Katalysatoroberfläche und des Porenvolumens erklären. Durch den geringeren Massentransport kann, vor allem bei hohen Stromdichten, die benötigte Reaktandenkonzentration nicht erreicht werden. Bei geringen Ionomerkonzentrationen ist der Protonenstrom der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für die Leitung der Protonen spielt das Ionomer als Ionenleiter und zusätzlich als Bindemittel in der Elektrode eine entscheidende Rolle. Durch die polaren Gruppen im Ionomer wird die Protonenleitung ermöglicht. Die an den Katalysator-Partikeln der Anode entstandenen Protonen können durch das Ionomer zur Membran „diffundieren“. Als Katalysator werden meist Platin oder Platinlegierungen mit einer Größe von wenigen Nanometern eingesetzt. Die ersten Generationen der PEMFC Elektroden wurden mit reinen deutlich größeren Platinpartikeln betrieben, was sich in den Kosten durch den höheren Edelmetallgehalt, der MEAs widerspiegelte. In einer Veröffentlichung von Murphy et al. wurde ein Optimum bei 5 mgPt/cm² beschrieben.¹²³ In aktuellen Brennstoffzellen ist man im Platingehalt bei deutlich niedrigeren Werten angekommen (< 1 mgPt/cm²)^{124,125}. Vor allem kann dies durch kleinere Platinpartikel, die auf einem Träger (z.B. Vulcan XC72 Kohlenstoff) abgeschieden werden erreicht werden, was einem günstigen Volumen-Oberflächen Verhältnis entspricht. Auch werden weiterhin große Anstrengungen unternommen, um den Platingehalt weiter zu senken.¹²⁶ Für die Wasserstoffoxidation (engl. hydrogen oxidation reaction -HOR) kann der Platingehalt recht einfach reduziert werden, da diese Reaktion auch bei geringem Platingehalt ausreichen schnell abläuft. Für die träge Sauerstoffreduktion (engl. oxygen reduction reaction -ORR) an der Kathode muss allerdings ein höherer Platingehalt verwendet werden, um die Brennstoffzelle betreiben zu können. Die einfachste Möglichkeit den Edelmetallgehalt zu senken, besteht darin, die Platinpartikel auf Kohlenstoffpartikeln (hoch leitfähiger Ruß) abzuscheiden. Die Kohlenstoffpartikel haben eine Größe von ca. 30-50 nm. Die primären Partikel bilden aber typischerweise Agglomerate und Aggregate mit deutlich größeren Ausmaßen. Allerdings werden auch Katalysatoren mit niedrigem Platingehalt, oder ohne Platin entwickelt, die aber die Anforderungen bezüglich Stabilität, Reaktivität und Kosten erfüllen müssen. Für die ORR sind Metalle der Platingruppe trotzdem am besten geeignet.¹⁰ Andere Metalle haben

entweder eine zu starke Bindung oder eine zu schwache Bindung zum Sauerstoff. Pt geträgerte Kohlenstoffpartikel sind schon seit Jahren Stand der Technik.¹²⁷ Die wichtigen Reaktionen finden an den Katalysatorpartikeln statt, wobei der Kohlenstoff für die elektronische Leitfähigkeit durch die Elektrode benötigt wird.

2.2 Betrieb, Alterung und Degradation der Polymerelektrolytbrennstoffzelle

2.2.1 Betrieb PEMFC

Für den Betrieb der PEMFC muss die Gaszufuhr von H_2 und O_2 oder Luft, die Befeuchtung der Gase und die Kühlung des Systems gewährleistet werden. Die PEMFC kann durch eine Variation verschiedenen Parametern betrieben werden. Die wichtigsten Parameter sind die Folgenden:

- Temperatur
- Stöchiometrie
- Co- oder Counterflow
- Luftfeuchte
- Reinheit der Gase
- Stationär / zyklisch

Temperatur:

Die PEMFC wird üblicherweise bei Temperaturen bis 80°C betrieben. Über $\sim 80^\circ\text{C}$ nimmt die Leistung von den PEMFC ab.¹²⁸ Hier spielt vor allem eine Dehydrierung der Membran eine Rolle. Zusätzlich hat Nafion eine Glasübergangstemperatur (T_g) zwischen 130°C und 160°C in trockenem Zustand, in feuchtem Zustand liegt die T_g allerdings bei 80°C bis 100°C .¹²⁹ Oberhalb dieser Temperaturen wird üblicherweise die T_g der Ionomere (je nach Ionomer) überschritten und die Eigenschaften verschlechtern sich. Ionomere mit kurzen Seitenketten haben eine höhere T_g und können somit bei höheren Temperaturen betrieben werden. Auch mit alternativen (z.B. PBI basierten)¹³⁰ Ionomeren kann die PEMFC bei höheren Temperaturen betrieben werden. Der Vorteil der höheren Temperaturen liegt vor allem in der höheren Geschwindigkeit der Reaktionen am Katalysator und der besseren Wärmeabfuhr.

Stöchiometrie:

Dieser Abschnitt wurde in Anlehnung an „Just another Fuel Cell Formulary“ von Alexander Kabza zusammengefasst.¹³¹ Die Gase, die Reaktanden, welche der Brennstoffzelle zugeführt werden, werden durch die elektrochemischen Prozesse verbraucht. Der Verbrauch von Reaktanden, der Stoffmenge \dot{n} , ist in Anlehnung an das Faraday Gesetz in [11] beschrieben. I beschreibt den Strom, welcher aus dem System gezogen wird, N die Anzahl an Einzelzellen, z den Elektronenübergang und F entspricht der Faradaykonstante mit 96485 As / mol.

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{I \cdot N}{z \cdot F} \quad [11]$$

Dadurch ergibt sich durch den Übergang von 4 Elektronen bei der Sauerstoffreduktion $\dot{n}_{O_2} = 0,5 \dot{n}_{H_2}$. Die Stöchiometrie λ beschreibt das Verhältnis aus verfügbarem Reaktant und verbrauchtem Reaktant. Dieser müsste wie in [12] beschrieben über 1 liegen. Der Massenstrom muss immer größer sein als das verbrauchte Gas.

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{Versorgung}}{\dot{n}_{Verbrauch}} > 1 \quad [12]$$

Die Stöchiometrie der Gase hat einen hohen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle. Es ist ratsam für einen ausreichenden Massenstrom, also einen Überschuss an Sauerstoff zu sorgen, da die ORR langsamer abläuft. Vor allem bei der Verwendung von Luft ist auf ein korrektes Verhältnis zu achten. Von Kim et al. wurde dementsprechend ein niedriger Spannungsverlust bei höherer Stöchiometrie für O_2 gefunden.¹³²

Co- oder Counterflow:

Die PEMFC kann mit Co- oder Counterflow betrieben werden. Die Gase könne die Eingänge auf derselben Seite des Strömungsfeldes haben (Coflow) oder aber gegenläufig (Counterflow) betrieben werden.

Luftfeuchtigkeit

Die Luftfeuchtigkeit spielt für die Protonenleitfähigkeit in den Elektroden und der Membran eine große Rolle. Der Widerstand der Membran nimmt mit höherer Luftfeuchte deutlich ab.¹³³ Auch muss eine konstante Luftfeuchtigkeit gewährleistet werden, da Änderungen der Luftfeuchtigkeit ein Schwellen und Austrocknen des Ionomers

zufolge haben und somit für mechanischen Stress sorgen. Die (relative) Luftfeuchtigkeit ist dicht an die absolute Temperatur gekoppelt.

Vergiftung der PEMFC/ Reinheit der Gase

Verunreinigungen können zu einer Vergiftung der Elektroden und/oder der Membran führen, was zu einer Leistungsreduktion oder sogar zu einem kompletten Ausfall der PEMFC führen kann. Vor allem Pt ist sehr anfällig für eine CO Vergiftung, andere Katalysatoren können toleranter gegenüber CO sein. CO adsorbiert an der Platinoberfläche und blockiert so die Reaktionszentren für die H₂-Oxidation.¹³⁴ Neben CO können H₂S, NH₃ und CO₂ sowie Metallionen wie Fe³⁺ und Cu²⁺ als Verunreinigungen vorhanden sein und schon ein geringer Gehalt führt zu drastischen Leistungsverlusten.¹³⁵

Stationärer oder dynamischer Betrieb

Eine PEMFC kann stationär, d.h. bei einer bestimmten Last oder dynamisch, mit veränderlicher Last, betrieben werden. Von der EU wurde mit mehreren Forschungseinrichtungen und Industriepartnern ein Testzyklus für den dynamische Betrieb (Fuel Cell Dynamic Load Cycle (FC-DLC)) entwickelt, welcher auf die Anwendung der PEMFC im Automobilen Bereich abzielt und als harmonisierter Test in der EU geplant ist. Stationärer Betrieb ist für den Einsatzbereich in Kraftwerken o.ä. ausschlaggebend, wobei dynamischer Betrieb bei den meisten Einsatzbereichen für den Endanwender relevant ist.¹³⁶ Von Kim et al. wurde eine empirische Gleichung [13] publiziert, die eine Reihe von Parametern (Temperaturen, Stöchiometrie und Drücke) beschreibt und auf Gültigkeit überprüft wurde und dabei die experimentellen Daten sehr gut erfasste.^{137,138} Die Ausgangsformel, wurde von Srinivasan et al.¹³⁹ aufgestellt und wurde durch Kim et al. um die Parameter m und n ergänzt. Der Zusammenhang zwischen Zell-Potential und Stromdichte war mit der Ausgangsformel bis zu dem Ende des ohmschen Bereichs zu beschreiben.^{137,139} Das Einführen der zusätzlichen Parameter m und n beschreibt zusätzlich den Massentransport limitierten Bereich.

$$E = E_0 - b \cdot \log i - Ri - m \cdot \exp(ni) \quad [13]$$

In der Formel ist $E_0 = E_{rev} + b \log i_0$, wobei E_{rev} das reversible Potential ist, sowie m und b die Parameter der Tafelauftragung der ORR sind. Ri entspricht dem ohmschen Widerstand.

Die Analyse des Betriebs ist wichtig, um einen optimalen Betrieb über lange Zeiten zu gewährleisten und Abweichungen schnell zu erkennen. Durch in-situ oder in-operando Analysen können außerdem Degradationserscheinungen untersucht werden, um mögliche Vermeidungsstrategien zu etablieren. In-situ Messungen beschreiben Untersuchungen, welche am System, aber ohne Betrieb durchgeführt werden. Im Gegensatz dazu beschreiben in-operando Untersuchungen eine Messung während des laufenden Betriebs.

Der Betrieb einer PEMFC kann in-operando, also während des Betriebs ohne Unterbrechung, über folgende Methoden untersucht werden:

- Spannungsverlauf
- Stromdichteverteilung mit segmentierten Komponenten^{140,141}
- Gaschromatographie, Massenspektroskopie¹⁴²
- Röntgenabsorption¹⁴³
- Röntgentomographie¹⁴⁴
- Raman, IR-Spektroskopie¹⁴⁵
- SANS¹⁴⁶
- Neutronenabbildung¹⁴⁷

Der Spannungsverlauf gibt Aufschluss über die Stabilität und die mögliche Degradation (Kombination der Effekte), sichtbar durch einen Spannungsverlust der PEMFC über die Zeit. Eine lokale Analyse kann über segmentierte Komponenten der PEMFC bewerkstelligt werden. Über ein segmentiertes PCB kann lokal in einzelnen Segmenten die Stromdichte aufgezeichnet werden, was einen Aufschluss über lokale Degradationserscheinungen geben kann.¹⁴⁸ Die Gase können über Gaschromatographie und Massenspektroskopie analysiert werden. Mit einer online Massenspektroskopie¹⁴⁹ können entstandene Degradationsprodukte kontinuierlich analysiert werden. Allgemein kann auch die Gasdiffusion durch die Zelle, das Produktwasser untersucht und die Temperatur gemessen werden. Fluoridemissionen können über ionenselektive Elektroden gemessen werden.¹⁵⁰ Röntgenabsorption und -fluoreszenz kann zur Messung der Oxidationsstufen verwendet werden.¹⁴³ Außerdem werden Spektroskopie- und auch abbildende durchstrahlende Tomographieverfahren in-operando verwendet. In-operando beschreibt das System im Betrieb, wobei in-situ das System in seinem

betriebsbereiten Zustand beschreibt, ohne dass ein Betrieb erfolgt. In-Situ können u.a. folgende Methoden verwendet werden:

- Polarisationskurven
- Zyklische Voltametrie (engl. Cyclic Voltametry, CV)¹⁵¹
- Impedanzspektroskopie¹⁴⁵

In-situ Methoden werden im System, aber unterbrochenem Betrieb durchgeführt. Dies ist für eine elektrochemische Charakterisierung nötig, da während dem Betrieb keine zusätzliche Last angelegt werden kann. Polarisationskurven werden aufgenommen, um die Leistung und Änderungen der Überspannungen der PEMFC zu charakterisieren. Über die Polarisationskurve können viele Information des Betriebs der PEMFC interpretiert werden. Die Polarisationskurve kann auch zum Optimieren des Betriebs verwendet werden.¹⁵² Änderungen in den Überspannungen können beobachtet werden. Über die Spannungsverluste kann der Verlust an aktiver Fläche berechnet werden.¹⁵³ Wobei mehrere Faktoren zu einem Spannungsverlust beitragen. Die katalytischen Schichten können mit zyklischer Voltametrie (engl. Cyclic voltametry, CV) analysiert werden. Die elektrochemisch aktive Fläche (engl. electrochemical surface area; ECSA) der Elektroden kann z.B. über die Peakanalyse der CV bestimmt werden und z.B. vor und nach Betrieb verglichen werden. Bei der CV wird das Potential zwischen zwei Punkten in positiver und negativer Potentialrichtung verändert. Dabei werden Prozesse sichtbar, die bei ansteigendem und abfallendem Potential an der Oberfläche des Katalysators ablaufen. Die wichtigsten Prozesse sind bei einer PEMFC Elektrode die Ad- und Desorption von Wasserstoff (unterschiedlich für die verschiedenen Orientierungen der Pt Oberflächen) und Sauerstoff und die Bildung und Auflösung von Platinoxid. Bei höheren Potentialen sieht man die Entwicklung der Gase. Die einzelnen Widerstände werden über elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. Über EIS kann das gesamte Brennstoffzellensystem analysiert werden. Es wird eine Gleichspannung mit einer kleinen Wechselfspannung überlagert und die Stromantwort aufgezeichnet. Das nun, über einen bestimmten Frequenzbereich erhaltene Spektrum, kann z.B. über ein Ersatzschaltbild, das für die realen Komponenten stehen soll, beschrieben werden. Die Änderungen der einzelnen Elemente, wie z.B. Kondensator, ohmscher Widerstand oder Induktivität zeigt eine Änderung des realen Systems auf. EIS kann sowohl als Analyse nach Betrieb als auch als in-situ Analyse verwendet werden. Typischerweise werden EIS Spektren als Bode- oder Nyquist-Plot dargestellt. Die

Bode Darstellung stellt den Phasenverlauf und den Betrag der Gesamtimpedanz über die Frequenz dar. Die Nyquist Darstellung stellt den Imaginärteil der Impedanz über den Realteil dar. Wagner et al. haben über EIS mehrere Elektroden, die mit dem Trockensprühverfahren vom DLR entwickelt wurden, untersucht. Es war möglich, den positiven Einfluss von einem höheren Gehalt an Elektrolyt in der Kathode, sowie den Einfluss der Gaszusammensetzung zu erfassen.¹⁵⁴ Mit EIS kann die Änderung vieler Eigenschaften der Brennstoffzelle verfolgt werden, womit sich die EIS zu Untersuchung von Degradationsprozessen der gesamten MEA eignet.¹⁵³

Ex-Situ, vor allem post-mortem, werden u.a. folgende Methoden verwendet:

- REM/TEM
- AFM
- Ir-/Raman Spektroskopie
- Andere Spektroskopie-Methoden

Ex-situ können alle Bildgebungsmethoden, Spektroskopieverfahren und chemische Analysen verwendet werden. Für die meisten ex-situ Untersuchungsmethoden, um die einzelnen Komponenten zu untersuchen, müssen die Brennstoffzellen zerlegt werden und auch, je nach gewünschtem Bereich, die MEAs weiter zerstört werden. Um die Membran untersuchen zu können, muss ein Querschnitt oder Ähnliches angefertigt werden. Es gibt nahezu unendliche Möglichkeiten zur Analyse der PEMFC, es kann hier nicht auf jeden einzelnen Fall separat eingegangen werden.

Der Dauerbetrieb einer PEMFC wird durch Degradation der Zellkomponenten verkürzt. Für alle Komponenten der PEMFC sind Degradationsmechanismen bekannt. Typischerweise wird bei dem Brennstoffzellenbetrieb eine Abnahme der Zellspannung beobachtet und als ein wichtiger Faktor zur Charakterisierung und Vergleich der MEAs herangezogen. Bei den Spannungsverlusten muss zwischen reversiblen und irreversiblen Spannungsverlusten unterschieden werden.¹⁵⁵ Irreversible Spannungsverluste können durch folgende Prozesse bestimmt sein:

- Kohlekorrosion
- Platindegradation
- Degradation des Ionomers in der Membran und den Elektroden

Reversible Spannungsverluste können durch eine geeignete Prozedur wieder rückgewonnen werden.¹⁵⁵ Wichtig ist es, die Prozesse aufzuklären, auf denen die Spannungsabnahme beruht. Reversible Spannungsverluste können vor allem durch folgende Prozesse bestimmt werden¹⁵⁵:

- Wasser, welches den Massentransport zum Katalysator blockiert. Dieses muss durch Spülen mit trockenem Gas entfernt werden.
- (Kleine) Membranbeschädigungen, können durch eine höhere Feuchte verschlossen werden. Dadurch werden die Beschädigungen mit Wasser blockiert und die mechanische Beanspruchung wird reduziert.
- Die Anodenkatalysatoren können vergiftet sein, was durch ein Erhöhen des Potentials an der Anode wieder verbessert werden kann. An der Kathode bildet sich Platinoxid oder der Katalysator wird durch Produkte aus der Ionomerdegradation blockiert, in beiden Fällen kann niedrigeres Potential die Situation verbessern.

Vor allem die Elektroden und die Membran sind anfällig für Degradation, was zu einer schlechteren Leistung durch einen Spannungsabfall, zur verkürzten Lebensdauer oder sogar zu einem Totalausfall der PEMFC führen kann.

Für eine schnelle Komponentenentwicklung wurden beschleunigte Tests (engl. Accelerated Stress Tests, AST) entwickelt, da ein Test für einen stationären Betrieb oder für einen Brennstoffzellenbus alleine für den Wasserstoff rund 2 Millionen Dollar verschlingen würde.¹⁵⁶ Für die Protokolle sei auf die Veröffentlichung von Wu et al. und die darin zitierte Literatur verwiesen.¹⁵⁶ Die Einflüsse des Betriebs führen zu einer Degradation der einzelnen Zellkomponenten, die Elektroden und die Membran/Ionomere sollen nachfolgend einzeln besprochen werden. Neben den Elektroden und den Ionomeren können auch die weiteren Komponenten in einer PEMFC Degradationsprozessen unterliegen. Unter anderem können die GDLs, die metallischen Komponenten wie Bipolarplatten und Verschraubungen degradieren. Bei GDLs kann eine mechanische und chemische Degradation beobachtet werden. Die chemische Degradation bedingt eine Reduktion der Hydrophobie.¹⁵⁷ Dies kann durch ein Abbau oder durch ein Ausschwemmen von PTFE verursacht werden. Abbildung 23 zeigt eine allgemeine Übersicht der Degradation der einzelnen PEMFC-Komponenten. Die Korrosion von Bipolarplatten kann je nach Material zu weiterführendem Problem in den MEA-

Komponenten führen, da durch die meisten Metallionen eine Degradation z.B. der Membran beschleunigt wird. Degradationsprodukte können den Katalysator vergiften. Platinauflösung kann zu Ablagerungen in der Membran führen und hier auch die Geschwindigkeit der Alterung beeinflussen.

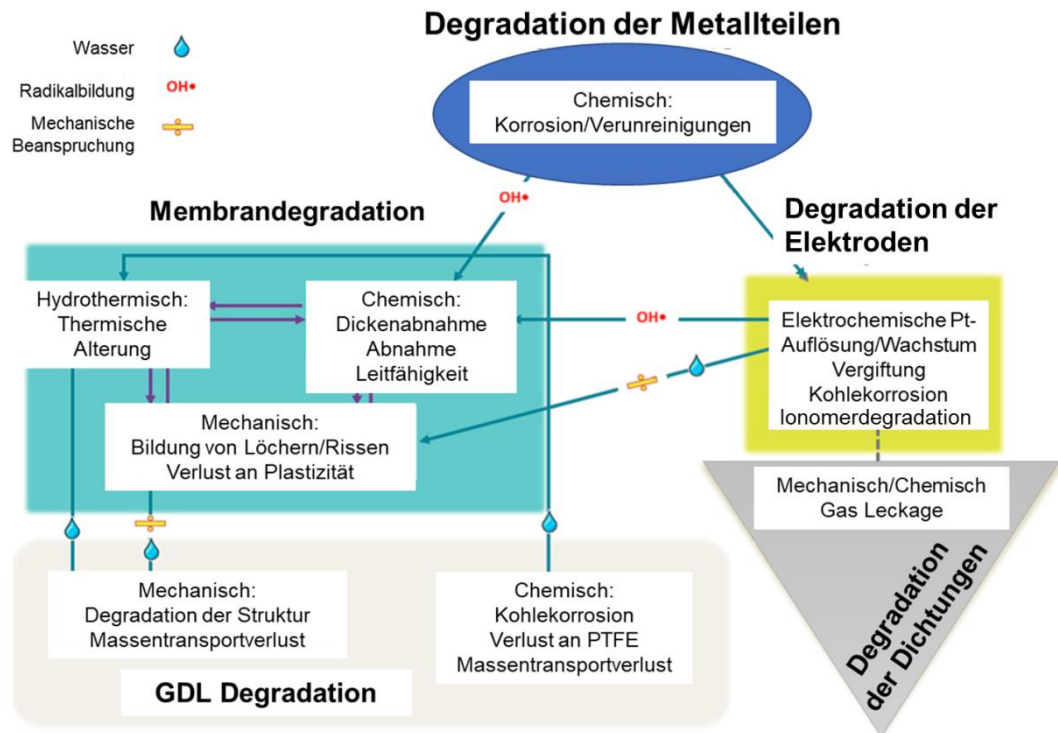


Abbildung 23: Allgemeine Übersicht der Degradation von den einzelnen PEMFC-Komponenten. (Übersetzt von Zaton et al.¹⁵⁸)

2.2.2 Ionomer Degradation

Die Degradation vom Ionomer kann mehrere Ursachen haben:

- Chemisch (Radikale)
- Mechanisch (Schwellung)
- Hygrothermisch (Austrocknung)

Ionomerdegradation wurde hauptsächlich für die Membran beschrieben, doch kann das Ionomer in den Elektroden den gleichen Mechanismen ausgesetzt sein. Die Bedingungen beim Brennstoffzellenbetrieb, wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur,

Zellspannung sowie Änderungen dieser bilden den Ursprung für die Polymerdegradation. Makroskopische Beschädigungen bei der Handhabung der MEAs können auch einen Ausgangspunkt für mechanische Belastungen sein.

Die Radikalbildung, von $\text{HO}\cdot$, $\text{H}\cdot$ und $\text{HOO}\cdot$, welche besonderes bei trockeneren und heißen Bedingungen oder durch Verunreinigungen mit Metallionen führt zu einem Angriff des Ionomers an mehreren Stellen.¹⁵⁹ Dieser Angriff des Ionomers führt zu einem messbaren Anteil von HF im Kreislauf.¹⁶⁰ Die Membrandegradation führt zu einer Ausdünnung der Membran, Rissen und Löchern was den Gasübergang erhöht und wiederum die Radikalbildung erhöht. Die Degradationsmechanismen resultieren in einem Spannungsverlust der PEMFC und damit in einem Leistungsverlust.¹⁶¹ In Abbildung 24 sind diese Zusammenhänge nach Ref. ¹⁶² grafisch dargestellt.

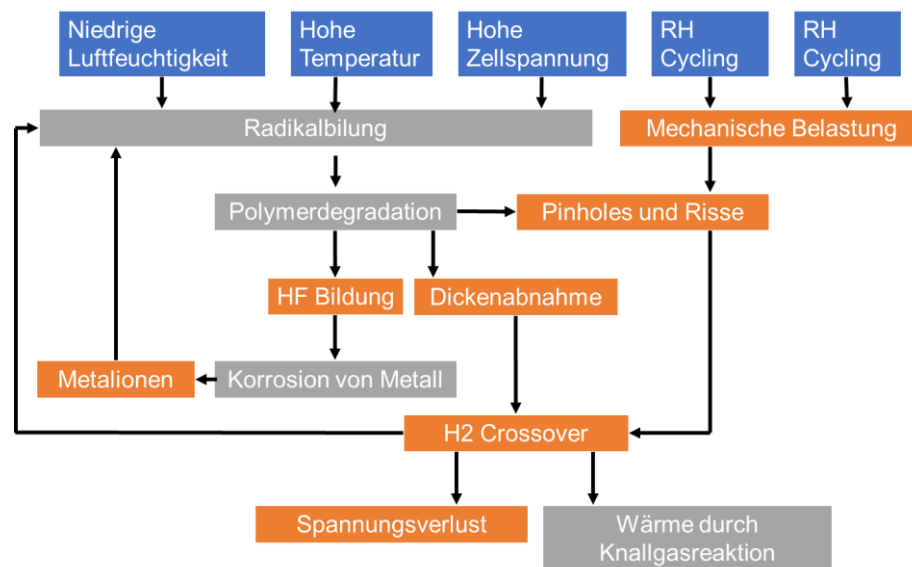


Abbildung 24: Stressfaktoren (blau), Degradationsmechanismen (grau) und messbare Auswirkungen (orange) nach de Bruijn et al. ¹⁶².

Im Folgenden sollen die verschiedenen Degradationsmechanismen der Membran und die Effekte besprochen werden. Viele der Prozesse laufen parallel ab und es führen mehrere Degradationsprozesse zu den messbaren Effekten.¹⁶² Die Bedingungen spielen für die Membrandegradation eine entscheidende Rolle. Wie bei allen chemischen Prozessen erhöht z.B. ein Erhöhen der Temperatur deutlich die Degradationsrate.

Grundlegend kann zwischen mechanischer und chemischer Degradation unterschieden werden. Chemische Degradation der Membran kann durch Angriffe von Radikalen an unterschiedlichen Stellen des Polymers stattfinden. Fremdionen, die durch

Sulfonsäuregruppen. Wenn terminale Carboxygruppen vorhanden sind, können diese ebenfalls angegriffen werden, was zu einer Verkürzung der Hauptkette und damit zu einer Reduktion der Stabilität und allgemein zu einer Reduktion der Ionomermasse führt. Vor allem das Hydroxylradikal greift hier mit 72% „Ausbeute“ die PFSA an.¹⁶⁴ Aber auch an den ternären Kohlenstoff-Atomen kann eine Abspaltung der Kette erfolgen.

Der präferierte Angriff der Seitenkette im Vergleich zur Hauptkette wurde von Schulze et al. mit XPS Untersuchungen beschrieben.¹⁶⁵ Der Angriff der terminalen Carboxygruppen welcher zu einer „Abspaltung“ („Unzipping“) der Hauptkette führt wurde von Curtin et al. veröffentlicht.¹⁶⁶ Der Einfluss von Gegenionen, z.B. den Fe katalysierter Angriff der Sulfonsäuregruppe, und H_2O_2 wurde außerdem von Kadirov et al. beschrieben.¹⁶⁷ Die Membranhersteller konnten durch die sogenannte „chemische Stabilisierung“ die Stabilität der Membran deutlich verbessern. Dabei werden die terminalen Carboxygruppen über eine Fluorierung „entfernt“ und somit ein Teil der angreifbaren Gruppen.¹⁶⁸ Die zugehörige Reaktionsgleichung ist in Abbildung 27 dargestellt. Es bleiben weiterhin das ternäre Kohlenstoffatom, die Etherbindungen und die Sulfonsäuregruppe angreifbar.

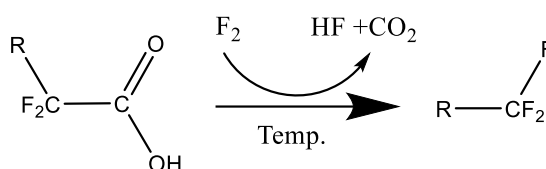


Abbildung 27: Chemische Stabilisierung

Eine Dickenabnahme der Membran wurde in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben^{169, 161} und kann durch den chemischen Angriff der Radikale erklärt werden. Die Degradation des Ionomers durch Radikalbildung wurde von mehreren Gruppen experimentell und simulativ^{164, 159, 170, 171, 172, 173} untersucht. Wenige Studien beschreiben die Degradation des Ionomers in den Elektroden. Ionomerdegradation in den Elektroden wurde von Zhang et al. für die Degradation der größeren Ionomerinseln berichtet.¹²⁰ Eine Restrukturierung von Ionomer in der Kathode wurde von Venkatesan et al. beschrieben.¹⁷⁴ Liu et al. schlussfolgerten aus der gestiegenem Gasübergang, dass der Hauptgrund der Degradation Ihrer Zelle die Degradation der Membran ist.¹⁷⁵ Die irreversiblen Spannungsverluste werden einer Degradation des Ionomers sowie Pt/C zugeordnet.¹⁷⁵ Silva et al. haben mit EDX einen starken Verlust an Fluor und

gleichzeitig eine deutliche Dickenabnahme der Elektroden gemessen.¹⁷⁶ Andersen et al. haben mit XPS eine Ionomerdegradation in den Elektroden beobachtet.¹⁷⁷ Zhang et al. modellierten die Ionomerdegradation.¹⁷⁸ Gaumont et al. untersuchten die Protonenleitfähigkeit der Elektroden und haben keinen Unterschied vor und nach Betrieb feststellen können.¹⁷⁹ Kaddouri et al. beschreiben eine Degradation der Seitengruppen der PFSA in der Anode und Kathode.¹⁸⁰

Radikalfänger oder die oben beschriebene chemische Stabilisierung können für eine Reduktion der Ionomerdegradation verwendet werden. Als Radikalfänger kommen vor allem CeOx Nanopartikel zum Einsatz. Diese können durch die Hydroxyl Radikale von Ce³⁺ zu Ce⁴⁺ oxidiert werden, reduziert wird Cer wieder durch H₂O₂.¹⁸¹ Dadurch verringert sich der Spannungsverlust deutlich und die MEAs können länger betrieben werden.¹⁸¹ Mechanische Degradation kann durch Schwankungen in der Temperatur und/oder der Luftfeuchtigkeit entstehen. Die Membran schwillt und trocknet aus, was zu einem höheren Risiko von der Ausbildung von Löchern in der Membran führt.¹⁸² Durch die Änderung der Dimensionen der Membran kann außerdem eine Ablösung der Elektroden stattfinden.¹⁸³

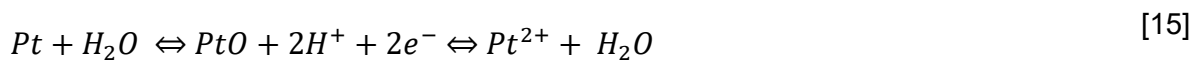
2.2.3 Degradation der Elektroden

Die Potentiale und oxidative/reduzierende Umgebung führen unvermeidlich zu einer Degradation der Elektrodenmaterialien. Die Stabilität und Degradation der Elektroden ist aktuell im Fokus der Forschung, da eine gewisse Stabilitätsdauer, je nach Anwendungszweck gefordert wird. An den Elektroden treten hohe Potentiale auf, an der Kathode während des Betriebs, an der Anode durch ein Umkehren der Spannung, welches beim Ausschalten der Zelle(n) auftreten kann. Neben den hohen Potentialen kann auch in den Elektroden die Radikalbildung zu Degradation führen. Verunreinigungen der Gase oder Korrosionsprodukte können einen Leistungsverlust bzw. eine Degradation beschleunigen. Die Methoden für eine post-mortem Analyse der Elektroden können die verschiedene Mikroskopiemethoden, wie REM^{117,184,185}, TEM^{112,121,186} und AFM, sowie spektroskopische Techniken wie IR, XPS^{185,187,188}, Neutronenreflexion¹⁸⁹, BET und DSC¹⁹⁰ sein.

In den Elektroden wurden ausgehend von diesen Methoden mehrere Degradationsmechanismen beschrieben:

- Verlust der Pt-Oberfläche in den Elektroden
- Pt-Auflösung und Abscheidung
 - Pt in der Membran
 - Pt im Ionomer in den Elektroden
 - Pt Partikel Migration und Agglomeration
- Kohlenstoffkorrosion an der Anode/Kathode → Ausdünnen der Elektroden
- Abbau von Ionomeren in Elektroden.

Aber auch in-situ oder in-operando können Degradationen der Elektroden schon während des Betriebs erahnt werden. Die Degradationsmechanismen laufen teilweise parallel ab. Ein Verlust an Pt-Oberfläche kann auf ein Wachstum der Platinpartikel, eine Restrukturierung des Ionomers, einer Vergiftung der Elektroden oder auf eine Auflösung und Abscheiden des Platins in der Membran hinweisen. Die Reaktionen der Platinauflösung sind in Gleichungen [14] und [15] beschrieben:¹⁹¹



Die Platinauflösung ist potentialabhängig. Nach dem Pourbaix Diagramm¹⁹² sollte darauf geschlossen werden, dass Pt im PEMFC Betrieb stabil ist. Experimentell wurde aber herausgefunden, dass sich Platin bereits ab 0,8 V auflöst.¹⁹³ In der Betrachtung im Pourbaix-Diagramm wird nicht die Nanostruktur, Quantität und die Kinetik der Auflösung einbezogen.¹⁹⁴

Die Einflussfaktoren, die eine Abweichung von der Nernst Gleichung begünstigen, sind unter anderem: Elektrisches Potential, Temperatur, pH-Wert, Elektrolytzusammensetzung, Atmosphäre, Lösungsmittel und Morphologie.^{194,195} Außerdem lösen sich kleine Platinpartikel, wie sie in den PEMFC Elektroden verwendet werden, durch die höhere Anzahl an niedriger koordinierten Stellen schneller auf.¹⁹² Kleine Platinpartikel < 5 nm werden direkt von Pt zu Pt²⁺ oxidiert, wobei größere Platinpartikel erst zu Platinoxid oxidiert werden.¹⁹⁶ In Abbildung 28 ist die Abhängigkeit des Auflösungs potentials von

der Partikelgröße dargestellt. Die Platinauflösung wird hauptsächlich an der Kathode stattfinden, kann aber auch durch ein „cell reversal“ oder Start/Stopp Prozeduren mit Spannungsspitzen an der Anode stattfinden. Neben der Auflösung der Platinpartikel ist ein Wachstum der Platinpartikel über die Betriebszeit beobachtet worden.^{197,198}

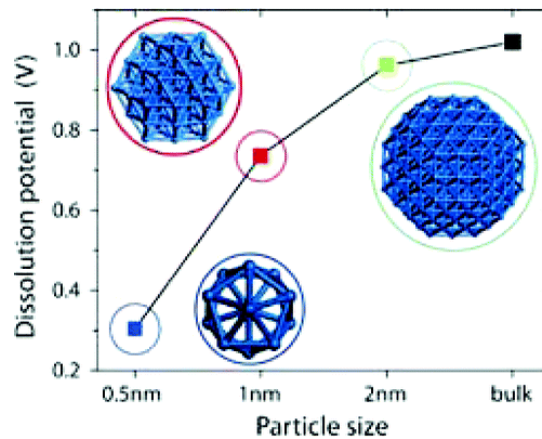


Abbildung 28: Abhängigkeit des Auflösungs potentials von der Pt-Partikelgröße.¹⁹⁶

Abbildung 29 zeigt schematisch die Platinauflösung mit Abscheidung in der Membran, das Platinpartikelwachstum sowie den Einfluss der Degradation der Ionenschichten. Dünnere Ionenschichten unterdrücken die Auflösung von Platin teilweise.¹⁹⁷

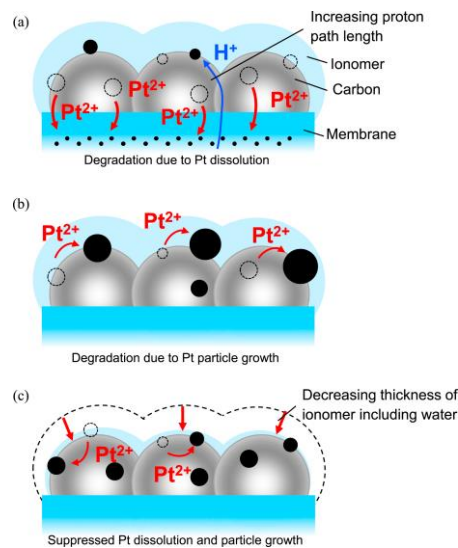


Abbildung 29: Möglichkeiten der Platindegradation.¹⁹⁷

Bei einem Wachstum der Pt-Nanopartikel verringert sich das Oberflächen/Volumen Verhältnis und es wird eine geringere Aktivität nach Betrieb beobachtet (Volumen/Masse-Verhältnis). Eine Zunahme der Größe der Platinpartikel nach Betrieb wurde z.B. von Zhao et al. in einer Abhängigkeit von der Membrandicke beobachtet.¹⁹⁹

Bei dünnen Membranen wird eine höhere Wasserstoffpermeation beobachtet, welche den Partikelwachstum beünstigt.¹⁹⁹ Die erhöhte Wasserstoffpermeation ist auch ein Grund für die erhöhte Degradation bei OCV Bedingungen.²⁰⁰

Pt-Ionen, die sich nicht an den Agglomeraten in der Elektrode abscheiden wandern in die Membran und bilden dort je nach Potential typischerweise ein Platinband aus. Von Helmly et al. wurde neben dem Abscheiden von Platin in der Membran auch eine Abnahme der Elektroden- und Membrandicke beobachtet, wobei die relative Abnahme von der Ausgangsdicke der Membran abhängt.²⁰¹ Platinabscheidungen in der Membran können den Ionomerabbau begünstigen.²⁰² Aber auch konträre Aussagen sind in der Literatur zu finden, welche eine positive Wirkung von Platin in der Membran beschreiben.¹⁵⁰ Platin in der Membran kann als Wasserstoffsperrbarriere wirken und führt in Kombination mit hygroskopischen Partikeln zu einer Befeuchtung der Membran.²⁰³ Die Abscheidung des Platins wird durch die Reduktion der Pt²⁺-Ionen mit Wasserstoff begünstigt. Deswegen ist auch die Lokalisation des Platinbandes von den Partialdrücken von H₂ und O₂ abhängig.²⁰⁴ [16] und [17] beschreiben die Wiederabscheidung von Pt Ionen durch die Reduktion mit Wasserstoff.¹⁹³



Neben einem Abscheiden in der Membran kann Platin auch im Elektrodenionomer abgeschieden werden und liegt somit elektronisch isoliert vor. Die Korrosion des Trägers ist ein weiterer Degradationsmechanismus, der hauptsächlich an der Kathode bei dem höheren Potential auftritt und wird deutlich durch einen Neustart des Systems beschleunigt.²⁰⁵ Kohlekorrosion ist ein entscheidender Degradationsmechanismus, da das aktive Platin in heutigen Elektroden auf einem Kohleträger aufgebracht ist. Ein Verlust des Kohlenstoffs kann zu einer Verringerung der Aktivität der Brennstoffzelle führen, da die frei liegenden Partikel nicht mehr an der Reaktion teilnehmen können. Kohlenstoff kann thermodynamisch bei Potentialen über 0,2 V vs. RHE zu CO und CO₂ oxidiert werden.²⁰⁶ Die Kohlekorrosion tritt vermehrt bei Start/Stopp Zyklen auf und zieht eine Dickenabnahme der Elektroden und eine Verringerung der Porosität mit sich.²⁰⁷ [18] zeigt die chemische Gleichung der Kohlekorrosion.^{208,209}



Neben der Entwicklung von CO₂ kann auch CO entstehen und auf der Platinoberfläche adsorbieren. Dieses wird allerdings bei Potentialen zwischen 0,6 und 0,8 V weiter zu CO₂ oxidiert.²¹⁰ Durch Verunreinigungen der Gase können die Katalysatoren an Aktivität verlieren. Hier ist auch CO zu nennen, welches zu einem sofortigen Verlust an Leistung führt, wobei sich die Leistung wieder regenerieren kann.²¹¹ Weitere Verunreinigungen, die zu einer drastischen Abnahme der Leistung führen sind SO_x, CO₂, NO_x, organische Substanzen, Ozon, Ammoniak²¹² und H₂S²¹³. Der bei den meisten Verunreinigungen vorherrschende Mechanismus ist eine starke Adsorption auf Platin und der daraus resultierenden Blockierung der Oxidation von Wasserstoff bzw. der Reduktion von Sauerstoff.

2.3 Rasterkraftmikroskopie

Das AFM wurde erstmals im Jahr 1986 von Binnig et al. vorgestellt.²¹⁴ Ähnliche Aufbauten wurden aber schon 1929 von Schmalz beschrieben. Es kann als eine Weiterentwicklung des Rastertunnelmikroskopes (engl. scanning tunneling microscope, STM), bei dem nur leitfähigen Proben untersucht werden können, gesehen werden. Das Messprinzip des STM beruht auf dem konstant gehaltenen Tunnelstrom zwischen STM-Sonde und leitfähiger Probe, wodurch man ein Höhenprofil erhält. In der ersten Version des AFMs wurde nicht wie heute ein Laser mit Photodioden zur Messung der Auslenkung verwendet, sondern eine STM-Spitze. Das AFM selbst kann man sich wie einen Plattenspieler vorstellen, der eine Oberfläche mit einer dünnen Spitze abtastet. Durch die Auslenkung des Federbalkens werden die Höheninformationen der Probe gemessen. Beim Scannen wirken atomare Wechselwirkungen zwischen der Spitze und Probe. Durch die Eigenschaft, dass die Sonde bei dieser Art der Mikroskopie direkten Kontakt zu der Oberfläche haben kann, ist das AFM nicht nur ein Gerät, um die Topografie abzubilden, sondern es können auch die Wechselwirkungen zur Spitze und damit Eigenschaften von Materialien gemessen und verglichen werden. Besonders die Auflösung im Nanometermaßstab kombiniert mit mechanischen und elektrischen Eigenschaften macht das AFM einzigartig. Das AFM kann bis in den Bereich der atomaren Auflösung vordringen, nur das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und das STM bieten eine noch höhere laterale Auflösung. Der Messbereich ist durch den verwendeten Scanner eingeschränkt. Typischerweise sind Scanner mit einem größeren Messbereich ungenauer für Messung kleiner Messbereiche. In der wissenschaftlichen Forschung wird das AFM immer häufiger verwendet. Dies wird anhand der stetig wachsenden Anzahl an Publikationen deutlich. In Abbildung 30 ist die Anzahl der Veröffentlichungen für die jeweiligen Jahre dargestellt, ausgehend von der Publikation von Binnig im Jahr 1986. Es können an (fast) allen Oberflächen 3D Strukturen mit einer Auflösung im Nanometerbereich gemessen werden, weswegen das AFM in allen (natur-)wissenschaftlichen Bereichen verwendet werden kann. Ausgeschlossen sind Strukturen, die nicht durch die Spitze erreichbar sind. Das können tiefe Löcher, oder Bereiche, die durch Material abgeschirmt werden, sein.

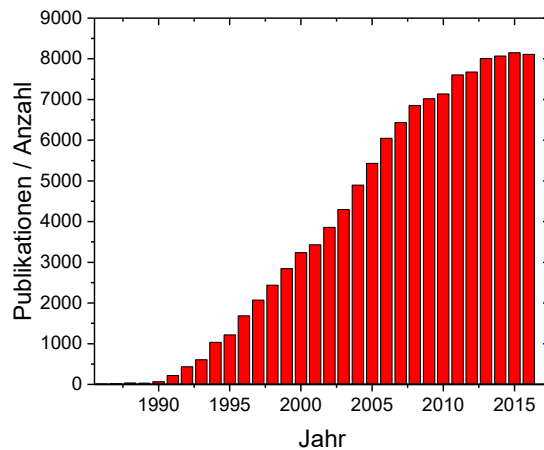


Abbildung 30: Publikationen die hauptsächlich das AFM verwenden (bis 2016).

Andere Methoden, vor allem elektronenstrahlbasierte Methoden, bieten oft nur eine quasi 3D Abbildung, wobei auch hier mehrere Detektoren oder eine Rotation der Probe für eine 3D-Rekonstruktion verwendet werden können. Das AFM wird hauptsächlich für physikalische Grundlagenuntersuchungen und materialwissenschaftliche Untersuchungen verwendet, aber auch biologische Proben können mit dem AFM analysiert werden. Ein Beispiel ist die Untersuchung der menschlichen Desoxyribonucleinsäure (DNS), welche molekular aufgelöst werden kann. Biologische Proben können lebend untersucht werden und müssen nicht für das Vakuum präpariert werden. Auch die Anzahl der Publikationen, in der das AFM zur Untersuchung von Brennstoffzellen-Materialien verwendet wird, steigt stetig. Dies ist in Abbildung 31 dargestellt.

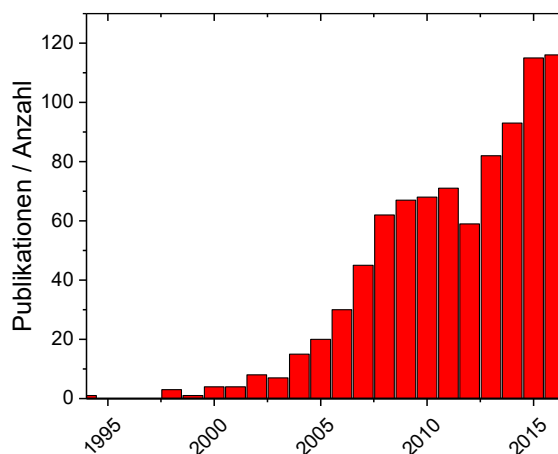


Abbildung 31: Anzahl der Veröffentlichungen, die das AFM zur Untersuchung von Brennstoffzellen verwenden.

Ein Aspekt der Untersuchungen ist die Abbildung von Ionomeren (z.B. ionischen Leitfähigkeit von Membranen)^{105,111,215–218} zu nennen, die im auch in dieser Arbeit im entsprechenden Kapitel besprochen werden. Dafür wird die AFM-Spitze als Nanoelektrode verwendet. Für die Untersuchung der Brennstoffzellenmaterialien können mit dem AFM viele verschiedene Methoden/Modi angewendet werden. Vor allem der Tapping Mode wurde für die Analyse von Nafion verwendet.^{92,33} Die verschiedenen Modi und die allgemeine Funktionsweise sollen nun im Folgenden besprochen werden.

2.3.1 Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops

Allgemein kann man sagen, dass bei dem AFM eine feine Spitze, die an einem Federbalken angebracht ist, über die zu untersuchende Oberfläche rastert und diese durch die Detektion der Auslenkung des Federbalkens abbilden kann. Die Auslenkung des Federbalkens wird über einen reflektierten Laser an geteilten Fotodioden (4-Quadranten) detektiert. Der Fotostrom wird dann durch einen Transimpedanzverstärker in eine Spannung konvertiert. Durch diese Spannung, welche über die Ablenkungssensitivität in nm/V in eine Auslenkung in nm umgerechnet werden kann, kann der Regelkreis gesteuert werden. Als Regelsignal können Amplitude, Phase oder Frequenz der Auslenkung genutzt werden. Die Anpassungen im Controller werden an den Scanner weitergeleitet. Ein allgemeines Schema der Funktionsweise eines AFM ist in Abbildung 32 dargestellt.

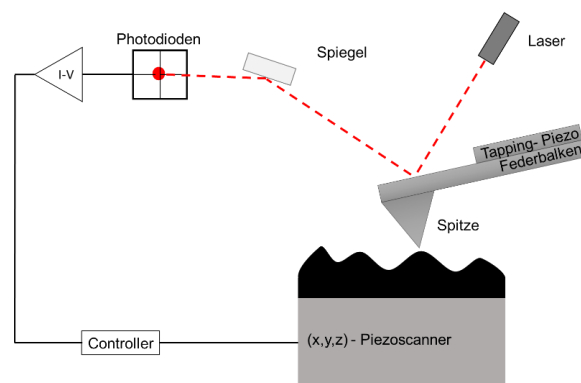


Abbildung 32: Allgemeines Schema der Funktionsweise eines AFM.

In Abbildung 33 ist die Multimode 8 Messkammer mit Sondenhalter und dem, vom Laser angestrahltem, Federbalken am Chip dargestellt. Außerdem ist der Spiegel, an dem der reflektierte Laserstrahl abgelenkt wird, zu sehen.

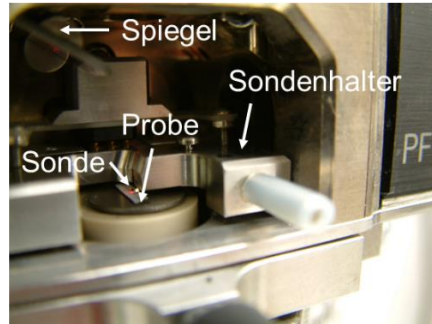


Abbildung 33: Multimode 8 Messkammer mit Sondenhalter und dem, vom Laser angestrahltem, Federbalken am Chip.

Die einzelnen Achsen des Scanners werden typischerweise mit Piezoelementen gesteuert. Bei größeren Messbereichen wird die Limitierung durch die Verwendung der Piezoelemente deutlich. Dies macht sich in einem Bogen in den Messungen bemerkbar welcher durch die Hysterese der Piezoelemente bedingt ist.²¹⁹ Dieser Bogen kann nach der Messung softwareseitig entfernt werden. Die Achsen können mit einem offenen (open-loop) oder geschlossenen Regelkreis (closed-loop) angesteuert werden. Bei einer closed-loop Achse wird die Position mittels eines zusätzlichen Regelkreises (Positionssensor, kapazitiv) kontrolliert und so die Hysterese entfernt oder reduziert. Die AFM Federbalken und Spitzen müssen je nach zu untersuchendem Material und Modus ausgewählt werden, um eine optimale Messung zu gewährleisten und bei der Messung nicht die Spitze oder die Probe zu zerstören.

Das AFM kann in verschiedenen Modi betrieben werden:

- Kontaktmodus: Spitze in direktem Kontakt mit der Oberfläche
- Nicht-Kontaktmodus: Spitze hat keinen Kontakt zur Oberfläche
- Dynamische Modi: Tapping / Peak Force Tapping (mit Kraftkontrolle)

Der Kontaktmodus ist der Standardmodus, bei dem die Spitze im Kontakt die Oberfläche abrastert. Dieser Modus kann für Spitze oder die zu messende Probe destruktiv sein. Beim Nicht-Kontaktmodus hat die Spitze keinen Kontakt zur Oberfläche, wodurch die Auflösung nicht vom Kontakt, sondern ausschließlich von den Wechselwirkungen abhängt. Es können elektrostatische Eigenschaften analysiert werden.²²⁰ Außerdem gibt es dynamische Modi²²¹ bei denen zusätzliche Eigenschaften der Oberflächen

gemessen werden können. Die verschiedenen AFM Modi werden im folgenden Unterkapitel besprochen.

2.3.2 Rasterkraftmikroskop Modi

Auf die verschiedenen AFM Modi soll nun im folgendem näher eingegangen werden. Der erste von Binnig beschriebene Modus des AFM war der Kontaktmodus. Dabei ist die AFM-Spitze in ständigem Kontakt mit der Oberfläche und rastert diese Zeile für Zeile ab. Die Spitze befindet sich im Bereich der abstoßenden Kräfte, siehe Abbildung 34. Die Kräfte zwischen zwei Atomen sollen als Modell für die Annäherung der AFM-Spitze an die Oberfläche dienen, da im Idealfall nur zwei Atome in Wechselwirkung stehen. Die Auslenkung des Federbalkens wird von den Fotodioden detektiert. Im Kontaktmodus kann entweder die Höhe konstant gehalten werden, oder die Höhe des Federbalkens wird geregelt und die Auslenkung wird konstant gehalten.

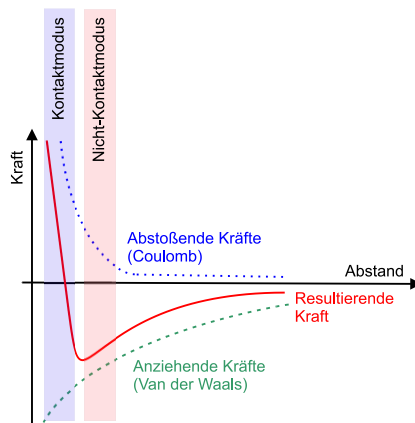


Abbildung 34: Kräfte zwischen zwei Atomen als Modell für die Annäherung der AFM-Spitze an die Oberfläche.

Der Modus mit konstanter Höhe empfiehlt sich nur für flache und harte Proben. Im Nicht Kontaktmodus wird die Spitze in konstanter Höhe über die Probe geführt. Dabei befindet sich die Spitze in der anziehenden Region der Kraftkurve in Abbildung 34. Alle Modi, welche eine Schwingung der Spitze induzieren, werden als dynamische Modi bezeichnet. Der Federbalken wird durch einen Piezokristall bei seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Durch die Van-der-Waals und Coulomb Kräfte zwischen AFM-Spitze und der Probe verschiebt sich die Frequenz, welche als Regelsignal

verwendet wird. Ähnlich funktioniert auch der Tapping Modus, bei dem allerdings die Amplitude der Schwingung so gewählt wird, dass die Spitze einen kurzen Kontakt mit der Oberfläche hat. Die Amplitude wird als Regelsignal des Z-Scanners verwendet. Die Amplitude muss größer als die anziehenden Kräfte gewählt werden. Durch die Dämpfung der Schwingung bei Wechselwirkung mit der Oberfläche kommt es zu einer Phasenverschiebung, welche sich zwar nicht eindeutig einer Materialeigenschaft zuordnen lässt, aber dennoch Unterschiede zwischen Materialien oder in einem nicht homogenen Material offenlegen kann. Beim Tapping Modus wird eine Anregungsfrequenz knapp unterhalb der Resonanzfrequenz gewählt, da sich die Frequenz beim Kontakt mit der Oberfläche durch die Wechselwirkungen ändert und man so einer geringeren Amplitude, und damit einem geringeren Signal, entgegenwirkt. Bei der Auswahl der Sensoren für den Tapping-Modus muss der Q-Faktor beachtet werden. Der Tapping Modus kann für fragile Proben besser geeignet sein, da die laterale Kraft (Reibung) die beim Kontaktmodus auf die Probe wirkt, kleiner ist.

Der von Bruker entwickelte PeakForce Tapping Modus ermöglicht es, die Maximalkraft festzulegen. In Abbildung 35 ist der Aufbau eines AFMs mit PeakForce Tapping und zusätzlicher Strommessung dargestellt. In der Vergrößerung ist der Kontakt zwischen Spitze und Probenoberfläche und der Verlauf der Messung gezeigt.

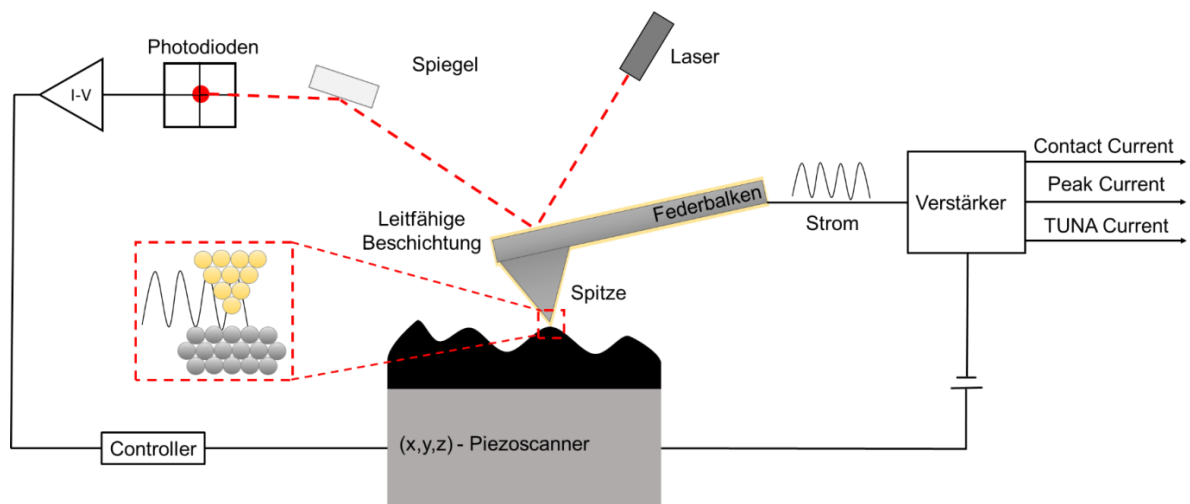


Abbildung 35: AFM mit PeakForce Tapping Modi (QNM, TUNA).

Das Tapping wird vom Scanner durchgeführt, was den Modus unabhängig vom Q-Faktor macht. Im PeakForce Tapping sollte die Spitze so gewählt werden, dass die Federkonstante zu dem zu untersuchenden Material passt, es kann aber grundsätzlich

ein weiter Bereich gewählt werden. Dabei fährt die Spitze einer sinusförmigen Kurve nach. Die Tappingfrequenz liegt bei maximal 2 kHz (in neuen Hochgeschwindigkeits-scannern auch bei 4 kHz), was langsamer ist als die Scangeschwindigkeiten, die mit dem Kontakt- oder Tapping Modus erreicht werden können. Beim PeakForce Tapping gibt es an jedem Messpunkt nur einen kurzen Kontakt mit idealerweise keiner lateralen Kraft, welche hauptsächlich für eine Abnutzung der Spitze oder ein Zerstören der Probe verantwortlich ist

In Abbildung 36a ist die Bewegung der Spitze (komplementär zum Scanner) dargestellt, die resultierende Kraft über der Zeit ist in Abbildung 36 b zu sehen.

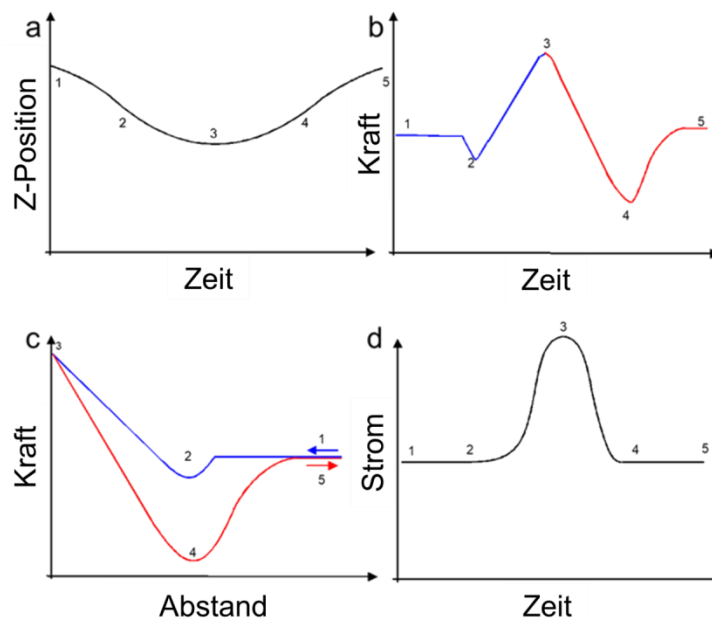


Abbildung 36: a) Z-Position des Scanners b) Kraft über der Zeit c) Kraft-Abstands Kurve d) Strom über den Zyklus.

Bei Punkt 1 ist die Spitze bei der Annäherung an die Oberfläche, Punkt 2 zeigt den Zeitpunkt, an dem die anziehenden Kräfte groß genug sind, um die Spitze auf die Oberfläche zu ziehen, Punkt 3 entspricht der maximalen Kraft, Punkt 4 kann der größten negativen Kraft, die die Spitze vom Ablösen hindert, zugeordnet werden, und an Punkt 5 ist die Spitze wieder vollständig von der Oberfläche gelöst. Die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche kann gegen den Abstand aufgetragen werden. Dann ergibt sich das Bild wie in Abbildung 36 c) dargestellt. Bei den Strommessungen im Peak Force TUNA Modus ergibt sich eine Messung wie exemplarisch in Abbildung 36 d) dargestellt. Der Strom durch die Spitze wird im Lock-in Verstärker zeitlich gemittelt und kann

über drei verschiedene Zeitintervalle integriert werden. Der Kontaktstrom entspricht der Mittelung über die Kontaktzeit zwischen Spitze und Probe (Punkt 2-4). Der Peakstrom entspricht dem Stromwert bei der maximalen Kraft (Punkt 3). Der TUNA Strom wird über den kompletten Zyklus integriert (1-5). Die Kurve in Abbildung 36 c) kann ausgewertet werden, um die nanomechanischen Eigenschaften zu erhalten. Dies ist in Abbildung 37 nach Hiesgen et al. dargestellt.²²² Man erhält über die Auswertung der Kraft-Abstands-Kurve folgende Materialeigenschaften:

- Adhäsion
- Deformation
- Steifigkeit
- Dissipation

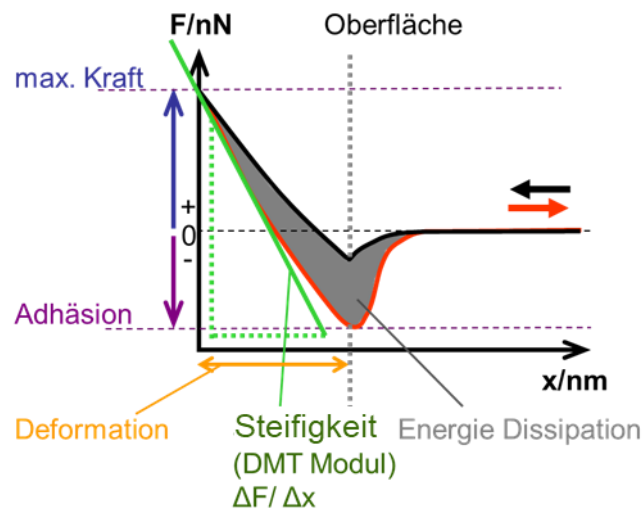


Abbildung 37: Auswertung der Kraft-Abstands Kurve.²²²

Die folgende Beschreibung der einzelnen Materialeigenschaften wurde aus Ref.²²³ zusammengefasst.

Adhäsion

Die Adhäsion entspricht der Kraft, die die Spitze auf der Probenoberfläche hält und entspricht dem Minimum der Rückkurve, also der maximalen negativen Kraft, die auf den Federbalken wirkt. Die Adhäsion wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Unter anderem dem Spitzenmaterial, der Luftfeuchte, der Oberflächenenergie und dem Probenmaterial. Allein schon durch die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche können sich verschiedene Adhäsionskräfte ergeben. In Abbildung 38 ist die

Spitze mit Wasser und dem sich zwischen Probe und Spitze bildenden kapillaren Effekt dargestellt. Es können alle Kräfte, die die Spitze auf der Oberfläche halten, die Adhäsion vergrößern. Die Kräfte können elektrostatischer oder chemischer Natur sein. Auch bei weichen Materialien, bedingt durch ein größeres Eindringen und damit eine größere Kontaktfläche, ist die Adhäsion höher.

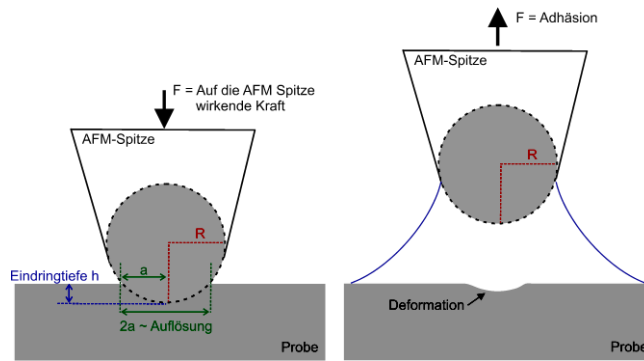


Abbildung 38: Deformation und Adhäsion. Nach Ref²²⁴

Elastizitätsmodul/Steifigkeit

Die Steifigkeit bzw. das Elastizitätsmodul kann unter anderem über das DMT Modell bestimmt werden. Das Modell wurde nach Dejarguin, Müller und Toporov benannt.²²⁵ Für den Fit wird der lineare Bereich der Rückkurve verwendet. Mit [19] kann das Elastizitätsmodul E^* für das Eindringen mit einer kugelförmigen Spitze berechnet werden. Dabei entspricht $F - F_{adh}$ der Kraft abzüglich der Adhäsionskraft. Der Spitzradius wird mit R_{tip} angegeben, die Deformation mit $d - d_0$.

$$F - F_{adh} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R_{tip} (d - d_0)^3} \quad [19]$$

Weitere Modelle für die Auswertung der Steifigkeit sind das Hertz Modell und das Sneddon Modell. Der Unterschied des DMT Modells zum Hertz Modell besteht in der Hinzunahme der Adhäsion in das Modell. Das Sneddon Modell beschreibt anstatt einer Kugel eine Pyramidenform der Spitze.

Deformation

Die Deformation wird definiert als die Tiefe, die die AFM Spitze in die Probe eindringt, und hat plastische und elastische Anteile. In der Kraft-Abstands-Kurve wird die Deformation von dem Punkt des „snap-in“ bei der die Kraft null wird, bis zur maximalen Kraft berechnet.

Dissipation

Die Dissipation beschreibt die Integration der Fläche zwischen Hin- und Rückkurve, also den Energieverlust (Umwandlung in andere Energieform) während des Annäherns und Zurückziehens der Spitze. Bei reiner plastischer Deformation sind Hin- und Rückkurve identisch und nur die Adhäsion hat einen Einfluss auf die Dissipation.

Nun soll kurz auf KPFM eingegangen werden. Die makroskopische Kelvinsonde wurde 1898 von Lord Kelvin entwickelt und beruhte auf dem Prinzip eines Plattenkondensators. Ohne Kontakt haben zwei verschiedenen Materialien ihr spezifisches Fermi-Niveau. Kommen diese Materialien nun in Kontakt entsteht ein Kontaktpotential, welches der Fermi-Level Differenz (CPD, engl. contact potential difference) entspricht, und ein Strom zwischen den Materialien ist messbar. Durch die Regelung des Stroms auf null kann dieses Potential herausgefunden werden. Die Auflösung einer makroskopischen Kelvinsonde ist für viele Anwendungen, wie Solarzellen und Prozessoren nicht mehr ausreichend. Die Kombination der Kelvin-Sonde mit dem AFM kann dieses Auflösungsproblem lösen. KPFM wurde von Nonnenmacher et al. entwickelt.²²⁶ Dabei wird der Federbalken des AFMs als der Sensor, der zwischen Probe und AFM Spitze wirken elektrostatischen Kräfte, verwendet. Es gibt verschiedene Modi des KPFM. Bei allen Modi wird aber eine Spannung (DC) angelegt, um das CPD auf null zu regeln. Diese Spannung entspricht demnach dem CPD. KPFM ist eine Kombination aus nc-AFM und dem Prinzip der Kelvinsonde. In Abbildung 39 ist das Prinzip mit der zugehörigen Regelung dargestellt.

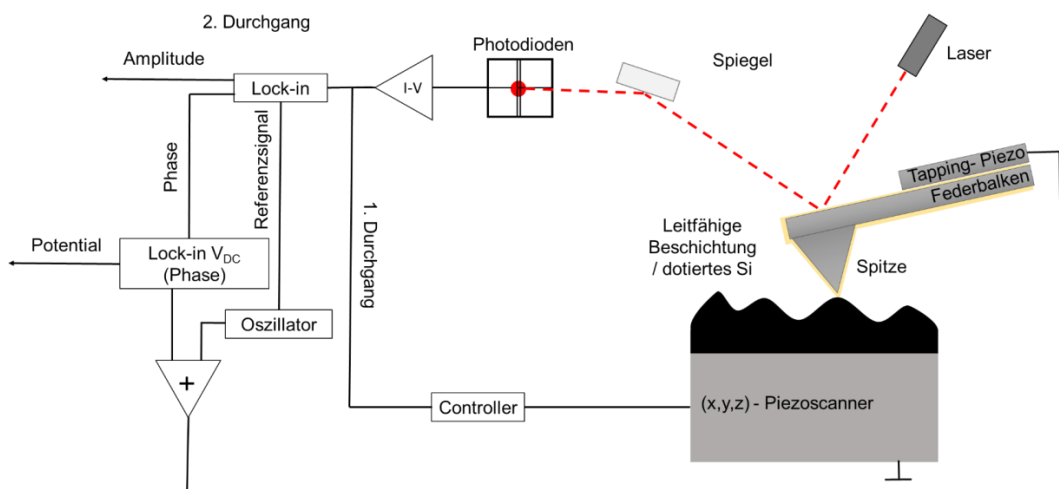


Abbildung 39: Schema des Messprinzips von KPFM.

Der CPD kann, neben einer Amplituden Modulation, über eine FM (Frequenz Modulation) gemessen werden. Gemessen wird bei der FM-KPFM der elektrische Kraftgradient.

Die effektive Federkonstante ändert sich durch das elektrische Feld bzw. den elektrischen Feldgradienten und damit auch die Resonanzfrequenz. Eine Überlagerung des mechanisch, bei der Resonanzfrequenz, angeregten Federbalken mit einer Wechselspannung führt zu zusätzlichen Peaks neben der Resonanzfrequenz. Diese zeigen die Modulation durch den elektrischen Feldgradienten an. Durch den DC BIAS kann die Amplitude dieser Seitenbänder auf null geregelt werden.

Bei PF-KPFM Modus wird der sogenannte Lift-Modus verwendet: Die nanomechanischen Eigenschaften werden alternierend im PF-QNM Modus gemessen. Danach wird die Spitze auf ein gewisses Niveau angehoben und es wird dieselbe Zeile noch einmal gemessen, um das Potential zu erhalten. Dadurch lassen sich alle relevanten Eigenschaften in einer Messung verfolgen. Die Messzeit wird dadurch allerdings verdoppelt.

Neben den genannten AFM Modi existieren noch eine Reihe an speziellen AFM Modi:

- Elektrochemisches AFM (EC-AFM)
- Scanning electrochemical microscopy (SECM)
- Scanning Capacitance Microscopy (SCM)
- Scanning microwave impedance microscopy (sMIM)
- Scanning Thermal Microscopy (SThM VITA™)
- Scanning Tunneling Microscopy (STM)
- Torsional Resonance Mode (TRmode™)
- Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS)

2.3.3 Eigenschaften der Sonden

AFM Sonden bestehen, aus einem Federbalken, welcher je nach Probe und Modus verschiedene Längen von ca. 50-500 μm annehmen kann, und einer feinen Spitze, die am vorderen Ende des Federbalkens angebracht ist. Die wichtigsten Parameter der AFM Sensoren sind die Dimensionen des Federbalkens, die Form und der

Durchmesser der Spitze, das verwendete Material, die optionale Beschichtung sowie die Federkonstante. AFM Sensoren können aus verschiedenen Materialien gefertigt werden. Unter anderem aus Si, Siliziumnitrid (Si_3N_3), Diamant, Iridium oder Platin. Hauptsächlich werden AFM Sonden über Photolithografie aus Si gefertigt. Längere Federbalken resultieren in einer niedrigen Federkonstante, welche vor allem für empfindliche Proben und den Kontaktmodus benötigt werden. In Abbildung 40 ist ein Modell einer AFM Sonde mit den Bemaßungen dargestellt.

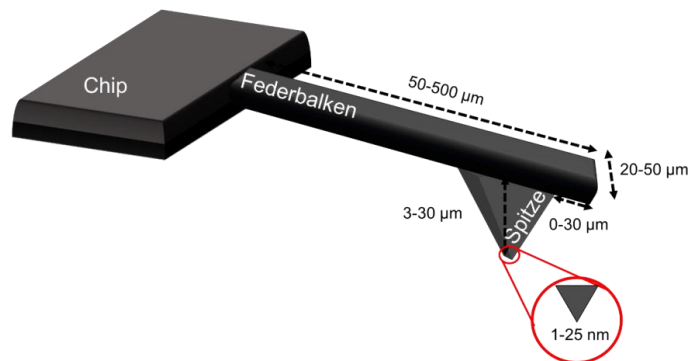


Abbildung 40: AFM Sonde mit Angabe der Bemaßungen.

Zusätzlich zu dem eigentlichen AFM Sonde ist bei den kommerziellen Produkten noch ein Chip im mm^2 Maßstab vorhanden, um eine Handhabung zu ermöglichen. Der Chip ist in dieser Abbildung deutlich verkleinert dargestellt, um die AFM Sonde darstellen zu können. Die Federbalken der AFM Sonden verhalten sich ähnlich einer Feder bzw. einem Federpendel. Die Federbalken können verschiedene Formen haben, wie eine Dreieckform oder ein Rechteck, immer mit dem Ziel die Messung zu optimieren. Die Federkonstante ist eine wichtige Eigenschaft der Federbalken, da hierdurch die effektive Kraft auf die Probe beeinflusst wird. Die Federkonstante ist von der effektiven Masse, des Materials, der Resonanzfrequenz und den Dimensionen des Federbalkens abhängig. In [20] ist die Berechnung der Federkonstante (k) angegeben.²²⁷ E entspricht dem Elastizitätsmoduls, w (engl. width) der Breite, t (engl. thickness) der Dicke und l der Länge des Federbalkens.

$$k = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad [20]$$

Die Auswahl der AFM Sonden für die jeweilige Messung erfolgt hauptsächlich anhand der Federkonstanten und dem benötigten Spitzenradius. Die Anforderungen der

verschiedenen Modi an die Spitzen sollen im Folgenden kurz angesprochen werden. Für den Kontaktmodus werden niedrige Federkonstanten benötigt, da hier die Spitze in direktem Kontakt über die Probe geführt wird und die Probe sowie die Spitze nicht zerstört werden sollen. Eine niedrige Federkonstante ermöglicht auch das Anlegen einer geringen Kraft. Aus k und der effektiven Masse (m_{eff}) lässt sich die Resonanzfrequenz (f_0), welche eine weitere wichtige Eigenschaft der Sonden ist, berechnen [21].

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} \quad [21]$$

Für den Tapping Mode resultiert wegen des nötigen Qualitäts-Faktors (Q-Faktor) meistens auch eine deutlich höhere Federkonstante. Der Q-Faktor beschreibt den Quotienten aus Resonanzfrequenz und dem Dämpfungskoeffizienten, also der verlorenen mechanischen Energie während des Zyklus. Durch die Beschichtung des Federbalkens mit einem Metall, senkt sich der Wert des Q-Faktors.²²⁸ Auch senkt sich der Q-Faktor bei Zunahme der Länge des Federbalkens. Die Resonanzfrequenz muss hoch sein, was daher eine hohe Federkonstante oder eine niedrige Masse voraussetzt.

In Tabelle 1 sind die typischen Dimensionen für AFM-Sonden angegeben. Die Daten wurden aus Ref.²²⁹ entnommen. Der in Tabelle 1 angegebene Spitzenradius gilt nur für typische AFM Spitzen. Es sind auch Spitzen mit Mikrometer großen Kolloiden erhältlich, um reproduzierbarere und genaue Messungen mechanischer Eigenschaften durchzuführen, unter Verlust der lateralen Auflösung.

Tabelle 1: Typische Dimensionen von AFM Sonden²²⁹

Dimension	Typischer Bereich
Länge	50-500 μm
Breite	20-50 μm
Dicke	0,4-8 μm
Federkonstante	0,01 – 100 N/m
Resonanzfrequenz	1 kHz – 1 MHz
Radius _{Spitze}	<25 nm
Höhe _{Spitze}	<3-30 μm
Versatz _{Spitze}	0-30 μm
Winkel _{Spitze}	0-30°

Auch spezielle Spitzen für thermische, elektrochemische, Infrarotspektroskopie (IR) oder Raman-Messungen haben einen deutlich größeren Spitzenradius, da jeweils die Anforderungen an die Messung erfüllt werden müssen. Um bestimmte Eigenschaften zu erreichen, werden die Spitzen auch oft mit einem Material beschichtet, um

einerseits eine Leitfähigkeit oder gewisse Hydrophilie zu erreichen, aber trotzdem die mechanischen Eigenschaften des Grundmaterials zu haben. Eine Beschichtung mit leitfähigem Material vergrößert den Radius der Spitze. Auch die einseitige Beschichtung mit Al, Au oder Pt zur Erhöhung der Laserreflexion ist möglich und oft wichtig, um optische Interferenzen zu minimieren. Das Summensignal, das durch die Fotodioden detektiert werden kann, wird deutlich erhöht und es können kleinere Änderungen im Vergleich zum Grundrauschen wahrgenommen werden. Für Messungen der nanomechanischen Eigenschaften ist ein hohes Summensignal besonders wichtig, da nur bei einer konstanten Basislinie eine gleichbleibende Auswertung der Kraft-Abstands Kurven über die Messung möglich ist. Der Radius der Spitze ist für die Abbildung wichtig, da hierdurch die Größe der maximal abbildbaren Strukturen bestimmt wird. Eine AFM Abbildung ist immer eine Faltung mit der Spitze.

Die verwendete Kraft ist ein weiterer wichtiger Parameter für die erzielbare Auflösung. Auf die AFM Spitze wirkt eine bestimmte Kraft, welche in Kombination mit der Härte der Probe die Eindringtiefe h bestimmt. Durch die Eindringtiefe wird der Kontaktradius a beeinflusst und damit die Auflösung $2a$. Dies ist in Abbildung 41 dargestellt.

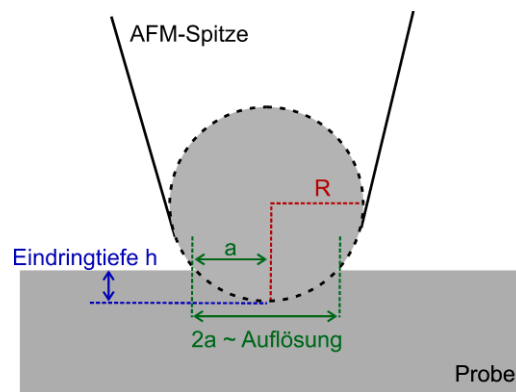


Abbildung 41: Abhängigkeit des Spitzenradius von der Eindringtiefe. Nach Ref²²⁴

Bei einer rauen Probe sind auch die Position und der Spitzenwinkel entscheidend. Das Aspektverhältnis, also das Verhältnis zwischen Breite und Höhe der Spitze, ist entscheidend, ob bei rauen oder porösen Proben in den Tälern oder Löchern gemessen werden kann. Auch können herausstehende Strukturen bei einem zu niedrigen Aspektverhältnis nicht korrekt abgebildet werden. Diese werden dann zu breit dargestellt.

2.4 Modellierung mit GeoDict®

Geodict® wurde am Fraunhofer Institut für Techno- und Wirtschaftsmathematik entwickelt und wird nun durch die Ausgründung Math2Market GmbH vertrieben. Das Programm GeoDict® ist ein virtuelles Materiallabor in dem die Modellierung von Materialien, der Import von 3D-Strukturen, Charakterisierung von Materialeigenschaften und die Simulation anhand der 3D-Strukturen ermöglicht wird. Es können 3D-Strukturen mit unterschiedlichsten Formen erstellt werden und diese auf Materialeigenschaften, Elektrochemie (u.a. für Batterien) thermische- und elektrische Eigenschaften sowie mit Strömungs- und Diffusionssimulationen analysiert werden. Als Beispiel von in GeoDict erzeugten Strukturen soll ein GDL-Modell dienen, welches in Abbildung 42 dargestellt ist. Es sind von links nach rechts zu sehen: Das erzeugte Modell der Faserstrukturen, die Faserstruktur mit Kompression, die Wasserverteilung in der Faserstruktur bei einem gegebenen Kapillardruck und relativer Feuchte. Ganz rechts wird die Luft-Permeabilität anhand von Stromlinien gezeigt, die durch Lösung der Stokes-Gleichung berechnet werden.²³⁰ Dieses Vorgehen ermöglicht die Untersuchung, das Design und die Optimierung von porösen Brennstoffzellenmaterialien direkt in GeoDict.

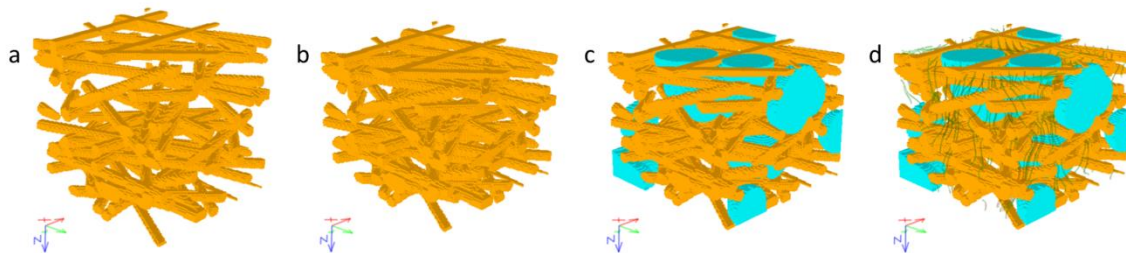


Abbildung 42: a) Virtuell generiertes 3D-Modell einer Faserstruktur, b) Kompression mit $c = 0,2$, c) Wasserverteilung für einen gegebenen Kapillardruck (Wasser in Blau dargestellt) und d) Illustration der Luftdurchlässigkeit, wobei die gezeigten Stromlinien die Lösung der Stokes-Gleichung sind.²³⁰

Die Strukturen können mit verschiedenen Modulen erstellt werden. FiberGeo wird für die Modellierung und Generierung von Vliesstoffen und kurzfaserverstärkten Verbundwerkstoffen verwendet. Mit GrainGeo kann die Modellierung und Generierung von Keramiken und Kugelschüttungen (und Schüttungen anderer Objekte) erfolgen, und damit auch von Katalysatorpartikeln. Die Porosität und Form der Objekte können vorgegeben werden. Weiter gibt es noch folgende Module zur Generierung von Strukturen:

FoamGeo (offen - und geschlossenporigen Schäume), WeaveGeo® (Gewebe), GridGeo (Raster- und perforierte Strukturmodelle und periodischen Materialien), PleatGeo (Filterfalten).

Für die PEMFC kann über ein vorgefertigtes Skript eine katalytische Schicht erzeugt werden. Das Ergebnis ist in *Abbildung 43* dargestellt und kann mit den in dieser Arbeit vorgestellten Erkenntnissen verglichen werden. Solche Strukturen können in Geodict mit variabler Porosität und Ionomergehalt erstellt werden.

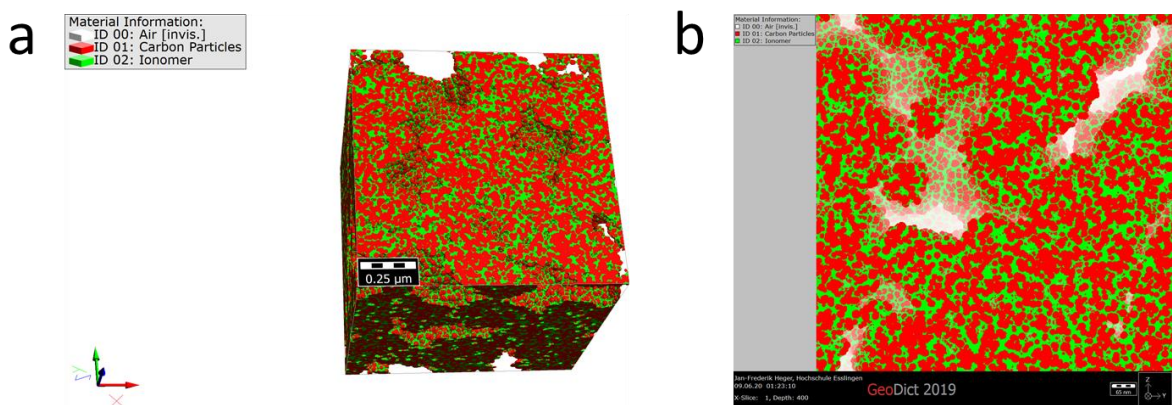


Abbildung 43: Modell einer PEMFC Elektrode in a) 3D-Darstellung und b) 2D Darstellung mit einer sichtbaren Tiefe von 400 nm.

Die erzeugten Strukturen können dann über weitere Module weiterbearbeitet werden. Die Struktur kann erweitert, beschnitten und komprimiert werden. Das gilt für Strukturen, die in GeoDict erzeugt wurden oder per CT/FIB-SEM Messungen in das Programm importiert werden. Ausgehend von der 3D-Struktur können die effektive elektronische/thermische Leitfähigkeit, Diffusionsrate, Wasser- und Gasfluss und die allgemeinen Strukturparameter (wie Porosität) bestimmt werden.

Das Modul ConductoDict kann die effektive elektrische und thermische Leitfähigkeit von porösen Medien und von Verbundwerkstoffen bestimmen. In der Literatur wurde die Berechnung der thermischen Leitfähigkeit von GDLs mit GeoDict veröffentlicht.^{230–235} Das Untermodul ElectroDict berechnet die effektive elektrische Leitfähigkeit. Die effektive Leitfähigkeit kann mit der Software in x, y und z-Richtung anhand der Struktur bestimmt werden welche sich bei einer nicht homogenen Struktur unterscheidet. Der Ansatz der Modellierung und Simulation ist ein makroskopischer Ansatz, es wird nicht auf molekularer Ebene modelliert und simuliert.

Folgende Beschreibungen der Leitfähigkeit von 3D-Strukturen sind aus Hutzenlaub et al. entnommen und an den Text der Veröffentlichung angelehnt.²³⁶ Die effektive Leitfähigkeit σ_k der festen Phase der 3D-Struktur lässt sich durch folgende Formel beschreiben:

$$\sigma_k = \frac{I_k + l_k}{\Delta\varphi_k + A_k} \quad [22]$$

In der Formel sind die elektrische Potentialdifferenz $\Delta\varphi_k$ mit der Länge l zwischen beiden Seiten der Struktur, die Querschnittsfläche A und der resultierende elektronische Strom I angegeben. σ_k kann als ein Produkt aus der dimensionslosen Leitfähigkeit σ_k^* , welche nur auf der Struktur der festen Phase resultiert und der material spezifischen Leitfähigkeit σ^0 beschrieben werden.

$$\sigma_k = \sigma_k^* \cdot \sigma^0 \quad [23]$$

Die Lösung der Gleichung wird iterativ durchgeführt. Als Kriterium für die Lösung können mehrere Stopkriterien definiert werden: Toleranz, Residuen, Maximale Iterationen oder eine maximale Dauer der Simulation. Für die Berechnung der Leitfähigkeit wird die Geometrie der Struktur analysiert. Die iterative Lösung der Leitfähigkeit der Struktur startet mit einem initial angenommenen Wert, welcher in jedem Schritt verbessert wird. Bei dem Stopkriterium Toleranz wird detektiert, ob der Prozess stationär wird. Wenn die Änderung kleiner wird als der vorher definierte Wert ist die Berechnung abgeschlossen.

Die lokale Stromdichte kann auf der Struktur angezeigt werden und gibt Aufschluss über die Effekte der Struktur auf die Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit kann für isotrope, reverse isotrope und orthotrope Strukturen berechnet werden.

Wiegmann und Zemitis haben den Gleichungslöser entwickelt und in einem Bericht, welcher explizit die thermische Leitfähigkeit beschreibt, veröffentlicht.²³⁷ Es wird allerdings auch angemerkt, dass der Ansatz in diese Weise auch für die elektrische Leitfähigkeit verwendet werden kann, da diese auch durch die Diffusionsgleichung beschrieben werden.²³⁷ Bei dem EJ Löser sind folgende Annahmen zu treffen:

Die Leitfähigkeit innerhalb eines Voxels ist konstant, weswegen die Auflösung hoch genug sein muss, um dadurch keine Fehler in die Berechnung zu bringen. Die

Eigenschaften jedes Voxels müssen bekannt sein. Bei isotropisch leitfähigen Materialien, deren Struktur anisotropisch ist resultiert die Beschreibung der Leitfähigkeit in einem Tensor.

$$\beta^* = \begin{bmatrix} \beta_{11}^* & \beta_{12}^* & \beta_{13}^* \\ \beta_{21}^* & \beta_{22}^* & \beta_{23}^* \\ \beta_{31}^* & \beta_{32}^* & \beta_{33}^* \end{bmatrix} \quad [24]$$

Damit ergibt sich eine Berechnung der Leitfähigkeit in x, y und z-Richtung. Abweichungen von der Potentialrichtung werden in den weiteren Spalten angegeben.

Der Algorithmus zur Berechnung der Leitfähigkeit kann in der Literatur genauer nachgelesen werden.²³⁷ Mit Hilfe der harmonischen gemittelten Diskretisierung wird die homogenisierte Version eines teilweise konstanten Koeffizienten Poisson-Problems mit komplexer Grenzflächengeometrie und hohem Kontrast gelöst.²³⁷ Außerhalb der Grenzflächen kann die Laplace-Gleichung zur Berechnung der Leitfähigkeit gelöst werden.²³⁷

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 AFM Charakterisierung der Brennstoffzellenkomponenten vor dem Betrieb

In diesem Abschnitt wird der Einsatz von (hauptsächlich) materialempfindlichem und leitfähigem AFM bei der Untersuchung von Oberflächen und Querschnitten von Brennstoffzellenkomponenten vor dem Betrieb dargelegt. Es werden nicht deckende Schichten, (ultra-) dünne Schichten, Membranen und Elektroden sowie Schnitte von MEAs inklusive der Grenzfläche zwischen Elektrode und Membran untersucht. Es wird gezeigt, dass AFM zur Analyse der Struktur, der elektronischen Leitfähigkeit und der Ionenleitfähigkeit eingesetzt werden kann und weitreichende Einblicke in die Struktur und Funktion der Materialien bietet. Die meisten Strukturen der Membran und Elektroden liegen im Nanometerbereich, weswegen die hohe Auflösung des AFMs zur Analyse nötig ist. Die simultan gemessenen mechanischen Eigenschaften erlauben eine Identifikation der Materialien, sowie der einzelnen Phasen in den einzelnen Materialien.

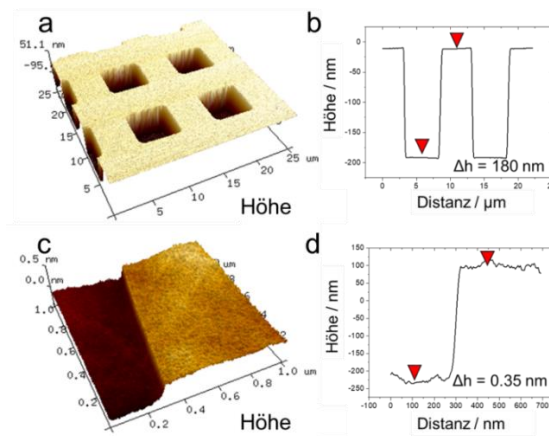


Abbildung 44: AFM Höhen-Messungen a) Kalibrierstandard mit 180 nm, b) Analyse der Höhe von a), c) Graphenstufe auf HOPG und d) Analyse der Höhe der Stufe von c).

Die Messung eines Kalibrierstandards mit 180 nm, sowie einer Lage Graphen (HOPG) mit einem closed-loop Scanner (nPoint) und dem Bruker Multimode 8 AFM ist in Abbildung 44 dargestellt, um die erreichbare Genauigkeit in z-Richtung zu zeigen. Es ist zu sehen, dass sowohl die 180 nm Schicht als auch eine Lage Graphen mit den korrekten Höhen gemessen werden können. Die Dicke einer Lage Graphen beläuft sich auf 0,335 nm, gemessen wurde in diesem Fall 0,35 nm was einer Abweichung von 0,015 nm entspricht.

Die Schichtdickenmessung der Ionomerschichten als Modellelektroden erfolgte durch ein Abkratzen dieser mit AFM-Spitzen im Kontaktmodus bei erhöhter Kraft. Die Prozedur wurde zum Entfernen der nicht deckenden und ultra-dünnen Schichten verwendet. Bei Spitzen mit höherer Federkonstante ($\sim > 50$ N/m) ist es wahrscheinlicher, dass Substrat destruktiv verändert wird. Spitzen mit zu niedriger Federkonstante ($\sim < 1$ N/m), die eigentlich für den Kontaktmodus gedacht sind, können nicht für das Entfernen der Ionomerfilme verwendet werden, da die Kraft hierfür auch mit maximaler Auslenkung des Federbalkens nicht ausreichend ist. Für das Entfernen der Schichten war eine Federkonstante zwischen 1 und 10 N/m optimal. Das Resultat einer solchen Prozedur für eine ultra-dünne Ionomerschicht auf mit Platin beschichtetem Si ist in Abbildung 45 dargestellt. Wenn leitfähige AFM-Spitzen für den Prozess verwendet werden, kann der Erfolg des Prozesses bei ebenso leitfähigen Substraten durch einen elektronischen Stromfluss beobachtet werden. Daraufhin kann bei Stromfluss der Prozess beendet werden. In Abbildung 45 kann in den vertikalen Streifen über die Höhe (Abbildung 45a), Steifigkeit (Abbildung 45b) und dem elektronischen Strom (Abbildung 45c) der Erfolg der Abtragung beobachtet werden. Der erste Streifen (Abbildung 45a 1) in der die Ionomerschicht entfernt wurde, zeigt auf, dass bei dem Prozess die Pt-Schicht mit abgetragen wurde, weil keine elektronische Leitfähigkeit in diesem beobachtet wurde. In der Höhe ist dies durch den tieferen Graben zu sehen. Die komplementäre Auftragung des Verlaufs der Höhe über die abgetragenen Bereiche ist in Abbildung 45b zu sehen. Für die Steifigkeitswerte in Abbildung 45d und die elektronische Leitfähigkeit in Abbildung 45f. Die beiden anderen Streifen (Abbildung 45a 2+3) wurden so erzeugt, dass nur das Ionomer abgekratzt wurde. Hier war die elektronische Leitfähigkeit des Platins, zu erkennen in Abbildung 45c, sichtbar. In Abbildung 45c und d-ist die Steifigkeit aufgetragen und deutlich der Unterschied zwischen Ionomerfilm und Substrat zu

erkennen. Auch ist ein Unterschied der Steifigkeit zwischen den zwei verschiedenen Höhen der Ionomerfilme zu sehen. Durch diese Methode konnte die Schichtdicken, für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Ergebnisse direkt an der Messstelle gemessen werden, was ein Vorteil im Vergleich zu makroskopischen Methoden, wie z.B. der Ellipsometrie, darstellt.

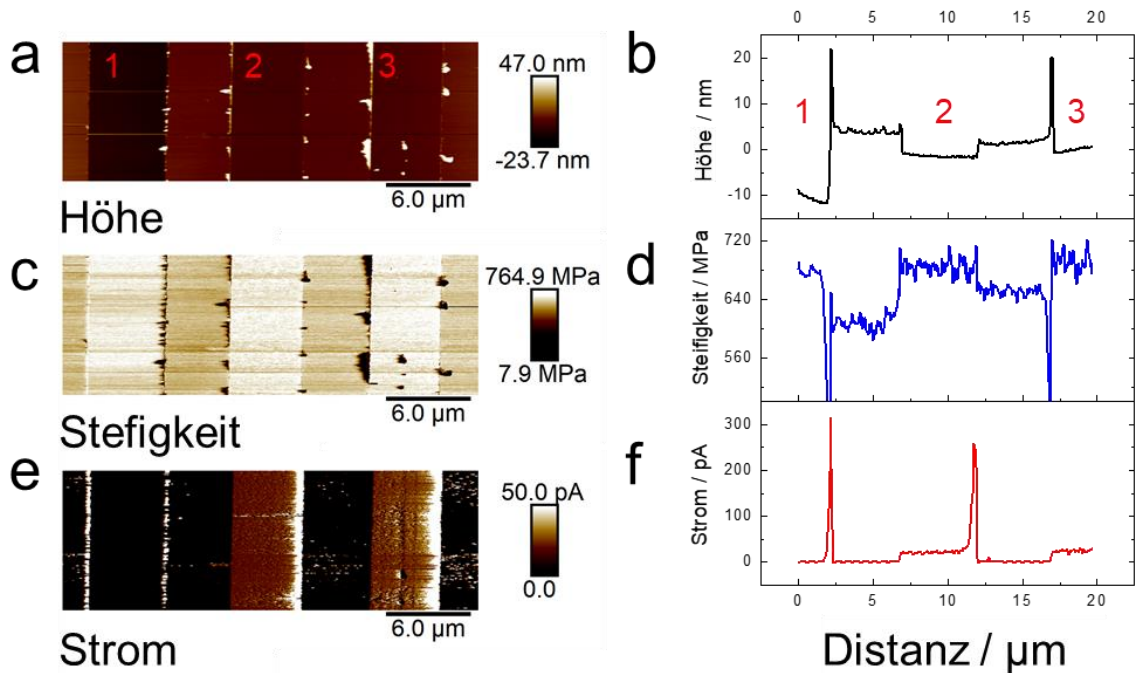


Abbildung 45: Schichtdickenmessungen: a) Höhe, b) Linienprofil über a), c) Steifigkeit, d) Linienprofil der Steifigkeit komplementär zu b), e) Strom und d) Linienprofil des Stromes komplementär zu b).

Neben den Dimensionen und den elektrischen Eigenschaften sind die nanomechanischen Eigenschaften eine Möglichkeit um die Materialien zu identifizieren und zu Beschreiben. Als Beispiel soll hier eine QNM-Messung eines Polymerblends (PS-LDPE-12M, Bruker) aus Polystyrol (PS) und Polyethylen niedriger Dichte (engl. low density polyethylen, LDPE) dienen und ist in Abbildung 46a-d mit der Höhe und den nanomechanischen Eigenschaften dargestellt. Das LDPE ist als zirkulare Struktur in PS eingebettet zu erkennen. Zwischen den zwei Polymeren ist ein deutlicher Kontrast in der Steifigkeit (Abbildung 46c), der Deformation (Abbildung 46d) und der Adhäsion (nicht dargestellt) vorhanden. Aber auch in den einzelnen Polymeren sind Strukturen durch die unterschiedlichen Phasen in den Polymeren selbst zu erkennen.

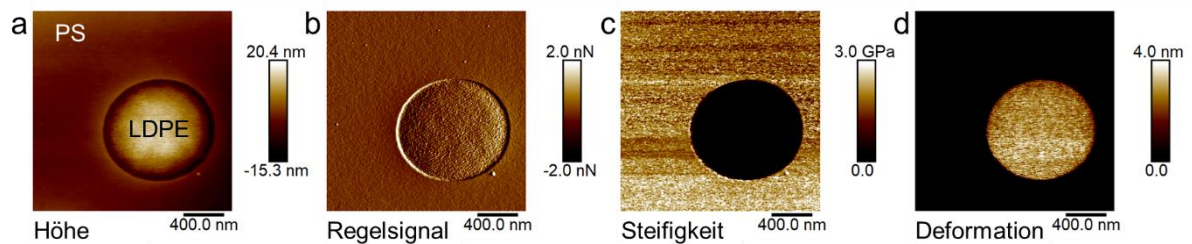


Abbildung 46: AFM Messungen eines PS+LDPE Blends mit: a) Höhe, b) Regelsignal, c) Steifigkeit und d) Deformation.

PEMFC-Elektroden sind eine Mischung aus Kohlenstoff, Platin und Ionomer. Über die nanomechanischen Eigenschaften, wie Steifigkeit, Deformation oder Adhäsion lassen sich diese Komponenten unterscheiden. In Abbildung 47a sind zwei Kraftkurven, die über „PeakForce Capture“ aufgenommen wurden dargestellt. Dabei werden alle Kraft-Abstandskurven für eine Messung gespeichert und können nachträglich analysiert werden. Bei der Messung ist ein Agglomerat aus 50 nm Pt-Partikel auf einer 4 nm Nafionschicht zu sehen. Die rote Kraft-Abstandskurve ist die für Nafion aufgenommene, welche eine deutlich höhere Adhäsion aufweist. Dies ist durch die höhere negative Kraft im Vergleich zur schwarzen Kurve für die Pt-Partikel deutlich zu erkennen. Zusätzlich ist in Abbildung 47b das Adhäsions-Mapping und in Abbildung 47c das Steifigkeits-Mapping gezeigt. Die Pt-Partikel sind durch die niedrige Adhäsion und die höhere Steifigkeit zu erkennen.

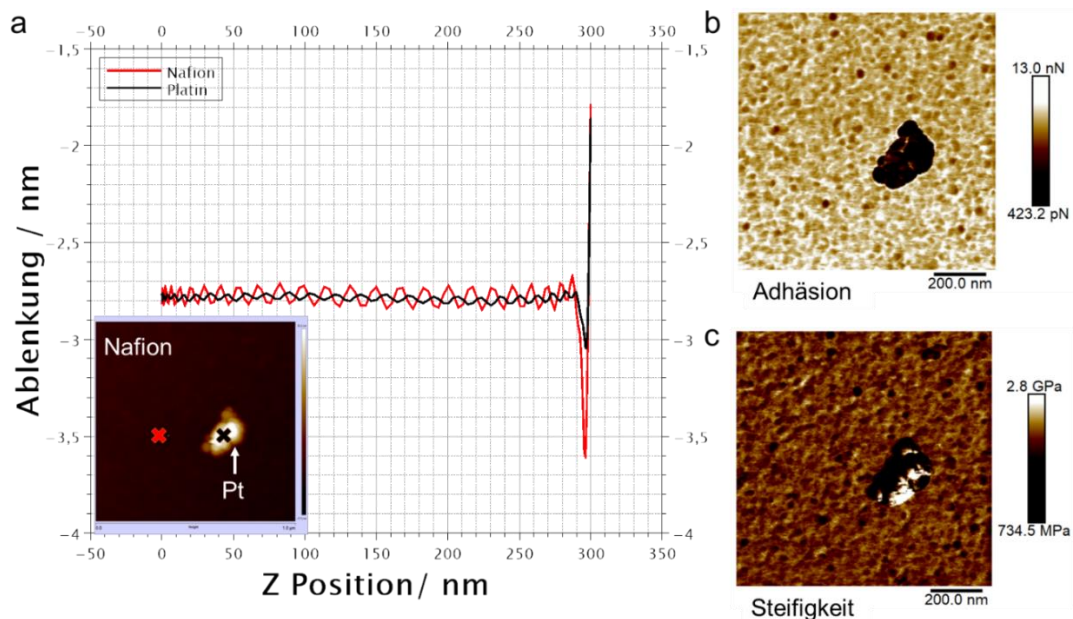


Abbildung 47: a) Kraft-Abstandskurven für eine 4 nm Nafion-Schicht (rot) und Pt-Partikel (schwarz), b) Adhäsion und c) Steifigkeit.

In Abbildung 48a ist als Beispiel eine Adhäsions-Messung einer kommerziellen katalytischen Schicht von Johnson-Matthey Fuel Cells (JM) gezeigt, in der die einzelnen Komponenten markiert wurden. Abbildung 48b zeigt die Adhäsions-Messungen für Nafion und Aquivion ultra-dünne Schichten gegen die Schichtdicke aufgetragen. Die Adhäsion nimmt mit höherer Schichtdicke ab, ist aber deutlich höher als bei den anderen Komponenten der Elektroden, den Pt-Partikeln und Vulcan X72. Interessanterweise ist die Adhäsion einer Platinschicht höher. Abbildung 48c zeigt die Steifigkeits-Messungen für Nafion und Aquivion ultra-dünne Schichten gegen die Schichtdicke aufgetragen, wobei die Steifigkeit mit höherer Schichtdicke abnimmt. Die Steifigkeit von Pt-Partikeln und der Pt-Schicht ist höher als die der ultra-dünnen Schichten.

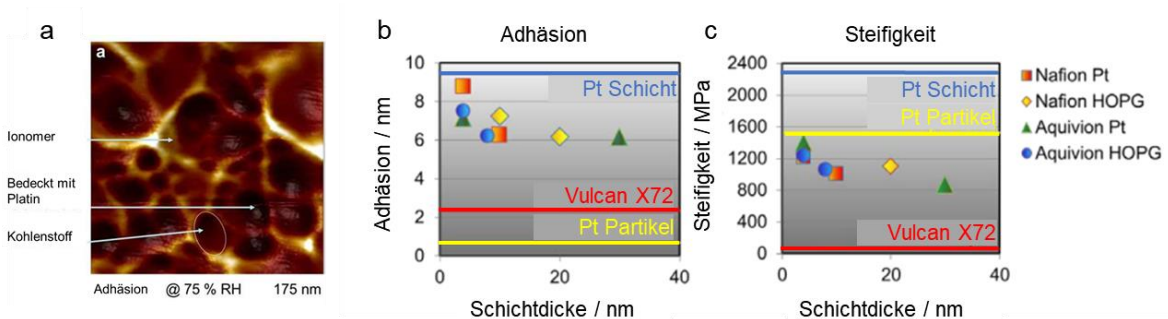


Abbildung 48: a) Adhäsions-Messung bei 75% RH der kommerziellen MEA von JM, b) Werte der Adhäsions-Messungen bei verschiedenen Schichtdicken und c) Werte der Steifigkeits-Messungen bei verschiedenen Schichtdicken.

In den folgenden Unterkapiteln soll erst auf die Ergebnisse der Strukturanalyse des Ionomers, dann auf die Ergebnisse der Strukturanalyse der katalytischen Schichten eingegangen werden. Anhand des detektierten Kontrastes zwischen den verschiedenen Komponenten einer Elektrode kann eine materialsensitive Bildgebung mit hoher Auflösung erfolgen.

3.1.1 Struktur des Ionomers

Die Struktur des Ionomers wurde für verschiedene Systeme, von dünnen Schichten bis zur bulk-Membran analysiert, weswegen dieses Kapitel in Sub-Monolagen (< 4 nm Schichtdicke und nicht deckend), ultra-dünne Schichten (4-100 nm) und dünne Schichten (> 100 nm) und einem Exkurs zu den Membranen eingeteilt wird. Somit sind alle

Dickenbereiche, die in den Elektroden bzw. der PEMFC eine Rolle spielen, abgedeckt. Die Struktur des Ionomers zu analysieren, ist sowohl für die Membran als auch für die CL von Bedeutung. Die Ionenschichten in den CL sind im Bereich von wenigen Nanometern, auch die primären Strukturen in der Membran liegen in diesem Bereich. Die Struktur des Ionomers ist unter anderem abhängig von der Temperatur und der Luftfeuchte. Eine Analyse mit dem AFM bei höheren Luftfeuchten und Temperaturen kann einen realistischeren Einblick in die Struktur nahe den Betriebsbedingungen geben, als es mit Methoden, die auf ein Vakuum angewiesen sind, möglich ist. Mit dem AFM kann die Oberfläche der Ionomere abgebildet werden, aber erst durch AFM-Techniken, welche einen Kontrast zwischen den Phasen in einem Material ermöglicht, kann die Phasentrennung und die Nanostruktur von Nafion und anderen Ionomeren abgebildet werden. Für die Untersuchungen der dünnen, ultra-dünnen und nicht deckenden Schichten wurden verschiedene Substrate (Pt, Si-Wafer, Glas, Glimmer und HOPG) verwendet. Diese mit ihrer Struktur in Abbildung 49 dargestellt (Graph mit den Rauheiten im Anhang Abbildung A 3).

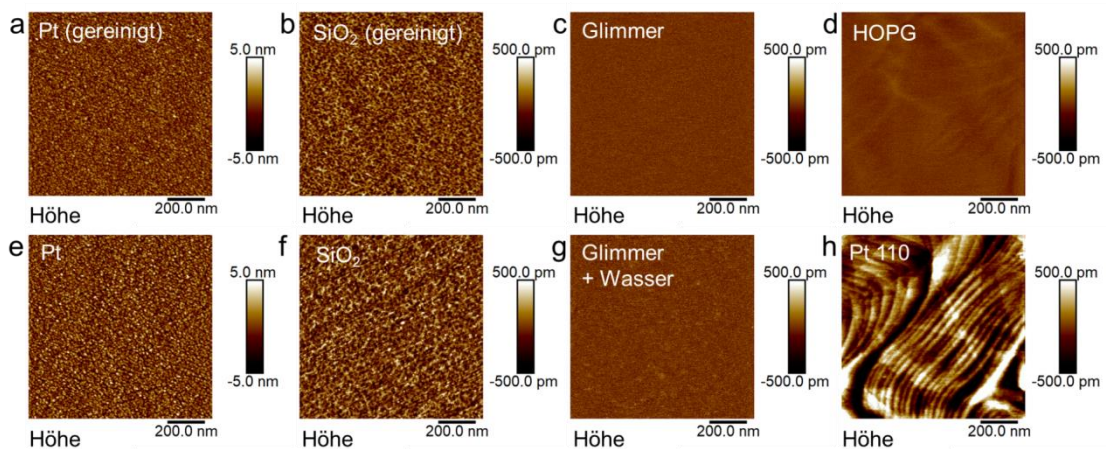


Abbildung 49: Struktur der Substrate gemessen mit dem AFM: a) gereinigtes Pt, b) gereinigtes SiO₂, c) Glimmer, d) HOPG, e) Pt-Sputterschicht, f) SiO₂, g) Glimmer nach Absetzen eines Tropfen Wasser und h) Pt (110) Einkristall.

Die Rauheiten sind, geeignet um die Struktur der Moleküle, sowie die Struktur der Schichten zu analysieren. Die Pt Sputterschicht zeigt eine Rauheit, die für die Abbildung einzelner molekularer Einheiten nicht ausreichend ist. HOPG und Glimmer haben den Vorteil, dass die Adhäsionskräfte zwischen den einzelnen Schichten sehr gering sind und somit einzelne Schichten abgezogen werden können. Man erhält dadurch glatte und saubere Oberflächen ohne Reinigungsschritt. Das verwendete ultrareine

Wasser zeigte keine molekularen Kontaminationen auf der Oberfläche, was durch das Absetzen eines Tropfen Wassers auf Glimmer und Messung nach Trocknung überprüft wurde (Abbildung 49g). Die Rauheit erhöhte sich nur unwesentlich von 0,04 nm auf 0,06 nm. Die Reihenfolge der Qualität der Oberflächen bemessen an der Rauheit kann folgendermaßen aufgestellt werden: HOPG>Glimmer>SiO₂>Pt (110)>Pt (Sputterschicht). HOPG ist mit einem Kontaktwinkel (liegender Tropfen, Wasser) von 80° hydrophob, nicht gereinigtes Platin (Sputterschicht) hat einen Kontaktwinkel von 70°, nicht gereinigtes SiO₂ 30°. Gereinigtes Platin, gereinigtes SiO₂ und Glimmer haben einen Kontaktwinkel von <10°.

Ultra-dünne Schichten (unter 100 nm) und vor allem Sub-Monolagen können einen besseren Aufschluss über die Struktur des Ionomers und des Überganges zum inneren Volumen der Membran geben, als es mit dicken Schichten möglich ist. Bei den Nanoschichten und vor allem bei nicht deckenden Schichten liegen die einzelnen Struktureinheiten teilweise getrennt voneinander vor. Dadurch kann die Struktur der einzelnen Struktureinheiten gemessen werden und Rückschlüsse auf die Struktur dickeren Schichten und Membranen geschlossen werden. Die elektrischen Eigenschaften ultra-dünner Schichten sind für die Elektroden der PEMFC von Bedeutung, da diese in Schichtdicken in diesem Bereich vorliegen. Darüber hinaus ist die Dicke vor allem wegen des Sauerstoffdiffusions-Widerstandes wichtig. Von Aquivion standen in der Arbeit verschiedene Äquivalentgewichte von 660 g/ (eq. per SO₃H) bis 980 g/eqSO₃H zur Verfügung. Nafion war nur in Äquivalentgewichten von 1000 g/ (eq. per SO₃H) und 1100 g/ (eq. per SO₃H) verfügbar.

Zur Veranschaulichung der folgenden Kapitel sind die unterschiedlichen Systeme in folgender Abbildung 50 aufgezeigt.

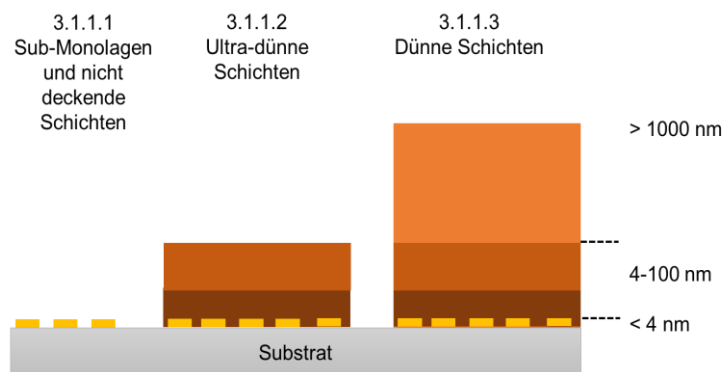


Abbildung 50: Schematische Darstellung in den folgenden Unterkapiteln behandelten Schichtdicken.

3.1.1.1 Sub-Monolagen und nicht deckende Schichten

Dieser Abschnitt soll nun die Frage nach den primären Strukturen, Bündelgrößen und der Schichtbildung klären und wurde teilweise veröffentlicht und orientiert sich an dieser Veröffentlichung.²³⁸

Um die Struktur des Ionomers auf molekularer Ebene und die Bildung von Schichten zu untersuchen, wurden nicht-deckende Schichten erzeugt. Die Struktur der Filme hängt von der Oberflächenenergie der Substrate, der (lokalen) Konzentration und vom Wassergehalt λ ab. Je nach Konzentration, Beschichtungsverfahren und lokaler Oberflächenenergie bilden sich nicht deckende oder deckende Schichten. Einzelne Ionomerbündel wurden durch stark verdünnte Dispersionen (0,0025-0,005%) auf den verschiedenen Substraten aufgebracht. Bei stark hydrophoben Substraten wurde das Substrat in die Lösung getaucht, um eine Vereinzelnung der Moleküle zu erreichen. Ein Absetzen eines Tropfens zeigte hier eine Aufkonzentrierung auf dem Substrat, da die Benetzung und die Verteilung der Dispersion auf der Probe ausblieben. In Abbildung 51 sind Beispiele von Aquivion D83-25BS Ionomermolekülbündel aus stark mit ultra-reinem Wasser verdünnter Lösung auf Glimmer, Silizium und HOPG dargestellt. Die wässrige (D) Ionomer hat ein EW von 830 g/EW (83) und liegt als 25%ige stabilisierte (S) Dispersion vor. Die einzelnen Bündel besitzen selbst noch eine Unterstruktur und sind zwischen 1 nm und 2,5 nm hoch, ~10-30 nm breit und 20-100 nm lang. Es bilden sich allerdings Netzwerke mit verbundenen Ionomerstrukturen über mehrere 100 nm.

Auf hydrophilem Glimmer (Abbildung 51a) erzeugte Schichten zeigen separierte oder kettenförmig verbundene Ionomerbündel, bis sich dann bei ausreichend hoher lokaler Konzentration erste zusammenhängende Schichten aus diesen Unterstrukturen bilden. Auf HOPG (Abbildung 51b) sieht man eine bevorzugte Anlagerung an den Kanten der einzelnen Schichten des Graphen. Auf HOPG sind entweder die vereinzeln Bündel, kleinere Schichten an den Kanten oder deckende Schichten über 4 nm beobachtet worden. Auf Si (Abbildung 51c) sieht man löchrige Ionomerstrukturen mit freien Bereichen (~35 nm Durchmesser). Diese wabenartigen, großflächige Strukturen, die auf gereinigtem Si zu sehen sind, werden nicht auf HOPG und nur in einem Beispiel auf Glimmer beobachtet. Das Beispiel auf Glimmer wird weiter vorn beschrieben.

Abbildung 51d zeigt einen Bereich von Si, der eine ähnliche Struktur zu der aus D83-25BS abgeschiedenen Schicht auf Glimmer zeigt.

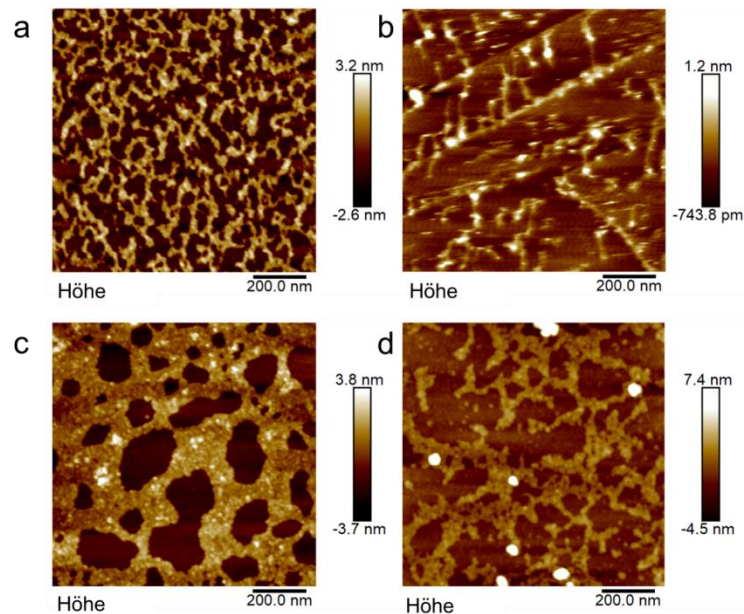


Abbildung 51: D83-25BS Schichten auf: a) Glimmer, b) HOPG, c) Si und d) Si

Folgend sollen nun die erzeugten Schichten auf Glimmer besprochen werden. Es wurde eine größere Separation der Bündel als auf den anderen Substraten gemessen, was charakteristisch für einen niedrigen Kontaktwinkel zu Wasser ist. Die Bündel müssen sich nicht zwingend zusammenschließen, die Sulfonsäuregruppen adhären an der Wasserschicht auf dem Substrat. Auch erfolgt eine vollständige Benetzung, was eine gute Verteilung der Bündel begünstigt. Von den Dimensionen der vereinzelt gebildeten Bündel kann eine fibrillenartige Struktur der Ionomerpartikel in der wässrigen Dispersion abgeleitet werden, wobei sich auch Agglomerate bilden und einen deutlich größeren Partikelradius aufweisen müssen, wie mit dynamischer Lichtstreuung gemessen wurde.²³⁹ Die Struktur auf Glimmer geht je nach lokaler Konzentration, von einzelnen separierten Bündeln, über eine Gyroid-/Wabenstruktur bis zur Schichtbildung über. Einzelne Bündel kombinieren und bilden breitere Strukturen. Dies ist in Abbildung 52 für D83-25BS Aquivion Ionomer mit den Kanälen Abbildung 52a Höhe, Abbildung 52b Regelsignal, Abbildung 52c Adhäsion und Abbildung 52d Deformation dargestellt. Über die Höhe können die Dimensionen der Bündel analysiert werden, das Regelsignal zeigt die Strukturen auf und über die Adhäsion und Deformation können Phasenunterschiede aufgezeigt werden.

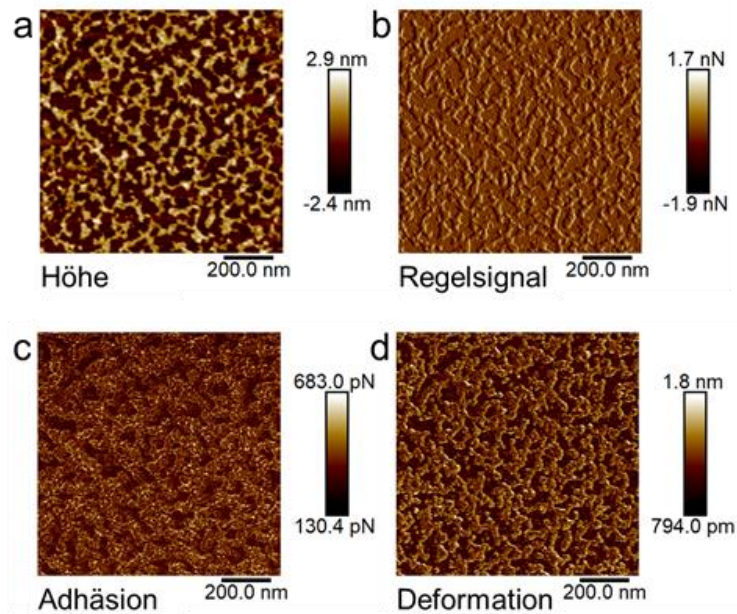


Abbildung 52: D83-24BS auf Glimmer: a) Höhe, b) Regelsignal, c) Adhäsion und d) Deformation.

Für Nafion wurden in der Literatur hauptsächlich fibrilläre stäbchenförmige Bündel beschrieben. Ngo *et al.* und Welch *et al.* haben ähnliche Größen publiziert.^{240,241} Von Loppinet *et al.* wurde die Größe der Bündel mit ~ 4 nm (Abhängig vom Lösemittel, gemessen mit SANS) als Durchmesser angegeben.²⁴² Die Breite kann, obwohl eine ähnliche Größe auch mit anderen Methoden gemessen wurde, beim AFM durch die Faltung mit der Spitze vergrößert werden. Die Höhe der gemessenen Strukturen wird davon aber nicht beeinflusst.

Die Abscheidung von niedrigen Konzentrationen erlaubt neben dem Analysieren der einzelnen Struktureinheiten bei einer zufälligen lokalen Konzentrationserhöhung das Beobachten der Ausbildung von ersten Schichten. In Abbildung 53a ist der Übergang von primären Partikeln/Fibrillen (linke untere Kante) zu Größeren zusammenhängenden Fibrillen (Mitte der Messung) und der Bildung eines Films (rechte obere Kante) auf Glimmer zu sehen. In Abbildung 53b ist die simultan gemessene Deformation der Strukturen zu sehen. Es wurde deutlich, dass der zusammenhängende Film weniger deformierbar ist als die separaten Bündel. Die Festigkeit von Polymeren ist durch ihre Struktur gegeben. In diesem konkreten Fall wird durch die Stabilisierung der Moleküle durch Ihre Nachbarn eine höhere Festigkeit im Vergleich zu den isolierten Bündeln erreicht. Die isolierten und dicht gepackten Bündel haben die gleiche Höhe von 2,5 nm und stellen eine einzige Ionomerschicht dar, welche noch einige Löcher aufweist.

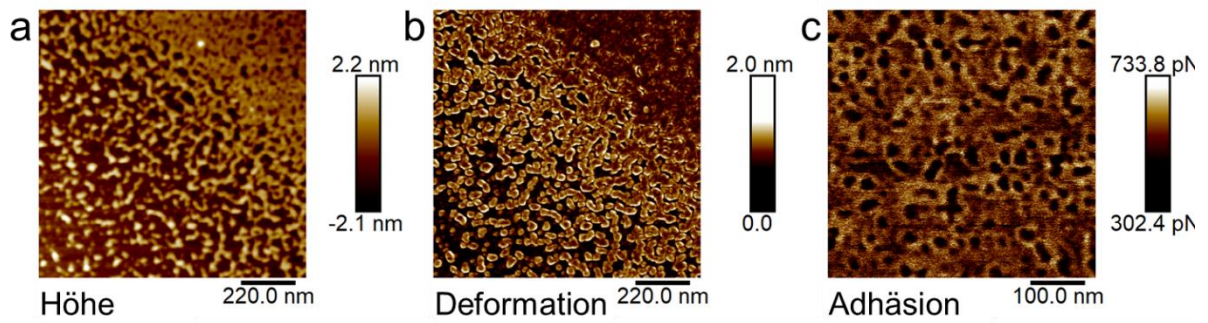


Abbildung 53: D79-25 BS auf Glimmer: a) Höhe, b) Deformation, c) Adhäsion.

In Abbildung 54a ist eine Schicht aus D83-25BS auf Glimmer mit den Höheninformationen gezeigt. In der Mitte der Messung ist ein mit der AFM-Spitze entfernter Bereich zu sehen. Es waren mehrere unterschiedliche Strukturen zu erkennen.

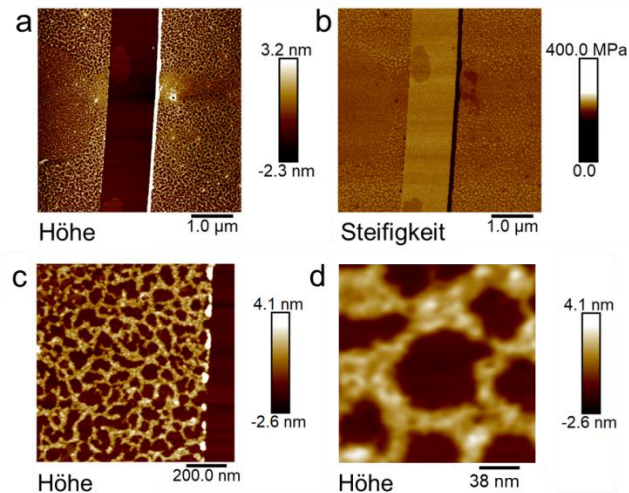


Abbildung 54: D83-25BS auf Glimmer mit freige kratztem Bereich: a) Höhe, b) Steifigkeit, c) Zoom von a), und d) Zoom von c).

Man sieht eine große Fläche mit einer adsorbierten 1 nm Monolage mit kleineren Bündeln auf dessen Oberfläche, isolierte und zu einer dünnen Schicht zusammengelagerten Bündel sowie eine Wabenstruktur. Die zugehörige Steifigkeitsmessung ist in Abbildung 54b zu sehen. Die Wabenstruktur ist in einer Vergrößerung aus Abbildung 54a und in einem Zoom in Abbildung 54b dargestellt. Man kann erkennen, dass eine einzelne Wabe aus bis zu fünf, in sich kombinierten, Bündeln besteht, an die weitere angelagert sind, um das Netzwerk auszubilden.

Je mehr Zeit den Schichten zur Organisation haben und je größer die lokale Konzentration ist, desto breiter werden die „Ionomerwände“. Teilweise kann eine helikale

Windung der Bündel vermutet werden. Die gebildeten Strukturen können ihren Ursprung auch in einer Inhomogenität der Seitenketten im Ionomer, wie von Kim et al. beschrieben wurde, haben.²⁴³ Eine Möglichkeit zur Beschreibung der Strukturen ist im Anhang zu finden. Hier anfügen Vergleich der Schichten. Auf den Monolagen konnten bei ausreichender lokaler Konzentration weitere Schichten adsorbieren. In Abbildung 55, ist eine Sub-Monolage, Multilagen und isolierte Bündel für Aquivion D79-25BS dargestellt. Die Ausbildung von Multilagen ist in Abbildung 55a dargestellt. In Abbildung 55b ist eine höhere Auflösung der dichten Schicht am Rand dargestellt. Dies kann als erster Hinweis zur Ausbildung einer Oberflächenschicht durch die Ionomere gesehen werden, da hier ein Freiheitsgrad mehr vorliegt.

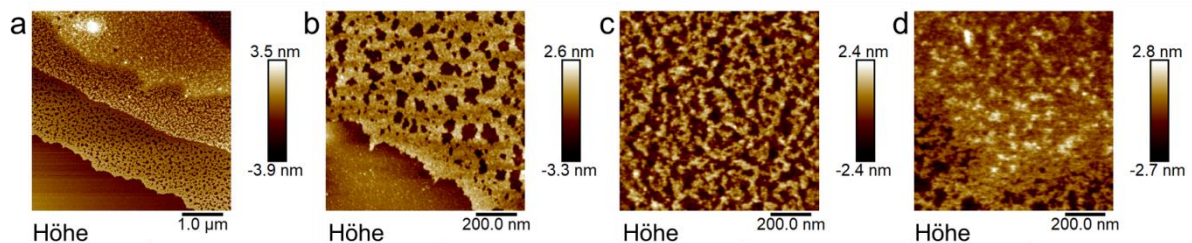


Abbildung 55: Höhenmessungen von D79-25BS auf Glimmer a) Übersicht mit 3 Schichten b) Zoom der ersten Schicht, c) Zoom der zweiten Schicht, d) Zoom der dritten Schicht.

Die erste Stufe zu dem dichteren Rand der Schicht ist 2,1 nm hoch. Eine dünnere Schichtdicke ist ein Anzeichen für weniger Wasser in der Schicht. Die Schicht selbst zeigt deutliche Löcher, die bis auf das Substrat reichen, vergleichbar mit den schon oben gezeigten Filmen für Si. Man kann erkennen, dass ein dünner Film auf der Oberfläche adsorbiert ist, welcher möglicherweise die Oberflächenenergie verändert hat, weswegen hier nicht die typische Benetzung stattgefunden hat. Dies war in diesem Fall von Vorteil, da so der Schichtaufbau des Ionomers beobachtet werden konnte und aus diesem Grunde dieses Beispiel besprochen wird. Die Höhe der ersten Schicht, abgesehen vom Randbereich, wurde auf 2,6 nm gemessen. Die Löcher haben einen mittleren Durchmesser von 30 nm, wobei die Größe von 5,5 nm bis 93 nm variiert. Kleinere Löcher waren Richtung Rand erkennbar. Die zweite Schicht (Abbildung 55c) und dritte Schicht (Abbildung 55d) hatten eine Dicke von 2,0 nm. Die Struktur ist deutlich unterschiedlich von der ersten Schicht. Die zweite Schicht (Abbildung 55c) zeigt zylindrische isolierte Bündel, die ein Netzwerk ausbilden, ähnlich den Strukturen, die normalerweise auf Glimmer beobachtet wurden. Es sind keine Löcher mehr zum

Substrat sichtbar, es hat sich somit die erste deckende Schicht gebildet. Die dritte Schicht hat eine dichte granulare Oberfläche. In Kombination kann daraus gefolgert werden, dass die erste dichte Schicht 4-5 nm dick ist und eine lamellare Anordnung zwischen den Schichten existiert. In Abbildung 56 sind die drei Lagen an Ionomer in einer 3D-Übersichtsmessung gezeigt.

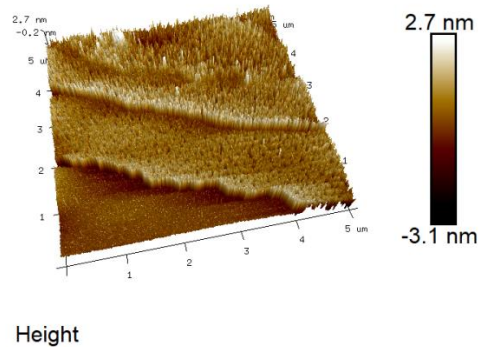


Abbildung 56: 3D-Darstellung von Multilagen von D79 Ionomer auf Glimmer.

Die Schichtbildung mit einer D87-25BS Dispersion auf Glimmer konnte direkt mit dem AFM beobachtet werden. Die einzelnen Messungen sind in einem Ausschnitt in Abbildung 57 dargestellt. Bei den ersten Messungen sind Dispersionspartikel erkennbar, die im weiteren Verlauf der Schichtbildung zu einer dünnen Schicht mit ~1 nm zerfließen.

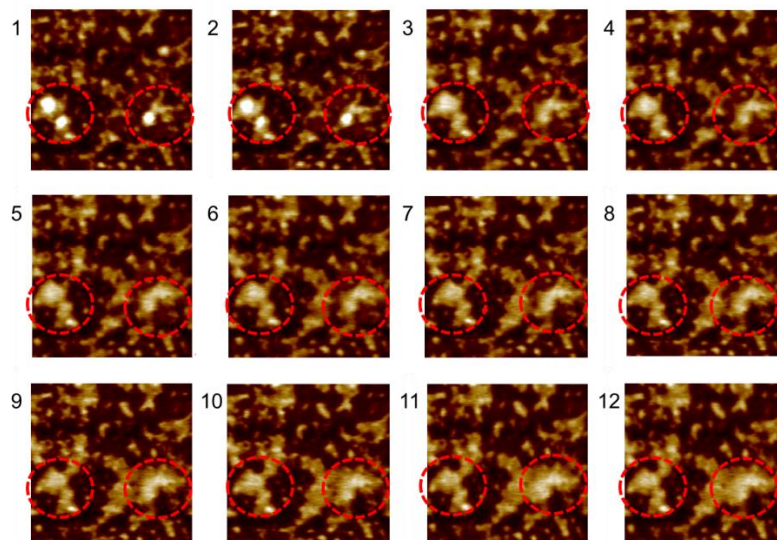


Abbildung 57: Chronologische Aufnahmen einer D87-25BS Schicht. Zeit einer Einzelmessung ~ 17 min / Breite einer Aufnahme: 500 nm.

Nach der ersten Schicht mit 1 nm wächst die Schicht auf die vorher beschriebenen 2-2,5 nm an. Einzelne vorher isolierte Bereiche kombinieren zu einer Schicht.

Die Ausbildung der ersten löchrigen Schicht war charakteristisch für gereinigtes Si, es wurde hier ein vermehrtes Zusammenlagern der einzelnen Untereinheiten beobachtet wurde. Die Höhe und das Regelsignal sind in Abbildung 58a und b dargestellt. Die Höhe der Schicht beträgt 2,5 nm und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie der auf Glimmer für D79-25BS und D83-25BS gemessenen Höhe. In den Adhäsions- und Deformationsmessungen in Abbildung 58c und d waren höher deformierbare Bereiche mit niedriger Adhäsion zu erkennen. Diese Bereiche könnten als erste ionische Bereiche^{217,110}, und dadurch eine Abweichung von einer reinen lamellaren Anordnung, gesehen werden.

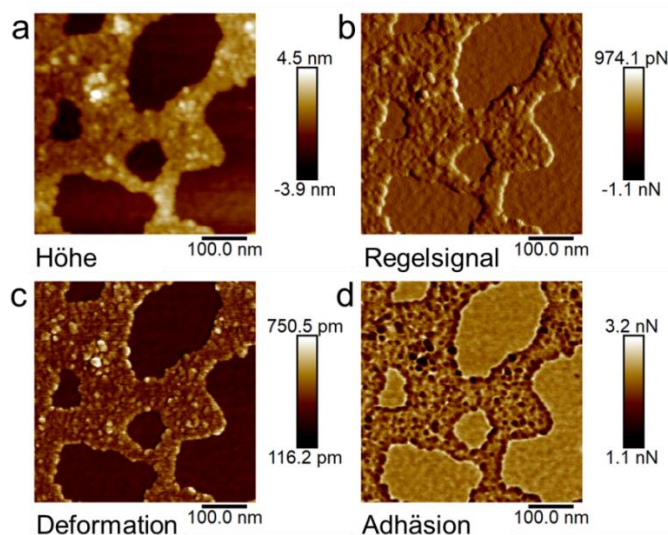


Abbildung 58: D83-25BS auf gereinigtem Si: a) Höhe, b) Regelsignal, c) Deformation und d) Adhäsion.

Die Größe der Löcher ist mit 58 nm etwa doppelt so groß, wie bei der D79-25BS Schicht auf Glimmer. Die Analyse der Höhe wurde über ein Histogramm, auf dem die Höhen aufgetragen sind, durch den Abstand der zwei Peaks, einer für das Substrat und einer für das Ionomer, bestimmt. Ein Beispiel ist in Abbildung 59 mit einer nicht deckenden Monolage dargestellt. Die Höhe der Ionomerschicht betrug hier 2,5 nm.

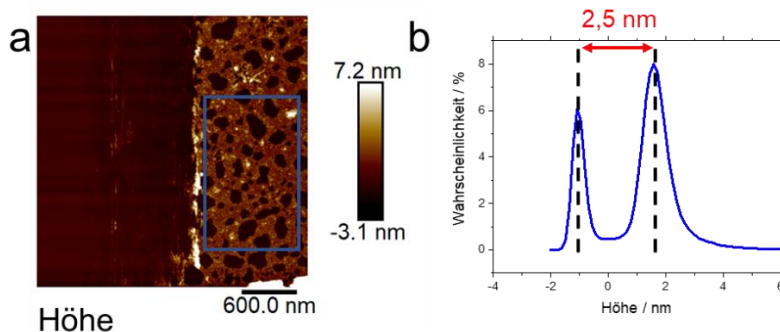


Abbildung 59: Teilweise entfernte D83-25BS Schicht auf gereinigtem Si: a) Höhe und b) Verteilung der gemessenen Höhen im markierten Bereich in a).

Auf HOPG abgeschiedenes D83-25BS bildete isolierte Bündel wie es in Abbildung 60a dargestellt ist. Die Höhe der isolierten Bündel liegt mit 1,5 nm niedriger als auf hydrophilen Substraten. Die andere Oberflächenenergie von HOPG im Vergleich zu Glimmer führt zur Bildung anderer Aufbauten an Ionomer. Es ist anzunehmen, dass durch hydrophobe-hydrophobe Wechselwirkungen, vor allem die Hauptkette an die Oberfläche adsorbiert und dadurch die Höhe der Wasserschicht zwischen Substrat und Ionomer nicht vorhanden ist. Es können sich aber durchaus Lagen mit einer Sandwichstruktur bilden, welche dann zwei Hauptketten mit den Seitenketten nach innen gerichtet entsprechen. Die Höhe der kleinen Ionomerschichten, die entlang der Stufen der Graphenkanten gebildet werden (Abbildung 60b), beträgt ebenfalls 1,5 nm.

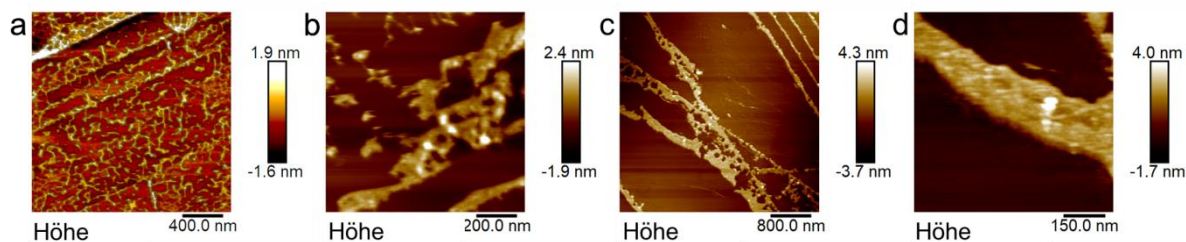


Abbildung 60: Höhenmessungen von D83-25BS auf HOPG a) Isolierte Bündel b) Schichtbildung an Kanten c) Bildung von Doppelschichten und Anlagerung an Kanten d) Zoom der Doppelschicht.

Auf den ersten Bündeln adsorbierten weitere Moleküle was zu einem Wachstum einer zweiten Lage mit einer Gesamthöhe von 2,3 nm führte. Das Fehlen einer Wasserschicht unter dem Polymer ist eine mögliche Ursache für die geringere Höhe auf Graphen. Auf hydrophilen Substraten, wie Glimmer oder Si, werden die durch die Seitenketten gebildeten ionischen Domänen an das Wasser des Substrates gebunden und zu beiden Seiten des Polymerbündels ausgerichtet, was zu einer Bündeldicke von 2,5

nm führt. Die Ausbildung von doppelten Ionomerschichten auf Graphen mit 2,3 nm – 2,5 nm ist in Abbildung 60c gezeigt. In der Vergrößerung in Abbildung 60d ist diese doppelte Ionomerschicht deutlich zu erkennen.

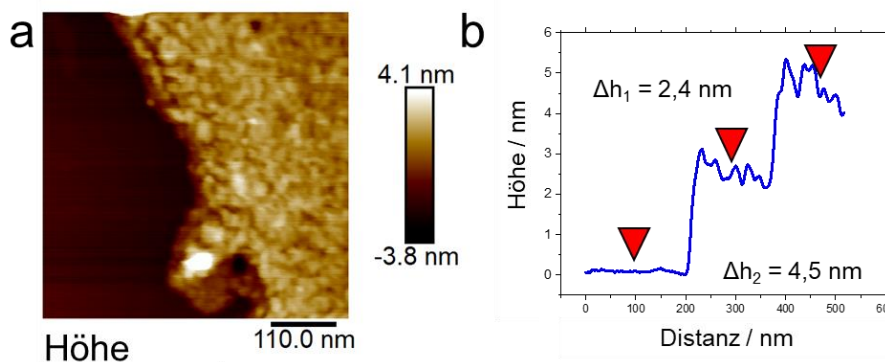


Abbildung 61: D79-25BS auf HOPG: a) Höhe b) Höhenprofil.

Um die Annahme der Multilagen noch zu unterstützen ist in Abbildung 61 eine Messung eines deckenden $\sim 4,5$ nm dicken Films zu sehen, bei dem die Schichten, wie auch in den Messungen in Abbildung 60, am Rand nicht vollkommen simultan enden. Abbildung 61a zeigt die Höhe und Abbildung 61b zeigt das Profil einer Linie, die im unteren Bereich, in dem die erste Schicht am deutlichsten zu sehen ist, gezogen wurde. Einzelne Bündel können sich zu langen Ionomerketten organisieren.

Auf HOPG abgeschiedenes Ionomer (D79-25BS), hatte hochverzweigte Polymerbündel gebildet. Abbildung 62a zeigt eine Übersicht der langen Polymerbündel. Ein hochauflösendes Deformationsbild ist in Abbildung 62b dargestellt. Auf dem hydrophoben Substrat sind die ionischen Bereiche nicht zum Substrat hin angeordnet, sondern nach oben, entweder als Cluster oder in Sandwich Strukturen. Das Bündel in Abbildung 62b bestand aus zwei parallelen Strukturen, in denen stark verformbaren Bereichen zu erkennen sind. Die stark verformbaren Bereiche hatten einen Durchmesser von ~ 10 nm. Die kombinierten längeren Bündel hatten eine Höhe von $> 2,5$ nm. Hier müssen sich mehrere Struktureinheiten zusammen gelagert haben. Einzelne nicht kombinierte Bündel sind, wie auch für D83-25BS auf HOPG waren $\sim 1,5$ nm hoch. Abbildung 52c zeigt eine höhere Auflösung als die Messung von Abbildung 62a. Die simultan gemessene Deformations-Messung ist in Abbildung 62d dargestellt. Auch hier sind die höher deformierbaren zirkularen Strukturen mit $\varnothing \sim 10$ nm sichtbar.

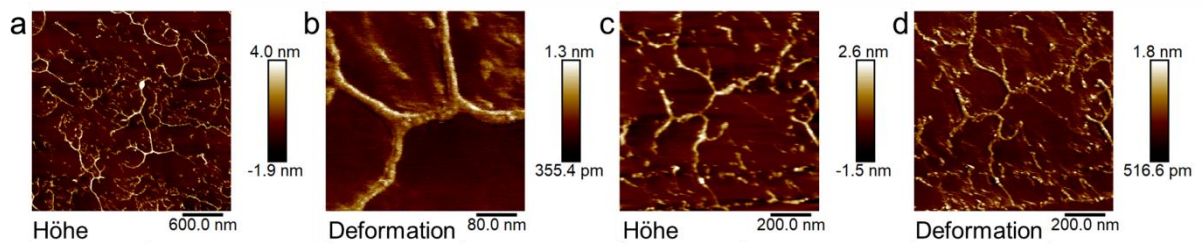


Abbildung 62: D79-25BS auf HOPG: a) Höhe, b) Zoom von a) als Deformationsinformation, c) Höhe und d) Deformation.

Ein Vergleich der resultierenden Aquivion D83-25BS Filmstruktur auf einer Probe mit Pt und Si führte zu einer unterschiedlichen Bedeckung. Auf Pt wurde ein geschlossener Film mit einer Dicke von ~ 8 nm gebildet (Abbildung 63a), während auf Si ein loses Netzwerk von 2,5 nm dicken zylindrischen Bündeln mit 41 % Bedeckung gemessen werden konnte (Abbildung 63b). Je nach Position innerhalb des Tropfens konnte die lokale Ionomerkonzentration variieren und eine lose Ionomerbedeckung mit isolierten Clustern oder die Bildung von Schichten oder Multischichten beobachtet werden.

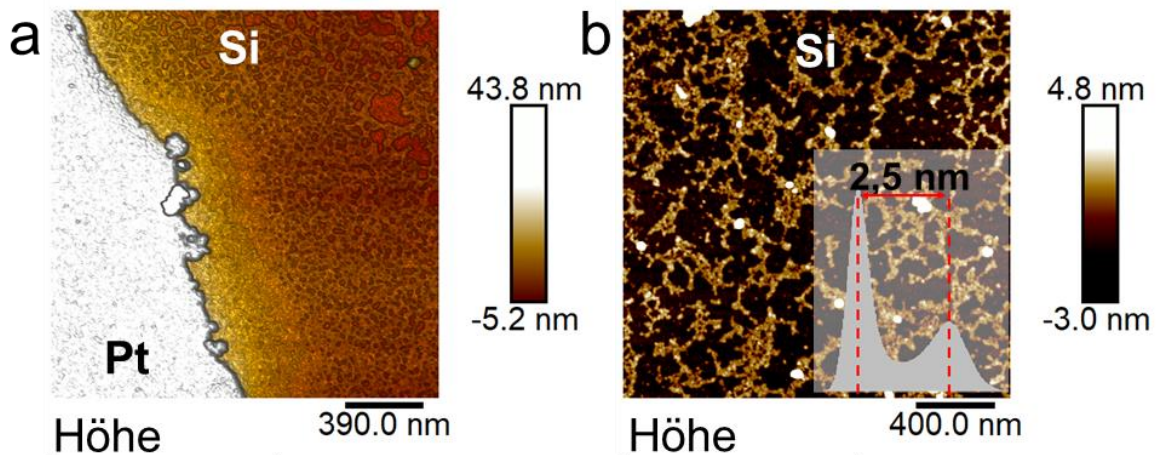


Abbildung 63: D83-25BS auf: a) Grenze zwischen Pt und Si b) Si.

Die Beobachtung von sehr dünnen Monolagen, die vor allem auf Glimmer gemessen wurden, soll nun besprochen werden. In Abbildung 64 ist eine erste Lage Ionomer mit ~ 1 nm zu sehen. Diese 1 nm Schicht wurde zusätzlich zu den bündelartigen Ionomerstrukturen beobachtet. In der Übersicht in Abbildung 64a ist dies vor allem in den großen zirkularen Strukturen erkennbar. Die Ionomermoleküle die auf der Monolage liegen hatten deutlich kleinere Dimensionen als die Bündel, die zwischen diesen

Bereichen liegen. Die Monolagen haben dadurch, dass die Sulfonsäuregruppen an dem hydrophilen Glimmer adsorbieren eine sehr niedrige, PTFE ähnliche, wodurch die Struktur der gebildeten Bündel anders ist als auf Glimmer direkt. In Abbildung 64b (Zoom von Abbildung 64a) sind die Monolagen in Rot dargestellt. Die Monolagen scheinen teilweise das übrige Ionomer verdrängt zu haben und damit zur Strukturbildung teilgetragen haben.

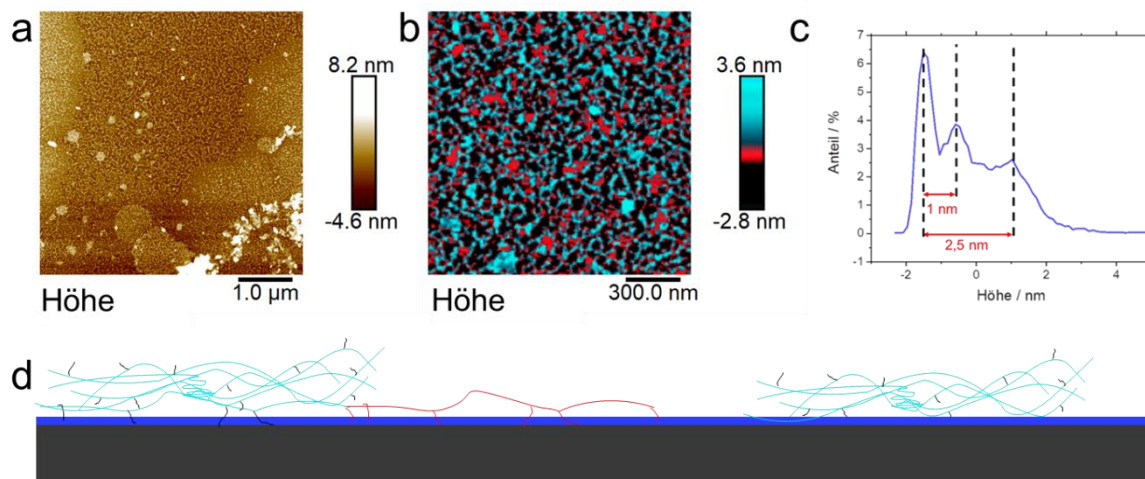


Abbildung 64: D83-25BS auf Glimmer: a) Höhe, b) Höhe mit in rot markierten Monolagen c) Histogramm der Höhe von b) und d) Model der Messung.

In Abbildung 64c ist die Verteilung der Höhe für die Messung in Abbildung 64b dargestellt. Es war ein deutlicher Peak für die Monolage zu sehen. In Abbildung 64d ist ein Model für die adsorbierten Bündel dargestellt. Die Bündel wurden in Anlehnung an Rubatat et al. gezeichnet.²⁴⁴ In Kontrast zu den Messungen von Rubatat et al. sind die gemessenen Höhen hier nur 2,5 nm. Der Fit für die SAXS Messungen entspricht einem Durchmesser von 4 nm. Die Breite der zusammenhängenden Bündel sind 10-20 nm, wobei die Breite auch durch die AFM Spitze vergrößert werden kann. Das verdampfte ultrareine Wasser auf Glimmer hat keine Schichtbildung gezeigt. Es waren nur einige adsorbierte Ionen, teilweise in zirkularen Strukturen zu messen, welche auch die lokale Oberflächenenergie ändern und eine andere Adsorption der Ionomerbündel forcieren können. Trotzdem ist bei der 1 nm der Monolage nicht ganz auszuschließen, ob diese nicht durch zugesetzte Tenside, Monomere oder andere dispersionsstabilisierende Substanzen entsteht. Zur besseren Veranschaulichung sind die Schichten mit 1 nm Höhe in Abbildung 65a und b in verschiedenen Vergrößerungen in 3D-Darstellung der Höhe für D79-25BS auf Glimmer gezeigt.

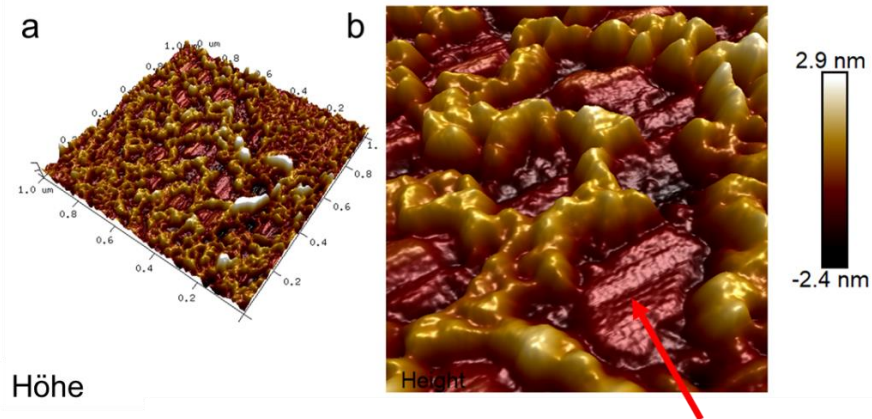


Abbildung 65: a) 1 nm Schichten bei adsorbiertem D79-25BS auf Glimmer 3D-Darstellung und b) Zoom von a).

Die Ausdehnung der Kombination der Monolage und der Bündel, gemessen direkt an der Messstelle durch Abkratzen bis zum Substrat, bei Änderung der RH ist in Abbildung 66 gezeigt. Abbildung 66a zeigt die relative Ausdehnung mit der Schicht bei einer RH von 10 % als Referenzwert. In Abbildung 66b sind drei Einzelmessungen dargestellt. Hier kann zum Vergleich die Veröffentlichung von Kusoglu et al. zur Rate gezogen werden. Bei dieser Veröffentlichung wurde das Schwellen dünner Filme von 4 nm – 300 nm über Quarzwaage und Ellipsometrie untersucht.²⁴⁵ Am ehesten kann der 4 nm Film bei 70 % RH mit den in dieser Arbeit gemessenen Schichtdicken verglichen werden. Die Ausdehnung lag bei rund 10 % in der Veröffentlichung von Kusoglu et al.²⁴⁵, für die nicht deckenden Schichten wurden 13,5% gemessen. Bei 30 % wurde in der Veröffentlichung 2 % Ausdehnung gemessen, bei den nicht deckenden Schichten dieser Arbeit wurde eine Ausdehnung von 2,9 % gemessen.

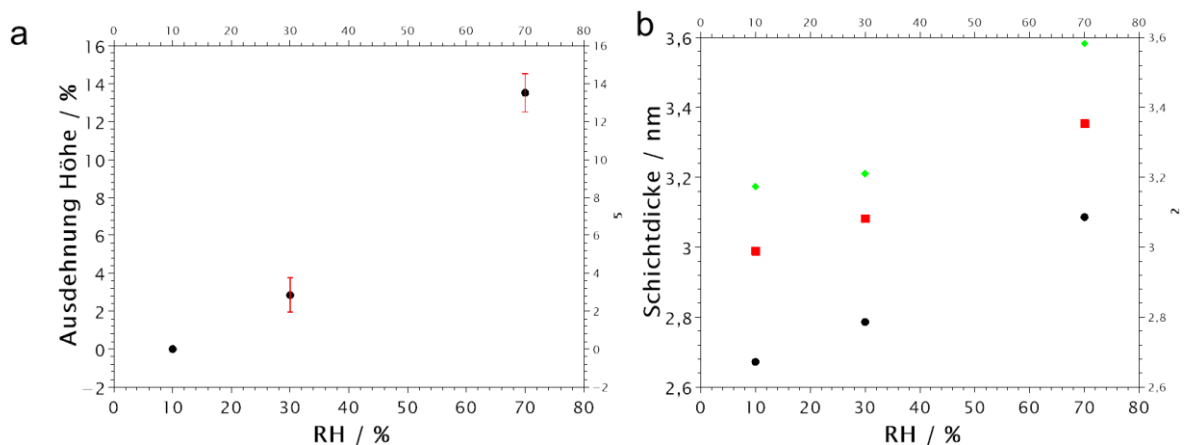


Abbildung 66: a) Ausdehnung der Monolage und der Bündel bei Änderung der RH und b) Einzelmessungen.

Im Folgenden soll der Einfluss des Heizens auf diese ultra-dünnen nicht deckenden Schichten besprochen werden. Dies soll für verschiedene Substrate aufgezeigt werden.

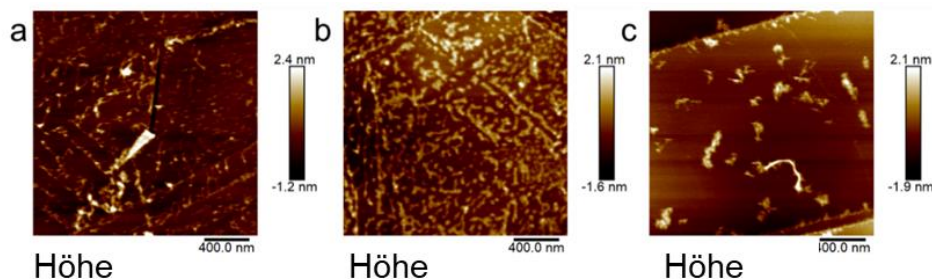


Abbildung 67: a), b) D83-25BS auf HOPG nach Applikation bei RT und c) nach 1 h bei 190°C.

Nach dem Heizen des Ionomers auf HOPG knäulten sich die vereinzelt Bündel (Abbildung 67). Auf HOPG ist die Adhäsion des Ionomers zum Substrat niedriger, weswegen eine Erhöhung der Temperatur ausreichend für eine Restrukturierung der Ketten ist. Abbildung 67a und b zeigen Ausschnitte der Strukturen vor Temperaturbehandlung mit vermehrter Anlagerung an den Kanten der HOPG Schichten und vereinzelt Bündel, die flach auf dem Substrat liegen. Abbildung 67c zeigt die vereinzelt Bündel nach einer Stunde bei 190°C.

Die gyroidische Struktur vor der Temperaturbehandlung auf Glimmer wurde aufgelöst und eine teilweise lamellare Anordnung ist entstanden. Dies ist in Abbildung 68 für die gleiche Stelle vor und nach dem Heizen zu sehen. Abbildung 68a zeigt die beobachtete Stelle vor der Temperaturbehandlung, wobei Abbildung 68b dieselbe Stelle nach einer Stunde bei 190°C zeigt. Der Bereich der Restrukturierung ist markiert.

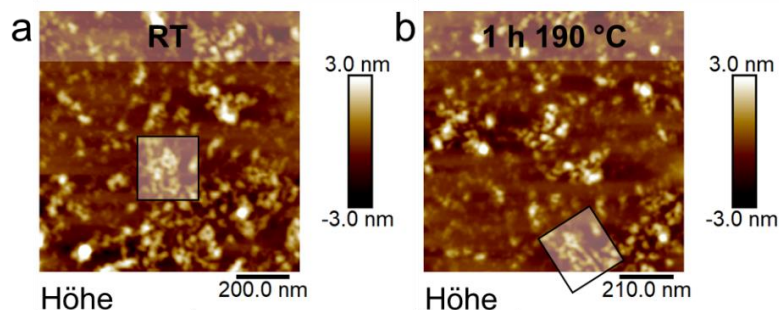


Abbildung 68: Nafion auf Glimmer a) Nach Applikation bei RT b) Nach 1 h bei 190°C.

Die teilweise vorhandene Monolage von ~ 1 nm ist nach dem Heizen nicht mehr vorhanden (Abbildung 69). Hier wurde womöglich das Ionomer in die vorhandenen Bündel

eingebaut. Abbildung 69a zeigt die beobachtete Stelle vor der Temperaturbehandlung, wobei Abbildung 69b dieselbe Stelle nach einer Stunde bei 190°C zeigt. Der Bereich der Restrukturierung ist markiert.

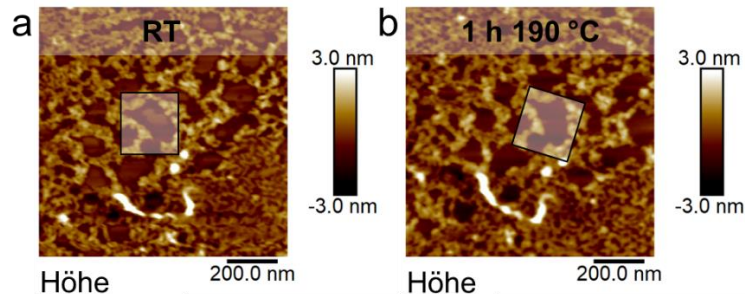


Abbildung 69: D79-25BS auf Glimmer a) Nach Applikation bei RT b) Nach 1 h bei 190°C.

Das Verhalten der Schichten bei Temperaturerhöhung ist für die Länge der Bündel in Abbildung 70a dargestellt und für die Breite der Bündel in Abbildung 70b. Bei der Länge der Bündel ist eine Ausdehnung durch thermische Expansion mit einer Hysterese zu erkennen. Nach dem Heizen bleibt eine Ausdehnung der Bündel vorhanden. Die Höhe der Bündel verringert sich scheinbar durch das Heizen. Durch die hohe Temperatur deutlich über der T_g der Ionomere sind diese deutlich mehr deformierbar. Beim Addieren dieses Effektes (Differenz in der Deformation) auf die Ergebnisse (Abbildung 70b) ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Längen der Bündel. Es ist zu bemerken, dass sich größerer zirkulare Strukturen durch die Temperaturbehandlung in der Höhe verringern. Die 1 nm Schicht ist nach dem Heizen unter den Ionomerbündeln nicht mehr zu erkennen. Nach dem Heizen ist wiederum die Hysterese in der Ausdehnung zu sehen.

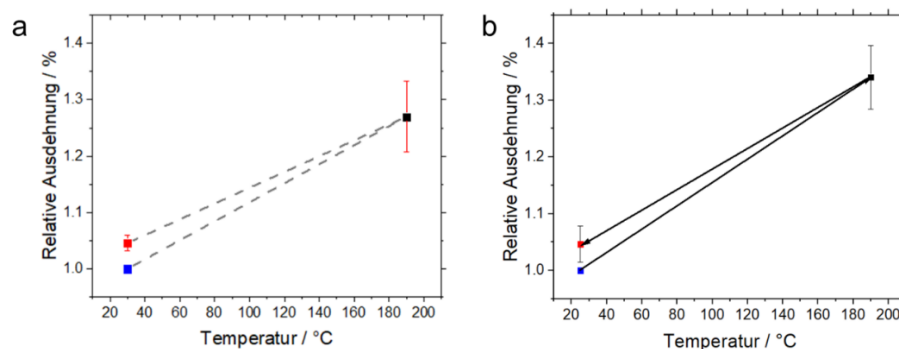


Abbildung 70: ■ RT vor Temperaturänderung ■ bei 190°C ■ nach Temperaturänderung; a) Länge der Ionomerbündel durch Temperatureinfluss und b) Höhe der Bündel bei Temperaturänderung (Deformations-Differenz addiert).

In Abbildung 71 sind nicht deckende Schichten aus Ionomerdispersionen mit unterschiedlichem EW (in g/eq (SO₃H)) von 660, 720, 790, 830, 870 (alle Aquivion) und 1100 (Nafion) dargestellt. Bei den Schichten konnte kein klarer Trend in der Struktur erkannt werden.

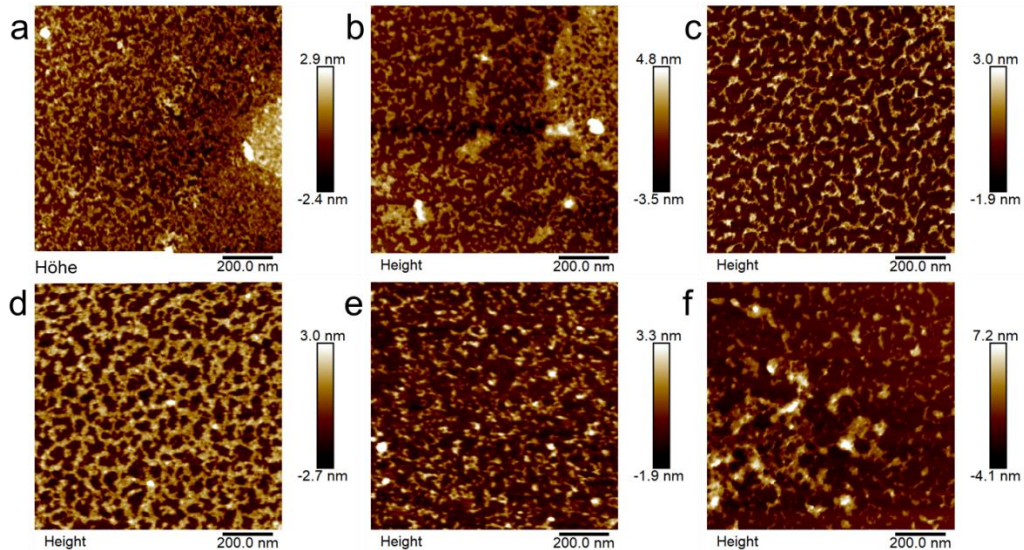


Abbildung 71: Nicht deckende Schichten aus Ionomerdispersionen mit unterschiedlichem EW: a) 660 b) 720, c) 790, d) 830, e) 870 und f) 1100 (Nafion)

Der Unterschied in der resultierenden Ionomerschicht durch Absetzen eines Tropfens und Selbstorganisation in höher konzentrierten Dispersionen ist in Abbildung 72 dargestellt. In Abbildung 72a und b ist die Struktur des D83-25BS Ionomers nach 1 h Verdampfung auf einer Pt (110) -Einkristalloberfläche gegeben. Der Kristall wurde wegen seiner geringen Oberflächenrauheit als Substrat gewählt. Aus der überlagerten Profillinie sind die zylindrischen Bündel mit einer Höhe von 2,3 nm zu erkennen. Durch die Lösemittelverdunstung steigt die anfängliche Ionomerkonzentration und es treten lokale Unterschiede an den Rändern und in der Mitte des Substrats und eine vorzugsweise Anordnung an Fehlstellen des Einkristalls auf. Aufgrund der geringen Gesamtmenge lagern sich nach einiger Zeit alle „Dispersions-Partikel“, die in der Flüssigkeit vorhanden sind, an der Oberfläche an und es kommt zu keiner weiteren Wachstums- oder Strukturveränderung der ursprünglich abgelagerten Bündel. In diesem Fall bestehen die Schichten aus mehr oder weniger lose miteinander verbundenen Einzelbündeln oder losen Netzwerken.

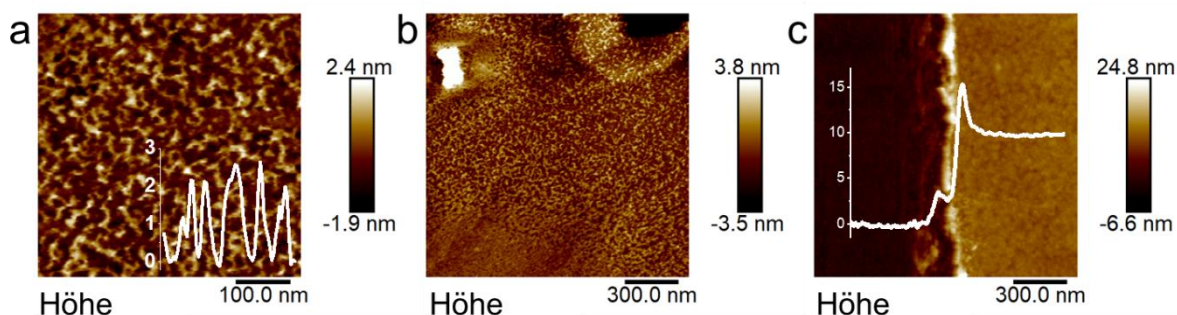


Abbildung 72: AFM-Topographie-Aufnahmen von D79-25BS, a) auf Pt (110) -Einkristalloberfläche, b) größere Fläche der gleichen Probe wie in a) gezeigt und c) dichter 10 nm Film auf einer Pt-Sputterschicht.

In Abbildung 72c ist zum Vergleich eine geschlossene Schicht, nach 2 h Selbstorganisation aus dem gleichen Ionomer, allerdings mit einer Konzentration von 0,25 Gew.-%, mit 10 nm zu sehen. Die überschüssige Dispersion wurde mit Argon abgeblasen. Das Höhenprofil über den Rand, der teilweise mit einer AFM Spitze abgekratzten Schicht ist in Abbildung 72c überlagert dargestellt. Diese deckenden Schichten werden im folgenden Kapitel separat besprochen. Bei typischen Tinten für die Herstellung von Brennstoffzellenelektroden liegt die Konzentration des Ionomers im Bereich von 0,1-4 Gew.-%. Nach der Herstellung der Tinte erfolgt die Selbstorganisation des Ionomers auf den Pt/C-Partikeln bei nahezu konstant hoher Ionomerkonzentration in der Dispersion. Unter dieser Bedingung kann von der Bildung dichter Schichten mit Dicken von mindestens 4 nm ausgegangen werden.

Die Bildung von Sub-Monolagen-Ionomerfilmen aus PFSA-Dispersionen wurde untersucht, um einen Einblick in die verschiedenen Stufen der Bildung von Ionomerfilmen in Brennstoffzellenelektroden zu erhalten. Das Ionomer wurde auf Pt, Einkristall- und Sputterschichten und Kohlenstoff (Materialien, die in Elektroden verwendet werden), sowie auf flachem hydrophilen Si und Glimmer abgeschieden. Es wurden isolierte Dispersionscluster auf flachen Substraten beobachtet und die Größe sowie die Morphologie analysiert. Aus den Experimenten lässt sich ableiten, dass je nach Abscheidungsverfahren und Substrat entweder vereinzelte Ionomerbündel oder nicht-deckende Schichten von 1,5 nm oder 2,5 nm für hydrophobe bzw. hydrophile Substrate oder dichte Ionomerfilme mit einer Mindestdicke von ca. 4 nm gebildet werden. Bei der Selbstorganisation aus einem großen Volumen bleibt die Ionomerkonzentration in der Dispersion während der Abscheidung nahezu konstant. Eine kontinuierliche Wechselwirkung

von bereits abgeschiedenen Ionomer- und Dispersionspartikeln führt schließlich zu einem Gleichgewicht und zu der resultierenden Filmmorphologie. Es konnte die Höhe einzelner Bündel auf den verschiedenen Substraten, lokale Strukturunterschiede und die Bildung von Multilagenn beobachtet werden. Aufgrund der lokal unterschiedlichen Ionomerkonzentration während der Verdampfung und eines schnellen Abscheidens des Ionomers auf den Substraten kam es zu einer unterschiedlichen Ionomerbedeckung der Proben. Es ist festzustellen, dass die primären Strukturen entweder eine lamellare Anordnung haben oder aber eine Bündelstruktur, die fibrillenartig ist. Auf der ersten Schicht wächst eine weitere auf, worauf sich eine lamellare Anordnung des Polymers schließen lässt, mit einer deutlich komplizierteren internen Struktur. Die Höhe der Bündel und Schichten war abhängig von der Substratenergie. Bei vergleichbarer Luftfeuchtigkeit bildeten sich auf hydrophoben HOPG und auf hydrophoben Monolagen (Bündel / Schichten) von ~1,5 nm Dicke, wobei auch gezeigt wurde, dass auch hier Multilagenn mit der doppelten Dicke existieren; auf den hydrophilen Substraten betrug die Dicke einer Monolage ~ 2,5 nm. Dichte Ionomerfilme wurden zum Vergleich durch Selbstorganisation der Moleküle aus einer höheren konstanten Ionomerkonzentration abgeschieden, was in den folgenden Kapiteln genauer beschrieben wird. Die endgültige Struktur der Ionomer-Schichten in den Elektroden wird wahrscheinlich durch den Heißpressschritt weiter verändert und könnte in einer folgenden Arbeit untersucht werden. Die Oberflächenenergie könnte außerdem in einem weiteren Schritt durch eine Silanisierung mit funktionellen Gruppen, die eine definierte Oberflächenenergie vorgeben, feiner abgestuft werden und auch konstant gehalten werden, da nach der Aktivierung nicht immer sichergestellt ist, dass diese konstant über den Beschichtungsprozess bleibt.

3.1.1.2 Ultra-dünne Schichten

Als nächste Stufe der Ionomerschichten werden in diesem Kapitel die ultra-dünnen Ionomerschichten beschrieben, die bis zu einer Schichtdicke von 100 nm definiert werden.⁸⁵ Es wird auf die Struktur und die ionische Leitfähigkeit eingegangen. Durch die phasensegregierte Morphologie von Nafion und anderen Ionomeren wird eine Oberfläche mit potenziell drei verschiedenen Strukturen gebildet:

- Hydrophobes Rückgrat
- Wasserreiche Region (ionische Cluster)
- Amorphe Phase mit beiden Chemien ohne vorherrschende Struktur

Die Struktur und Eigenschaften der Nanofilme oder ultra-dünnen Schichten kann sich von denen dicker selbsttragender Schichten unterscheiden. Dies liegt unter anderem an der geringeren Möglichkeit der Organisation in dem Film, welcher durch die geringe Dicke und vor allem von dem Substrat und der Grenzfläche zur Umgebung abhängig ist. Dies können die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Filme ändern. Unter anderem ist die Leitfähigkeit ultra-dünner Schichten für die Elektroden in Brennstoffzellen und Elektrolysezellen von Bedeutung, da ein Großteil der Schichten in den Elektroden in diesen Bereich fällt.¹²¹ Die Erzeugung solcher Schichten kann über eine Selbstorganisation in verdünnten Ionomerdispersionen stattfinden, wie von Paul et al. beschrieben wurde.⁸⁵ Durch Variation der Konzentration der verdünnten Lösungen konnten unterschiedliche Schichtdicken erzeugt werden. Die Substrate (Si-Wafer) wurden nach der Beschichtung für 24 h aus der Lösung genommen und es wurde die überschüssige Lösung mit Argon abgeblasen. Die erzeugten Schichten wurden anschließend bei 80°C ausgeheizt. Als Substrat wurde mit Platin beschichtete Wafer verwendet, wobei das Platin mit einer Rasierklinge einseitig entfernt wurde, um Si und Pt auf einer einzigen Probe vorhanden zu haben. Im Anhang sind einige Ionomerfilme mit verschiedenen Schichtdicken dargestellt. Im Folgenden sollen nun AFM-Analysen von Schichten auf Platin mit 4 nm, 10 nm, 55 nm und 160 nm besprochen werden, welche von Paul et al. in der Arbeitsgruppe von Prof. Karan in Vancouver, Canada hergestellt und die Schichtdicke makroskopisch bestimmt wurde. Die AFM Analyse wurde vom Autor durchgeführt. Im Anhang ist der Verlauf der Schichtdicke gegen die Konzentrationen der Dispersionen dargestellt. Die 4 nm Schichten entsprechen dem ersten deckenden Ionomerfilm, es spielen hauptsächlich die Substrat-Ionomer Interaktionen eine Rolle. Bei dickeren Schichten beeinflussen die Substrat-Ionomer Interaktionen und die Ionomer-Ionomer Interaktion die resultierende Grenzfläche zur Luft. Bei diesen 4 nm Nafion Schichten wurde ein Anzeichen auf eine doppelte lamellare Anordnung gefunden. Dies ist in Abbildung 73 dargestellt. Ein Defekt in der Schicht zeigt einen Bereich mit einer ~ 1 nm niedrigeren Höhe und deutlich niedriger Adhäsion, höherer Steifigkeit und niedrigerem kapazitivem Strom. Auch in den dichteren Bereichen war

ein Kontrast zwischen aufliegender und darunter liegender Schicht zu erkennen. Eine ionische Leitfähigkeit wurde bei den 4 nm Schichten nicht beobachtet.

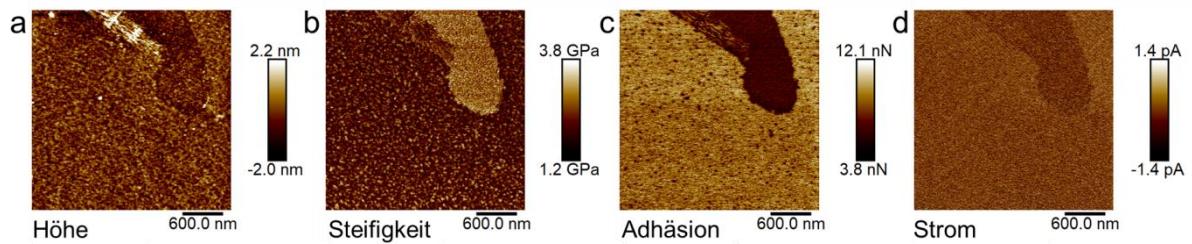


Abbildung 73: 4 nm Nafion Schicht auf Platin: a) Höhe, b) Steifigkeit c) Adhäsion und d) kapazitiver Strom.

Es ist aber, neben der Steifigkeit und der Adhäsion, auch ein Kontrast zwischen den beiden Strukturen im Strom zu erkennen. Es wird vermutet, dass dieser Kontrast durch die Messung eines kapazitiven Stroms, welcher durch die Bewegung der Spitze induziert wird, ermöglicht wird. Der kapazitive Strom wird durch das durch die Bewegung der Spitze induzierte Ladungsträgerbewegung gebildet. Abbildung 74 zeigt einige Erklärungen des kapazitiven Stromes gemessen an Nafion mit Pt beschichteten AFM-Spitzen.

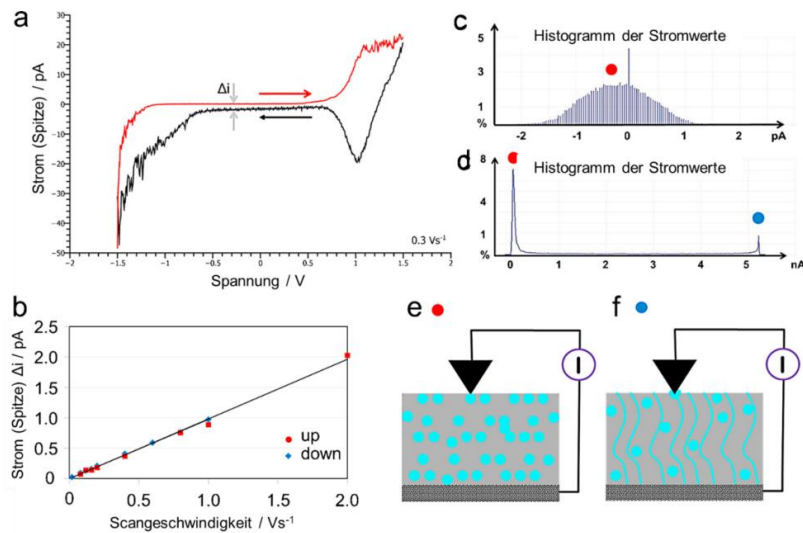


Abbildung 74: a) $U(I)$ Kurve (CV), gemessen an aktiviertem Nafion® 212, b) Abhängigkeit der Stromhysterese als Maß für den kapazitiven Strom bei variierender Scangeschwindigkeit, c) Histogramm des kapazitiven Stroms, d) Histogramme des kapazitiven und faradayschen Stroms nach Aktivierung, e) schematische Darstellung isolierter ionischer Bereiche welche nur kapazitiven Strom zeigen und f) schematische Darstellung kontinuierlich verbundener ionischer Bereiche für den faradayschen Stromfluss.

Das zyklische Voltammogramm (engl. cyclic voltammogram; CV) in Abbildung 74a zeigt einen Unterschied im Strom Δi in der Hin- und Rückkurve. Δi ist bei der Aufnahme

eines AFM-Bildes bei angelegter Spannung von der Scangeschwindigkeit abhängig (Abbildung 74b). Bei keinem konstanten Stromfluss (Abbildung 74c) ergibt sich ein Histogramm, welches abhängig von der Scangeschwindigkeit und der angelegten Spannung ist und den kapazitiven Strom beschreibt. Dabei entsteht ein Kontrast zwischen Bereichen unterschiedlicher Ladungskonzentration. Später in diesem Kapitel werden noch die Kraft-Abstandskurven dem simultan gemessenen Strom gegenübergestellt, wo dieser Effekt ebenfalls sichtbar wird. Abbildung 74d zeigt das Histogramm des Stroms einer Nafionmembran nach Aktivierung, hier sind kapazitive und konstante Anteile des Stroms vorhanden. Als Aktivierung wird eine Leitfähigkeitssteigerung nach erzwungenem Stromfluss durch die Membran bezeichnet, welcher die Ausbildung verbundener leitfähiger Bereiche fördert. Dies kann direkt im AFM oder extern mit zwei Pt-Elektroden erfolgen. Zur Illustration sind nicht verbundene ionische Bereiche in Abbildung 74e und verbundene Bereiche, die zu einem konstanten Stromfluss führen, in Abbildung 74f schematisch dargestellt. In Abbildung 75 sind die Leitfähigkeiten der ultra-dünnen Schichten gegen die Schichtdicke und die einzelnen Histogramme dargestellt. In Abbildung 75a sieht einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit für dickere Schichten. Die Messungen wurden sowohl mit Leitfähigkeitsmessungen über EIS (gemessen von Paul et al.) und leitfähigem AFM bestätigt (Abbildung 75a).

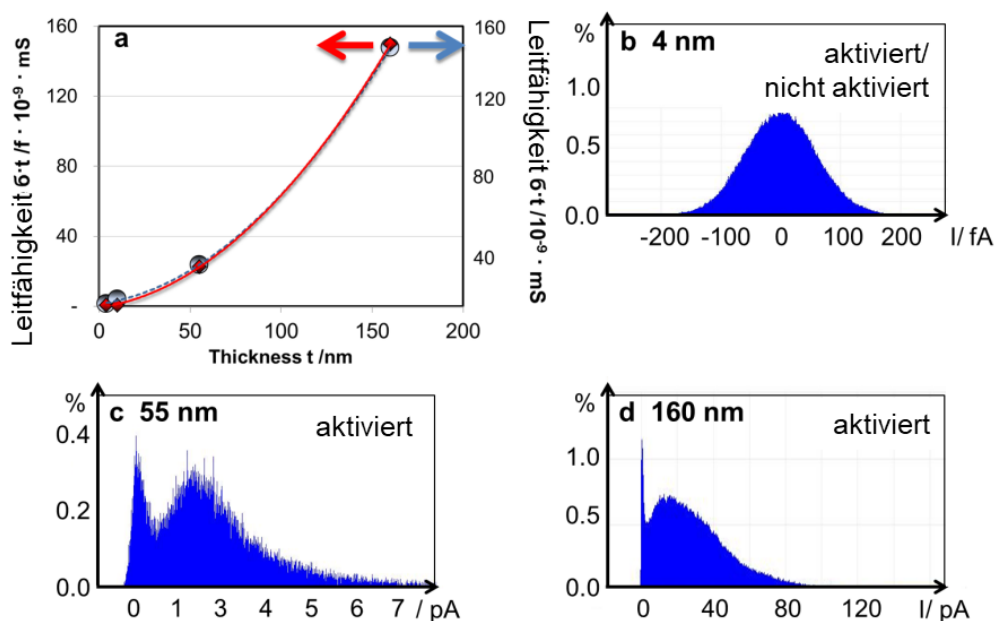


Abbildung 75: Leitfähigkeit der dünnen Schichten: a) Vergleich der Ergebnisse von AFM und EIS, b) 4 nm Schicht aktiviert und nicht aktiviert, c) aktivierte 55 nm Schicht und d) aktivierte 160 nm Schicht.

Nicht aktiviert war bei allen Schichten nur ein niedriger kapazitiver Strom zu sehen. Die Schichten wurden nach der Applikation im Vakuum getrocknet, weswegen von einem geringen Wassergehalt ausgegangen werden kann. Nach der Aktivierung (einem erzwungenem Stromfluss mit hoher Spannung von 2,5-3V), konnte bei den dickeren Schichten (55 nm und 160 nm) eine ionische Leitfähigkeit beobachtet werden. Die Struktur der dickeren Schichten scheint eine Ausbildung von verbundenen ionischen Bereichen zu ermöglichen, was bei den dünnen Schichten durch die starken Substrat-Ionomer Interaktionen und allgemein der geringen Dicke der Schichten nicht möglich ist. Es scheint eine gewisse Dicke der Schicht zur Restrukturierung bzw. Aktivierung für einen konstanten Stromfluss benötigt zu werden. Es sollen nun noch einige Beispiele der ionischen Leitfähigkeit der 55 nm dicken Nafionschichten gezeigt werden.

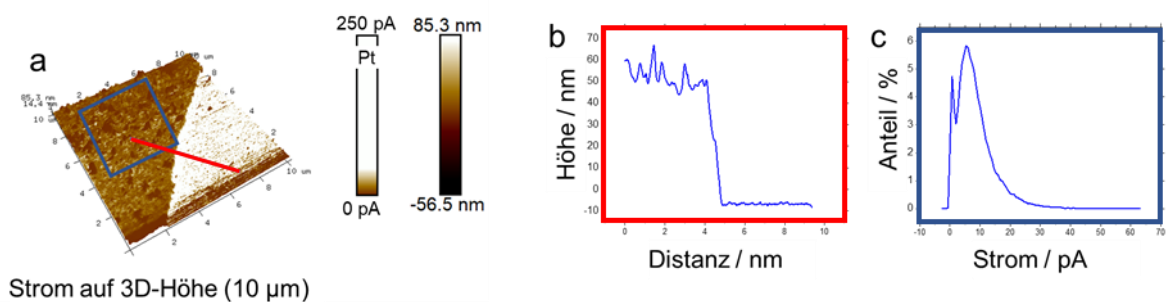


Abbildung 76: Aktivierte 55 nm Nafionschicht auf Pt: a) Strom auf 3D-Höhe, b) Höhenmessung entlang der Linie in a) und c) Histogramm des Stroms im markierten Bereich von a).

In Abbildung 76a ist die Grenzfläche einer aktivierten 55 nm Schicht zur frei gelegten Platinoberfläche zu sehen. Neben dem hohen elektronischen Strom der Platinschicht ist ein ionischer Strom mit erkennbarer Phasentrennung durch verschieden hohe Stromwerte auf der 55 nm Nafion®-Schicht zu erkennen. Abbildung 76b zeigt die zugehörige Höhenmessung über die Kante (rote Linie in Abbildung 76a) und Abbildung 76c zeigt das Histogramm des Stroms auf der Nafion®-Schicht in dem blau markierten Bereich in Abbildung 76a. In Abbildung 77 ist ein Ausschnitt der aktivierten 55 nm Schicht dargestellt. Abbildung 77a zeigt die Höheninformationen. In Abbildung 77b-d ist der Ionenstrom in verschiedenen Darstellungen gezeigt. Es sind Bereiche mit keiner, niedriger (kapazitiver Strom) und höherer Leitfähigkeit (Protonenstrom) zu erkennen. Bereiche mit höherem Strom sind in der Messung heller dargestellt. Abbildung 77b zeigt den Strom als 3D-Darstellung, in der man erkennen kann, dass neben den Bereichen mit hoher Leitfähigkeit noch weitere existieren. Abbildung 77c stellt nur die

Bereiche mit hoher Leitfähigkeit dar. In Abbildung 77d wurde der Kontrast so angepasst, dass auch die Bereiche mit niedriger, kapazitiver Leitfähigkeit sichtbar sind. Durch diese Untersuchungen an Schichten zwischen 4 nm und 160 nm konnte die Aktivierbarkeit von dünnen Ionenschichten auf 10-55 nm eingegrenzt werden.

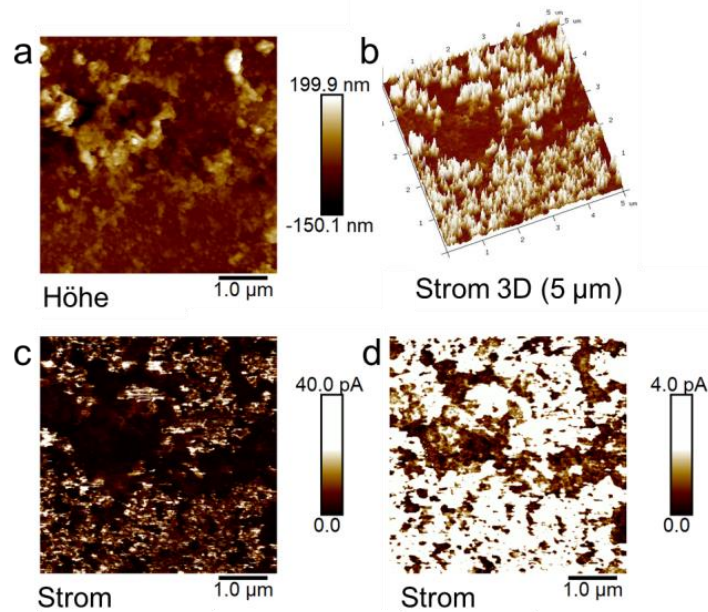


Abbildung 77: Aktivierte 55 nm Nafionschicht auf Pt: a) Höhe, b) Strom 3D-Darstellung, c) Strom und d) Andere Stromskalierung von c) zur Visualisierung der Bereiche mit kapazitivem Strom.

Der für Brennstoffzellenelektroden interessante Bereich liegt allerdings zwischen 4-20 nm, weswegen die weiteren Untersuchungen auf diesen Bereich fokussiert wurden. Es soll im Folgenden auf die Ausbildung der leitfähigen Bereiche und die elektrischen Eigenschaften an Schichten, die in diesem Bereich liegen, eingegangen werden. Die Messung der ionischen Leitfähigkeit mit dem AFM beruht auf einer Elektrolysereaktion im Nanometermaßstab (Schema Abbildung 78a). Dabei findet die OER an der Probenunterseite/des Scanners statt. Dabei ist eine ausreichende Versorgung mit Wasser wichtig. Die Spannung wurde zwischen der AFM Spitze und dem Platin unter der Nafionschicht angelegt. Somit kann überprüft werden, ob eine Leitfähigkeit durch die Nafionschicht besteht. Für die Messung der Leitfähigkeit wurde neben den Proben ein Wasserreservoir angebracht, oder es wurde ein Docht für die Zuführung des Wassers verwendet. Das Wasser wurde mit einem Filterpapier zur Nafionschicht geführt. Diese Anordnung wurde gewählt, um durchgängig genug Wasser für einen konstanten Stromfluss vorhanden zu haben. Elektrisch wurde die Probe (das unter dem Ionomer liegende Platin) mit Leitsilber mit dem AFM Stahlplättchen verbunden. Die Höhe des

Stroms wird durch die lokale Befeuchtung und dadurch des höheren Wassergehaltes im Ionomer erhöht. Die Messungen sollen die Leitfähigkeit der ultra-dünnen Schichten unter optimal befeuchteten Bedingungen simulieren. Durch diesen Aufbau kann eine ausreichende und durchgängige Befeuchtung gewährleistet werden. Der Versuchsaufbau für die Messungen des Protonenstroms ist in Abbildung 78b gezeigt.

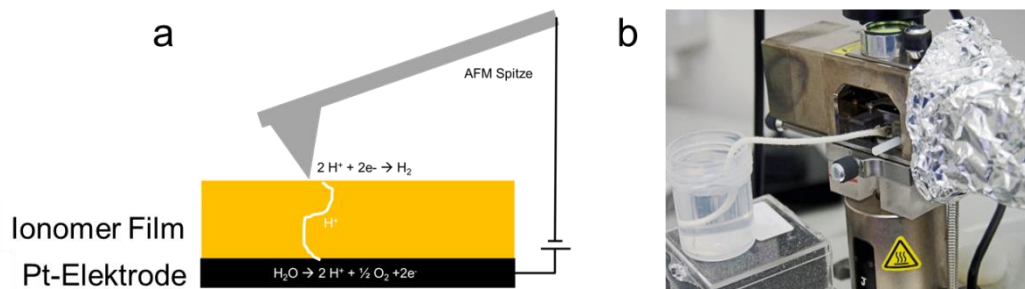


Abbildung 78: a) Reaktionen an der Rückelektrode und AFM-Spitze (PtIr-beschichtet) zur Messung der ionischen Leitfähigkeit und b) Wasserbehälter mit Docht zur Probe: Zu sehen ist außerdem der JVHC Scanner mit Peltier Element sowie das in Alufolie gewickelte PF-TUNA Verstärkermodul.

Dabei ist das Wasserreservoir für das ultra-reine Wasser und der Docht, der dieses zur Probe führt zu sehen. Außerdem ist in der Abbildung der JVHC-AFM Scanner zu sehen, welcher kombiniert mit verschiedenen Peltier-Elementen eine Kühlung oder Heizung der Proben ermöglicht. Folgend sollen nun die Ergebnisse besprochen werden. Bei der durch Selbstorganisation aus einer verdünnten Nafiondispersion hergestellten 4 nm Schicht wurde, wie auch bei den Schichten von Paul et al. beobachtet, keine Leitfähigkeit durch die Schicht gemessen. Bei den in dieser Arbeit hergestellten 4nm Schichten konnten allerdings Defekte in der Schicht beobachtet werden, bei denen die Schicht nicht geschlossen war. Es handelte sich hierbei nicht um eine ionische Leitfähigkeit, da bereits bei einer angelegten Spannung von <500 mV Strom messbar war und diese Spannung nicht für eine elektrolytische Erzeugung von Protonen ausreicht. Außer den Bereichen mit Rissen oder nicht deckenden Filmen konnte kein Strom durch die 4 nm Schicht gemessen werden. Die Leitfähigkeit an nicht deckenden 4 nm, deckenden 4 nm und 160 nm Nafionschichten, welche mit dem AFM bei RH 80 % gemessen wurden, sind als $U(I)$ -Kurven in Abbildung 79 dargestellt. Man konnte deutlich die elektronische, ohmsche Leitfähigkeit, an der nicht deckenden Schicht erkennen, wobei bei einer deckenden 4 nm Schicht keine Leitfähigkeit messbar war. Eine 160 nm Schicht zeigte, wie hier im Beispiel gezeichnet, eine ionische Leitfähigkeit mit einem Stromanstieg, ab ~1,5 V.

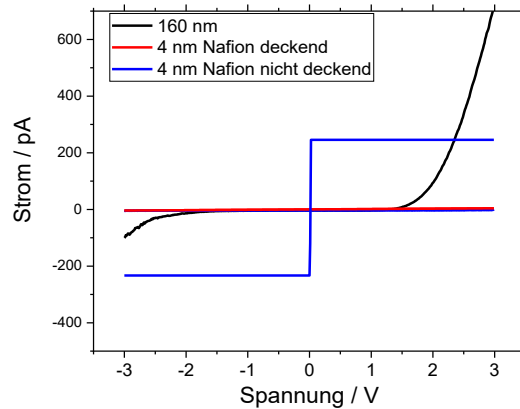


Abbildung 79: Strom Spannungskurven nicht deckender 4 nm, deckender 4 nm Schicht und einer 160 nm Schicht.

Während der Messung mit angelegter Spannung diffundiert Wasser in den Messbereich und der spezifische Bereich schwillt an. In Abbildung 80 ist solch ein geschwollener Bereich nach einer Messung mit 2,5 V gezeigt. Der Messbereich ist um ~ 8 nm angeschwollen.

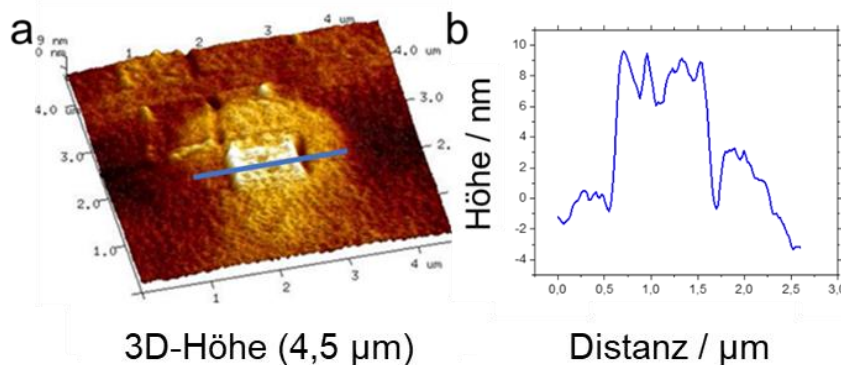


Abbildung 80: Geschwollene 57 nm Aquivion Schicht: a) 3D Höhe und b) Linienprofil der gezogenen Linie in a).

Im Kontrast zu Schichten unter ~ 10 nm konnte bei 15 nm dicken Ionenschichten eine Leitfähigkeit sowohl bei RT als auch bei 80°C durch die Schicht beobachtet werden. In Abbildung 81 ist die Struktur der leitfähigen Bereiche für eine Aquivion® D79 mit Schicht 15 nm deutlich zu erkennen. Es sind 10 nm Breite leitfähige, verzweigte Strukturen zu erkennen, als auch Cluster von 20-60 nm (Mittelwert 33 nm mit einer Standardabweichung von 9 nm) mit einer höheren Leitfähigkeit.

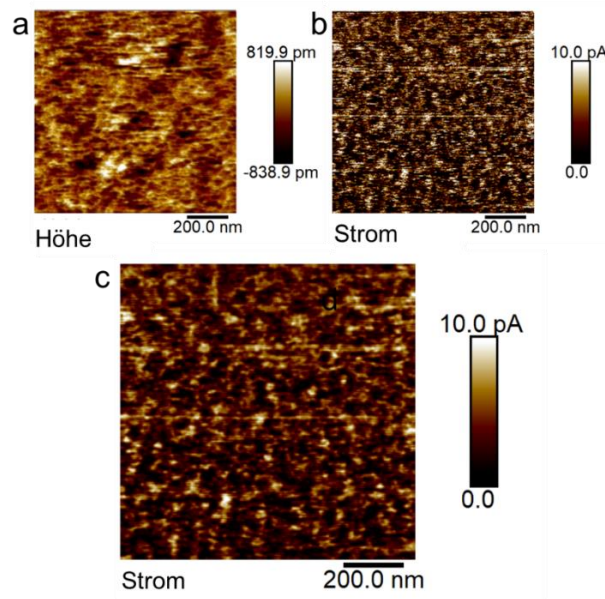


Abbildung 81: Leitfähige Struktur einer Aquivion D79 Schicht mit 15 nm: a) Höhe, b) Strom und c) Strom nach Tiefpassfilter.

In Abbildung 82 ist die ionisch leitfähige Struktur einer 15 nm Nafionschicht bei 75°C dargestellt. Die Cluster haben einen mittleren Durchmesser von 58 nm mit einer Standardabweichung von 21 nm.

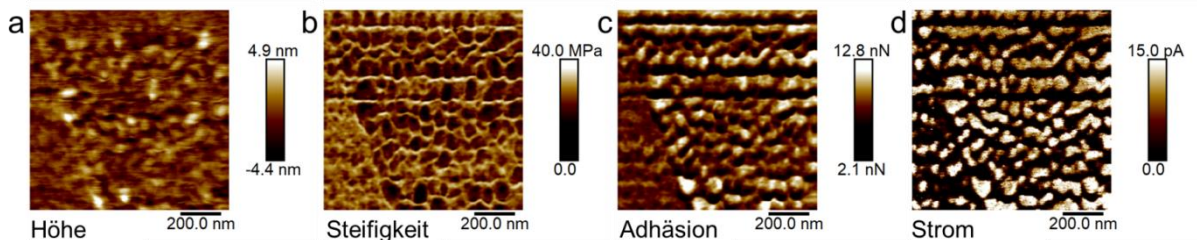


Abbildung 82: Leitfähigkeit einer 15 nm dicken Nafionschicht bei 75°C: a) Höhe, b) Steifigkeit, c) Adhäsion und d) Strom.

Die bei dünnen Schichten lamellar wirkende Schicht wird bei höherer Schichtdicke und Stromfluss strukturell verändert, dass nun erhöhte Strukturen und leitfähigen Verbindungen mit Wasseraustritt existierten. Die niedrige Steifigkeit (Abbildung 82b) und hohe Adhäsion (Abbildung 82c) zeigen das Vorhandensein von Wasser an den Positionen der Domänen mit Stromaustritt (Abbildung 82d) und damit einen stationären Stromfluss an. Schichten im Bereich zwischen 4 und 10 nm zeigten keine ionische Leitfähigkeit durch die Schicht, wie auch bei den extern hergestellten Proben. Daraus kann man schließen, dass die Struktur der Polymere parallel zu dem Substrat ausgerichtet sein muss, da dann keine Kanäle senkrecht zur Oberfläche existieren, die einen

Stromfluss durch die Schicht ermöglichen. Auch konnten die Schichten nicht, durch Aktivierung mit dem AFM (mehrfaches Messen der gleichen Messstelle mit angelegter Spannung) umorientiert werden, dass diese ionische Leitung induziert werden. Bei dickeren Schichten, welche zwischen 12 und 18 nm erzeugt wurden, konnte eine Umorientierung der Schicht stattfinden und es war daraufhin eine ionische Leitfähigkeit durch die Schicht gegeben. Es kann davon ausgegangen werden, dass Schichten ohne senkrechte Leitfähigkeit durch die Schicht trotzdem eine Leitfähigkeit, entlang der mit Wasser bedeckte, hydrophilen Substratoberfläche besitzen. Aufgrund dieser Ergebnisse sollte nun eine Korrelation des Stroms mit der Struktur ohne eine senkrechte Leitfähigkeit experimentell bestimmt werden. Die horizontale Querleitfähigkeit soll nun besprochen werden. Für die Versuche wurde eine ~11 nm Nafionschicht, die durch Selbstorganisation erzeugt wurde, auf einen Si-Wafer aufgebracht, welcher so modifiziert wurde, dass nur an einer Seite Platin vorhanden war. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass der Protonentransport quer durch die Schicht verlaufen muss. Der Versuchsaufbau und die Ergebnisse sind in Abbildung 83 dargestellt.

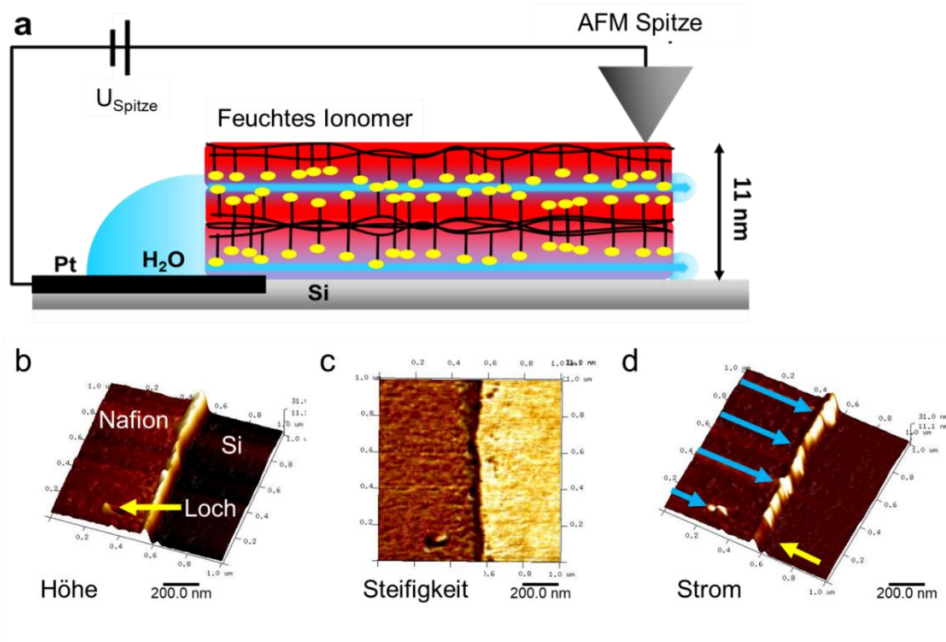


Abbildung 83: Protonenstrom an der Kante einer ultra-dünnen Nafionschicht (11 nm) a) Versuchsaufbau, b) 3D-Höhe, c) Steifigkeit und d) Strom Informationen auf 3D-Höhe.

Die Schicht bestand schätzungsweise aus 3 Nafion-Schichten, wie im Modell von Abbildung 83a dargestellt ist. Nach der Modellierung von Borges et al.⁹⁰ hat man an einem hydrophilen Substrat eine Wasserschicht unter der ersten Nafionschicht. Die Topographiemessung in Abbildung 83b zeigt die resultierende scharfe Kante, die durch

das Abkratzen mit einer AFM Spitze entstanden ist. Zusätzlich ist am unteren Bildrand ein Loch in der Schicht vorhanden. In Abbildung 83c ist die Messung der Steifigkeit zu sehen und zeigt den Materialkontrast zwischen Nafion und Si. In Abbildung 83d ist der Protonenstrom, gemessen mit einer mit Pt beschichteten AFM Spitze (Olympus AC240TM) zu sehen. Eine lamellare Anordnung der Schicht und eine Querleitfähigkeit kann durch die Tatsache, dass nur an der frei gekratzten Kante ein Protonenstrom gemessen werden konnte, für ultra-dünne Schichten, in dem oben genannten Bereich, angenommen werden. Interessant ist hier auch der Defekt in der Schicht, an dem Strom austritt und dadurch nicht an der Kante, wodurch ein Kanteneffekt der gezeigten Protonenleitfähigkeit ausgeschlossen werden kann. Am Nafion selbst wurde nur ein geringer (kapazitiver) Strom festgestellt. Nur an der Fehlstelle in der Oberfläche, wurde ein höherer Protonenstrom gemessen. An der Kante in Verlängerung des Loches wurde kein Strom gemessen, was durch einen gelben Pfeil markiert wurde. Wenn nun angenommen wird, dass eine Querleitfähigkeit innerhalb der Schicht existiert und der Austritt des Stromes hauptsächlich an der Kante gemessen wurde, war es eindeutig zu erkennen, dass durch das Loch der Stromfluss unterbrochen wurde und das Wasser dort schon ausgetreten ist und nicht erst an der Kante.

Als nächster Schritt wurde die Abhängigkeit der leitfähigen Eigenschaften von der Schichtdicke an einer einzigen Probe untersucht. Vorteil bei dieser Vorgehensweise ist, dass der Verlauf der Leitfähigkeit direkt in einer Messung untersucht werden kann, wo sichergestellt ist, dass die gleichen Bedingungen herrschen. Dies wurde durch langsames Abblasen der überschüssigen Ionomerlösung nach Selbstorganisation (Eintauchen in 1.5 % Nafiondispersion für 24h) in der Ionomerlösung erreicht. Es bildeten sich Schlieren mit ansteigender Schichtdicke des Ionomerfilms (Abbildung 84).



Abbildung 84: Lichtmikroskop-Bild der Schlieren der Ionomerschicht.

Die Leitfähigkeit der ultra-dünnen Schichten stieg mit Ihrer Schichtdicke an. Bei sehr dünnen Bereichen in der Schicht wurde kein, oder nur eine sehr kleine Protonenleitfähigkeit durch die Schicht beobachtet, wie auch bei den definiert hergestellten Ionomerschichten. Ein Beispiel der Stromverteilung einer Nafionschicht an einer Schliere auf der Probe ist in Abbildung 85 gezeigt.

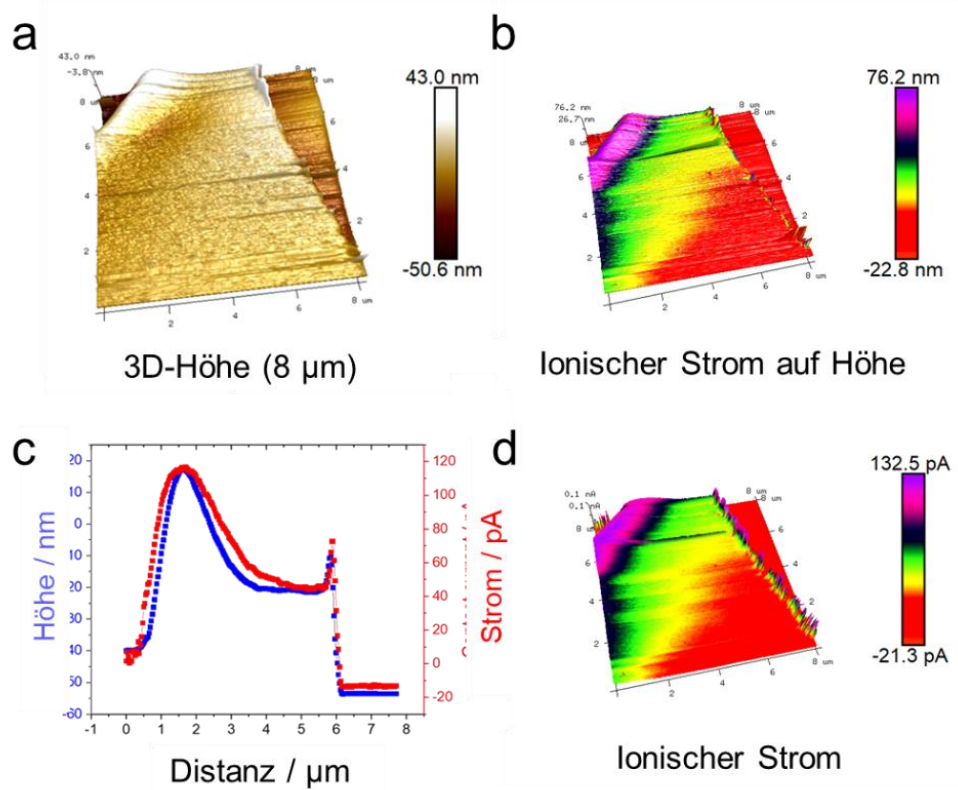


Abbildung 85: Strom in Abhängigkeit der Schichtdicke: a) 3D-Höhe, b) Strom auf 3-D Höhe, c) Kurven für Strom- und Höheninformationen und d) Stromwerte in 3D-Darstellung.

Mit einer AFM Spitze wurde die Schicht teilweise entfernt, um die lokale Schichtdicke bestimmen zu können. Die Schicht wurde hier bis auf das Siliziumsubstrat entfernt. Abbildung 85a zeigt die 3D-Höhe, Abbildung 85 b zeigt die 3D-Höhe, welche mit den gemessenen Stromwerten überlagert wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass Si nicht leitet, sowie niedrige Schichtdicken nicht/wenig leiten. In der Abbildung sind Bereiche mit keiner oder niedriger Leitfähigkeit in Rot dargestellt, welche den niedrigsten Schichtdicken entsprechen. Die höchsten Schichtdicken leiten deutlich mehr (in Abbildung 85b und d lila dargestellt) als die geringen Schichtdicken. In Abbildung 85c sind die Kurven für die Höhe und den Protonenstrom übereinander gelagert. Es ist zu erkennen, dass die Schichtdicke mit dem gemessenen Strom korreliert. Als zusätzliche Veranschaulichung sind in Abbildung 85d die Stromwerte in einer 3D-Darstellung

gezeigt. Hier wird auch deutlich, dass an der Kante der Ionenschicht wieder ein erhöhter Strom sichtbar wird. Da unter der Schicht aber eine Lage Platin von ca. 12 nm liegt kann hier nicht ausgeschlossen werden, dass die hohe Leitfähigkeit von dem Platin mitbestimmt wird. Dem spricht entgegen, dass eine Spannung von 3V an der Probe angelegt war und dafür die Leitfähigkeit mit maximal 137 pA viel zu niedrig für einen ohmschen Leiter wäre. Typischerweise ist der Verstärker bei ohmschen Leitern schon mit wenigen mV angelegter Spannung in der Begrenzung (bei der gewählten Verstärkung) von 5 nA.

Um nun die genaue Korrelation zwischen Strom und Schichtdicke zu untersuchen, wurde im nächsten Schritt auf eine Messung über die Kante verzichtet, um jeglichen Einfluss der Kante (z.B. Wasseraustritt) zu eliminieren und an der Schliere simultan die Höhe und den (kapazitiven) Protonenstrom zu messen. Abbildung 86a zeigt den Messaufbau. Um einen besseren Einblick in dieses Verhalten zu bekommen, wurde aus den gleichzeitig gemessenen Strom- und Höheninformationen, die entsprechende Höhe $z(x, y)$ und die Daten des Stroms $i(x, y)$ entlang einer Kurve gegeneinander aufgetragen. Eine typische Abhängigkeit des Stroms von der Höhe des Ionofilms ist in Abbildung 86b dargestellt.

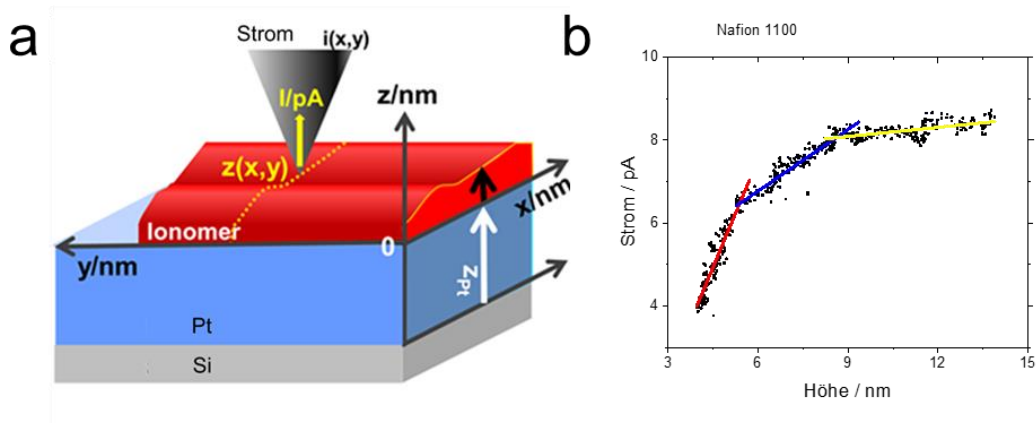


Abbildung 86: Strom gegen die Schichtdicke: a) Versuchsaufbau und b) Resultierende Kurve.

Für Schichten unter 5-6 nm sieht man einen steilen linearen Anstieg des Stroms. In dem Dickenbereich kann man von einem rein kapazitiven Strom ausgehen, der für lamellare Ionomer-Filme zu erwarten ist. Eine erste Änderung der Steigung ist bei diesen 5-6 nm zu beobachten, oberhalb von 9-12 nm erkennt man ein Abflachen der Kurve, was eine Änderung des Leitmechanismus andeutet. Diese Dicke markiert den

Übergang von Schichten, die von lamellaren Strukturen dominiert werden, zu Schichten, die von mizellaren Strukturen dominiert werden. Wenn man dieses Verhalten ausgehend von höheren Schichtdicken betrachtet, fällt der Strom ab ca. 10 nm stärker ab als vorher und ab ca. 5-6 nm noch einmal deutlich steiler. Die genauen Neigungen und Neigungswinkel sind abhängig von der Luftfeuchtigkeit und höchstwahrscheinlich von weiteren Faktoren, wie z.B. den Eigenschaften des Substrates.

Über eine schnelle Aufnahme des Stroms (engl. high speed data capture, HSDC) kann der Strom mit den einzelnen Kraft-Abstandskurven korreliert werden. In Abbildung 87a und b sind die Rohdaten für den Protonenstrom (rot) und die Auslenkung des Federbalkens (schwarz) dargestellt. Es ist ein deutlicher transients Strom bei dem „Snap in“ der AFM Spitze zu sehen (Kontakt mit Ionomer).

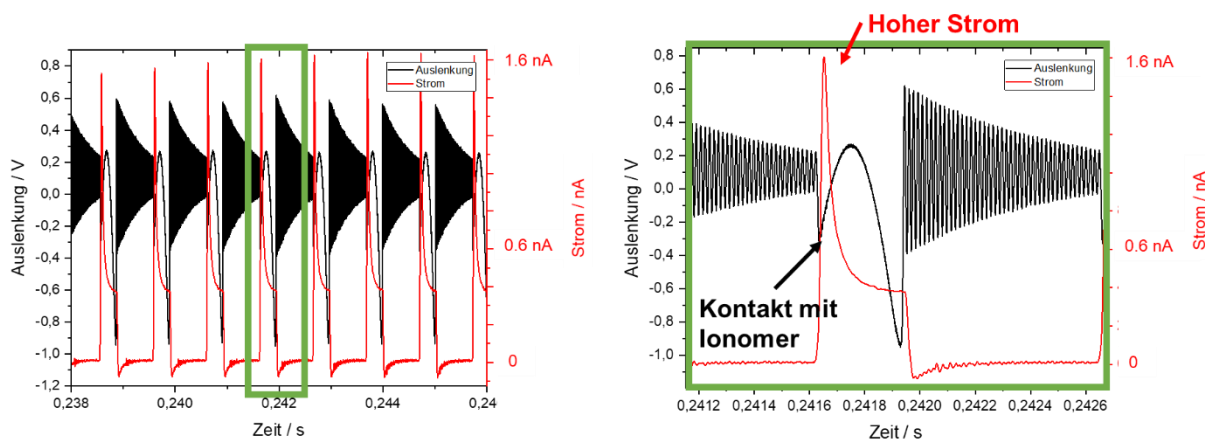


Abbildung 87: a) Korrelation des Stroms mit den Kraft-Abstandskurven und b) Zoom von a)

Über die Dauer der Kraft-Abstandskurve nimmt der Strom exponentiell ab und bleibt sogar über den Punkt der Adhäsion noch erhalten und fällt dann unter null ab. Dieser Anteil kann als der kapazitive Anteil beschrieben werden. In diesem Fall wurde eine sehr feuchte Schicht, mit hohem Protonenstrom, gemessen. Es wird noch kurz auf die Möglichkeit, aus den so gewonnenen Kurven ein Impedanzspektrum zu erhalten, eingegangen. Über ein Programm, das von W. Bessler in C geschrieben wurde⁹³, können die Kurven ausgewertet werden und die lokale Impedanz berechnet werden. Für diese Art der Auswertung muss allerdings der Strom sehr groß sein, dass der Transient gut erkannt werden kann. Alternativ zur Aufnahme des Stroms mit HSDC kann auch ein Spannungspuls an einzelnen Messstellen durchgeführt werden. In Abbildung 88a und b sind die Stromspannungskurven in verschiedenen Zeitkonstanten dargestellt. Der

daraus berechnete Impedanzverlauf ist in Abbildung 88c dargestellt. Es sind erste Anzeichen erkennbar, dass der Gesamtwiderstand bei dünneren Schichten höher zu sein scheint, in dieser Arbeit konnte dies aber nicht weiter untersucht werden.

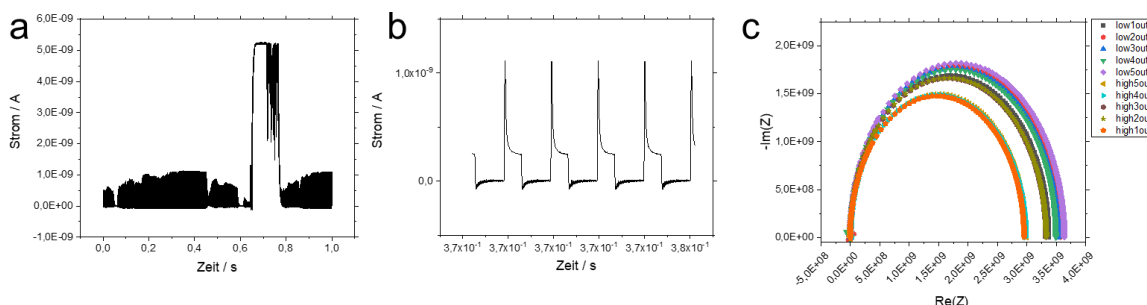


Abbildung 88: a) I-t Kurven einer Messzeile, b) Zoom von a) und c) resultierende Impedanzspektren in Nyquistdarstellung (high = höhere Schichtdicke).

Im Folgenden sollen einige Erkenntnisse zu AFM-Messungen an Ionormembran besprochen werden. Oberflächen von Membranen besitzen eine Oberflächenschicht, welche hydrophob und nur schlecht leitend ist.²⁴⁶ Durch eine Aktivierung kann diese Oberflächenschicht aufgebrochen werden. Die Dicke der Oberflächenschicht wurde auf ~ 5 nm bestimmt.²⁴⁶ Die Oberfläche einer Aquivion E87-05 Membran nach Aktivierung ist in Abbildung 89 dargestellt. In Abbildung 89b (Phase) und Abbildung 89c (Dissipation) konnte das Aufbrechen der Membran, bzw. der Oberflächenschicht, erkannt werden. Die Oberflächenschicht zeigte sich in den Messungen durch höhere Werte in der Phasenmessung und der Dissipation.

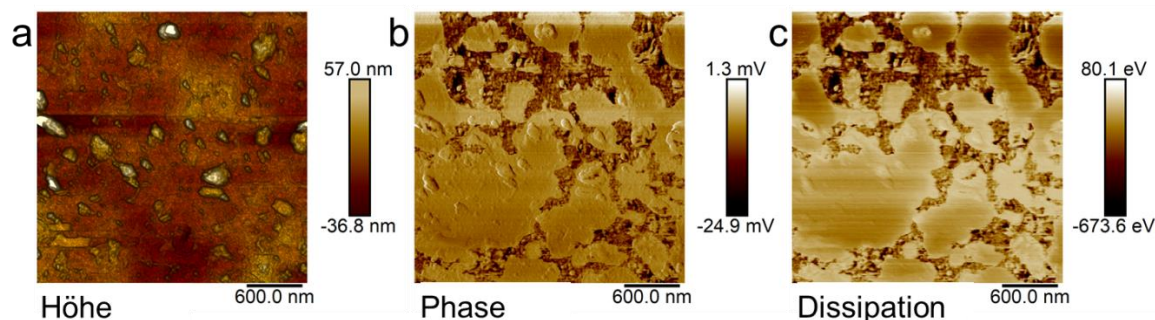


Abbildung 89: Aquivion E87-05 (Solexis) Membran: a) Höhe, b) Phase (Quadrature) und c) Dissipation.

Zur Steigerung der Leitfähigkeit der Membranen muss auch im Inneren der Membran ein leitfähiges Netzwerk ausgebildet werden. Die Membran ist anfangs nur wenig leitfähig, kann aber durch das Anlegen von Spannung zum Ausbilden eines leitfähigen

106

Netzwerks und einer lokalen höheren Befeuchtung bewegt werden. Dafür wurde die AFM Spitze an einer Stelle abgesetzt und der Stromverlauf über die Zeit aufgenommen. Mit höherer Spannung ist die Aktivierung schneller (Abbildung 90a), bis sich der Verlauf der Kurve ändert und der Wasseraufnahme entspricht (Abbildung 90b).²⁴⁷ Der Massentransport bzw. die Diffusion von Wasser in die Membran ist bei hoher Spannung der limitierende Faktor (Normalisierte Wasseraufnahme in Abbildung 90c zur Messung in Abbildung 90b). Für die Anpassung wurde das Model von Kusoglu and Weber verwendet.²⁴⁷ Durch die Anpassung konnte festgestellt werden, dass die Wasseraufnahme einen Wert von 78,94% erreicht hatte, bis die Strombegrenzung des Verstärkers erreicht wurde. Bereiche im Umkreis von ~ 400 nm waren nach dieser punktförmigen Aktivierung ebenfalls aktiv, was für zusammenhängende leitfähige Strukturen in diesem Größenbereich spricht.

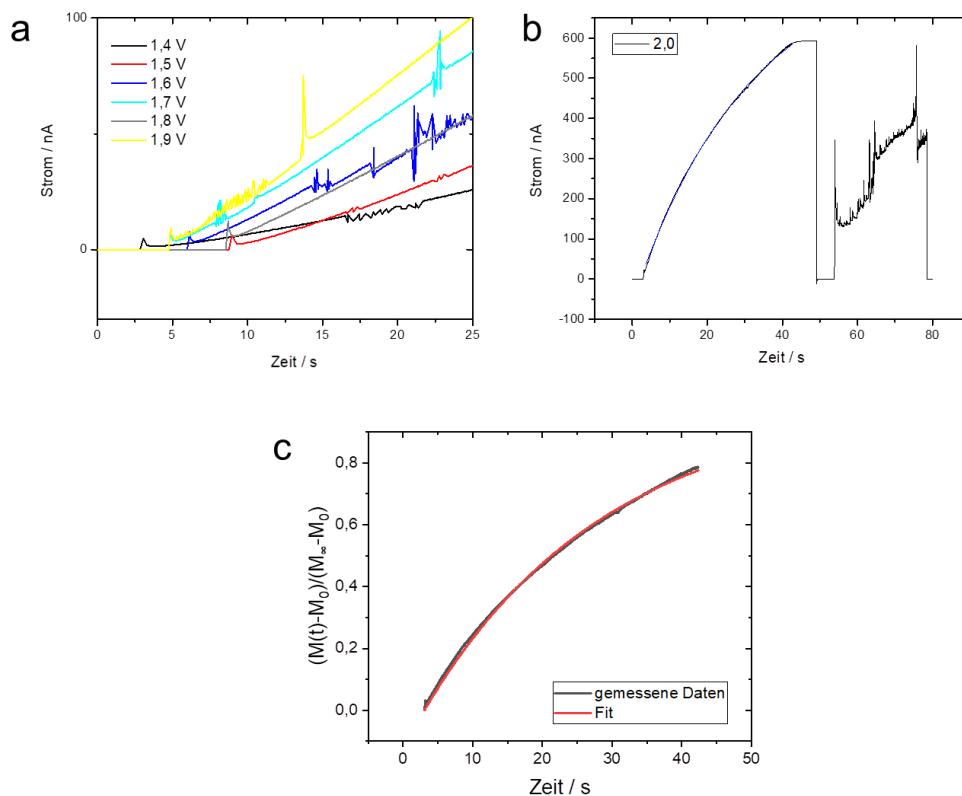


Abbildung 90: Aktivierung von Nafion: a) Lineare Aktivierung bis 1,9V und b) Diffusionslimitierung bei 2V.

In Abbildung 91 ist das viskoelastische Verhalten der Aktivierung von Nafion dargestellt. Bei Wegnahme der Spannung sinkt der Strom auf null, fängt aber bei Wiederanlegen der Spannung ungefähr wieder dem Wert vor Wegnahme der Spannung an. Der

Wasserfluss bei Ionomeren kann aufgrund des elektroosmotischen Flusses von Wasser mit dem Protonenstrom beschrieben werden. Es wird eine Verbreiterung der viskoelastischen Polymerkanäle durch statischen Wasserdruck vermutet. Es bleibt eine irreversible Ausdehnung erhalten.

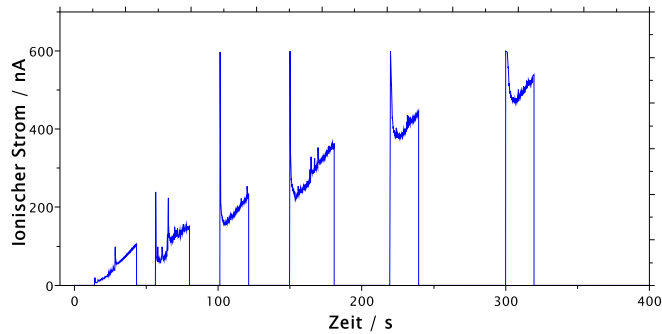


Abbildung 91: Aktivierung von Nafion mit periodischem Abschalten der angelegten Spannung.

Die Wegnahme der Spannung bzw. eine erneute Anlegung der Spannung gibt jeweils auch einen neuen Impuls zur Aktivierung. Das viskoelastische Verhalten wird durch die Stromkurve in Abbildung 92 deutlich. Es gibt mehrere Bereiche, die zeigen, dass der Stromfluss teilweise einbricht, aber wieder auf den Ausgangswert springen kann. Dies kann zum einen an einem zu geringen Nachfluss von Wasser und dem Ausbilden neuer Verzweigungen im Ionomer liegen.

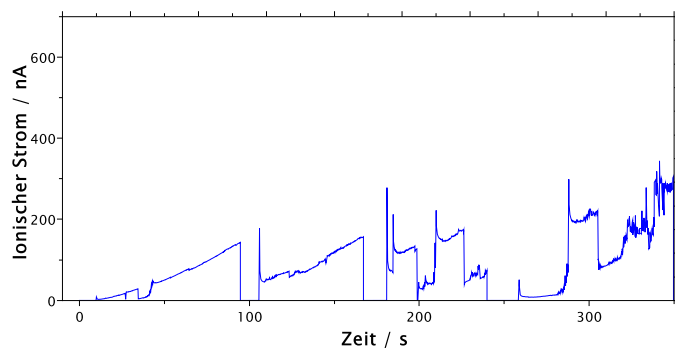


Abbildung 92: Aktivierung von Nafion mit periodischem Abschalten der angelegten Spannung.

Diese Eigenschaft von Nafion soll nun an einer schematischen Darstellung besprochen werden. Abbildung 93 beschreibt dieses Verhalten bei der Aktivierung. Bei $t=0$ wird noch keine Spannung angelegt und die leitfähigen Bereiche sind noch nicht für einen großen Stromfluss vorbereitet. Zusätzlich ist noch eine Oberflächenschicht vorhanden, welche durch die Aktivierung erst geöffnet werden muss. Bei Anlegen einer Spannung werden die Kanäle verbunden und durch den elektro-osmotischen Fluss

werden die ionischen Bereiche mit Protonen und Wasser gefüllt. Über die Zeit schreitet die Aktivierung des Ionomers voran und es zeigt sich das elastische Verhalten der ionischen Bereiche, welche dann einen höheren Stromfluss ermöglichen. Nach Wegnahme der Spannung ist durch das viskoelastische Verhalten der Ionomere das gebildete Netzwerk und/ oder die Breite der ionischen Bereiche immer noch vorhanden aber das vorhandene Wasser reicht nicht aus, den Strom aufrechtzuhalten. Daher bricht der ionische Strom teilweise ein.

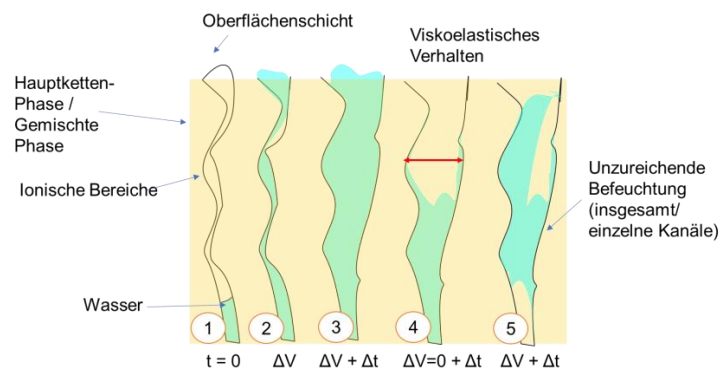


Abbildung 93: Schematische Darstellung der Aktivierung und des viskoelastischen Verhaltens von Nafion®.

Die Aktivierung kann nicht beliebig gesteigert werden, denn es wird ein Grenzwert erreicht und dann wird ein annähernd stationärer Strom erreicht (Abbildung 94).

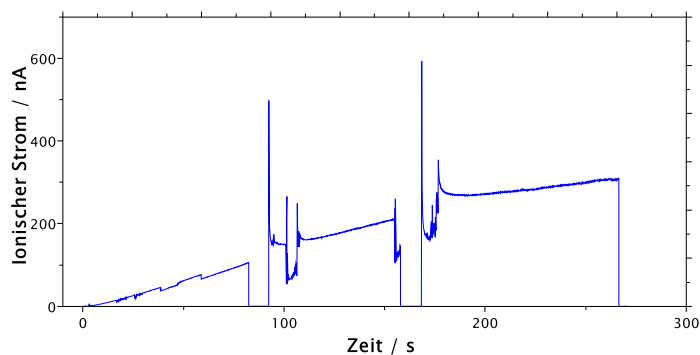


Abbildung 94: Konstanter Stromfluss bei konstanter Spannung.

Die ionische Leitfähigkeit an der Oberfläche einer Aquivion-Membran ist in Abbildung 95 dargestellt. Die leitfähigen Bereiche an der Oberfläche sind weitestgehend punktförmig. Weiterführende Messungen und ein vergleich mehrerer Membranen sind veröffentlicht und können nachgelesen werden.²⁴⁸

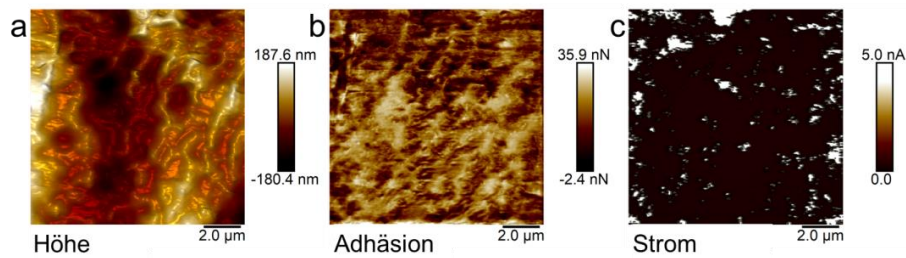


Abbildung 95: Strom an der Oberfläche einer Solexis (Aquivion) E79-02 Membran: a) Höhe, b) Adhäsion und c) Strom.

Abbildung 96 zeigt den Querschnitt einer Nafion212 Membran. Die Struktur der leitfähigen Bereiche im Inneren der Membran ist interessant, da sich diese von denen an der Oberfläche durch die dort vorhandene Oberflächenschicht unterscheiden sollten (vgl. Abbildung 89). Der Querschnitt wurde durch mehrfaches Scannen derselben Stelle aktiviert. In Abbildung 96d ist der kapazitive Strom an derselben Probe dargestellt, bevor die leitfähige Struktur in Abbildung 96c entstanden ist. Details zu den Messungen des kapazitiven Stroms können in Ref.²⁴⁹ nachgelesen werden. Der kapazitive Strom zeigt potenziell leitfähige Bereiche an. Abbildung 96b zeigt die zu Abbildung 96a+c gehörige Adhäsion. Wassergefüllte Bereiche zeigen eine niedrigere Adhäsion, da die Sulfonsäuregruppen ins Innere dieser Bereiche reichen und nicht an der Spitze adhären. Man konnte die ionischen Bereiche mit niedriger Adhäsion erkennen, an denen zusätzlich ein Wasseraustritt durch punktförmige Bereiche mit hoher Adhäsion detektiert wurde. Der Stromfluss wurde an den Bereichen mit niedriger Adhäsion und vor allem durch den Wasseraustritt gemessen (Abbildung 96c). Details zu den Messungen sind veröffentlicht und können dort nachgelesen werden.²⁵⁰

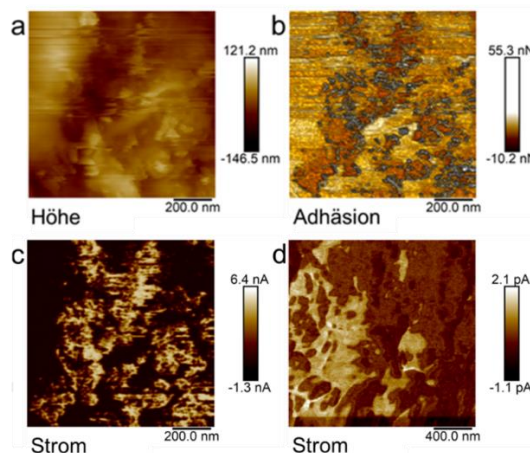


Abbildung 96: Ionenstrom an einem Querschnitt einer Nafion212 Membran: a) Höhe, b) Adhäsion, c) Strom und d) kapazitiver Strom.

Um die Protonenleitfähigkeit der Membranen in einem in-situ Experiment zu untersuchen wurde ein Probenhalter mit isolierten Elektroden verwendet. In diesem Probenhalter wurde eine vom AFM unabhängige Spannung zwischen den Elektroden der MEA, welche im Querschnitt vorlag, angelegt. Die MEA fungiert bei dieser Anordnung als Elektrolyse-Zelle. Die Anode wurde mittels ultrareinem Wasser befeuchtet um ausreichend Wasser für die Elektrolyse bereit zu stellen und eine Produktion von Protonen zu erlauben. Die Spannung wurde durch zwei Batterien auf 2,8 V festgelegt. Mit einer leitfähigen AFM Spitze konnte die leitfähige Struktur der Membran im Betrieb gemessen werden. Die Größe der Bereiche reicht von 50 nm bis mehrere Mikrometer (Abbildung 97).

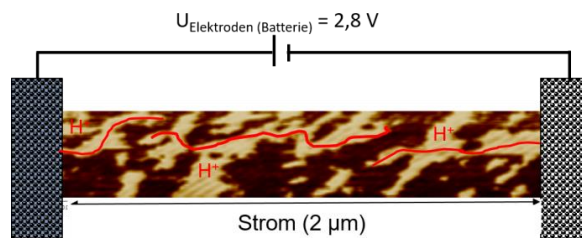


Abbildung 97: Protonenstrom einer Nafion 211 Membran mit einer Spannung von 2,8 V zwischen den Elektroden.

Im Rahmen der Arbeiten wurden umfangreiche Messungen an Membranen erstellt. Hier wurden nur neue Erkenntnisse, die Aktivierung der Membranen aufklären sollen behandelt, sowie die Messung des Ionenstroms kurz angeschnitten. Weiterführend können die von Prof. Hiesgen mit dem Autor als Co-Autor veröffentlichten Arbeiten empfohlen werden.^{217,248–250}

3.1.1.3 Dünne Schichten

Zusätzlich zu den Analysen der ultra-dünnen Schichten und nicht deckenden Schichten, sind Untersuchungen an dünnen Membranen mit Dicken $> 1 \mu\text{m}$ durchgeführt worden. Ziel war es nahe an der Struktur und dem Verhalten der Membranen zu sein und zusätzlich die oft nicht bekannte Geschichte der Membran auszuklammern. Ionermembrane unterscheiden sich in den Eigenschaften, je nach Vorgeschichte. Faktoren können die Dauer der Lagerung, den Bedingungen der Lagerung wie Temperatur und Luftfeuchte sein und auch zu irreversiblen Änderung in der Struktur der Membran

führen.²⁵¹ Die dünnen Membranen wurden mit Tauchbeschichtung aus ~25 % wässrigen und ~ 6% hydroalkohol basierten Dispersionen auf gereinigten Glasobjektträgern appliziert. Alternativ wäre eine Recast Prozedur in Frage gekommen, welche in einer folgenden Arbeit vergleichend untersucht werden könnte. Recast bedeutet ein Auflösen und Wiederabscheiden von Membranen. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Schichten auf 190°C geheizt, um die Kristallisation der Filme zu ermöglichen. Es wurde eine typische Prozedur verwendet, wie sie auch von Solvay Specialty Polymers für die Produktion der Aquivion Membranen verwendet wird. Dabei stellt sich eine Schichtdicke von $> 1 \mu\text{m}$ ein, so dass der Untergrund auf die gemessene Oberfläche keinen Einfluss hat und die Dicke ausreichend ist, um eine Membran zu simulieren. Schichten deutlich unter $1 \mu\text{m}$ besitzen Eigenschaften, die deutlich von denen einer Membran abweichen.⁸⁵ In Abbildung 98 ist eine Sichtdickenmessung der resultierenden Schicht an einer Kante nach Abkratzen mit einer Rasierklinge zu sehen.

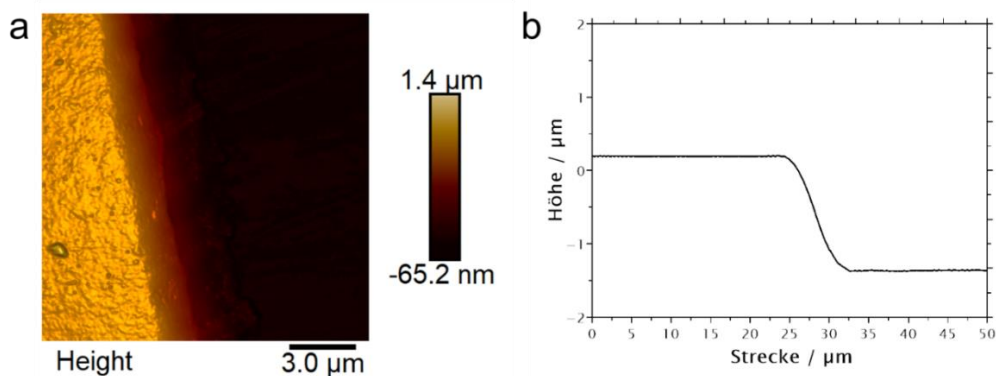


Abbildung 98: Schichtdickenmessung an den dünnen Schichten: a) Höhe und b) Höheninformationen über die Kante.

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften dünnen Filme/Membranen in Abhängigkeit des Äquivalentgewichtes beschrieben. Das Interesse in diesem Kapitel liegt im Verständnis der Phasenseparation. Es wurden bei ausgeheizten Schichten Bereiche mit hoher Steifigkeit, gemessen. Die Bereiche mit höherer Steifigkeit können näherungsweise den kristallinen Bereichen entsprechen, da in diesen eine geordnete hydrophobe Schicht mit einer stärkeren Verankerung existieren muss. Alle Schichten wurden bei 60 % Luftfeuchte ausgelagert und gemessen. Für diese Untersuchungen wurden HiRes C19/Cr-Au Spitzen verwendet.

Die maximale Partikelgröße bei dem jeweiligen EW steigt mit sinkendem EW. In Abbildung 99 ist ein Vergleich zwischen Aquivion D66-25BS und D98-25BS dargestellt. Die hellen (höheren) Bereiche bei D66 entsprechen Partikelagglomeraten, die bei größerem EW nicht beobachtet wurden. Die geschwollenen Bereiche bei niedrigerem EW lässt sich durch die erhöhte Wasseraufnahme erklären. Ionomere mit höherer Dichte an ionischen Gruppe nehmen schneller und mehr Wasser auf.²⁵²

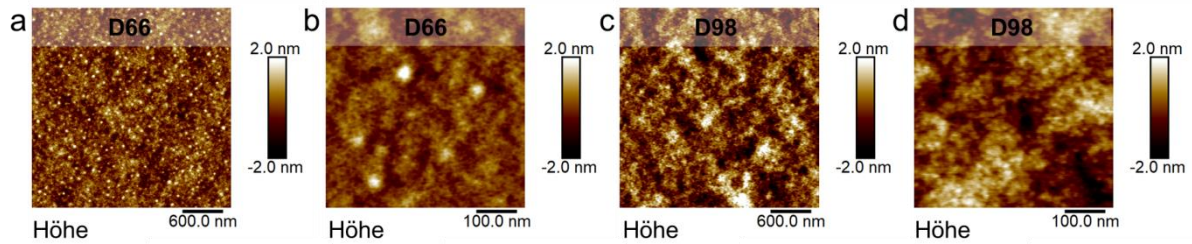


Abbildung 99: a) Höhe D66, b) Höhe D66 höhere Auflösung, c) Höhe D98 und d) Höhe D98 höhere Auflösung.

Die Kristallinität wird im Folgenden der Fläche der Bereiche an der Oberfläche mit höherer Steifigkeit zugeordnet, da diese zueinander proportional sein sollten. Makroskopische Steifigkeit bzw. Deformierbarkeit von Polymeren wird durch die Möglichkeit der Bewegung (das Fließen) der Ketten bestimmt. Kristalline Bereiche wirken dieser Bewegung der Ketten durch die größeren Reibungskräfte zwischen den Ketten entgegen.²⁵³ Somit können die steiferen Bereiche der dünnen Schichten den kristallinen Bereichen zugeordnet werden, wobei auch nicht kristalline Ansammlungen der Hauptkette steifere Bereiche hervorrufen könnten. In Abbildung 100 sind hoch aufgelöste Messungen von dünnen Membranen aus D79-25BS und D83-25BS zu sehen.

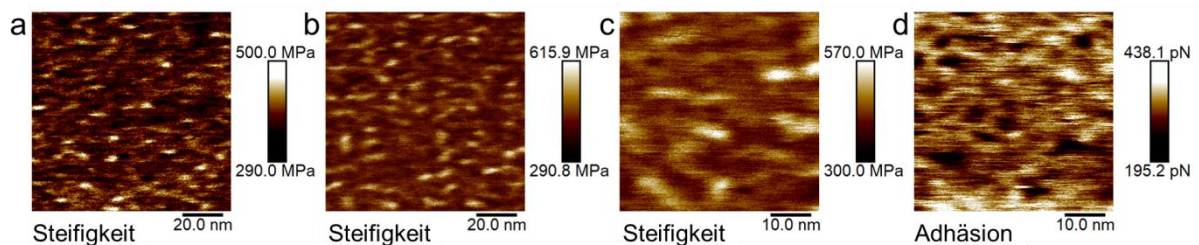


Abbildung 100: Hoch aufgelöste Messungen von dünnen Membranen: a) Steifigkeit D79-25BS, b) Steifigkeit D83-25BS, c) Zoom von b) und d) Komplementäre Adhäsionsmessung von c).

Die Struktur und Größe der Kristallinen Bereiche ist von dem umliegenden amorphen Material durch einen starken Kontrast in der Steifigkeit zu trennen. Das D79 mit niedrigerem EW zeigt eher punktförmige kristalline (hell in den Messungen) Bereiche wobei

bei D83-25BS längere kristalline Bereiche existieren. Abbildung 100c zeigt eine höher aufgelöste Messung und Abbildung 100d die komplementäre Adhäsionsmessung. In der Adhäsionsmessung sind die ionischen Bereiche zwischen den kristallinen Bereichen als Bereiche mit niedriger Adhäsion zu erkennen.²¹⁷ Die Größe der Kristalle in den dünnen Membranen stimmt mit 5-10 nm mit den über TEM gemessenen Daten überein.²⁵⁴ In Abbildung 101 ist ein Vergleich zwischen den Daten der Bereiche mit hoher Steifigkeit und den über DSC ermittelten Daten gezeigt.

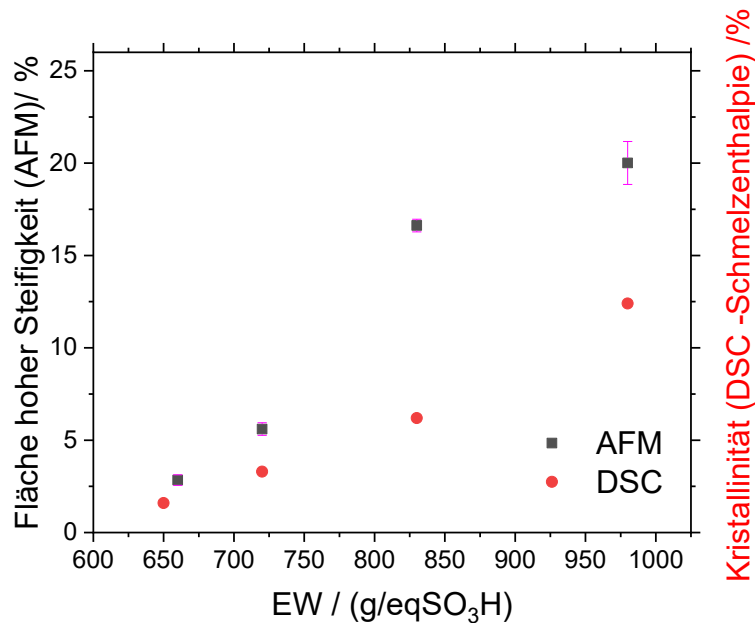


Abbildung 101 Fläche mit hoher Steifigkeit und Kristallinität über DSC (durchgeführt von Solvay).

Der Grenzwert für die Einteilung bei den AFM Messungen wurde anhand der Kurve über die Bereiche mit höherer Steifigkeit über den Wendepunkt gewählt. Da die Schichten sich in Ihrer Steifigkeit unterscheiden wurde versucht, die für die jeweilige Schicht geltende Phasenverteilung zu ermitteln. Die Messungen der Kristallinität mit Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurden von Solvay Specialty Polymers durchgeführt. Das Verhalten der Bereiche mit höherer Steifigkeit korreliert mit der Schmelzenthalpie und dadurch mit den kristallinen Bereichen. Die Kristallinität folgte bei den dünnen Membranen für Aquivion linear dem Äquivalentgewicht. Die Gerade bei einem linearen Fit schneidet die Abszisse bei 475 g/eqSO₃H. Die mit DSC ermittelten Daten schnitten die Abszisse bei 615 g/eqSO₃H. Diese EW würde einem Ionomer ohne kristalline Bereiche entsprechen. Kusoglu beschreibt, dass Schichten unter 725 g/eqSO₃H komplett Ihre Struktur verlieren und erklärt dies mit einer anderen

Anordnung der Ketten, da pro Äquivalent das Molgewicht der Hauptkette dem der Seitenkette entspricht.⁷⁴ Dies wurde an 3M Ionomeren festgestellt, welche eine kürzere Seitenkette als Nafion, aber eine Längere als die der Aquivion Ionomere haben.²⁵⁵ Die Länge der kristallisierbaren Hauptkette nimmt mit sinkendem EW ab. An der Oberfläche wurden mit dem AFM auch bei 660 g/eqSO₃H noch kristalline Bereiche gefunden. Die Kristallinität ist wichtig, um eine für die Anwendung ausreichende mechanische Stabilität zu erhalten. Die Stabilität von Ionomeren in PEMFC Elektroden sinkt mit niedrigerem EW, was mit dem ausgeprägteren Schwellen und des höheren Fließverhaltens einhergeht. Rodgers et al. beschreiben, dass Membranen mit niedrigerem EW weniger stabil sind als mit hohem EW und eine kürzere Seitenkette sich vorteilhaft auf die chemische Stabilität auswirkt.²⁵⁶ Die dünnen Schichten wurden außerdem mit dem AFM nach 40 Tagen gemessen, um zu überprüfen, ob sich die Struktur und die Kristallinität der Schicht bei RT noch ändert. Es wurde nach 40 Tagen Lagerung bei RT eine größere Fläche der Bereiche mit hoher Steifigkeit beobachtet. In Abbildung 102 wird das D72-Ionomer nach 1 Tag und nach 40 Tagen verglichen. Es ist eine Änderung in der Fläche der kristallinen Bereiche zu erkennen. Allgemein konnte die Phasentrennung bei allen EW nach 40 Tagen klarer erkannt werden.

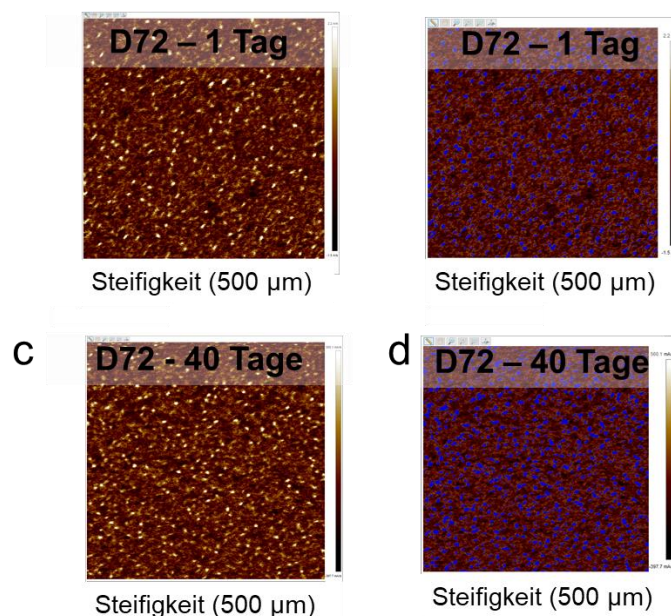


Abbildung 102: a) D72 1 Tag b) D72 1 Tag, kristalline Bereiche blau markiert c) D72 40 Tage d) D72 40 Tage, kristalline Bereiche blau markiert.

In Abbildung 103 sind die Steifigkeits-Werte von drei Schichten mit einem EW von 720, 830 und 930 g/EW nach 40 Tagen aufgetragen. Zu sehen ist, dass die gesamte

Schicht mit Abnahme der Anzahl der Sulfonsäuregruppen in der Steifigkeit zunimmt. Die Messungen wurden bei gleicher Luftfeuchte, mit derselben AFM Spitze (Hi'Res C19 1nm Radius 0.5 k) direkt hintereinander gemessen, weshalb hier der Vergleich in willkürlicher Einheit (engl. arbitrary unit (a.u.)) zulässig ist. Es sind die Absolutwerte aufgetragen.

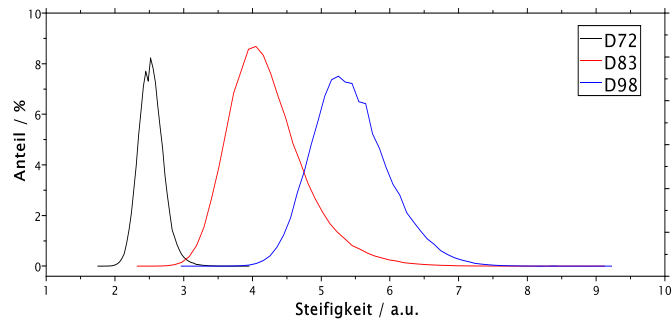


Abbildung 103: Vergleich der Steifigkeit von Schichten aus Aquivion Ionomeren mit einem EW von 720, 830 und 980 g/eqSO₃ nach 40 Tagen.

Abbildung 104 zeigt die Messungen der drei Strukturen, welche zur vergleichbaren Darstellung und Auswertung zentriert wurden, um den Offset zu entfernen.

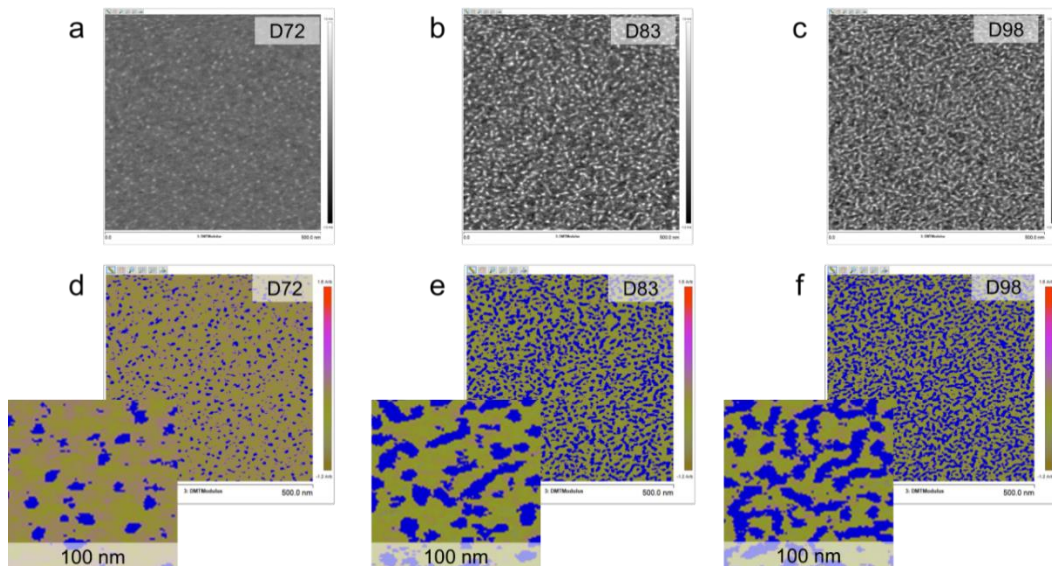


Abbildung 104: Dünne Ionomerschichten nach 40 Tagen in Graustufen: a) D72, b) D83 und c) D98 sowie mit in Blau markierten ionischen Bereichen: d) D72, e) D83 und f) D98.

Der Schwellwert konnte durch das Zentrieren der Messung zur Unterscheidung zwischen den steiferen Strukturen und den ionischen bzw. gemischten Bereichen für alle Messungen gleich gewählt werden. Neben der Zunahme an den, in blau markierten,

steiferen Bereichen, ist auch eine Strukturänderung zu erkennen. Bei den Aquivion-Schichten aus einer Ionomerlösung mit einem EW von 720 g/eq (SO₃H) sind punktförmige Strukturen zu erkennen. Mit Zunahme des EW weisen die Strukturen einen lamellaren wurmartigen Aufbau auf.

In Abbildung 105 sind Messungen der Steifigkeit, die bei 60 % RH durchgeführt wurden, für die einzelnen Schichten mit unterschiedlichem EW, Lösemittel und Ionomertyp 40 Tage nach der Applikation dargestellt. Die hellen Bereiche mit sehr hoher Steifigkeit in den Messungen werden als kristalline Bereiche des Polymers interpretiert.

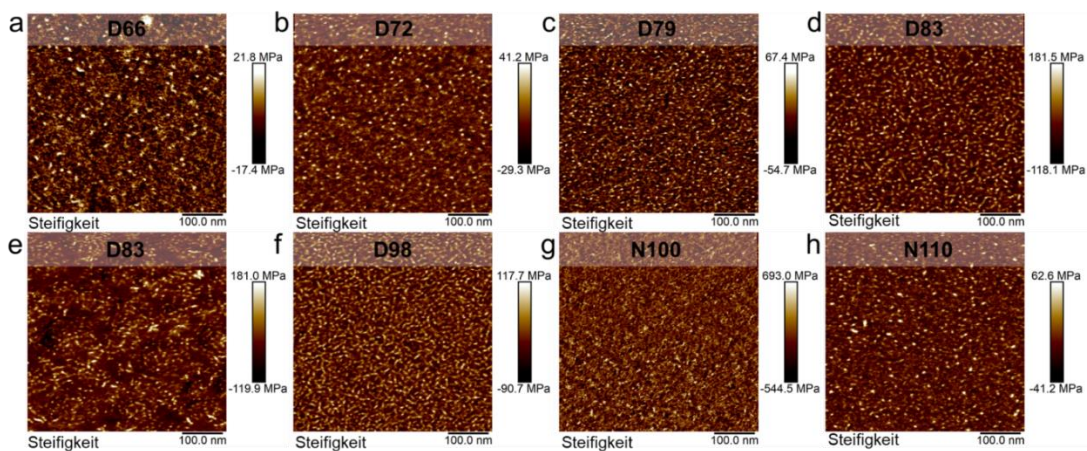


Abbildung 105: Steifigkeit der im Tauchziehverfahren hergestellter dünner Membranen nach 40 Tagen: a) D66, b) D72, c) D79, d) D83, e) D83 (Isopropanol), f) D98, g) Nafion 1000 und h) Nafion 1100.

Dieser Interpretation folgend geht die Struktur der kristallinen Bereiche von zirkularen Strukturen bei niedrigem EW auf eine lamellare Anordnung bei höherem EW über. Dabei sind die ionischen oder amorphen Bereiche alternierend mit den kristallinen Bereichen vorhanden. Der Übergang zwischen zirkularer Struktur zur lamellaren Anordnung ist zwischen den einzelnen EW fließend, die Grenze könnte zwischen 790 g/eq (SO₃H) und 830 g/eq (SO₃H) gezogen werden. Die höhere Kristallinität ist durch die größere Länge der kristallisierbaren Bereiche bei einem höherem EW gegeben. Fujimura et al. haben steigende Kristallinität für Nafion beschrieben. Bei einem EW von 1000 wurden 12 % und bei einem EW von 1500 wurden 23 % Kristallinität gefunden.^{28,22} Bei niedrigerem EW wird die Kristallisation durch die größere Anzahl an ionischen Gruppen und der daraus resultierenden Ausbildung von ionischen Bereichen und niedrigerer Kettenlänge kristallisierbarer Bereiche unterdrückt. Ein Vergleich für das verwendete Lösemittel kann zwischen Aquivion D83-25BS (wässrige Dispersion - Abbildung 105d) und D83-06A (hydroalkoholisch - Abbildung 105e) gezogen werden.

Es konnte festgestellt werden, dass die Schicht aus wässriger Lösung einen höheren Anteil an kristallinen Bereichen zeigte.

Nafion besitzt Steifigkeit eine niedrigere Kristallinität als ein Aquivion Polymer mit ähnlichem EW, wenn man die Steifigkeit in der AFM-Messung als Maß nimmt. Über die mit AFM ermittelten Daten entspricht die Kristallinität von Nafion 1100 g/eqSO₃H der des Aquivion Ionomers mit einem EW von ~720 g/eqSO₃H.

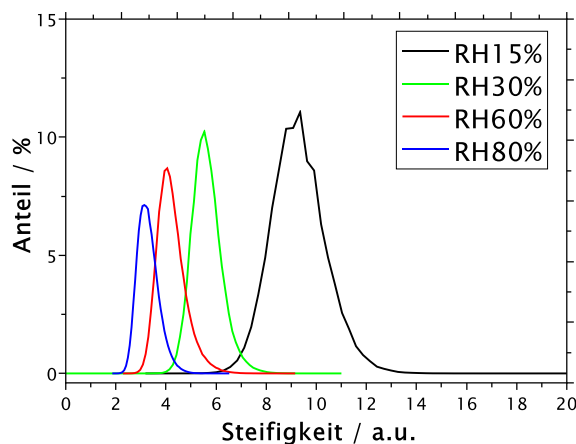


Abbildung 106: Änderung der Steifigkeit durch Änderung der Luftfeuchte bei einer dünnen Schicht.

Die Phasentrennung war bei niedriger Luftfeuchte deutlich niedriger ausgeprägt. Dieses Verhalten war für alle gemessenen EW zu sehen. Die Bereiche zwischen den Bereichen hoher Steifigkeit wurden mit höherer Luftfeuchte breiter. Bei niedrigen RH ist die Oberflächenschicht wenig geordnet und es existiert eine sehr feine Phasentrennung, bei höheren Luftfeuchten sieht man eine größere Ordnung der Oberfläche, wobei das Ionomer bei Wasserkontakt orthogonal zur Grenzfläche orientiert ist.²⁵⁷ Auch nahm die Steifigkeiten der dünnen Schichten durch Wasseraufnahme ab. Dies ist als Histogramme der Steifigkeit für verschiedene Luftfeuchten in Abbildung 106 dargestellt.

Ohne das Heizen der Schichten über die T_g und ein langsames Abkühlen konnte keine Kristallisation – also Bereiche mit hoher Steifigkeit - beobachtet werden. Um diesen Sachverhalt zu prüfen, wurden die Schichten bei lediglich 80°C getrocknet (Abbildung 107b). Es konnten die deutlich abgegrenzten Bereiche mit höherer Steifigkeit nicht beobachtet werden. Trotzdem ist eine angedeutete Struktur zu erkennen, worauf sich schließen lässt, dass auch bei den niedrigen Temperaturen ein Zusammenlagern der

Hauptketten stattfindet, wenn auch in geringerem Maße. Es ist bekannt, dass die Temperatur des Aushärtens den Anteil der Kristallinität beeinflusst.²⁵⁸

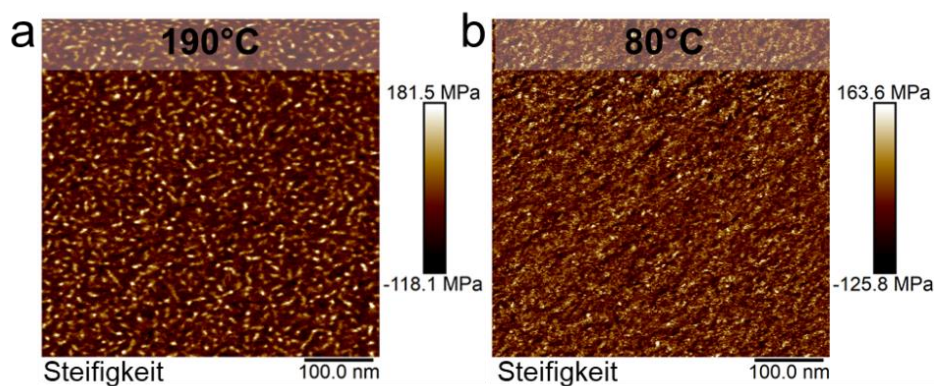


Abbildung 107: Dünne Membranen aus D83-24B bei verschiedenen Temperaturen ausgeheizt: a) 190°C und c) 80°C.

R. B. Moore III und C. R. Martin haben Schichten, die aus gelöster Membran appliziert wurden, analysiert. Es wurde den Schichten keine Kristallinität zugeschrieben.²⁵⁹ Erst ein Ausheizen der Schichten induziert eine Kristallinität.^{259,41} Unterschiede in der mit DSC gemessenen Daten und den höheren Werten der AFM Messungen kann dadurch, dass mit dem AFM die Oberfläche der Schichten beobachtet wird ist das Vorhandensein einer Oberflächenschicht wahrscheinlich.

In diesem Kapitel konnte ein klarer Zusammenhang zwischen EW und der Steifigkeit als Maß der Kristallinität der dünnen Membranen an der Oberfläche gezeigt werden. Es wurde auf den Einfluss der Temperatur und der Luftfeuchte eingegangen. Als Ausblick könnte der Einfluss der Dauer des Ausheizens, der Einfluss auf die Leitfähigkeit und verschiedene Parameter beim Abkühlen weiter untersucht werden.

3.1.2 Struktur der katalytischen Schichten

Das folgende Kapitel wurde teilweise in Hiesgen et al.²⁶⁰, Hiesgen et al.²⁴⁹ Morawietz et al.²⁶¹ und Morawietz et al.²⁶² veröffentlicht und wird hier sinngemäß wiedergegeben.

Die Elektroden, bzw. spezifischer die hier untersuchten katalytischen Schichten sind Schlüsselkomponenten von Brennstoffzellen und Elektrolyseuren, da sie neben der

Protonenleitfähigkeit der Membran auch deren Leistung bestimmen. Die Komponenten und die Struktur der Elektroden ist für die Elektronen- und Protonenleitfähigkeit sowie den Massentransport verantwortlich und muss hinsichtlich dieser Eigenschaften optimiert werden. In diesem Kapitel soll auf die Struktur vor dem Betrieb eingegangen werden. Die Hauptkomponenten der Elektroden hängen von der Anwendung ab. Stand der Technik sind bei Brennstoffzellenelektroden eine Mischung aus mesoporigem Kohlenstoff (15-30 nm), Platin und ~20-40 % Ionomer bezogen auf den Katalysator. In der vorliegenden Arbeit wurden PEMFC Elektroden mit Nafion und Aquivion Ionomeren untersucht. Das Ionomer fungiert neben der Bereitstellung der ionischen Leitfähigkeit als Bindemittel für die Stabilität der Elektroden und einer guten Bindung zur Membran.

Es wurde ein neuer Ansatz der Analyse, im Vergleich zu den üblichen elektronenstrahl basierenden Methoden verfolgt: Die Elektroden wurden mit materialempfindlicher und leitfähiger Rasterkraftmikroskopie untersucht. Mit materialempfindlichem AFM lassen sich Komponenten, die einen Kontrast in den nanomechanischen Eigenschaften aufweisen, trennen. Im Gegensatz zu elektronenstrahlbasierten Verfahren, bei denen die Proben im Vakuum gemessen werden, arbeitet das AFM auch in feuchter Umgebung und in Flüssigkeiten. Die Feuchtigkeit und Temperatur kann ähnlich den Betriebsbedingungen eingestellt werden. Um eine Modellierung der Elektroden zu ermöglichen, ist ein genaues Wissen der Struktur unausweichlich. Alle primären Strukturen in den Brennstoffzellenelektroden sind im Nanometerbereich, weswegen zur Analyse eine Methode nötig ist, die eine ausreichende laterale Auflösung liefert. Das Rasterkraftmikroskop bietet diese Auflösung und liefert zusätzliche Informationen wie nanomechanische oder elektrische Eigenschaften mit den entsprechenden AFM-Sonden. Die Messung der Eigenschaften des Ionomers bei einer nanomechanischen und nanoelektrischen AFM-Messung im Vergleich zum Katalysator wurde in der Einleitung des Oberkapitels Ergebnisse und Diskussion beschrieben.

Zusammengefasst hat das Ionomer in den Untersuchungen im Vergleich zu den Katalysatoren folgende Eigenschaften:

- Niedriger DMT Modulus
- hohe Deformation
- hohe Adhäsion
- keine elektronische Leitfähigkeit.

Als Proben für diese Untersuchungen wurden kommerziell erhältliche MEAs von Johnson Matthey Fuel Cells (Johnson Matthey Fuel Cells, Swindon, UK) mit einer Pt-Beladung von $0,2 \text{ mg/cm}^2$ auf der Anodenseite und $0,4 \text{ mg/cm}^2$ auf der Kathodenseite verwendet.

Außerdem wurden experimentelle MEAs, die auch von Johnson Matthey Fuel Cells im Rahmen des EU-Projektes IMPACT hergestellt wurden, verwendet. Die Membranen wurden von Solvay entwickelt. Für die experimentelle MEA I wurde eine $20 \text{ }\mu\text{m}$ Aquivion R79-02S Membran und einer identischen Beladung von $0,2 \text{ mg Pt/cm}^2$ für beide Elektroden verwendet. Bei der zweiten in dieser Arbeit untersuchten experimentelle MEA4 (IV) wurde eine reduzierte Membrandicke ($10\mu\text{m}$) und reduzierter Platingehalt der Anode, mit lediglich $0,05 \text{ mg/cm}^2$ eingeführt. Diese MEA wurde mit weiteren Verbesserungen mit MEA4b und MEA4c bezeichnet. Die dazwischen liegenden MEA-Generationen werden in dieser Arbeit nicht ausführlich behandelt.

Ein Überblick der Elektroden kann mit dem REM gewonnen werden. Abbildung 108a zeigt eine Sekundärelektronenmessung von MEA4b.

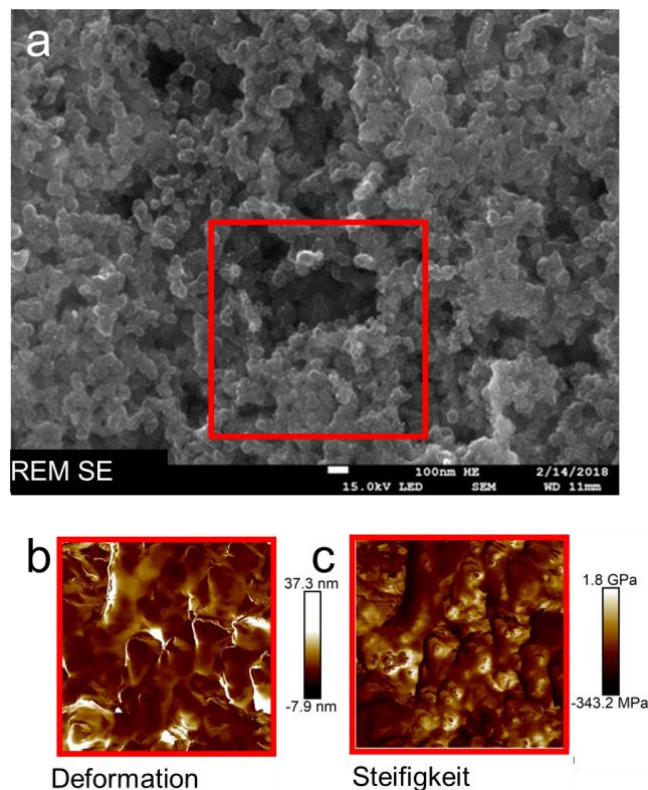


Abbildung 108: Oberfläche der Kathode von MEA 4b an einer ähnlichen Position: a) REM Sekundärelektronenmessung, b) Deformationsmessung AFM und c) Steifigkeitsmessung AFM.

In den AFM-Messungen werden die nanomechanischen Eigenschaften (Abbildung 108b Deformation und Abbildung 108c Steifigkeit), bei denen unter anderem das Ionomer von den Katalysatoragglomeraten getrennt werden konnte, dargestellt. Das Ionomer ist in der Deformationsmessung durch die höhere Deformation als hellere Bereiche zu erkennen. In der Steifigkeitsmessung ist das Ionomer durch die geringere Steifigkeit im Vergleich zu den Katalysatoragglomeraten dunkler dargestellt. Die Größe des Messbereichs der AFM-Messungen ist in der REM-Messung dargestellt. In der REM-Messung ist es einfacher, einen Überblick über die Probe zu erhalten. Auch können Platinpartikel einfacher, durch den hohen Kontrast des schweren Elements Platin im Vergleich zum Kohlenstoff, Schwefel und Fluor, erkannt werden. Eine Messung des Ionomers ist allerdings schwierig, wenn auch nicht ausgeschlossen, wie bei weiteren Messungen in diesem Kapitel gezeigt wird. Das AFM ist vor allem bei rauen Proben eher auf einen kleinen Messbereich ausgelegt, da die Auslenkung in z-Richtung begrenzt ist. Aber auch für Messungen der ganzen CCM kann das AFM verwendet werden, wenn der Schnitt ausreichend flach ist. In Abbildung 109 ist ein Querschnitt über die MEA4 CCM bei 30 % RH dargestellt. Elektroden, Membran und Verstärkung unterscheiden sich deutlich durch ihre unterschiedliche Adhäsion, Deformation und Steifigkeit. In der Steifigkeitsmessung (Abbildung 109b) erscheinen die Elektroden und die Verstärkung heller mit einer höheren Steifigkeit als die der Membran.

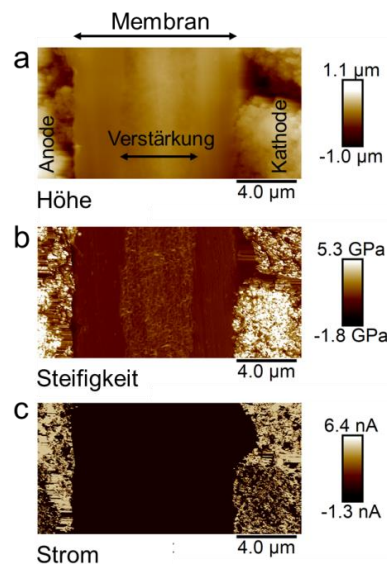


Abbildung 109: AFM-Aufnahmen eines Querschnitts einer MEA mit einer verstärkten Nafion-Membran, gemessen bei 80 % RH und 75°C: a) Höhe des Querschnitts, b) Adhäsionsmessung, c) Steifigkeitsmessung und d) elektronischer Strom.

Außerdem kann die elektronische und ionische Leitfähigkeit gemessen werden. Mit einer Spannung von 50 mV zwischen der AFM Spitze und der Probe wurde in diesem Fall nur ein elektronischer Strom in den Elektroden gemessen (Abbildung 109c). Bereits bei dieser niedrigen Auflösung ist eine Heterogenität in den Elektroden in den Strom- und Steifigkeits-Messungen sichtbar.

Als weiteres Beispiel, mit einer höheren Auflösung, zeigt Abbildung 110 die Oberfläche von MEA 4b mit Topografie (a), Adhäsion (b), Deformation (c), elektronischer Strom (d) und der Korrelation der Eigenschaften (Abbildung 110e). Die Korrelation der Eigenschaften (Abbildung 110e) zeigt eindeutig eine niedrige Adhäsion und Deformation sowie einen elektronischen Strom für die Katalysator-Partikel an. Der Ionomergehalt in den Elektroden kann aufgrund dieser charakteristischen mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften gemessen werden. Die Bedeckungen zwischen den einzelnen Messkanälen unterscheiden sich durch die unterschiedliche Tiefe des Eindringens der AFM-Spitze. Die Adhäsion beschreibt die oberste Schicht wobei Deformationswerte, Steifigkeitswerte und auch der elektrische Strom ein gewisses Volumen repräsentieren.

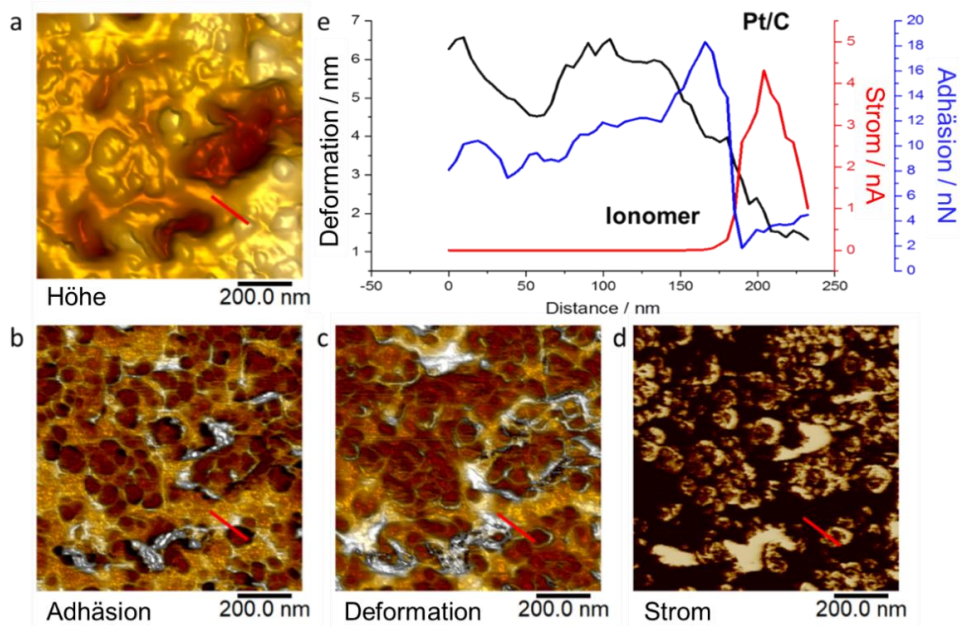


Abbildung 110: AFM-Messungen der Anode von MEA 4b: a) Topografie, b) Adhäsion, c) Deformation, d) elektronischer Strom, e) Korrelation der Eigenschaften entlang der eingezeichneten Linie.

Neben den elektrischen Eigenschaften und der Ionomerverteilung wird spezifisch auf die Ionomerschichten, die die Katalysatoragglomerate umhüllen eingegangen. Ein Beispiel ist in Abbildung 111 dargestellt. Die Höhe ist in Abbildung 111a gezeigt. Hier sind die Partikel und die Struktur der Elektrode zu erkennen. In Abbildung 111b ist die zugehörige Adhäsionsmessung dargestellt, bei der die Partikel umhüllende Schichten durch die höhere Adhäsion erkennbar waren. Außerdem sind die Ionomerschichten auch in den Deformationsmessungen in Abbildung 111c und d (höhere Auflösung) durch die höhere Deformation zu sehen. Die Ionomerschichten um die Katalysatorpartikel ermöglichen einen Protonentransport zu oder von dem Katalysator. Die Dicke dieser Ionomerschichten ist von essenzieller Bedeutung für PEMFC da durch diese neben dem Protonentransport, die Gasdiffusion zum Katalysator, das Wassermangement sowie durch die Bedeckung auch die elektronische Leitfähigkeit bestimmt wird.

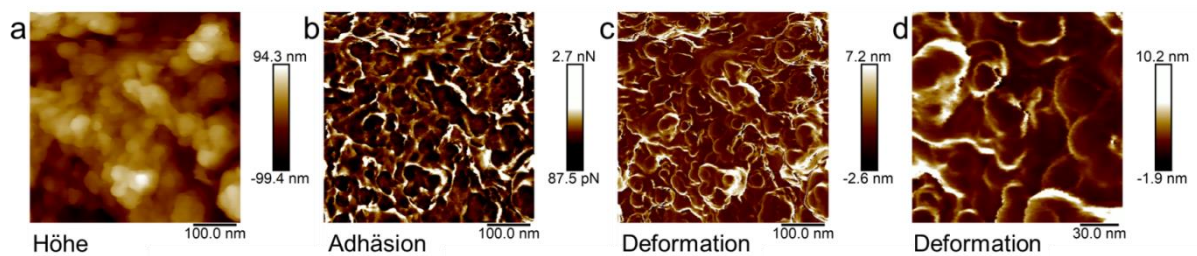


Abbildung 111: Kathode der kommerziellen MEA: a) Höhe, b) Adhäsion, c) Deformation und d) Zoom von c).

Die Leistungsfähigkeit bzw. die Funktionen, die die Elektroden garantieren müssen, hängt von folgenden Faktoren ab:

- Katalytische Aktivität
- Gastransport (Massentransport → Porosität)
- Ionische Leitfähigkeit (Protonentransport) → Ionomerverteilung
- Elektronische Leitfähigkeit (Elektronentransport) → Freie Agglomeratfläche und (elektronischer) Kontakt der Agglomerate

3.1.2.1 Porosität

Über das AFM kann mit ionengeschnittenen Proben eine Aussage über die Porosität getroffen werden. Mit dem Mikrotom geschnittene oder in flüssigem Stickstoff

gebrochene Proben weisen meistens eine zu große Rauheit auf. In Abbildung 112a ist die 3D Topografie der ionengeschnittenen Anode der kommerziellen MEA gemessen mit dem AFM dargestellt. Für die Ionenschnitte wurden die CCM Proben zwischen zwei Si-Waferstücke fixiert. Zur Messung der Porosität muss ein großer Bereich gemessen werden, und es muss ein gerader Schnitt existieren, da die Spitze der Oberfläche folgt und auch in den Poren gemessen wird. Die Poren sind deutlich erkennbar. Abbildung 112b zeigt ein Beispiel der Auswertung einer Fläche mit $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Die Porosität an den ionengeschnittenen Proben der kommerziellen MEA wurde über die AFM Messungen mit der Nanoscope Analysis Software (Bearing Analysis) auf $(37 \pm 1) \%$ für die Anode und $(40 \pm 2) \%$ für die Kathode bestimmt. Die angegebenen Abweichungen entsprechen dem mittleren Fehler des Mittelwerts für 67,3 %. Die Messungen der Höhe wurden für die Auswertung mit einem Fit 2^{ter} Ordnung begradigt. Der Fit begradigt die Messung und entfernt den messtechnisch vorhandenen Bogen des AFM-Scanners. In Abbildung 112c ist eine Übersicht als REM Aufnahme des ionengeschnittenen Querschnitts dargestellt. Abbildung 112d zeigt eine REM Messung in höherer Auflösung der Anode. Die gemessene Porosität liegt in dem Bereich, der in der Literatur allgemein für die Brennstoffzellenelektroden angenommen wird.

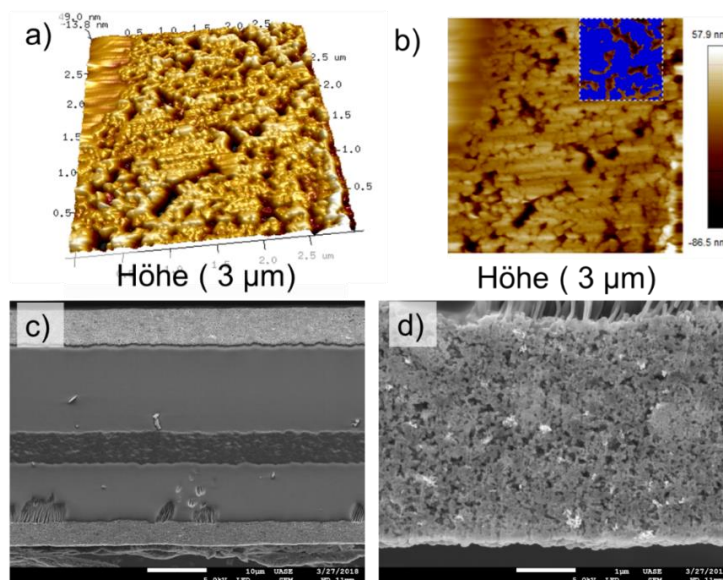


Abbildung 112: REM und AFM Messungen der ionengeschnittenen kommerziellen MEA mit:
a) AFM Höhe, b) Auswertung der Porosität, c) REM Messung der MEA d) REM Messung der Anode.

Die Porosität der Elektroden ist allerdings ein schwierig zu erfassendem Faktor. Um eine bessere Näherung der realen Porosität zu bekommen, ist eine 3D Rekonstruktion notwendig. Diese kann über nano-CT oder FIB-SEM erstellt werden. Messungen von

einzelnen Schnitten, wie die hier gezeigten, oder die in der Literatur oft verwendeten TEM-Analyse zeigen nur die Poren in einem kleinen Volumen. Methoden, die im Vakuum durchgeführt werden, also auch das FIB-SEM, reduzieren die Dicke des Ionomers und vergrößern deswegen das Porenvolumen. Auch von Strahlenschäden des Ionomers muss ausgegangen werden. In der Literatur wird typischerweise 30-50 % Porosität angenommen.²⁶³ Weitere Methoden, um die Porosität zu bestimmen sind Hg-Kalorimetrie, BET- und die typischen Mikroskopie-Methoden. Für die Kathode der kommerziellen MEA wurde eine Rekonstruktion der Grenzfläche zur MPL nach Betrieb über FIB-SEM Daten, die von der TUB gemessen wurden, erstellt. Darauf soll im entsprechenden Kapitel eingegangen werden.

3.1.2.2 Ionoverteilung

In diesem Unterkapitel soll nun auf die Ionoverteilung in den Elektroden eingegangen werden. Es sollen als erstes die Strukturen der Oberflächen einiger katalytischen Schichten mit Identifizierung der Pt/C Agglomeraten und des Ionomers besprochen werden. In Abbildung 113 sind $U(i)$ -Kurven von -2 bis +2V an zufällig gewählten Punkten gemessen worden. Die Messpunkte sind in Abbildung 113a an dargestellt.

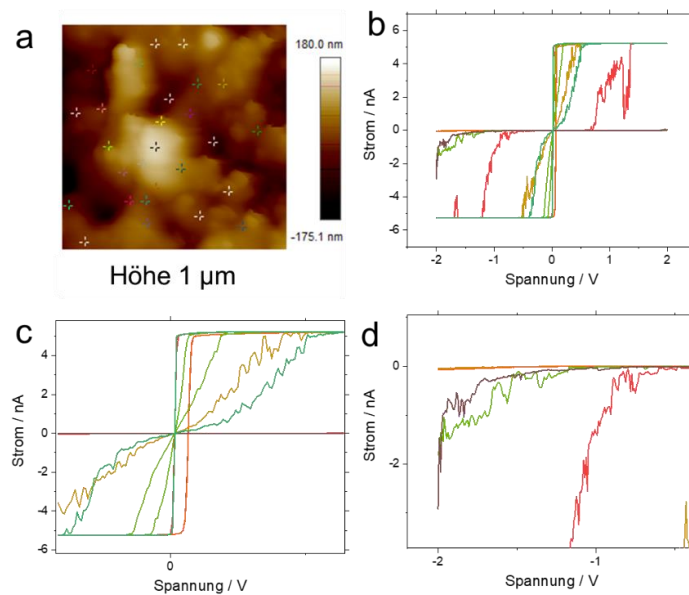


Abbildung 113: $U(i)$ -Kurven an der Oberfläche von MEA4b: a) Höhe, b) $U(i)$ Kurven (-2 V → +2 V), c) Zoom (Nullpunkt) und d) $U(i)$ bei negativen Spannungen.

Es ist sind ohmsche Kontakte sichtbar (Abbildung 113b), aber auch Abweichungen von einem ohmschen Verhalten (Abbildung 113c). Einige Kurven zeigen erst ab einer Spannung über $\sim -1,2\text{V}$ einen Stromfluss, an einigen Stellen ist kein Stromfluss zu erkennen. Hier ist zu vermuten, dass eine Ionenschicht auf den Katalysatorpartikeln in einer Abweichung vom ohmschen Verhalten resultiert. Dickere Ionenschichten zeigen ein ionisches Verhalten und erst ab einer Spannung, die zur Erzeugung von Protonen ausreicht, eine (ionische) Leitfähigkeit. Kein Stromfluss kann auf isolierte (elektronisch oder ionisch) Bereiche, oder aber trockenes Ionomer hindeuten. Diese Messung soll zeigen, dass verschiedene Bereiche mit unterschiedlichem elektrochemischem Verhalten auf der Elektrodenoberfläche existieren, welche im Folgenden weiter diskutiert werden.

Der Anteil der Ionomerbedeckung der Agglomerate ist essenziell, da hierdurch die ionischen und elektronischen Eigenschaften, sowie der Massentransport zum Katalysator bestimmt werden. Außerdem konnte bei den Untersuchungen neben der Bedeckung mit Ionomer die Ionenschichtdicke als Parameter bestimmt werden, welche den Widerstand des Massentransportes durch das Ionomer und die ionische Leitfähigkeit bestimmt. Die CCMs wurden für die Analyse der Oberflächen zur Bestimmung der Ionomerbedeckung der Agglomerate und des Ionergehaltes mit der Hilfe von Rasierklingen in kleine Stücke geschnitten und auf elektronisch leitfähiges Klebeband geklebt, ohne die Messstelle zu kontaminieren. Der elektronisch leitfähige Kontakt von der Oberfläche zum Substrat wurde über leitfähiges Klebeband gewährleistet. Abbildung 114 zeigt die Oberfläche von MEA 4a mit der Topografie (a-b), den nanomechanischen Eigenschaften (c-e) und der Messung des elektronischen Stroms (f) gemessen bei 30 % RH. In den Messungen der nanomechanischen Eigenschaften sind die Katalysatoragglomerate sowie Poren und das Ionomer zu erkennen. Die Korrelation der Ionomere mit niedriger Steifigkeit, hoher Deformation, hoher Adhäsion und keinem elektronischen Strom ist gegeben. Pt/C hat eine höhere Steifigkeit als das Ionomer.

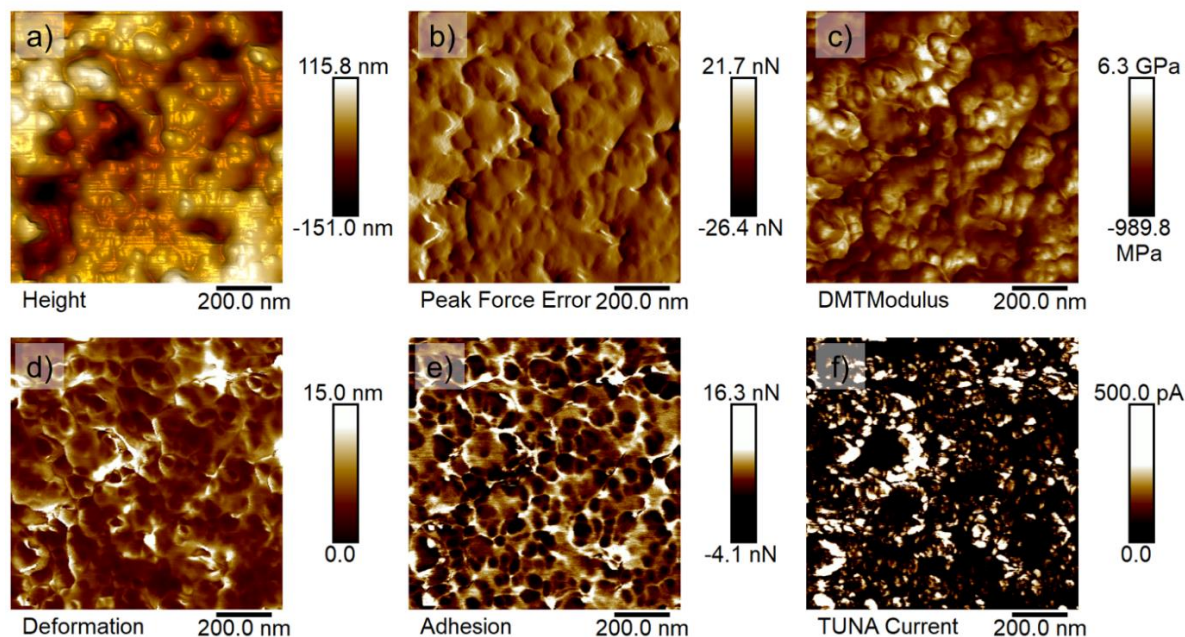


Abbildung 114: Oberfläche der Anode von MEA4a bei RH 30 %: a) Höhe, b) Regelsignal, c) Steifigkeit, d) Deformation, e) Adhäsion und f) elektronischer Strom.

Auch die höhere Deformierbarkeit eines Polymers im Vergleich zu Pt/C ist verständlich. Die höhere Adhäsion kann teilweise durch ein tieferes Eindringen der Spitze und Wechselwirkungen der AFM-Spitze mit den Sulfonsäuregruppen erklärt werden. In der Adhäsionsmessung sind außerdem die dünnen Ionomerschichten, die die Katalysatoragglomerate einhüllen, zu erkennen. Allerdings ist mit den typischen platinbeschichteten (leitfähigen) Spitzen mit einem Spitzenradius von 25 nm die Faltung mit der Spitze zu groß, um die „reale“ Größe der Ionomerschichten zu bestimmen. In dieser spezifischen Messung waren die ermittelten Werte des Ionomergehaltes über die nanomechanischen Eigenschaften: 52% über Deformation, 42% über den elektronischen Strom, 53% über die Adhäsion und 49% über die Steifigkeit. Die Größe der Ionomerschichten gemessen mit den PtIr beschichteten AFM-Spitzen entspricht 10-20 nm, was der maximalen Auflösung der Spitzen geschuldet ist. Die Ionomerschichten werden im entsprechenden Unterkapitel ausführlicher behandelt. Über die Messung der Deformation sind vor allem die dickeren Ionomerbereiche sichtbar, die Adhäsionsmessung zeigt auch sehr dünne Schichten an, da hier auch die molekularen Kräfte zwischen Spitze und Probe direkt beim Verlassen der Spitze von der Oberfläche eine Rolle spielen. Die größeren Ionomerbereiche können bis zu mehreren hundert Nanometern Größe in den Elektroden vorhanden sein. Das Volumen dieser größeren Flächen kann

mit dem AFM nicht gemessen werden, weswegen diese Agglomerate oder Schichten auch dünn sein können.

In Abbildung 115 a) ist die Ionomerfläche in der Messung der Adhäsion blau markiert. Diese stimmt annähernd mit der nicht elektronisch leitfähigen Fläche überein. Die größeren Ionomerflächen sind eindeutig zu erkennen. Die Bedeckung der gemessenen Fläche mit Ionomer aus der Adäsionsmessung ist 53 %. Über die Messung des elektronischen Stroms wurde eine Ionomerbedeckung von 42 % gemessen. Dieser Unterschied kann durch die Natur der Messung erklärt werden. Die Spitze kann dünne Ionomerschichten durchdrücken und einen leitfähigen Kontakt zu darunter liegendem Material bekommen oder ein Kontakt ist der Geometrie der Spitze geschuldet, welche einen Kontakt an der Seite der Spitze durch die Pyramidenform bekommen kann.

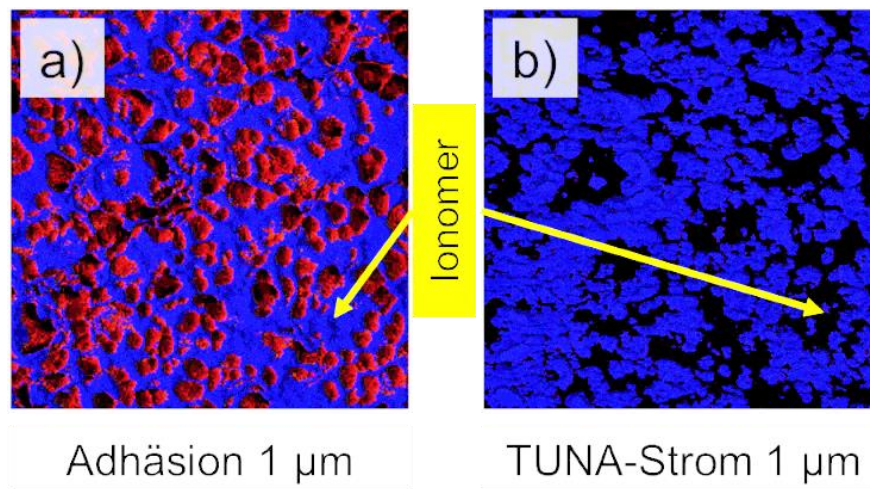


Abbildung 115: a) Adhäsion der Anode, Ionomer blau markiert und b) Elektronischer Strom blau markiert.

Über Querschnitte kann die Ionomerverteilung in den Elektroden gemessen werden. So kann eine Aussage über die Querleitfähigkeit der Protonen und der Elektronen über die Elektrode hinweg getroffen werden. In Abbildung 116 ist der Querschnitt („Eingebettet“ in Polystyrol) der experimentellen MEA I dargestellt. Vor allem die größeren Ionomerbereiche sind durch die hohe Adhäsion (Abbildung 116b) zur AFM-Spitze und keinem elektronischen Strom (Abbildung 116a) zu erkennen. In diesem Beispiel ist eine größere Ionomeragglomeration sichtbar, als im folgenden Beispiel der kommerziellen MEA.

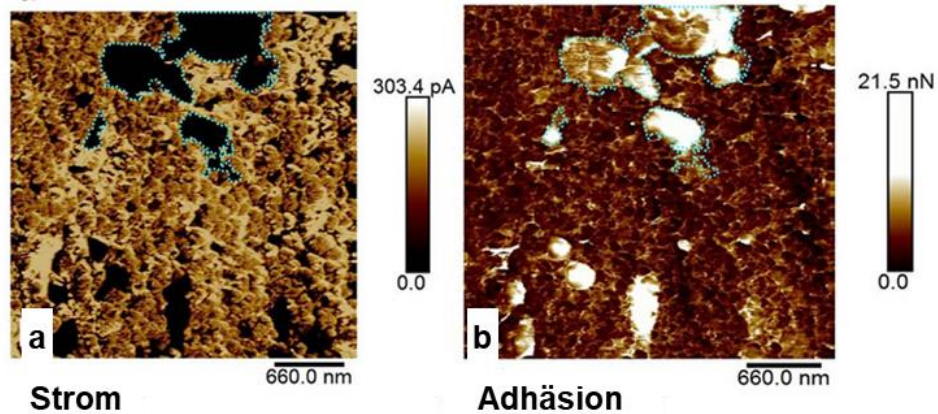


Abbildung 116: Ionomer in der katalytischen Schicht der experimentellen MEA: a) Elektronischer Strom und b) Adhäsion.

In Abbildung 117 ist ein Querschnitt der Kathode der kommerziellen MEA dargestellt.

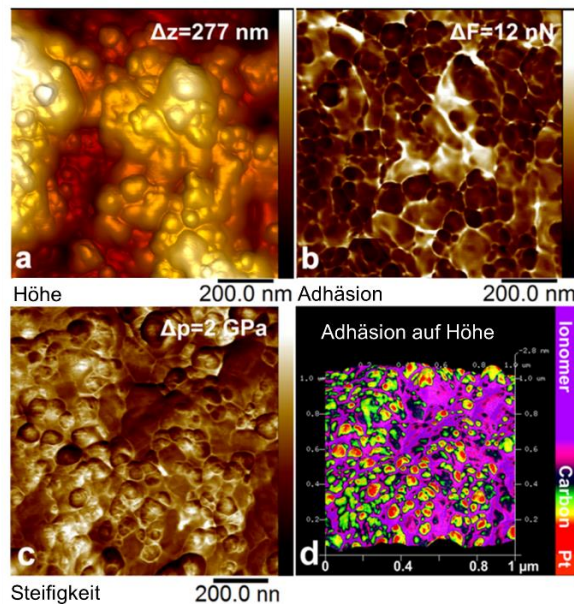


Abbildung 117: AFM 3D Topografie Messung eines Querschnitts der kommerziellen MEA. a) Höhe, b) Adhäsion, c) Steifigkeit und d) Adhäsionsdaten auf der 3D Topografie.

Es werden a) Topografie, b) Adhäsion, c) Steifigkeit und d) die Trennung zwischen Ionomer, Platin und Kohlenstoff dargestellt. Über die AFM-Messungen kann somit eine Aussage über die Verteilung des Ionomers und die Güte der katalytischen Schicht getroffen werden. Der Ionomergehalt, als Anteil der gemessenen Fläche, wurde für mehrere im Querschnitt (Eingebettet in Teromix) gemessene CCMs bei 60 % RH mit PPP-NCHPt AFM-Spitzen verglichen. Dies ist in Abbildung 118a für die Fläche mit hoher Adhäsion und in Abbildung 118b nicht elektronisch leitfähige Fläche aufgetragen. Die Werte liegen zwischen 35 und 60 % Bedeckung für die nicht leitfähige Fläche, sowie

bei 44-50 % für die über die Adhäsion bestimmten Werte, welche im Bereich der an der Oberfläche gemessenen Werte liegt.

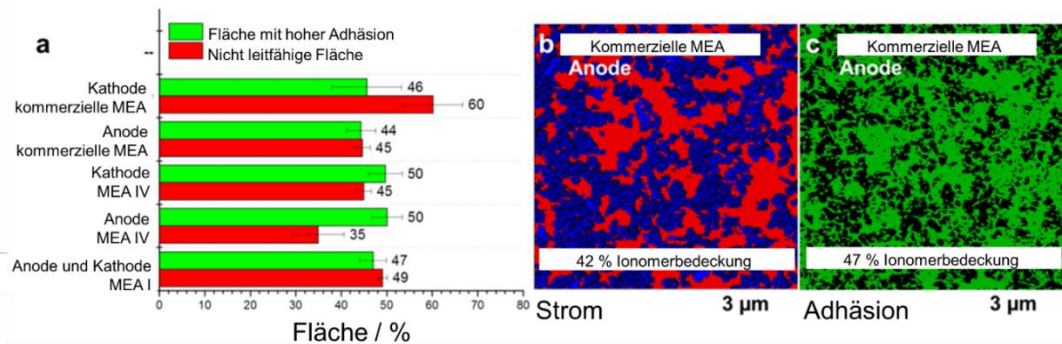


Abbildung 118: a) Ionomerbedeckung der MEAs im Querschnitt, b) Messung des elektronischen Stroms, Ionomer in Rot markiert und c) Messung der Adhäsion, Ionomer in Grün markiert.

Die Bedeckung der Kohlenstoff-Agglomerate ist durch das Quellen des Ionomers stark von der Luftfeuchte abhängig, die in diesen Messungen konstant bei 60% gehalten wurde. Die gemessenen Werte spiegeln die Verteilung an der Schnittebene wider. Es kann als Abschätzung bei einer ausreichend großen Fläche dienen, es kann aber keine Aussage über die Dicke des darunterliegenden Ionomermaterials gegeben werden. Für folgende Arbeiten könnte die Steifigkeit der Ionomerschichten kalibriert werden, um darüber eine Korrelation zwischen Steifigkeit und Deformation zur Dicke der Schicht zu ziehen. Möglich ist bei Querschnitten auch ein teilweises penetrieren mit Einbettmaterial, wobei hier entweder Polystyrol oder ein hochviskoses Polyurethan als Einbettmaterial verwendet wurde. Zusätzlich zu den umhüllenden und flächigen Ionomerschichten wurden Fasern mit geringerer Adhäsion beobachtet (Abbildung 119).

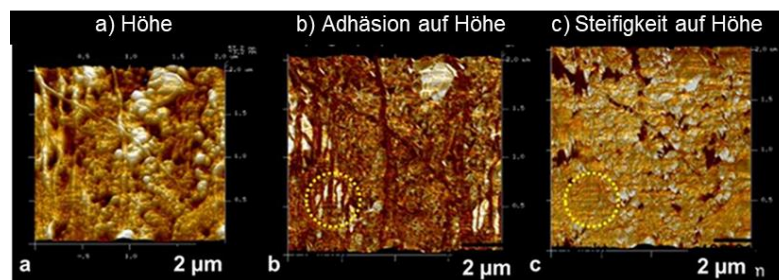


Abbildung 119: Ionomerfasern in den Elektroden (AFM): a) Höhe, b) Adhäsion auf Höhe und c) Steifigkeit auf Höhe.

Die Steifigkeit der Fasern c) unterscheidet sich nicht von den benachbarten Ionomerpartikeln. Für diese Fasern wurde keine elektronische Leitfähigkeit beobachtet,

weswegen diese dem Ionomer zugeordnet wurden. Die geringere Adhäsion deutet auf eine kristalline Struktur hin.

Ähnliche faserähnliche Strukturen wurden auch bei REM-Untersuchungen von Elektrolyse Kathoden, die vergleichbar mit den katalytischen Schichten der PEMFC sind, beobachtet (Abbildung 121). Die schattierten Bereiche deuten in REM-Messungen, durch den geringeren Elektronenaustritt, außerdem auf Ionomer hin.

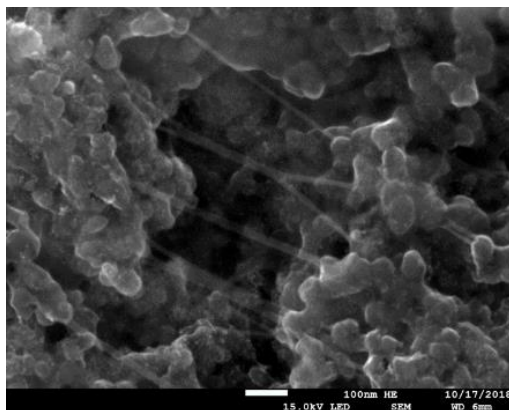


Abbildung 120: Ionomerfasern in den Elektroden (REM).

Die Anwendung der Methode zur Identifizierung des Ionomers, bei Elektrolyse-Elektroden soll nun anhand einiger Beispiele zur Bestimmung der Ionomerverteilung, unterschiedlich hergestellter CCMs für die Polymerelektrolyt-Wasserelektrolyse (PEMWE) dargelegt werden. Die Ergebnisse wurden veröffentlicht.²⁶⁴ Diese Proben sollen gleichzeitig auch als Vergleich zwischen REM und AFM dienen. Abbildung 121 zeigt die Verteilung des Ionomers einer PEMWE-CCM. Die Höhe ist in Abbildung 121a dargestellt. Die Katalysatoren sind durch die Partikel (Ir) und Stäbchen (Ti_4O_7) erkennbar. Daneben sind flache Strukturen erkennbar, die in Abbildung 110c Steifigkeit durch die niedrigeren Werte und in Abbildung 121d Deformation durch die höheren Werte sowie keinem elektronischen Strom (Abbildung 121b) dem Ionomer zugeordnet werden können. Die dargestellte Elektrode einer PEMWE Elektrode wurde mit Propan-1,2-diol vorbehandelt.

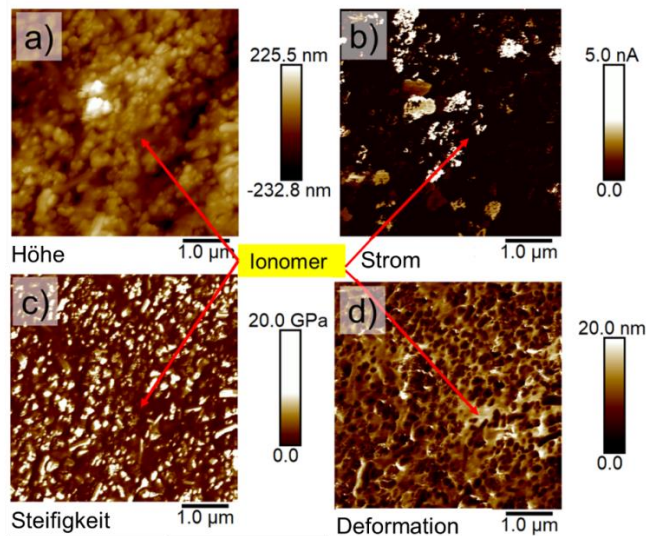


Abbildung 121: Identifikation des Ionomers bei PEMWE Anoden. a) Höhe, b) elektronischer Strom, c) Steifigkeit und d) Deformation.

Die CCMs wurden vom DLR mit drei verschiedenen Lösemitteln hergestellt. In der Struktur der Elektroden wurden deutliche Unterschiede festgestellt. In Abbildung 122 sind die mit dem AFM gemessenen Höheninformationen der drei Proben dargestellt. Allein von den Höheninformationen ist der Einfluss des Lösemittels durch eine unterschiedliche Struktur sichtbar. Die Porosität von Abbildung 122b ist niedriger als der beiden anderen Elektroden. Die Höheninformationen der Elektrodenoberflächen ist für folgende Vorbehandlung dargestellt: Abbildung 122a Propylenglykol, Abbildung 122b Ethylenglykol und Abbildung 122c Cyclohexanol.

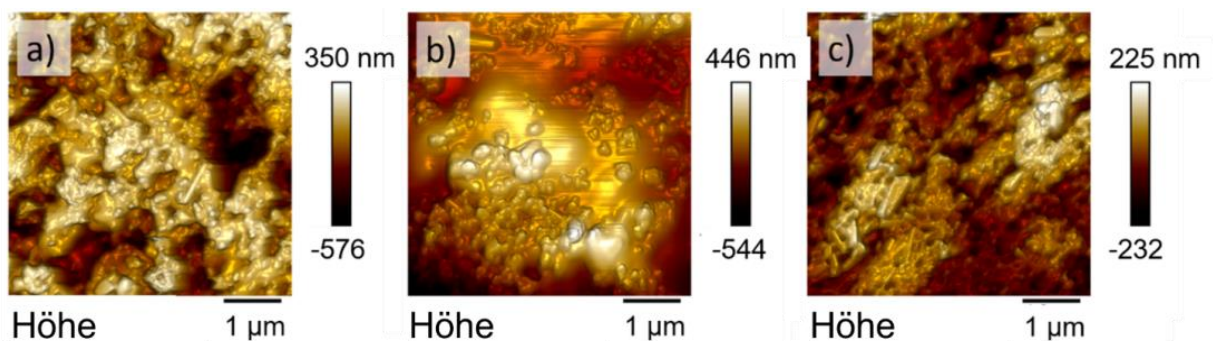


Abbildung 122: Höheninformationen der Elektrodenoberflächen der Elektroden vorbehandelt mit: a) Propylenglykol b) Ethylenglykol und c) Cyclohexanol.

Deutlicher werden die Unterschiede in den nanomechanischen Eigenschaften, welche simultan zu den Höheninformationen in Abbildung 122 gemessen wurden, in denen die Ionomerverteilung sichtbar wird.

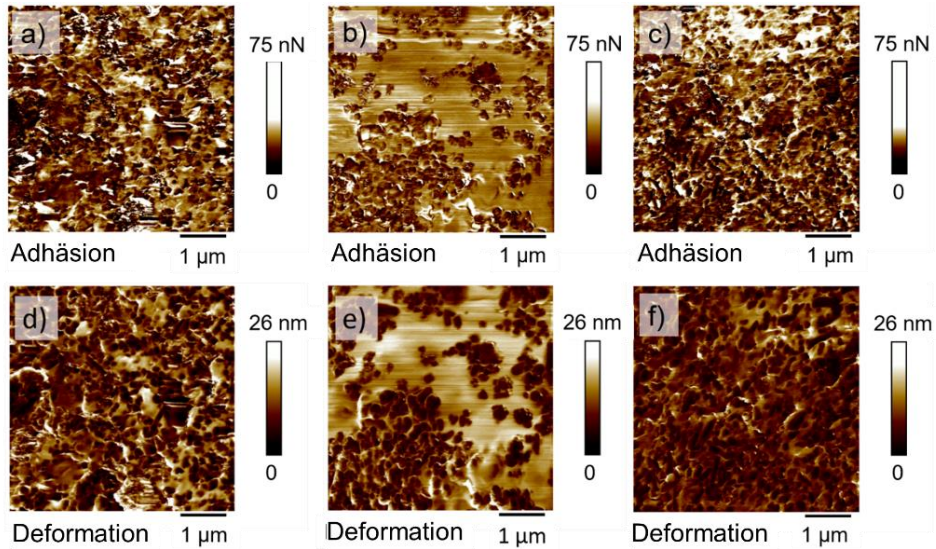


Abbildung 123: Nanomechanische Eigenschaften: a) -c) Adhäsion und d-f) Deformation. a) und d) Ethylenglykol, b) und e) Ethylenglykol und e) und f) Cyclohexanol.

Die Proben in Abbildung 123a/c und d/f zeigen eine homogenere Verteilung zwischen Katalysator und Ionomer, wobei die Probe in Abbildung 123b/e eine Ionomeragglomeration aufweist. Bei diesen Messungen ist außerdem die Übereinstimmung zwischen der Adhäsion und der Deformation zu sehen. Eine Korrelation zwischen der makroskopisch gemessenen Leitfähigkeit und der mit dem AFM gemessenen leitfähigen Fläche konnte nachgewiesen werden (Vergleich im Anhang). Die vollständigen Ergebnisse können in Tiago et al. nachgelesen werden.²⁶⁴ Die Bereiche, die im AFM in der Adhäsion und der Deformation hohe Werte annehmen entsprachen den Bereichen, die mit dem EDX Mapping einen hohen Fluoranteil aufgewiesen haben. Abbildung 124 zeigt ein Beispiel für eine Anode mit Ethylenglykol, welche im AFM die hohe Agglomeration gezeigt hat, als a) Sekundärelektronenbild und b) F-Mapping mit Falschfarbenskala.

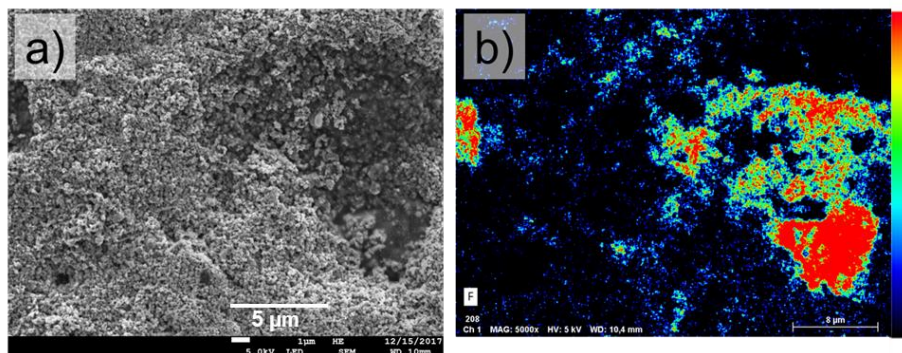


Abbildung 124: a) REM Messung, und b) EDX F-Mapping (rot = mehr counts).

Der ionische Strom kann mit dem AFM mit katalytisch aktiven Elektroden in feuchter Umgebung durch elektrochemische Reaktionen an beiden Elektroden gemessen werden. Dabei stellt die AFM Spitze eine Elektrode, und die Katalysatoren in den Elektroden selbst die Zweite dar und es ist dadurch möglich eine hohe lokale Auflösung bei der Messung zu erlangen.

Die größeren Ionomerbereiche in den Elektroden zeigten ionische Brücken zwischen den Agglomeraten (Abbildung 125). Um den Protonenstrom sichtbar zu machen, wurde hier eine hohe Verstärkung gewählt, wodurch der Strom an den Agglomeraten die Begrenzung erreicht. Auch musste auch der Kontrast deutlich erhöht werden. Das Resultat ist in Abbildung 125 dargestellt.

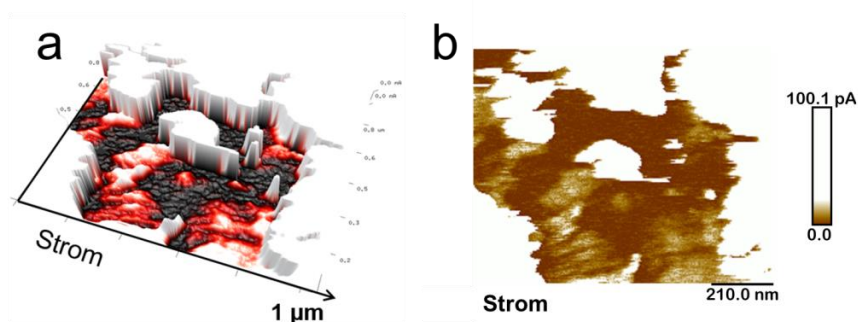


Abbildung 125: Ionenstrom der Bereiche zwischen den Pt/C Agglomeraten: a) 3D-Strom und b) Strom.

3.1.2.3 Pt/C Agglomerate

Der folgende Abschnitt wurde teilweise veröffentlicht und wird hier angelehnt wiedergegeben.²⁶² Der mesoporige Kohlenstoff bildet mit dem Platin und dem Ionomer Agglomerate. Über die Messung der Adhäsion und Steifigkeit konnten die einzelnen Agglomerate identifiziert werden. Aus der Kombination aus Adhäsion und elektronischer Leitfähigkeit konnte die Bedeckung der Agglomerate mit Ionomer über den Anteil, der nicht leitfähigen Fläche berechnet werden. Die Untersuchungen der Leitfähigkeit der Agglomerate wurde mit PtIr beschichteten AFM-Spitzen durchgeführt (PPP-NCHPt, Nanosensors). Um nur die elektronische Leitfähigkeit zu messen, und dadurch das Ionomer von den Katalysatorpartikeln zu trennen wurde nur eine Spannung von nur 30-50 mV zwischen Elektrode und AFM Spitze angelegt. Die Grenzen der

Agglomerate wurden über Steifigkeit und Adhäsion identifiziert und markiert. Die nicht leitfähige Fläche wurde dem Ionomer zugewiesen. Die Bedeckung mit Ionomer ist eine wichtige Eigenschaft der Elektroden, da darüber die Drei-Phasen Grenze definiert wird. Auch kann der Bedeckung ein großer Einfluss auf die Diffusion von H_2 und O_2 zugeteilt werden. In einer Studie von Kongkanand et al. wird besonders der Einfluss der Ionomerbedeckung und -schichtdicke auf den Sauerstofftransport und damit auf die Leistung der Brennstoffzelle beschrieben.²⁶⁵ Aktuelle Studien beschreiben allerdings, dass die klassische Drei-Phasen Grenze mit Ionomer für eine funktionierende Elektrode nicht notwendig ist, da der Protonentransport auch über adsorbiertes Wasser ohne Ionomer funktioniert.^{266,267}

Die Auswertung der Agglomerate auf der Oberfläche von MEA 4b ist in Abbildung 126 mit Höhe (a/d), Adhäsion (b/e) und einer Kombination aus Adhäsion und elektronischem Strom (blau) (c/f) dargestellt. Die Ionomerbedeckung ist in Abbildung 126f) eingezeichnet.

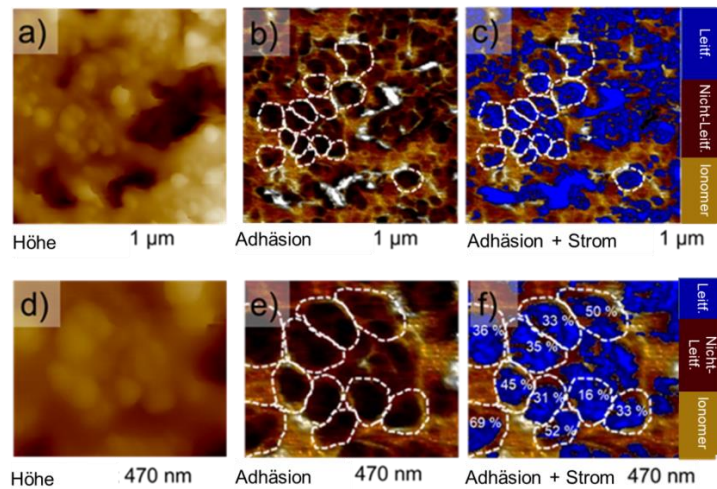


Abbildung 126: Bedeckung der Agglomerate mit Ionomer: a) Höhe, b) Adhäsion, c) Adhäsion mit Strom, d) Zoom von a), e) Zoom von b) und f) Zoom von c).

Eine nähere Betrachtung der Messungen mit einigen Agglomerate aus der Anode der kommerziellen MEA ist in Abbildung 127 im Querschnitt mit leitfähiger Fläche und der Auswertung für drei MEAs dargestellt. Die Agglomerate sind eingebettet in das hochadhäsive Ionomer (Abbildung 127a). Die Auswertung der Ionomerbedeckung der einzelnen Agglomerate ist in Abbildung 127b) dargestellt. Hier ist die sichtbaren Agglomeratfläche mit der gleichzeitig gemessenen elektronischen Leitfähigkeit überlagert.

Ein Vergleich der ausgewerteten Agglomeratbedeckung für mehrere Elektroden ist in Abbildung 127c dargestellt.

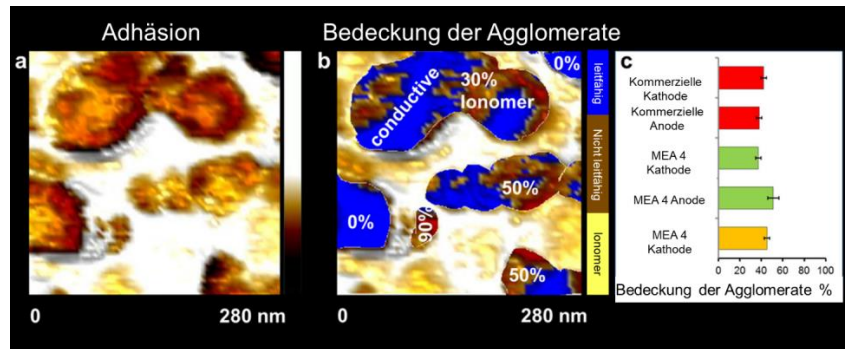


Abbildung 127: Bedeckung der Agglomerate mit Ionomer: a) Adhäsion, b) Strom auf den Agglomeraten und c) Auswertung der Bedeckung.

Im Durchschnitt wurde eine Bedeckung von 40-50% gemessen, trotz verschiedener Materialien und Präparationsmethoden. Eine Übereinstimmung mit den Daten von Ikeda et al ist vorhanden²⁶⁸. Unter Verwendung von 3D HAADF-STEM veröffentlichten Lopez-Haro et al. eine Ionomerbedeckung von 80% und 40% für Agglomerate mit hohem bzw. niedrigem Ionomergehalt für mesoporigen Kohlenstoff ohne Platin.²⁶⁹ Zu beachten ist die Schnittpräparation, wobei das Ionomer auf einer der beiden Seiten des makroskopischen Schnittes adhäriert bleibt. Die Bedeckung wird deswegen typischerweise an der Schnittfläche niedriger gemessen als die reale Bedeckung. In niedrig liegenden Bereichen, die nicht mit dem Messer in Kontakt gekommen sind, besteht dieses Problem nicht.

Die Dimensionen (Durchmesser) aller gemessenen Pt/C Agglomerate der drei MEAs wurde über die Adhäsionsmessungen bestimmt und lagen zwischen 50 und 100 nm. Die Ergebnisse sind in Abbildung 128 dargestellt. Die Größe der Agglomerate scheint von der Platin Beladung, wie in Abbildung 128 über den linearen Fit gezeigt, abzuhängen. Es sind die Einzelmessungen der jeweiligen Elektroden aufgetragen, um die Streuung zu demonstrieren. Von More et al. wurde die Größe der Agglomerate auf ~ 100 nm modelliert.²⁷⁰ Die Beziehung zwischen Agglomeratgröße und Beladung kann linear beschrieben werden.

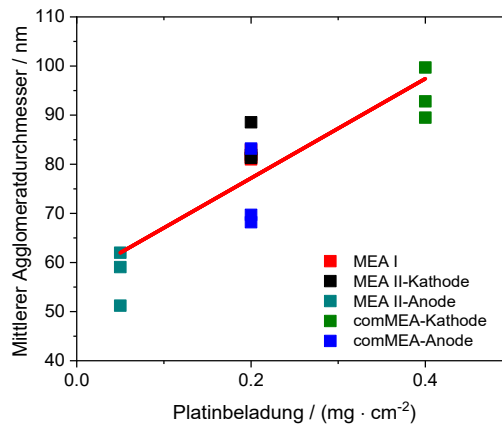


Abbildung 128: Agglomerat-Größe gegen den Platingehalt. Aufgetragen sind Einzelmessungen.

In Abbildung 129 ist eine REM-Aufnahme einer katalytischen Schicht von MEA 4a (380 nm) dargestellt. Auch hier sind die Agglomerate sowie die einzelnen Platinpartikel erkennbar. Eine Zuordnung des Ionomers ist aber, wegen des geringen Kontrastes zum Kohlenstoff, schwierig.

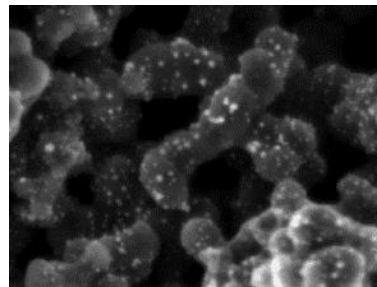


Abbildung 129: REM-Aufnahme der Kathode von MEA 4a (380 nm).

Die Agglomerate bei der Kathode der kommerziellen MEA nach einem Schnitt mit dem Ultramikrotom sind in Abbildung 130 dargestellt. Auch hier sind die Agglomerate deutlich erkennbar. In den einzelnen Agglomeraten sind in Abbildung 130b (Adhäsion) und Abbildung 130c das einzelne Platin/Kohlenstoff-Partikel zu erkennen.

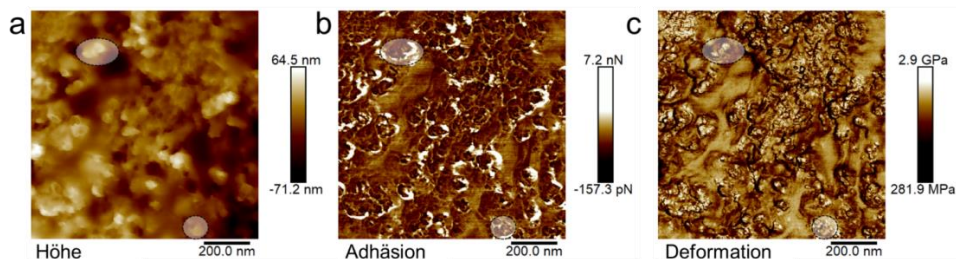


Abbildung 130: Agglomerate in der Kathode der kommerziellen MEA nach einem Schnitt mit dem Ultramikrotom: a) Höhe, b) Adhäsion und c) Deformation.

3.1.2.4 Ionomer Schichten

Im Folgenden soll nun auf die Ionomerschichtdicke um die Pt/C Agglomerate, mit Betrachtung der Schichtdickenänderung durch Änderung der Luftfeuchte und Temperatur, eingegangen werden. Die Ionomerschichten wurden hauptsächlich mit dem materialsensitiven AFM an Querschnitten gemessen. Nur wenige Studien haben diese Ionomerschichten aufgelöst oder eine Schwellung solcher ultradünnen Ionomerschichten in den katalytischen Schichten direkt untersucht.²⁷¹ Es wurde gezeigt, dass die Dicke der Ionomerschichten um die Agglomerate einen großen Einfluss auf den Gas-transport von Sauerstoff zu den Reaktionszentren hat und damit die Leistung der Brennstoffzelle bestimmt.^{272,273, 274} Die Ionomerschichten vor dem Betrieb der Brennstoffzellen wurde, wenn nicht anders angegeben, bei einer Luftfeuchte von 60 % gemessen, was nahe am realen Brennstoffzellenbetrieb liegt. Um die Ionomerschichten anhand der mechanischen und elektrischen Eigenschaften charakterisieren zu können, wurde eine simultane Messung dieser Eigenschaften mit einer platinbeschichteten AFM-Spitze durchgeführt. In Abbildung 131a ist eine Adhäsionsmessung mit dazugehöriger Strommessung (Abbildung 131b) zu sehen, der elektronische Strom fällt an der Ionomerschicht ab und steigt am zweiten Agglomerat wieder an (Abbildung 131c). Die Adhäsion steigt an den Ionomerschichten an.

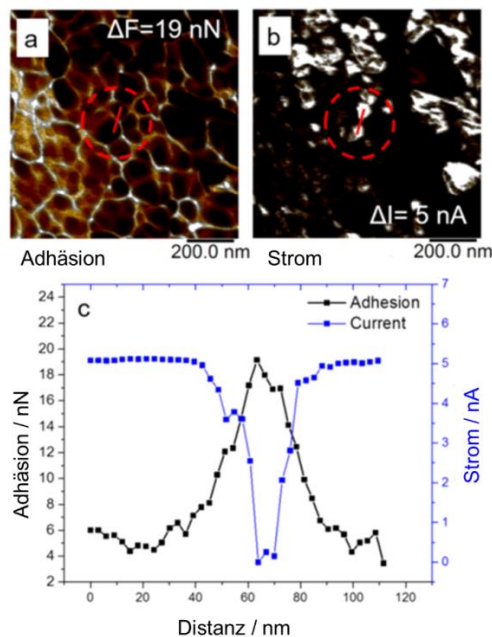


Abbildung 131: Nanomechanische- und elektrische Eigenschaften der Ionomerschichten: a) Adhäsion, b) elektronischer Strom c) Strom/Adhäsionsprofil entlang der Linien in a) und b).

Für die genau Bestimmung der Ionenschichtdicke wurden AFM Spitzen mit einem diamantähnlichen Kohlenstoff (engl. diamond like carbon, DLC) Spike verwendet (SHR150, Budgetsensors). Diese AFM Sonden haben einen Radius von <1 nm und sind damit geeignet, um die Ionenschichten mit wenigen Nanometern aufzulösen. Außerdem ist der DLC-Spike ausreichend stabil für raue Oberflächen. In einer höheren Auflösung ist eine Elektrode zur Veranschaulichung als Adhäsionsmessung in Abbildung 132 zu sehen. Das Linienprofil (60 nm) zeigt die Höhe und die Adhäsion, wobei sich die Höhe am Ionomer nicht ändert, ist aber eine deutliche Änderung der Adhäsion sichtbar. Die Ionenschichtdicke wurde hier auf 4,7 nm bestimmt. Durch diese Messung konnte gezeigt werden, dass die Adhäsionsänderung unabhängig von der Höhe ist, also Kantenartefakten in der Regel nicht beitragen. Trotzdem können Kantenefekte, die zu einer Verbreiterung der Schichten führen bei herausstehenden Agglomeraten nicht ausgeschlossen werden. Um eine statistische Signifikanz der Messungen zu erhalten, wurden immer alle Schichten mit hoher Adhäsion des jeweiligen Bildes gemessen und ausgewertet.

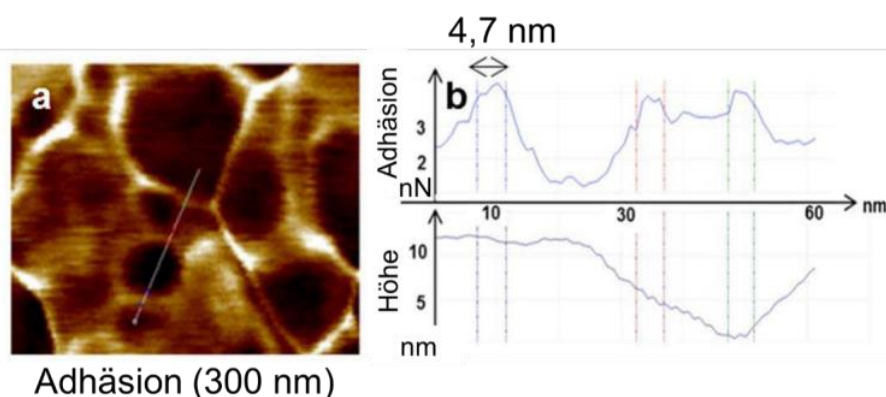


Abbildung 132: AFM-Bild eines Querschnitts einer Nafion-basierten Elektrode, gemessen bei 40% RH und 25°C, a) Adhäsion und b) Profillinien der Haftkraft und *entsprechende Höhenwerte entlang der Linie, markiert in a)*.

Die Ionenschichten umhüllen die Pt/C-Agglomerate, wie in Abbildung 133a mit dem in blau markiertem Ionomer zu sehen ist. Eine hoch aufgelöste Messung der Anode der kommerziellen MEA zeigen die separaten Ionenschichten der Agglomerate (Abbildung 133b). In Abbildung 133c ist ein Modell der Messung dargestellt.

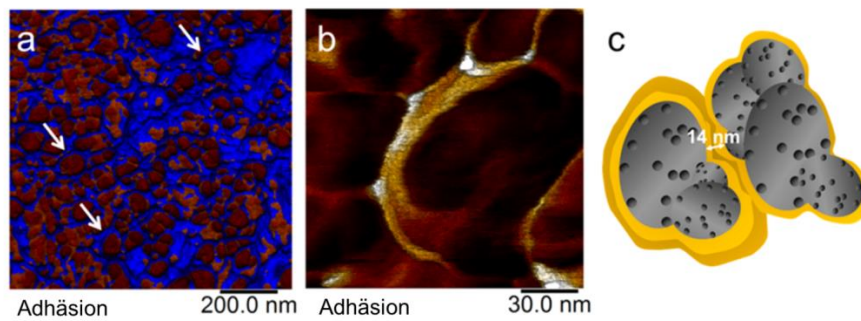


Abbildung 133: a) Adhäsions-Messung ($1 \times 1 \mu\text{m}$) b) Hochauflösende Messung der Ionomerschichten zwischen mehreren Agglomeraten c) Sketch der Ionomerschichten.

Für die Bestimmung der Dicke der Schichten wurde der Wendepunkt des Adhäsionsprofils zwischen zwei Agglomeraten, durch die oben beschriebenen Eigenschaften, verwendet. Die Auflösung der Messungen wurde auf 1024 Pixeln / μm gewählt. Eine höhere Auflösung begünstigt die Drift und verbessert so nicht zwingend eine korrektere Messung. Das Ergebnis solcher Messungen mit jeweils rund 300 Werten aus zwei Messungen ist in Abbildung 134 dargestellt. Die Verteilung der Ionomerschichtdicke reicht von ~ 3 bis ~ 17 nm. Die Position des Peaks, welche durch einen Fit mit log-normaler Anpassung bestimmt wurde liegt bei 7 nm. Im Vergleich von zwei nahe beieinanderliegenden Messpositionen ist nur ein leichter Unterschied zwischen beiden Histogrammen zu sehen. Position 1 und 2 sind nahezu identisch. Die Reproduzierbarkeit der Messung, als auch der Auswertung ist gegeben.

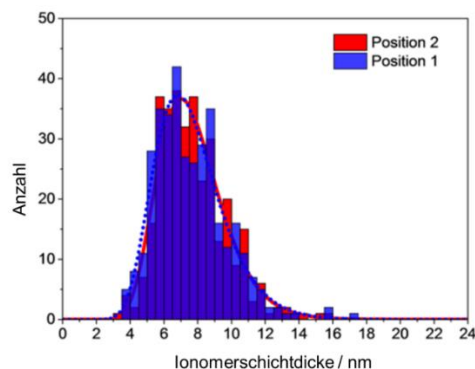


Abbildung 134: Histogramme der Ionomerschichten an einer Nafion basierten kommerziellen MEA (Kathode) bei 50-60 % Luftfeuchtigkeit.

Die Ionomerschichten der in diesem Abschnitt untersuchten Anoden bei RH 60 % ist in Abbildung 135 dargestellt. Die Dicken der Ionomerschichten variierten stark zwischen den verschiedenen Anoden der MEAs. MEA 1 zeigte eine mittlere Ionomerschichtdicke von 12,7 nm mit einer Verteilung der Schichtdicken von 7 bis 22 nm. Die

kommerzielle MEA zeigte eine mittlere Schichtdicke von 8,5 nm, die Werte der Ionenschichten reichen in diesem Fall von 3 bis 14 nm. Die dritte untersuchte Anode, die der experimentellen MEA 4, zeigte die geringsten Ionenschichtdicken mit einem mittleren Wert von 7 nm und einer Verteilung von 3 bis 12 nm. Durch die breite Verteilung ist zu sehen, dass es nicht eine homogene Ionenschichtdicke existiert, sondern die Schichten in einem gewissen Bereich liegen. Dies kann an unterschiedlichen lokalen Bedingungen, wie dem Wassergehalt oder dem Substrat, liegen. Dünne Schichten unterscheiden sich in Ihren Eigenschaften je nach Schichtdicke deutlich. Sehr dünne Ionenschichten besitzen keine, oder nur eine geringe Ionenleitfähigkeit durch die Schicht, was das Verhalten der Elektrode beeinflusst. Ohira et al. beschreiben eine deutlich reduzierte ionische Leitfähigkeit durch die Schicht bei Schichten kleiner 10 nm, was auch die Resultate in dieser Arbeit bestätigen.²⁷⁵ Die Leitfähigkeit durch die Schicht wäre nach dieser Theorie und den gemessenen Leitfähigkeiten in dieser Arbeit bei einem Großteil der Ionenschichten eingeschränkt. Borges et al.²⁷⁶ und Paul et al.^{85,277} schlagen eine lamellare Struktur für diese dünnen Schichten vor. Größere Schichtdicken begünstigen die Bildung von Mizellen, weg von den lamellaren Schichten. Dadurch ist eine Leitfähigkeit durch die Schicht hergestellt, was aber die Leitfähigkeit entlang der lamellaren Schichten unterbricht. Elektrische Leitfähigkeiten sind nicht begrenzend für die katalytische Schicht, allerdings aber die Sauerstoffdiffusion durch die Ionenschichten. Der Protonentransport in den wassergefüllten Poren verbindet die Ionomerbereiche.²⁷⁸

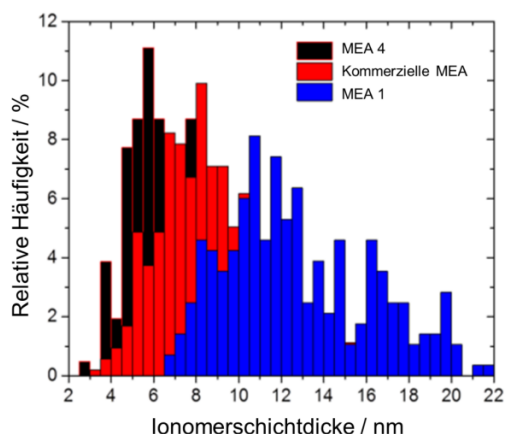


Abbildung 135: Vergleich der Ionenschichten (Anoden) von MEA 1, MEA 4 und der kommerziellen MEA.

Die Anoden mit den größten und kleinsten Ionomerschichten waren beide auf der Basis des AQUIVION Ionomers, somit kann hier keine Beziehung zwischen der Art des Ionomers und der Schichtdicke abgeleitet werden. Die exakte Präparation durch den Hersteller (Johnson Matthey Fuel Cells) der MEAs wurde nicht veröffentlicht. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die Schichtdicke von der Herstellung und der Zusammensetzung der Elektrodentinte abhängt. Dies können unter anderem andere Konzentrationen an Ionomer, Wasser, der weiteren Lösemittel und die Verwendung von Porenbildnern oder weiteren Additiven, sein.

Der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Dicke der Ionomerschichten (vor allem im Betrieb) ist ein wichtiger Faktor. Die ultradünnen Schichten unter 60 nm haben ein anderes Verhalten der Wasseraufnahme im Vergleich zum Bulkmaterial. Die ultradünnen Schichten dehnen sich relativ gesehen mehr aus. Durch das Messen in einer geschlossenen Kammer bei geregelter Luftfeuchtigkeit wurde das Schwellen der Schichten untersucht. Die MEAs wurden nach zweiwöchiger Lagerung bei kontrollierter Luftfeuchtigkeit gemessen. Diese lange Dauer spiegelt die großen Zeitkonstanten für Strukturänderungen der PFSA wieder, was von Ref.^{56, 279, 280} berichtet werden. In Abbildung 126 sind die Box Plots der Ionomerschichtdicken bei verschiedenen Luftfeuchten für die Anode von MEA 4 mit Median, Mittelwert und 25 und 75 % Grenzen sowie Ausreißern geplottet. Es ist ein Schwellen der Ionomerschichten mit steigender relativer Luftfeuchte bei RT zu sehen.

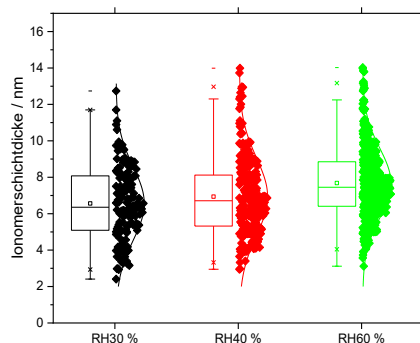


Abbildung 136: Box Plots der Ionomerschichtdicken bei verschiedenen Luftfeuchten für die Anode von MEA 4 mit Median, Mittelwert und 25 und 75 % Grenzen sowie Ausreißern.

In Tabelle 2 ist die deskriptive Statistik der Daten dargestellt.

Tabelle 2: Deskriptive Statistik der Ionomerschichtdicken bei verschiedenen Luftfeuchten für die Anode von MEA 4

RH / %	MW/ nm	S/ nm	SE MW / nm	Min / nm	Median / nm	Max/ nm
30	6,6	2,0	0,16	2,4	6,4	12,7
40	6,9	2,1	0,13	3,0	6,7	14,0
60	7,7	1,9	0,08	3,1	7,5	14,0

Die Schwellung der Ionomerschichten entspricht bei einer Luftfeuchteänderung von 30 % RH auf 60 % rund einem Nanometer. Bei der Messung der Elektrode in Wasser mit einer Flüssigzelle ist eine weitere Verbreiterung der Verteilung der relativen Häufigkeit der Ionomerschichtdicken zu sehen (Abbildung 137).

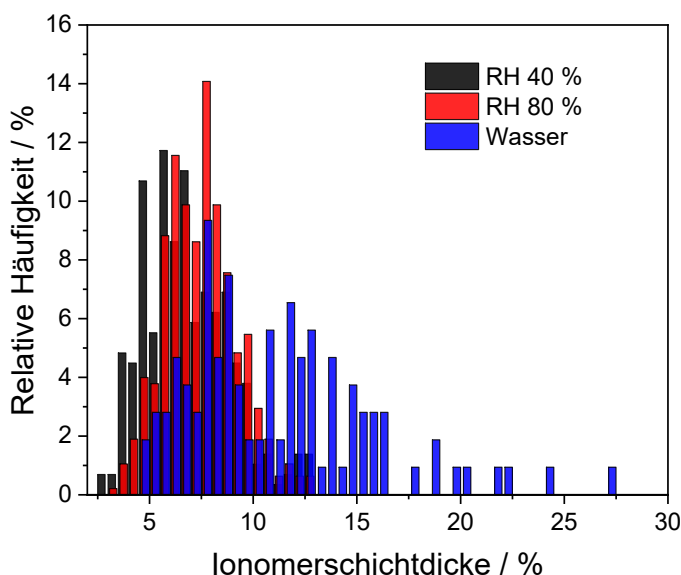


Abbildung 137: Ionomerschichten von MEA 4 bei 40 % und 80% RH und Messung unter Wasser

In Abbildung 128 ist ein Vergleich der Ionomerschichtdicke von MEA 4 für die Kathode und Anode bei unterschiedlicher relativer Feuchte nach Äquilibration über zwei Wochen dargestellt. Die angegebenen Daten wurden aus einem Lognormalen Fit der Daten für den Modus der Messungen entnommen, als wahrscheinlichste Schichtdicke, weswegen sich die Daten vom Median sowie Mittelwert der vorherigen Daten unterscheiden. Die Dicke der Ionomerschichten folgt einem annähernd linearen Trend mit der Feuchte, was eine lamellare Struktur des Ionomers vermuten lässt. Die durchschnittliche Dicke des Kathodenionomers wurde größer gemessen. Dieser Dickenunterschied bei geringerer Luftfeuchtigkeit erklärt sich durch den Unterschied in der Platinbeladung um den Faktor 4, mit $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ in der Anode und $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$ in der

Kathode. Es ist bekannt, dass Platinpartikel die Befeuchtung fördern.²⁸¹ Offensichtlich zeigt sich dies trotz der zwei Wochen Auslagerung bei konstanter RH.

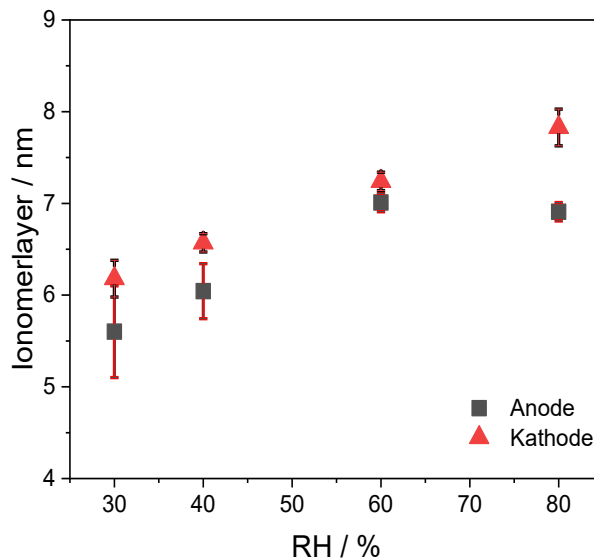


Abbildung 138 Abhängigkeit der mittleren Ionomerschichtdicke von der Feuchte in der Anode und Kathode von MEA 4a, gemessen mit AFM.

Der Einfluss der erhöhten Temperatur auf die Ionomerschichten wurde durch das Erwärmen der ganzen Elektrode mit einem Peltierelement während der Messung experimentell ermittelt. Diese Untersuchung wurde mit der Anode der MEA 4 durchgeführt mit zusätzlicher Messungen nach Abkühlen auf Raumtemperatur. Es ist eine neben der Ausdehnung durch Temperaturänderung eine Hysterese der Ionomerschichtdicke zu sehen (Abbildung 139). Die Dicke der Ionomerschicht ist nach dem Abkühlen 1,5 nm größer als vor der Messung. Ein ähnliches Verhalten wurde von Kalisvaart beobachtet: Hier wurden 15 nm Schichten auf SiO₂ aufgebracht und mit Röntgenreflektometrie (englisch X-ray reflectometry, XRR), vor und nach Heizen untersucht.⁸⁹ Kalisvaart et al. beschreiben einen Anteil durch thermische Expansion, aber der Hauptgrund liegt in der Vergrößerung des D₂O/SO₃ Verhältnisses um 70% bei erhöhter Temperatur, also eine erhöhte Wasseraufnahme bei dünnen Schichten durch Temperaturerhöhung. Nach Abkühlen bleiben diese Faktoren teilweise erhalten.⁸⁹

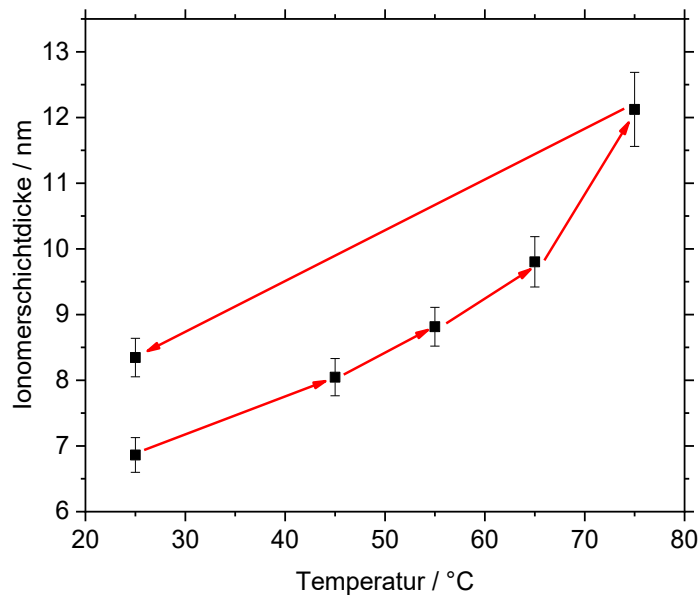


Abbildung 139: Hysterese der Ionenschichtdicken durch Heizen der MEA (Kommerzielle MEA Kathode). Luftfeuchtigkeit 30-40 %.

Bei Elektroden, die als Anode für die Elektrolyse verwendet wurden, konnte durch eine größere Partikelgröße und den deutlich besseren Kontrast zum Iridium als zum Kohlenstoff, die Ionenschichten mit dem REM abgebildet werden (Abbildung 140). Dies ist in der Literatur noch nicht in diesem Maße vorhanden. Gemessen wurden hier bei der Messung mit höherer Auflösung 7-25 nm Ionenschichtdicke (Abbildung 141). Mit dem AFM war zu erkennen, dass die komplette Oberfläche der Partikel mit Polymer bedeckt war, was mit dem REM nicht zu erkennen war.

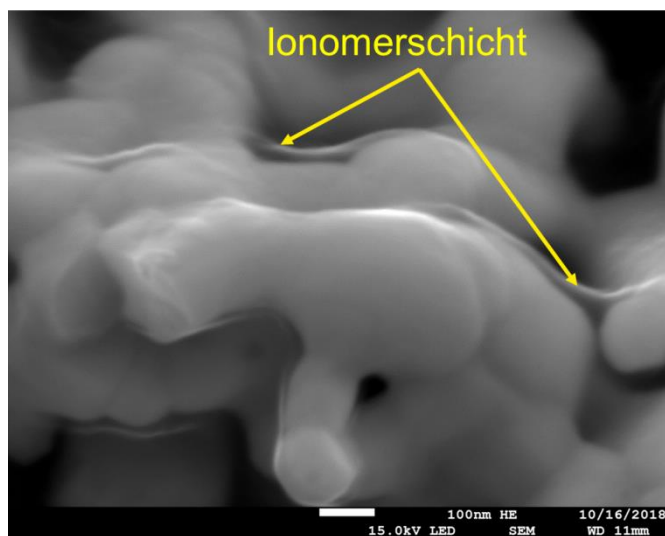


Abbildung 140: REM-Messung von Polymerschichten um Iridiumpartikel.

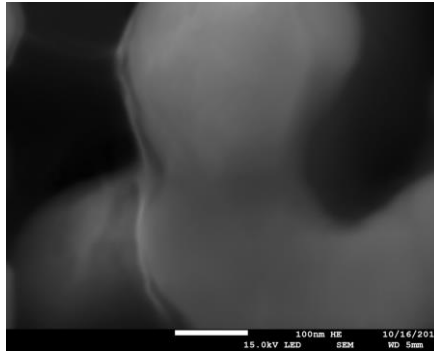


Abbildung 141: REM-Messung von Polymerschichten um Iridiumpartikel.

Für eine die Modellbildung auf die später in dieser Arbeit eingegangen wird, wurden unter anderem mit Araldite eingebettete Proben am IMTEK in Freiburg mit einem AUTOME Ultra-Mikrotom geschnitten. Die verwendeten Schnitte waren 150 nm dick. Eine niedrigere Schnittdicke resultierte in einer Delamination der Membran. Da bei dieser Untersuchung auch die Grenzfläche zwischen Membran und Elektroden von Bedeutung ist, wurde auf dünnere Schnitte verzichtet. Die Segmentierung der Messungen erfolgte über eine Kombination aus den nanomechanischen Eigenschaften (Adhäsion, Steifigkeit und Deformation) mit Matlab (siehe Kapitel Modellierung). Das Einbettmaterial lässt sich über die Eigenschaften gut von den restlichen Komponenten trennen. In Abbildung 142 (Übersicht) sind vergleichend Licht-Mikroskop, REM und AFM Messungen der identischen Stellen gezeigt.

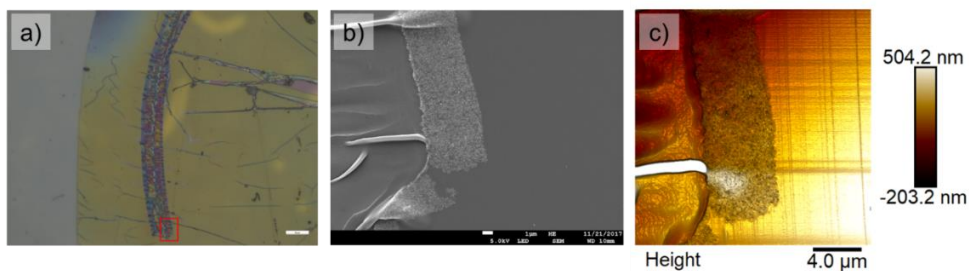


Abbildung 142: Mikroskopaufnahmen von Ultramikrotom-Schnitten an der gleichen Position: a) Lichtmikroskop, b) REM und c) AFM.

Da die manuelle Ionenschichtdickenauswertung sehr zeitaufwändig ist, wurde eine automatische Auswertung der Ionenschichtdicken über ein Matlabskript realisiert. Dieses Skript verwendet eine Hough-Transformation zur Erkennung der Strukturen. Es wurde diese Auswertung bei drei aufeinanderfolgende, in einem Abstand von 150 nm liegende, Schnitte angewendet. Die gemessenen Adhäsionsmappings sind in Abbildung 143 in zwei verschiedenen Auflösungen für die drei Schnitte dargestellt.

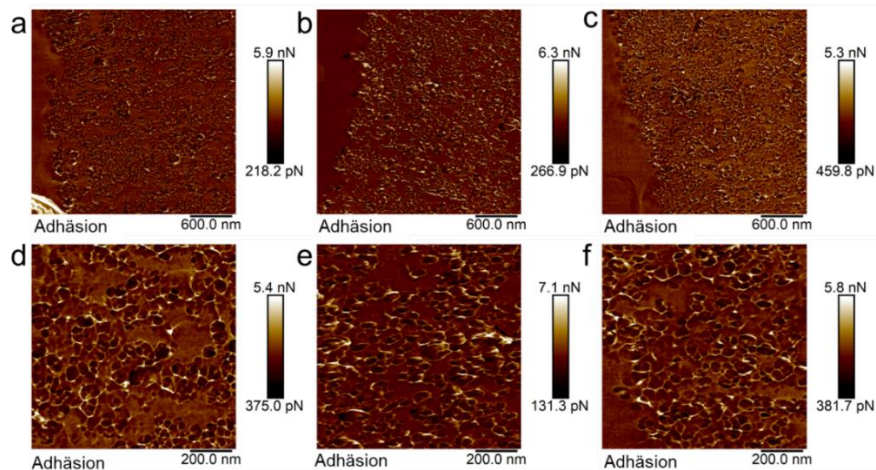


Abbildung 143: Adhäsionsmessungen an verschiedenen Schnitten an übereinander liegenden Stellen: a) und d) Probe 11, b) und e) Probe 12 und e) und f) Probe 13.

Abbildung 144a zeigt die gemessenen Ionomerschichten des Programmes, Abbildung 144b die Ionomerschichtdickenverteilung drei aufeinander folgender Schnitte als Histogramm und Abbildung 144c die Box-Plots der Verteilung aus Abbildung 144b. Es konnte festgestellt werden, dass auch an verschiedenen Stellen im Volumen der Elektrode eine annähernd identische Verteilung der Ionomerschichtdicken existiert.

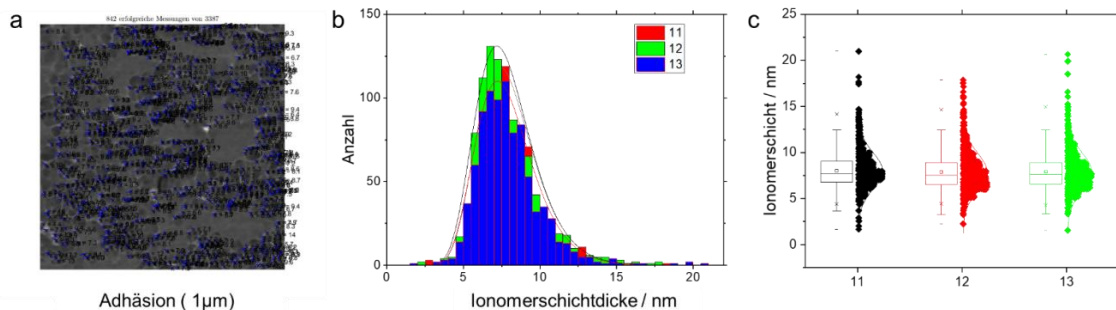


Abbildung 144: a) Gemessene Ionomerschichten des Programmes, b) Ionomerschichtdickenverteilung drei aufeinander folgender Schnitte und c) Box-Plots der Verteilung aus b).

3.1.2.5 Grenzfläche Membran / Katalytische Schichten

Die Grenzfläche zwischen Membran und den katalytischen Schichten ist essenziell für einen guten mechanischen Kontakt und einen Übergang der Protonen von/zur Membran. In Abbildung 145 ist die Grenzfläche zwischen Membran und Anode der kommerziellen MEA in einer mit Ionen geschnittenen Probe dargestellt. Es ist eine gute

Verbindung zwischen der Membran und der Anode zu erkennen, da keinerlei Spalt zu erkennen ist.

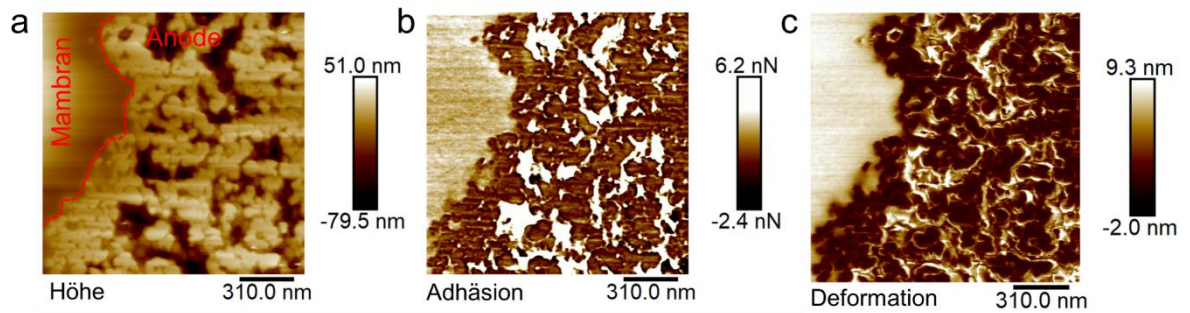


Abbildung 145: Grenzfläche zwischen Membran und Elektrode der kommerziellen MEA: a) Höhe, b) Adhäsion und Deformation.

Die Elektrode bildet eine dichtere Schicht direkt an der Grenzfläche und scheint in die Membran eingedrungen zu sein. Dies kann durch den Umstand erklärt werden, dass Elektroden-Tinten Lösemittel enthalten, die die Membran lösen und dadurch eine gute Verbindung zu dieser, durch einen mechanischen Ankereffekt ausbilden. Abbildung 145b zeigt die Adhäsion und Abbildung 145c die Messung der Deformation. Jeweils ist die Grenzfläche durch den starken Kontrast zwischen den Phasen deutlich zu erkennen.

Abbildung 146 zeigt eine Messung der Verteilung des Ionenstroms in der Elektrode direkt an der Grenzfläche zur Membran mit größeren ionisch leitfähigen Bereichen/Ionomeragglomeraten und einer direkten Verbindung zu Membran. Die Messungen zeigen, dass das AFM die Homogenität verschiedener Präparationen detektieren kann. Damit ist die Methodik geeignet zur Optimierung von MEA Herstellverfahren.

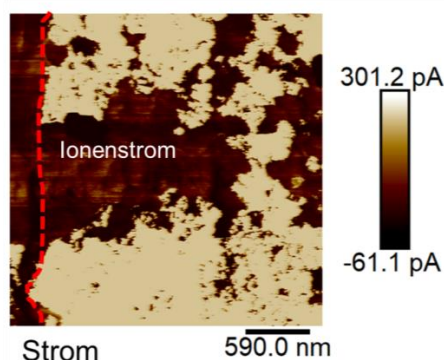


Abbildung 146: a) Ionenstrom in den größeren Ionomerbereichen und b) Adhäsionsmessung an der Grenzfläche zwischen Membran und Elektrode.

3.1.2.6 Einfluss von Wasser und Temperatur

In diesem Abschnitt, welcher veröffentlicht²⁸² wurde und hier angelehnt wiedergegeben wird, soll der Einfluss von Wasser und Temperatur auf die Elektrode angesprochen werden. Eine Quellung und Trocknung der Elektroden und der Membran bedeuten eine mechanische Belastung für die Komponenten. In Abbildung 147 sind die resultierenden Dickenänderungen der Elektrode und der Membran eines MEA 4a-Querschnitts, ohne Einbettmaterial, bei kombinierten Wärme- und Befeuchtungsänderung dargestellt.

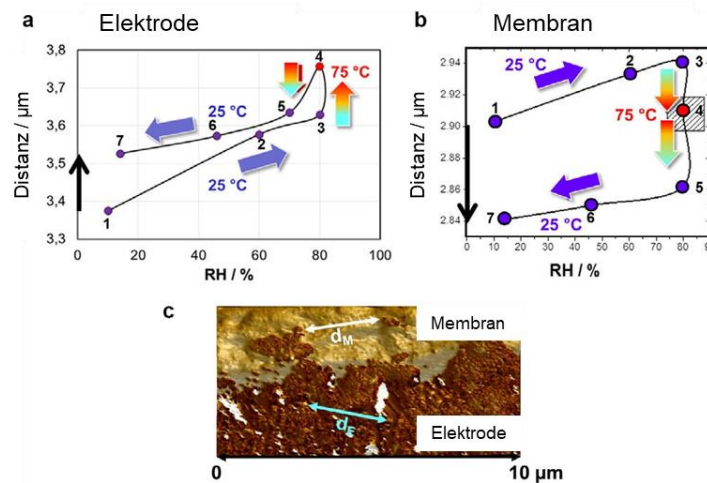


Abbildung 147: Abhängigkeit der Dickenänderungen von der kombinierten Feuchte- und Temperaturänderung, gemessen mit AFM. a) Elektrode, b) Ionomembran und c) Grenzflächenmessung (Deformation); Pfeile markieren die gemessenen Abstände auf Membran und Elektrode.

Die Luftfeuchte wurde sukzessiv erhöht, bei 80 % RH wurde die Probe auf 75 °C erwärmt und danach wieder auf RT abgekühlt. Es sind in Abbildung 147a und b die Abstandsänderungen zwischen zwei gut erkennbaren Strukturen auf der Oberfläche dargestellt. Die gemessenen Strukturen, zwischen denen die Ausdehnung gemessen wurde, sind in Abbildung 147c zur Verdeutlichung dargestellt. Nach dem Zyklus bleibt eine Ausdehnung für die Elektrode bestehen. Eine solche irreversible Ausdehnung wird für PFSA erwartet, da das Polymer ein viskoelastisches Verhalten mit irreversiblen Strukturveränderungen nach der Ausdehnung aufweist. Bei der Membran bleibt allerdings eine Schrumpfung bestehen. Für diese entgegengesetzte Dimensionsänderung von Membran und Elektrode werden im Folgenden zwei Ursachen diskutiert. Der MEA-Querschnitt wurde durch ein Peltierelement unter der Probe erwärmt. Bei konstantem absolutem Wassergehalt in der Gasphase innerhalb der geschlossenen

3.2 Charakterisierung der Brennstoffzellenkomponenten nach dem Betrieb

Nach dem Brennstoffzellenbetrieb können die Brennstoffzellenkomponenten einer Degradation unterliegen. Grundsätzlich kann eine Degradation der einzelnen Komponenten zu einer Leistungsreduktion oder einem Totalausfall der Zelle führen. Platin und Kohlenstoff werden, hauptsächlich an der Kathode, oxidiert. Die Platinpartikel können durch verschiedene Mechanismen wachsen oder es kann ein Ablösen der Partikel von den Trägerpartikeln auftreten. Die Dicke der Membran kann sich durch chemischen Angriff verringern. Auch das Ionomer in den katalytischen Schichten kann einem solchen Angriff unterliegen. Das PTFE in der MPL kann entfernt oder belegt werden, wodurch die hydrophoben Eigenschaften nicht mehr erreicht werden können. Eine Korrosion insbesondere der metallischen Bipolarplatten ist außerdem möglich. In diesem Kapitel sollen die beobachteten Änderungen, die sich durch den Brennstoffzellenbetrieb an den Komponenten ergeben haben, dargelegt werden. Es wird auf die Änderungen in der Struktur der Elektroden, wobei im ersten Unterkapitel hauptsächlich auf die Änderungen des Ionomers in den katalytischen Schichten eingegangen wird. Im zweiten Unterkapitel werden verschiedene Effekte der Auflösung des Platins in den Elektroden beschrieben. In Abbildung 149 sind die Leistungskurven der kommerziellen MEA im Vergleich zur experimentellen MEA 1 vor und nach Betrieb dargestellt.

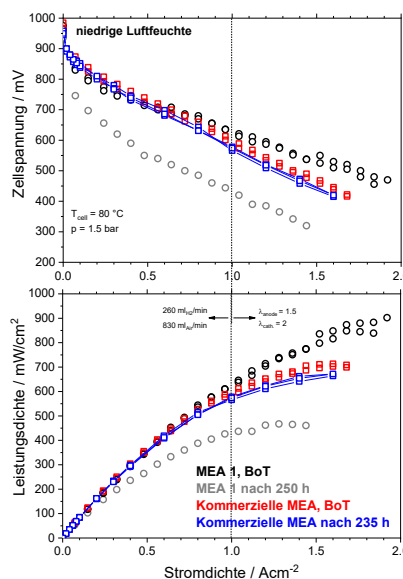


Abbildung 149: Leistungskurven der kommerziellen und MEA 1 vor und nach Betrieb am DLR.²⁸³

Vor allem bei der experimentellen MEA war eine deutliche Leistungsreduktion durch den Betrieb festzustellen.

Dies lässt sich durch eine Reduktion der Zellspannung bei einer bestimmten Stromdichte beobachten. Die PEMFC wurden am DLR, ITT in Stuttgart von Dr. Gadzicki betrieben und die Polarisationskurven aufgenommen. Die Degradation, die eine PEMFC erfährt, lässt sich in reversible und irreversible Degradation trennen.¹⁵⁵ Reversible Degradation (Spannungsverlust) lässt sich durch geeignete Prozeduren wieder zurückgewinnen. Irreversible Degradation, z.B. durch Abbau des Ionomers oder Auflösung des Katalysators kann nicht durch Betriebsänderungen zurückgewonnen werden. In Abbildung 150 ist eine Übersicht aller MEA Generationen mit der kombinierten Degradation und dem Anteil der irreversiblen Degradation dargestellt. Zu sehen war hier eine hohe Degradation der ersten MEA Generationen im Vergleich zu späteren Generationen in der Projektentwicklung.

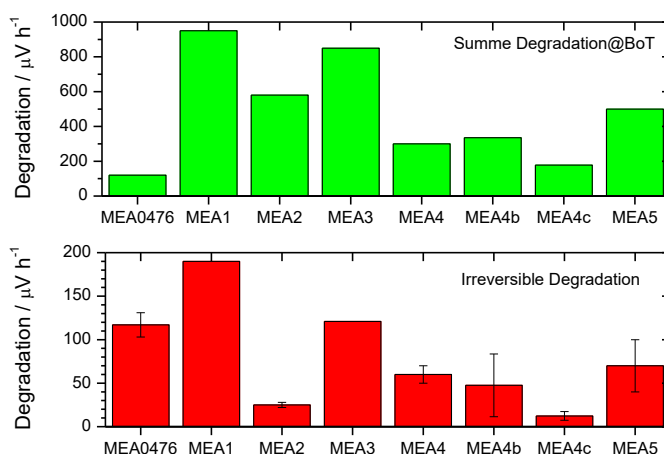


Abbildung 150: Gesamte und irreversible Degradation aller MEA Generationen.²⁸³

Bei allen PEMFC ist eine Leistungsdegradation zu sehen, weswegen in dieser Arbeit versucht wird die Ursachen dieser zu ergründen.

3.2.1 Struktur der Elektroden

Die Struktur der katalytischen Schichten kann nach dem Betrieb durch mehrere Faktoren verändert sein. Mechanische Einflüsse können die Porenstruktur der Elektrode

verändern, Korrosion von Kohlenstoff kann die Leitfähigkeit und die verfügbare aktive Katalysatoroberfläche verringern. Außerdem kann eine Strukturänderung oder eine Degradation des Ionomers in den katalytischen Schichten stattfinden. Der Abbau des Ionomers innerhalb der MEA kann außerdem die Ionomermembran betreffen und wird durch chemischen Angriff induziert.

3.2.1.1 Ionomerschichten

In diesem Unterkapitel folgt eine Zusammenfassung der Veröffentlichungen von Morawietz et al.^{262,282} Die Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen und Elektrolyseuren hängt unter anderem von einer hohen Protonenleitfähigkeit des Ionomers ab, die durch die Phasentrennung und vom Wassergehalt seiner hydrophilen Phase bestimmt wird. Für den Stromfluss wird ein kontinuierliches protonenleitendes Netzwerk benötigt. Es erfordert eine Verbindung der hydrophilen Phase im gesamten Ionomer und Kontakte zu beiden katalytisch aktiven Elektroden. Die Analyse der katalytischen Schichten vor dem Betrieb mittels AFM zeigte, dass die ultradünnen Ionomerfilme um Pt/C-Agglomerate eine Dickenverteilung von ~2,5 nm bis ~20 nm aufweisen. Bei Feuchte- und Temperaturänderungen quellen/schwellen oder schrumpfen die Ionomermembranen und das Ionomer in den Elektroden deutlich, was zu einer mechanischen Belastung der MEA führt.^{51,57} Eine Degradation des Ionomers würde eine verminderte Protonenleitfähigkeit, und damit eine verminderte Leistung der Zelle bewirken. Um eine mögliche Änderung der Ionomerschichten nach Betrieb zu überprüfen, wurde die Ionomerschichtdicke der kommerziellen MEA und der experimentellen MEA nach einem statischen Betrieb von 235 h gemessen und ausgewertet. Die Proben für diese Untersuchungen wurden nahe dem Wasserstoff-Einlass entnommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 151 dargestellt. Die Dicke der Ionomerschichten auf der Anodenseite hat bei beiden MEAs abgenommen. Die Abnahme der Ionomerschichtdicke kann durch einen chemischen Angriff oder durch eine strukturelle Änderung des Ionomers hervorgerufen worden sein. An der Kathode der kommerziellen MEA wurde keine signifikante Änderung der Schichtdicke festgestellt. Beim Betrieb einer Brennstoffzelle ist die RH an der Anode niedriger als an der Kathode, an der sich das Reaktionswasser bildet.

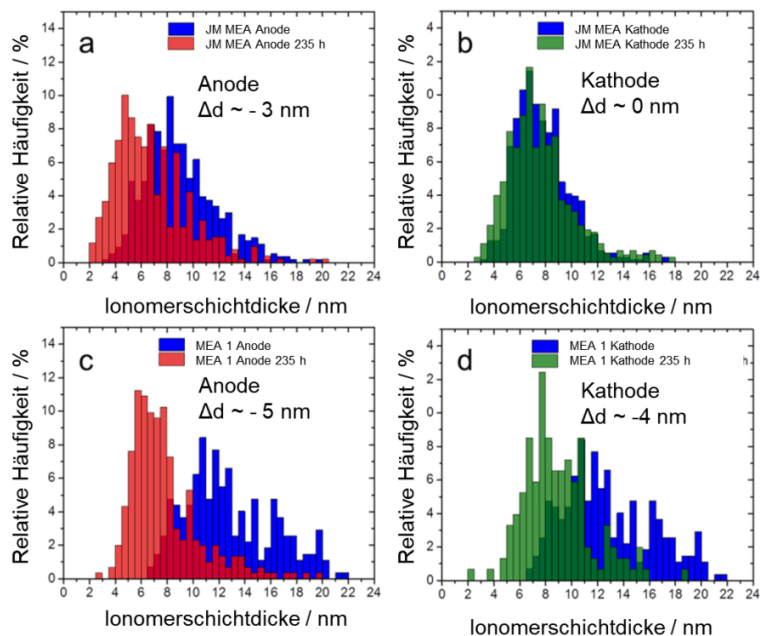


Abbildung 151: Ionomerschichten vor und nach Betrieb für die kommerzielle und (experimentelle) MEA 1.

In Tabelle 3 sind die Werte der untersuchten MEAs vor und nach dem Betrieb aufgelistet (bei 60 % RH). MEA 1 hat also an beiden Elektroden eine Änderung der Ionomerschichtdicke erfahren, die kommerzielle MEA nur auf der Anodenseite.

Tabelle 3: Ionomerschichtdicken der untersuchten MEAs vor und nach Betrieb

	Kommerzielle MEA		MEA 1	
	Kathode	Anode	Kathode	Anode
Ionomerschichtdicke vor Betrieb / nm	7	9	12	12
Ionomerschichtdicke nach Betrieb / nm	7	6	8	7
Dickenabnahme / %	0	33	33	42

Die Degradationsrate der experimentellen MEA 1 lag bei -0,95 mV/h, wobei die kommerzielle MEA eine Degradationsrate von nur -0,11 mV/h zeigte. More et al. berichteten eine erhöhte Degradation der Membran nahe dem Wasserstoff Einlass.²⁸⁴ Eine größere Ionomerdegradation wird typischerweise bei niedriger Luftfeuchte beobachtet (Anodenverhältnisse). Die feuchteren Bedingungen an der Kathode begünstigen eine Degradation des Platins.²⁸⁵ Die Platinauflösung und deren Auswirkungen werden im nächsten Unterkapitel behandelt. Ein Übergang von den Reaktanden auf die entgegengesetzte Elektrode spielt für die Bildung von Radikalen und damit für den Angriff des Polymers eine große Rolle, vor allem in Kombination mit einer

Kationenkontamination. H_2O_2 kann direkt an der Kathode bei einem Potential von 0,68 V gebildet werden.¹⁶⁴ Eine Untersuchung von Mittal et al hat allerdings eine deutlich höhere Degradation des Ionomer durch den Einsatz von H_2 und O_2 gefunden als durch H_2O_2 .^{286,287} H_2O_2 kann aber als Ausgangssubstanz für Hydroxylradikal, Hydrogenradikale und Hydroperoxylradikale sein. Beim Übergang von Sauerstoff auf die Anodenseite und einem Potential von 0 V können direkt Hydroxyl Radikale gebildet werden, welche das Ionomer angreifen können und die Seitengruppen abspalten. Hydroxylradikale können mit Wasserstoff sehr reaktive Hydrogenradikale bilden, die auch die PTFE Hauptkette des Ionomers angreifen können. An der Kathode reagieren diese direkt mit Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid.

In den ersten Tests wurde also festgestellt, dass eine Änderung der Ionomerschichtdicke verfolgt werden konnte. Die Untersuchungen wurden auf einen längeren Betrieb der Zellen und auf eine Änderung der RH ausgeweitet. In Abbildung 152 ist die Dickenverteilung der Ionomerschichten für einen Anodenquerschnitt von MEA 4a vor dem Betrieb und nach 1100 h in einer Einzelzelle bei RH 60 % gezeigt.

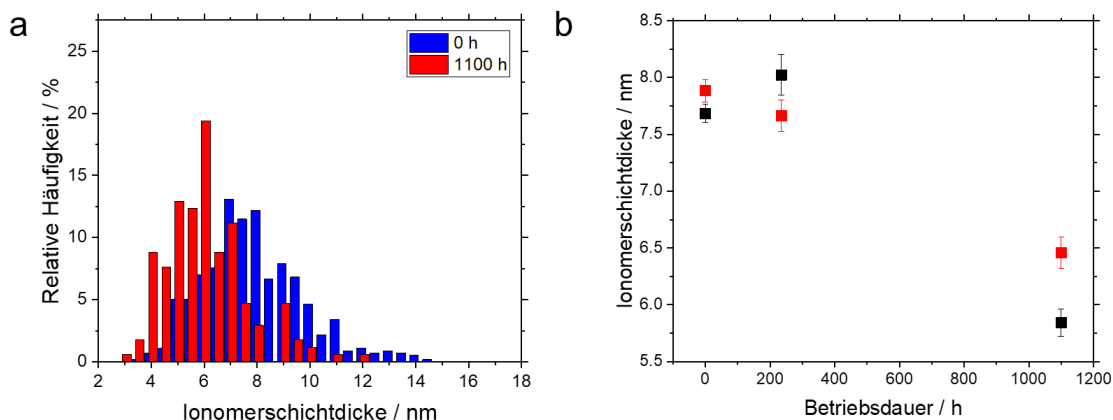


Abbildung 152: a) Ionomerschichtdickenverteilung von MEA 4 vor und nach Betrieb (1100 h) und b) Änderung der Ionomerschichtdicke über die Betriebsdauer von MEA 4.

Die Probenentnahme erfolgte nahe dem H_2 -Einlass. Die durchschnittlichen Ionomerschichtdicken, die aus einer lognormalen Anpassung der Daten gewonnen wurden, wurden auf 7,0 nm vor und 5,3 nm nach 1100 h Betrieb bestimmt. Nach dem Betrieb der Brennstoffzelle kam es demnach zu einer Dickenabnahme von mehr als 1 nm. In Abbildung 152b ist der Verlauf für den Mittelwert mit dem mittleren Fehler des Mittelwertes für die Anode und die Kathode dargestellt. Nach 235 h Betrieb war nur eine

geringe Änderung feststellbar, wobei ein deutlicherer Dickenabfall nach 1100 h sichtbar wurde. Die Stabilität des Ionomers von MEA 4a ist demnach im Vergleich zur experimentellen MEA 1 und auch der kommerziellen MEA erhöht. Die irreversible Degradation, unter die die Ionomerdegredation fällt, ist bei MEA 4a niedriger als bei der experimentellen MEA 1 und auch der kommerziellen MEA (siehe Abbildung 150).

Faktoren, die zu einer Ausdünnung der Ionomer-Schichten in den katalytischen Schichten führen können, sind unter anderem:

- Abbau des Ionomers durch radikalen Angriff von Seitenketten mit Verlust von Sulfonsäuregruppen. Als Ergebnis wird eine Abnahme des SO_3H -bezogenen IR-Signals (970 - 1060 cm^{-1}), eine geringere Quellung der Ionomer-Filme nach dem Betrieb und eine Abnahme der gesamten nichtleitenden Fläche erwartet.
- Druck-/temperaturinduzierter Fluss des Ionomers während des Betriebs, d.h. zu den Poren innerhalb der Elektrode. In diesem Fall kann es zu einer Umverteilung des Ionomers in der katalytischen Schicht kommen, aber die Gesamtfläche des Ionomers am Elektrodenquerschnitt würde nahezu konstant bleiben.
- Eine Umstrukturierung der Ionomer-Filme mit einer Umwandlung von Ionomer-Clustern/Mizellen in Schichten. In diesem Fall würde die Anzahl der Ionomer-Cluster mit der Betriebszeit abnehmen.

Auch eine Kombination dieser Faktoren könnte zur Ausdünnung des Ionomerfilms beitragen. Diese verschiedenen Gründe werden im Folgenden erläutert. Die gesamte Ionomerfläche in den Elektroden besteht aus zwei Fraktionen, den dünnen Ionomerfilmen, die die Pt/C-Agglomerate bedecken, und den größeren Ionomer-Agglomeraten, die wesentlich zur Gesamtmenge des Ionomers beitragen. Die Menge der Sulfonsäuregruppen bestimmt die Wasseraufnahme und Schwellung des Ionomers. Eine verminderte Schwellung der dünnen Ionomerfilme um Pt/C-Agglomerate mit Feuchtigkeitsanstieg deutet daher auf einen Verlust von Sulfonsäuregruppen durch Ionomerabbau hin. Die Veränderung der mittleren Schichtdicke bei Erhöhung der Feuchtigkeit ist in den Abbildung 153 a (Anode) und b (Kathode) dargestellt. Die Probenentnahme erfolgte für diese Untersuchungen in der Mitte der MEA. Die Anoden- und Kathodenproben von MEA 4a wurden für 2 Wochen bei kontrollierter Luftfeuchtigkeit ausgelagert und mit dem AFM bei gleicher Feuchte gemessen. Die Schwellung wird durch die

Steigung der Dicke der Filme von der Feuchtigkeit ausgedrückt und ist ein Maß für die Menge der Sulfonsäuregruppen im Ionomer.

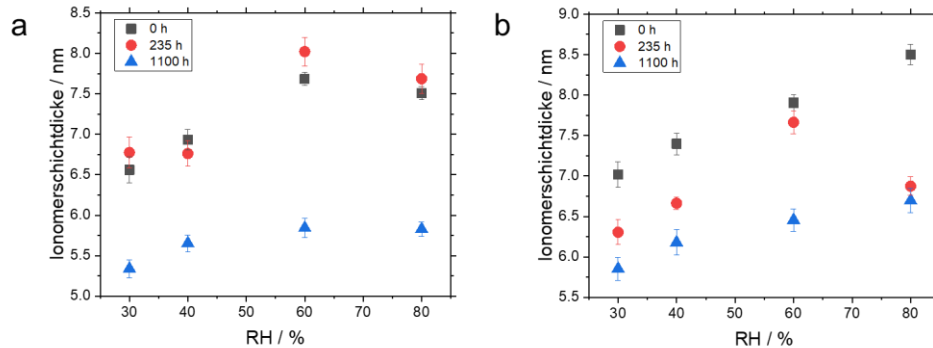


Abbildung 153 Abhängigkeit der Ionomer-Schichtdicke (Aquivion D79-20BS) von der relativen Feuchte und der Betriebszeit für: a) Anode und b) Kathode der MEA 4.

Die Schwellung des Ionomers in der Anode (Abbildung 153a) war für die untertriebene MEA und der für 235 h betriebenen MEA ähnlich und es trat keine signifikante Abnahme der gesamten Ionomerschichtdicke auf. In der Kathode (Abbildung 153b) ist nach 235 h Betrieb eine Abnahme der absoluten Ionomerschichtdicke von etwa 1 nm gegenüber der neuen Kathode sichtbar. Nach 1100 h Betrieb kann in der Anode eine Ionomerschichtdickenabnahme und eine verringerte Schwellung beobachtet werden, die auf eine signifikante Abnahme der Sulfonsäuregruppen und damit auf einen Ionomerabbau hinweist. In der Kathode kam es ebenfalls zu einer großen Abnahme der Ionomerschichtdicke. Die Schwellung der Ionomerschichten mit Feuchtigkeitsanstieg ist gegenüber der neuen Kathode nur leicht reduziert. Ein Verlust an Sulfonsäuregruppen, auch auf der Kathodenseite der MEA, kann daraus abgeleitet werden, aber es muss ein zusätzlicher Effekt für die Reduktion der Ionomerschichtdicke eine Rolle gespielt haben. Die Feuchtigkeitsabhängigkeit der Ionomerschichtdicken bestätigt den Abbau der Ionomerschichten, der an der Anode höher ist als an der Kathode. Die Schwellung der Ionomerschichten folgt einem linearen Verlauf (Abbildung 153). Bei einer RH von 80 % wurden Abweichungen beobachtet, welche auf eine mögliche (teilweise) Strukturinversion hindeuten können. Bei RH 80 % ist bei mehreren Kurven keine Veränderung der Schichtdicke im Vergleich zu RH 60 % festgestellt worden, teilweise sogar niedrigere Schichtdicken.

Berrod et al.²⁸⁸ berichteten über eine ausgeprägte lamellare Struktur mit eingeschlossenen Wasserschichten für PFSA, die aus kombinierten SAXS, Neutron-Streuung und

NMR-Messungen abgeleitet wurden. Sie zeigten eine lineare Schwellung der Schichten mit zunehmendem Wasseranteil bei mittlerer Luftfeuchtigkeit, was auch in dieser Arbeit beobachtet wurde.²⁸⁸ Bei hydrophilem Substrat wie platinbeschichtetem Kohlenstoff ist ein Wasserfilm an der Pt/C-Oberfläche vorhanden, der vom Ionomer bedeckt ist. Die Ionenleitfähigkeit wird durch den Wasserfilm gewährleistet. Der Protonenstrom fließt bei dünnen Ionenschichten überwiegend entlang der von Pt-Partikeln bedeckten Oberfläche. Der Stromfluss kann durch freien Porenraum oder fehlendes Ionomer unterbrochen werden. Darüber hinaus beeinflusst die Dicke und Struktur des Ionomers die Sauerstoffpermeation zu den Katalysatorpartikeln.²⁶⁵ Eine Verringerung der Pt-Beladung verringert den Anteil der hydrophilen Oberfläche²⁸⁹ und kann die resultierende Ionomerstruktur und die Elektrodenleitfähigkeit beeinflussen.²⁷⁸

In Abbildung 154 wird die Abhängigkeit der irreversiblen Degradation¹⁵⁵ von unterschiedlich hergestellten MEAs aus dem EU "IMPACT"-Projekt auf die mittlere Ionenschichtdicke dargestellt.

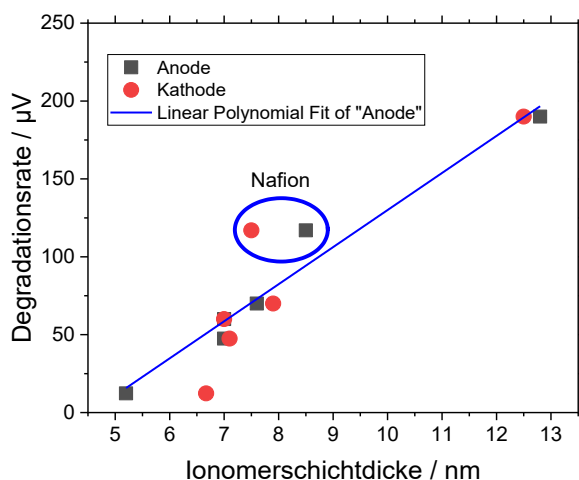


Abbildung 154 Abhängigkeit der irreversiblen Degradationsrate von unterschiedlich hergestellten Aquivion und Nafion basierten MEAs von der durchschnittlichen Ionomer-Schichtdicke für Anode und Kathode in neuen MEAs.

Für die Anode war ein linearer Zusammenhang, für MEAs mit Aquivion-Ionomer als Grundlage sichtbar, an den Kathoden ist eine Abweichung von der Linearität zu sehen. Die Degradationsrate für die kommerzielle Nafion-basierte MEA ist etwas höher als für die Aquivion-basierten MEAs bei gleicher Ionenschichtdicke. Die Hintergründe dieses linearen Zusammenhangs konnten nicht vollständig aufgeklärt werden; mögliche Erklärungen werden im Folgenden diskutiert.

Alle MEAs wurden in einer Einzelzelle am DLR (Institut für Technische Thermodynamik, ECE, Stuttgart) betrieben. Die kommerzielle Referenz und MEA 4a wurden unter statischen Bedingungen betrieben, MEA 4b, MEA 4c und MEA 5 unter dynamischen Bedingungen. Ein möglicher Einfluss, der in den letzten drei Membrangenerationen eingeführten Radikalfänger zur Minderung der Membranzersetzung hat keinen Einfluss auf den linearen Trend im Diagramm. Die Radikalfänger wurden nach den vorhandenen Informationen nicht in den Elektroden eingesetzt. Daher deutet dies auf einen dominanten Einfluss des Elektrodenabbaus hin. Der Vergleich der Degradationsrate mit der durchschnittlichen Dicken der Ionomerschichten zeigt deutlich den Vorteil dünnerer Schichten für eine längere Lebensdauer. Ein vergleichbarer Befund wurde von Young et al.²⁹⁰ bei Brennstoffzellen mit MEAs, die einen höheren Ionomergehalt in den Elektroden aufwiesen, beobachtet. Es wurde eine höhere Degradation (Fluor-Emission) für MEAs mit höherem Ionomergehalt gefunden. Die Befunde werden mit einer höheren Pt-Ionen Diffusion erklärt. Der stromabhängige Sauerstoffpermeationswiderstand des Ionomers und der daraus resultierende Spannungsabfall über dem Ionomer ist bei dickeren Schichten größer. Daraus könnte eine größere oder sogar vollständige Reduktion des Platinoxids resultieren, was die Platinauflösung fördert (Abbildung 155).

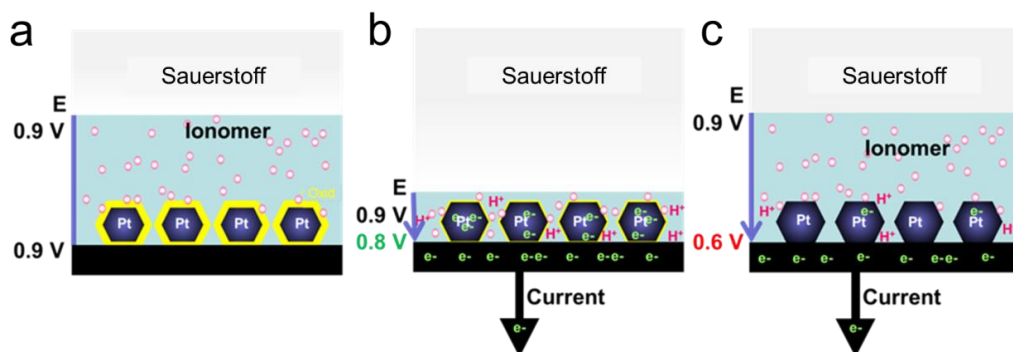


Abbildung 155: Schematische Darstellung des Spannungsabfalls an Ionomerschichten: a) OCV, b) dünne Ionomerschicht bei Stromfluss und c) dicke Ionomerschicht bei Stromfluss.

Zusammengefasst können folgende Punkte für eine Erklärung für die niedrigere Degradationsrate bei dünnerer Ionomerschichten dienen:

Dickere Schicht (10 nm):

- Vollständige Reduktion von PtO und hohe Mobilität von Pt-Ionen mit höheren Auflösungsraten
- In höherem Ionomeranteil mehr Pt-Ionen verteilt mit geringer Wiederablagerungsrate
- Längere freie Wegstrecke für Radikale
- Höhere Menge an Pt-Ionen kann die Membran erreichen und den Ionomerabbau katalysieren
- Höherer Anteil an Ionomer, höherer Anteil an Mizellen-Strukturen

Dünne Schicht (6 nm):

- Keine vollständige Reduktion von PtO, geringere Mobilität der Pt Ionen
- Höherer Anteil an lamellaren Schichten
- Kürzerer, freie Wegstrecke für Radikale vor dem nächsten Pt-Nanopartikel
- Geringerer Abbau von Ionomer in Elektrode und Membran
- Leitfähigkeit hauptsächlich entlang der Schichten in der Wasserschicht entlang der hydrophilen Oberfläche

Je nach Präparation und Betrieb wurde eine Verdünnung der Ionomerfilme beobachtet (Abbildung 156).

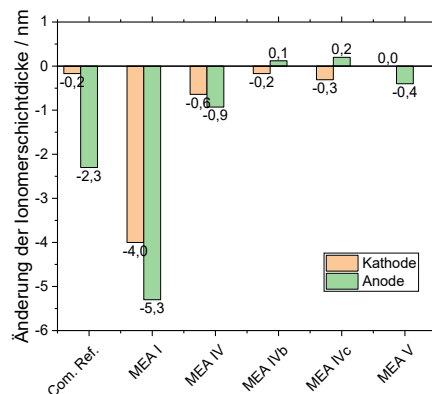


Abbildung 156: Änderung der Ionomerschichtdicke nach Betrieb. Unterschiedliche Betriebsdauer: Kommerzielle MEA und MEA 1 235 h, MEA 4 1100 h, MEA 4b 950 h, MEA 4c 550 h und MEA 5 450 h.

Der chemische Abbau wird durch die Bildung von Radikalen verursacht. Ein radikaler Angriff kann zum Abspalten der Ionomer-Seitenkette mit Verlust von Sulfonsäuregruppen und auch zum Angriff der Hauptpolymerkette führen. In diesem Fall geht der Polymerabbau mit Fluoridfreisetzung einher. Die Vermischung von Sauerstoff und

Wasserstoffgas reduziert das Zellpotential und eine Reaktion dieser beiden Gase setzt eine große Reaktionswärme frei.¹⁶² Wenn Sauerstoff in Gegenwart Wasserstoff von die Anodenseite erreicht, entsteht an der Anode ein weiterer Abbaupfad. Zur Stabilisierung der Membranen werden jetzt Radikalfänger eingeführt und können deren Lebensdauer deutlich verlängern.^{291–293} In den Elektroden dieser Studie wurden keine Radikalfänger eingesetzt. Da die Dicke der Ionomerschichten innerhalb der Elektroden im Bereich von etwa 4 nm bis 20 nm liegt, werden die leitfähigen Eigenschaften sowie die Gaspermeation durch die Eigenschaften solcher Nanoschichten beeinflusst. Es ist bekannt, dass sich ihre Eigenschaften deutlich von denen der dickeren Ionomerschichten (>50 nm)^{85,277,294,295} unterscheiden und somit die makroskopischen Eigenschaften von Brennstoffzellenelektroden beeinflussen. Zu den Unterschieden gehören Struktur⁹⁰, Oberflächenenergie²⁹⁶ und Leitfähigkeit.^{24,296} Die beobachtete Abnahme der Dicke der ultradünnen Ionomerfilme wurde hauptsächlich durch Polymerabbau verursacht, teilweise durch einen Abbau der Seitengruppen, da eine verringerte Schwellung nach längerem Betrieb beobachtet wurde. Aus der linearen Dickenzunahme der ultradünnen Schichten mit steigender Luftfeuchtigkeit wurde eine überwiegend schichtweise Struktur des Ionomers abgeleitet. Ein Einfluss der Dicke der ultradünnen Ionomerschichten auf die Lebensdauer, bzw. die Degradationsrate, von Brennstoffzellen wurde durch die Analyse unterschiedlich präparierter MEAs gefunden, wobei eine lineare Erhöhung der irreversiblen Abbauraten mit der Ionomerschichtdicke in den Elektroden festgestellt wurde. Zusätzlich wird der Ionomerabbau durch Infrarotspektroskopie und EDX über Kaliumquantifizierung nachgewiesen. Die wird im folgenden Kapitel weiter betrachtet.

Faktoren, die einen Abbau des Ionomers beeinflussen können, sind folgende:

- Mechanische Beanspruchung kann die Struktur des Ionomers ändern oder aber bei starker Beanspruchung, vor allem von der Membran zu einem Ausfall der Zelle führen.
- Der chemische Abbau wird durch folgende Faktoren beschleunigt:
 - niedrige relative Luftfeuchtigkeit
 - hohe Temperatur
 - hohe Zellspannung
 - Fremdionen

3.2.1.2 Gesamtionomermenge

Folgendes wird eine EoT-Analyse an katalytischen Schichten beschrieben, welche in Ref²⁹⁷ veröffentlicht wurde. Die Abhängigkeit von Elektrodenstruktur, Leitfähigkeit, Ionomerverteilung von Ionomerfilmen und größeren Ionomerbereichen von der Betriebszeit mittels materialempfindlicher AFM-, IR- und EDX-Analyse wird folgend dargelegt. Die Messungen der Gesamtionomermenge wurde über die Intensität des IR-Signals der SO₃H-Schwingungen und des Kaliumgehaltes nach Austausch der Protonen quantifiziert. Beides ist ein Maß für die Menge der Sulfonsäuregruppen und damit des Ionomers. Eine Abnahme der spezifischen IR-Intensität deutet auf einen Verlust von SO₃H-Gruppen und Ionomerverlust hin.

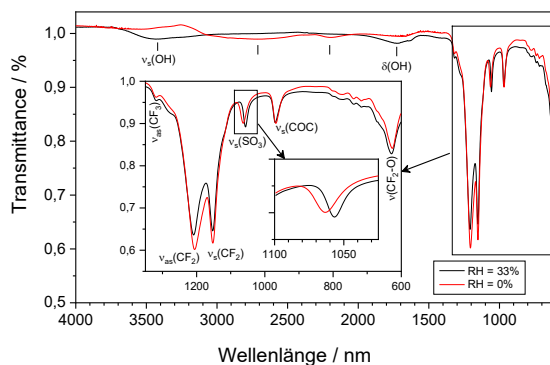


Abbildung 157: Ir-Spektrum einer Aquivion Membran bei 0 % und 33 % RH.

In Abbildung 157 ist ein IR Spektrum von Aquivion bei unterschiedlichen Luftfeuchten dargestellt. Es sind die Schwingungen der wichtigen funktionellen Gruppen erkennbar, das Ionomer lässt sich eindeutig identifizieren. Bei Befeuchtung der Probe ausgehend von 0% RH sind zusätzlich die Schwingungen von OH/H₂O zu erkennen (Messung von Dr. Gazdzicki, DLR Stuttgart). Bei den katalytischen Schichten ist das Ionomer nicht ideal zu messen, da der vorhandene Kohlenstoff die Intensität der Messung durch Absorption verringert. Die Schwingungen der Sulfonsäuregruppe und der Etherbindung sind nicht mehr zu trennen, weswegen die Peakfläche beider Peaks für die folgende Analyse integriert wurde. Beide funktionelle Gruppen, die hier zusammengefasst wurden, gehören zu den Seitengruppen. Die Peakanalyse erfolgte nach Grundlinienkorrektur mit der Gummibandmethode. In Abbildung 158a ist die Abnahme der relativen IR-Intensität der SO₃H-Gruppe mit der Betriebszeit für Anode und Kathode für MEA4a dargestellt, in Abbildung 158b für die kommerzielle MEA. Im Fall der

kommerziellen MEA wird die Peakfläche der SO_3H -Gruppen auf den Bereich der CF_2 -Gruppen normiert, um den Verlust von Sulfonsäuregruppen im Vergleich zum Polymer-Hauptkettenabbau darzustellen.

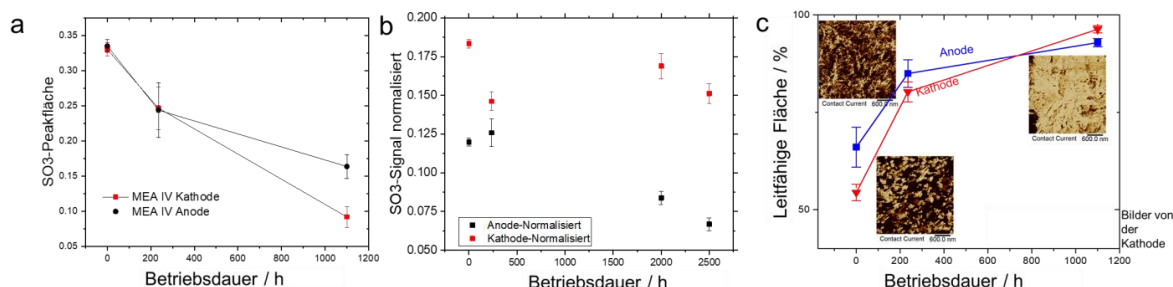


Abbildung 158 Abhängigkeit der SO_3/COC IR-Intensität von der Betriebszeit a) MEA 4a, b) kommerzielle MEA mit der auf die CF_2 -Peakfläche normierten SO_3H IR-Peakfläche und c) nichtleitender Flächenanteil an MEA 4a-Querschnitten aus AFM-Strommessungen.

In jedem Fall ist eine Abnahme der IR-Intensität und damit eine Abnahme des Ionomers mit der Betriebszeit sichtbar. An der Kathode von MEA 0476 trat nach 2500 h Betrieb nur eine leichte Abnahme der IR-Intensität auf, während an der Anode eine deutliche Abnahme auf die Hälfte des Ausgangssignals eine bevorzugte Abnahme der Sulfonsäuregruppen an der Anode anzeigt. Nach 1100 h Betrieb ist die IR-Intensität MEA 4a für beide Elektroden auf mehr als die Hälfte gesunken. Unterschiede in der Membrandicke ($27,5\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$) können zu Unterschieden in der Wasserstoffpermeation und damit zu unterschiedlichen Abbauraten führen, welche bei dünneren Membranen höher zu sein scheint. Als weiteres Indiz für den Ionomerverlust kann die Änderung der elektrisch leitfähigen Fläche untersucht werden. In Abbildung 158c ist der Anteil der leitfähigen Fläche, gemessen mit dem AFM, dargestellt. Es ist ein ähnlicher Verlauf zu erkennen wie in Abbildung 158a (invers, da eine Zunahme der elektrisch leitfähigen Fläche eine Degradation des Ionomers vermuten lässt). Dabei spielt eine Verringerung der Ionomerschichtdicke sowie eine Abnahme der größeren Ionomerbereiche eine Rolle. Je größer die leitfähige Fläche ist, desto weniger sind die Katalysatoren mit Ionomer bedeckt. Das Ionomer kann auch mit Adhäsionsmappings identifiziert werden (Abbildung 159). In Abbildung 159a ist der Flächenanteil mit hoher Adhäsion angegeben. Ähnlich wie bei der in Abbildung 158c dargestellten Abnahme der nichtleitenden Fläche nahm die adhäsive Fläche in ähnlicher Weise mit einer Betriebszeit von 1100 h von ca. 40% auf 30% ab, etwas mehr an der Anode.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der gesamte Ionomeranteil an beiden Elektroden mit der Betriebszeit abnahm.

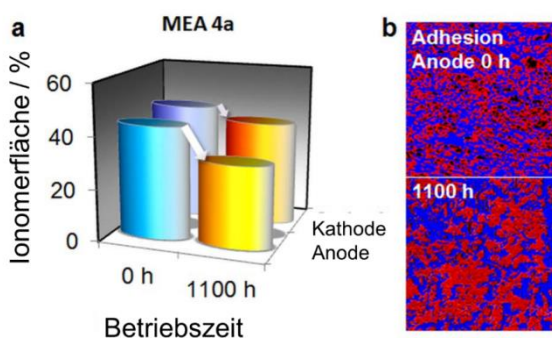


Abbildung 159: a) Verkleinerung der gesamten Ionomerfläche mit Betriebszeit aus Adhäsionsmappings bei MEA 4a Querschnitten von Anode und Kathode, gemessen mit AFM bei 50% RH und b) Adhäsionskraftmappings der MEA 4a Anode mit der blau markierten hochadhäsiven Fläche.

Der Kaliumgehalt der Elektroden nach Ionenaustausch der Protonen ist ein weiteres Maß für den Gesamtionomergehalt aus Ionomerschichten und Agglomeraten. Zum Nachweis des SO_3H -Gehaltes über EDX wurden die Protonen vor der Analyse gegen Kalium-Ionen ausgetauscht, die mittels EDX-Analyse nachgewiesen werden konnten. In Abbildung 160 ist das Ergebnis der EDX-Analyse des K-Gehalts der MEA 4a-Anode dargestellt. Der Mittelwert und die Standardabweichung des Mittelwertes werden angegeben. Für die EDX-Analyse wurden die MEAs in Stickstoff gebrochen. Die lineare Abnahme des K-Gehalts mit der Betriebszeit zeigt einen stetigen Verlust von SO_3H -Gruppen und damit einen stetigen Verlust von Ionomer mit der Betriebszeit in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen.

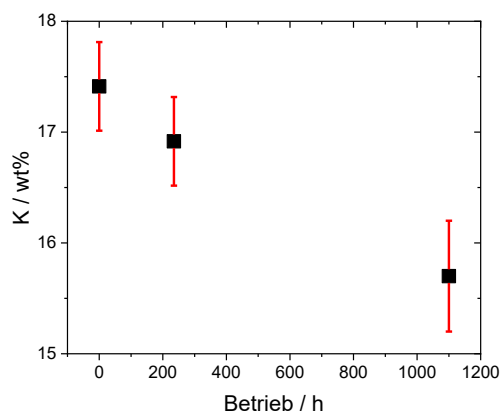


Abbildung 160: Abhängigkeit des K-Gehaltes von der Betriebszeit an der Anode von MEA 4 (EDX-Analyse).

Im Folgenden sollen einige Punkte angesprochen werden, die bei den Analysen der MEAs nach Betrieb auf weitere Degradationsprozesse hindeuten. In Abbildung 161 ist eine experimentelle Membran vor und nach Betrieb dargestellt. Abbildung 161a zeigt die Membranoberfläche vor Betrieb es ist die typische Struktur erkennbar. Vertiefungen sind nur im Bereich von maximal ~20 nm sichtbar. Abbildung 161b ist eine Änderung in der Membran gemessen auf der Oberfläche der MEA4b nach 950h Betrieb dargestellt. Die Elektrode ist an der gemessenen Stelle komplett durch den Betrieb, oder das Abziehen der GDL, entfernt worden und ermöglicht einen Blick auf die Struktur der Membran an dieser Stelle. Die hier sichtbaren Degradationserscheinungen können durch den Übergang von Gas und der daraus resultierenden lokalen Temperaturerhöhung, oder durch chemischen Angriff des Ionomers erfolgen.

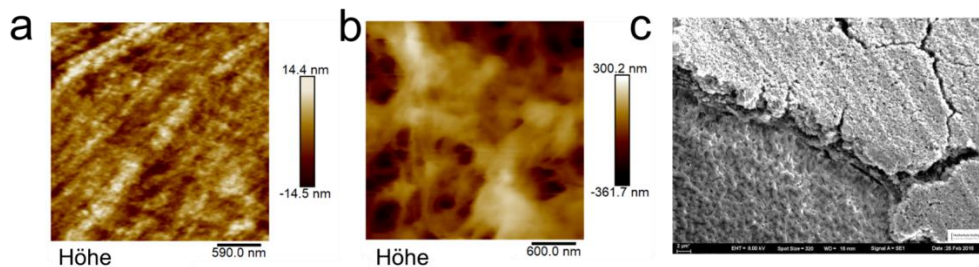


Abbildung 161: a) Oberfläche der nicht betriebenen Membran von MEA 4b b) Pinhole in der Membran gemessen auf der Oberfläche der MEA 4b nach 950h Betrieb (AFM), c) Pinhole und abgelöste Elektrode gemessen auf der Oberfläche von MEA 4b nach 950h Betrieb (REM).

Hinweise auf eine Restrukturierung des Ionomers wurde durch einen Verlust an Porosität an der Oberfläche der Kathode der MEA4b nach 950h Betrieb beobachtet. Die Reduktion der Porosität ist an einem Beispiel für MEA4b vor (Abbildung 162a) und nach 950 h Betrieb (Abbildung 162b) in Abbildung 162 dargestellt. Die Oberflächenporen mit einem mittleren Durchmesser von 160 nm (minimal 24 nm / maximal 633 nm) sind nach Betrieb zu einem großen Teil nicht mehr vorhanden. Es sind noch kleinere Poren und in diesem Fall eine sehr große Pore mit einem Durchmesser von ~ 700 nm zu sehen.

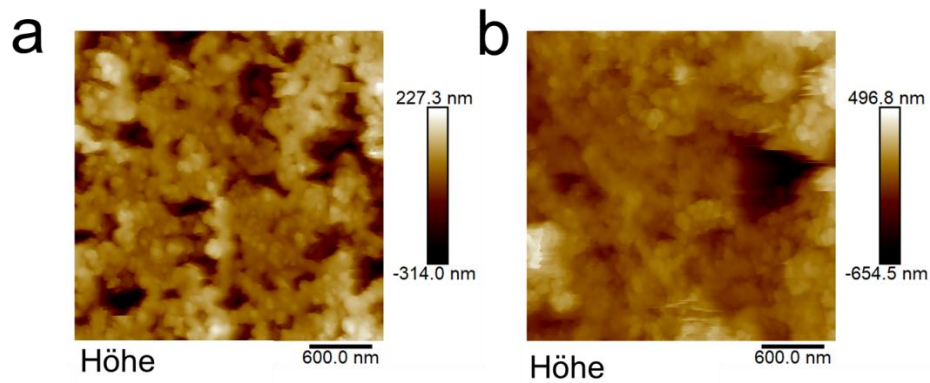


Abbildung 162: Elektrodenoberfläche von MEA 4b: a) MEA 4b vor Betrieb und b) MEA4b nach 950 h Betrieb.

Eine Dickenabnahme der Membran wurde außerdem bei MEA4b beobachtet. In den AFM-Messungen in Abbildung 163 sind die Querschnitte der MEAs vor und nach Betrieb zu sehen. Abbildung 163a zeigt MEA4b vor Betrieb mit einer Membrandicke von $\sim 11 \mu\text{m}$. Nach Betrieb (Abbildung 163b) ist eine Reduktion auf $\sim 5 \mu\text{m}$ zu erkennen. Dabei ist die Verstärkung annähernd der einzige Bereich der Membran welcher zurück bleibt. Diese beobachteten Effekte müssen nicht für alle Bereiche der MEA gelten wurden aber in den gemessenen Stellen gezeigt.

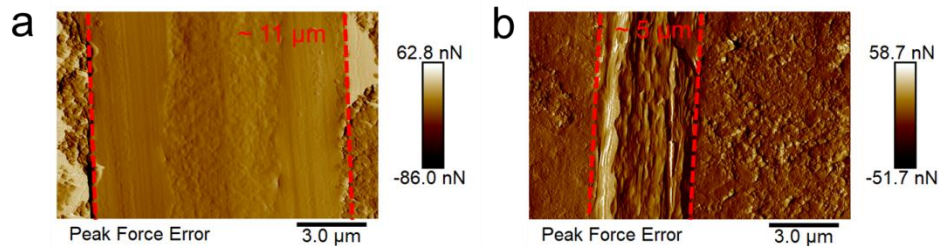


Abbildung 163: MEA4b vor und nach Betrieb über 950h im Querschnitt.

Alle Experimente, die die Gesamtmenge an Ionomer in der Elektrode bestimmen, ergaben einen Verlust an Ionomer in beiden Elektroden durch den Betrieb. Über AFM-Messungen der nanomechanischen und nanoelektrischen Eigenschaften, EDX-Spektroskopie und IR-Spektroskopie wurde eine Abnahme der relevanten Signale beobachtet. Die mit dem AFM gemessene reduzierte Schwellung der dünnen Ionomerfilme um Pt/C-Agglomerate deutet auf einen Verlust an Seitengruppen hin. Durch eine Abnahme der Gesamtionomeremenge kann davon ausgegangen werden, dass der

Ionomerverlust in den Elektroden daher überwiegend durch den chemischen Ionome-rabbau verursacht wird. Während des Betriebs könnte es zusätzlich zu einer Umverteilung des gesamten Ionomeranteils innerhalb der Elektroden, durch erhöhte Temperatur und Feuchtigkeit, kommen. Dies wurde kurz durch Messungen der Elektrodenoberfläche angesprochen und auch Hinweise für dieses Verhalten aufgezeigt. Eine thermische oder chemische Beanspruchung der Membran führt zur Verringerung der Dicke und zu einer möglichen Bildung von „Pinholes“. Diese Effekte erhöhen den Übergang von Gas in das jeweils andere Zellkompartiment.

3.2.2 Platinabscheidung in der Polymerelektrolytmembran

Im Folgenden wird die Abscheidung von Platin in der Polymerelektrolytmembran in Abhängigkeit von der Position in der Zelle und der Stromdichte beschrieben. Zusätzlich wird eine Degradation des Ionomers, welche sich in einer Verringerung der Membrandicke äußert beschrieben. Die Platinauflösung ist ein bekanntes Problem der PEMFC, das vorwiegend an der Kathode durch das dort höhere Potential stattfindet.¹⁹³ Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Platin im Brennstoffzellenbetrieb aus zahlreichen Gründen (Temperatur, Partikelgröße, pH-Wert und Potential) auch bei niedrigeren Potentialen als man vom Pourbaix-Diagramm von Pt erwartet würde löst.^{201,298} Das gelöste Platin diffundiert/migriert in den ionisch leitfähigen Bereichen in die Membran und kann durch Wasserstoff, der von der Anodenseite durch die Membran diffundiert (engl. cross-over), wieder reduziert werden. Die Position des Platins innerhalb der Membran wird somit durch die Partialdrücke von Wasserstoff und Sauerstoff definiert, die das lokale Potential innerhalb der Membran bestimmen. Zusätzlich zur Abscheidung des Platins in der Membran kann eine Ostwald-Reifung direkt auf dem Träger(-kohlenstoff) stattfinden²⁹⁹, wenn die Platinionen direkt wieder an anderen Partikeln abgeschieden werden. Die Elektronen können dabei über den elektrisch leitfähigen Träger, die Pt-Ionen über das Ionomer oder Wasser diffundieren.³⁰⁰ Eine Platinauflösung an der Anode wurde außerdem in der Literatur beschrieben, was z.B. durch eine Umkehrung der Spannung beim Herunterfahren des Systems geschehen kann.³⁰¹ Weitere Degradationsmechanismen des Platins, die zu einer verringerten Leistung führen können,

sind ein Lösen der Platinpartikel vom Kohlenstoff sowie eine Agglomeration der Platinpartikel. Platin als Metall unterscheidet sich in AFM Messungen deutlich von Nafion, sowohl hinsichtlich der mechanischen als auch der elektrischen Eigenschaften. Zusätzlich zu seiner elektronischen Leitfähigkeit (bei ohmschem Kontakt) und elektrochemischem Strom bei Kontakt mit der AFM-Spitze und angelegter Spannung, weist Platin in AFM-Messungen eine deutlich geringere Adhäsion, Deformation, Dissipation und eine höhere Steifigkeit im Vergleich zum Ionomer auf. In Abbildung 164 ist ein Platinband der kommerziellen MEA von Johnson-Matthey nach 2500h Betrieb in einem 10-Zellen Stack (ZSW, Ulm) dargestellt.

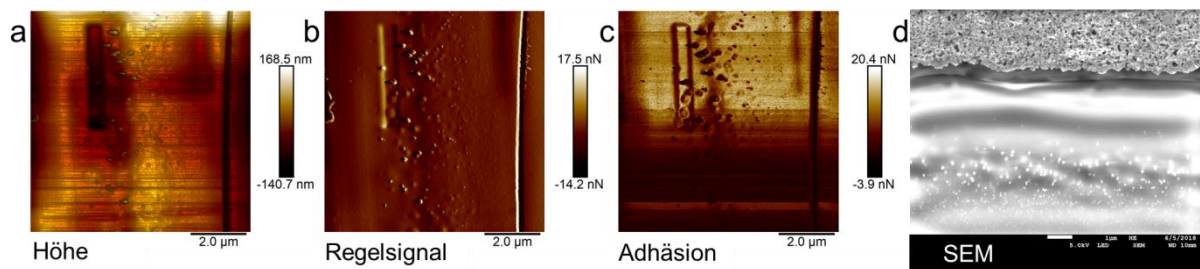


Abbildung 164: Kommerzielle MEA nach 2500h als Ionenschnitt: a) Höhe (AFM), b) Regelsignal (AFM), c) Adhäsion (AFM) und d) REM (SE).

Das Platinband ist in den AFM Messungen schon in der Höhe (Abbildung 164a) und dem Regelsignal (Abbildung 164b) zu sehen. Zusätzlich können die Partikel deutlich durch die niedrigere Adhäsion erkannt werden (Abbildung 164c), wobei auch sehr kleine Partikel identifiziert werden können. Dieselbe Probe ist in Abbildung 164d in einer REM Messung dargestellt, in der die Platinpartikel hell erscheinen.

3.2.2.1 Lokale Analyse des Platingehalts nach Betrieb

Der Einfluss der Position innerhalb der Brennstoffzelle wird folgend für die kommerzielle MEA besprochen. Die REM Messungen als binarisierte Bilder, für Positionen nahe dem H₂-Einlass, nahe dem O₂ Einlass und in der Mitte der MEA nach 2000 h und 2500 h sind in Abbildung 165 dargestellt. Es wurde ein ähnlicher Gehalt an Platin, gemessen über die Fläche der Platinpartikel, mit dem niedrigsten Gehalt mit (3,0 ± 0,5) % am Wasserstoffeinlass in der Membran nach 2000 h Betrieb im ZSW Stack gemessen. Der Abstand des Platinbandes zur Kathode war mit 3,1 µm für die Proben nahe des

Wasserstoffeinlasses und in der Mitte der MEA identisch. Für den Sauerstoffeinlass wurde ein leicht verschobenes Platinband beobachtet. Kim et al. haben einen Einfluss durch die Verwendung von reinem Sauerstoff gefunden, wodurch der Partialdruck des Sauerstoffs steigt und das Platinband weiter von der Kathode entfernt liegt.³⁰¹ Das der Abstand zur Kathode bei allen Positionen vergleichbar war, lässt darauf schließen, dass die Sauerstoffdiffusion durch die Membran an allen drei Positionen in einem ähnlichen Rahmen lag, oder die Sauerstoffkonzentration in Nähe der Kathode an allen Positionen hoch genug war, dass sich keine Platinkristalle abscheiden. Es wurden allerdings Unterschiede in der Ausbreitung des Platinbandes beobachtet. Die Distanz von der Kathode an Punkt P2, also die Ausbreitung der Platinabscheidungen Richtung Anode, hat mit zunehmendem Abstand zum Wasserstoffeinlass zugenommen. Dies kann durch die höhere Konzentration von Wasserstoff am Wasserstoffeinlass und dem daraus erwartungsgemäß höheren Wasserstoffübergang erklärt werden.

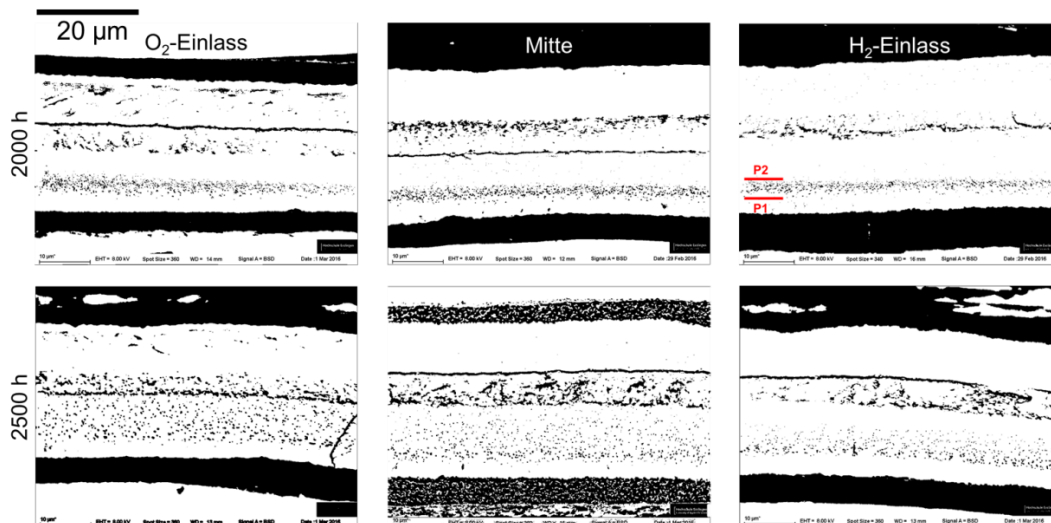


Abbildung 165: Verteilung der Platinpartikeln an langzeitbetriebenen MEAs. Der Maßstabsbalken in der linken oberen Ecke ist für alle Messungen gültig.

Dadurch werden die Pt-Ionen schon früher, an einer Position, die näher an der Kathode liegt, reduziert. In der Mitte der MEA war in der Membran ein breiteres Pt-Band zu sehen, weswegen man darauf schließen kann, dass hier die Konzentration von H_2 in der Membran abgenommen hat. Am Sauerstoffeinlass wurde bei beiden Betriebszeiten der MEAs die höchste Konzentration von Pt gemessen, was durch die höhere Konzentration und der daraus resultierenden verstärkten Oxidation des Platins durch Sauerstoff bedingt sein könnte. Die Konzentration von Wasserstoff ist am Sauerstoffeinlass erwartungsgemäß am geringsten, weswegen die Ausbreitung des Platinbandes

hier am größten war. Nach 2500 h ist dieser Trend verstärkt zu sehen. Der Platingehalt in der Membran war durch die weiteren 500 h Betrieb deutlich erhöht. Die Werte für die Platinabscheidungen in der Membran sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Eigenschaften des Platinbandes in der Membran

Position	Betriebsdauer / h	Pt-Gehalt / %	Abstand zur Kathode P1 / μm	Abstand Kathode P2 / μm
Mitte	2000	$4,5 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$
O ₂	2000	$5,0 \pm 0,9$	$3,6 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,3$
H ₂	2000	$3,0 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,2$
Mitte	2500	$6,1 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,1$	$13,6 \pm 0,1$
O ₂	2500	$6,9 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,1$	$12,1 \pm 0,1$
H ₂	2500	$4,8 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,1$

Die Auswertung der Platinpartikel erfolgte jeweils an drei Positionen mit $10 \times 15 \mu\text{m}^2$, ausgehend von der Kathode. Eine Auswertung der ganzen MEA war durch unterschiedliche Dicken der Membran nicht möglich, da der Platingehalt sonst bei dünneren Membranen überbewertet sein würde. Durch die Experimente konnte gezeigt werden, dass nicht nur durch die Variation der Betriebsbedingungen eine unterschiedliche Ausprägung des Platinbandes existiert, sondern dass diese Unterschiede schon an einer einzelnen MEA existierten. Helmly et al. haben außerdem einen Zusammenhang zwischen der Position des Platinbandes, Verteilung und der Größe der Partikel und der Degradationsrate, gemessen als Fluor-Emissionsrate, gezeigt.²⁰²

Zusammenfassend kann beschrieben werden, dass die Position, die näher am Wasserstoffeinlass liegt ein schmaleres Pt-Band und weniger Pt in der Membran gemessen wurde. Am Sauerstoffeinlass und in ähnlichem Maße in der Mitte der MEA, wurden hingegen ein höherer Platingehalt und eine größere Ausbreitung der Platinablagerungen gemessen. Durch die unterschiedliche Ausprägung der Platinablagerungen kann von einem anderen Potentialverlauf und einem anderen Degradationsverhalten durch die unterschiedlichen Betriebsbedingungen und ein Einfluss der verschiedenen Positionen in der MEA ausgegangen werden. Die gemessenen Unterschiede des Platinbandes können auch für Unterschiede in der Stromdichteverteilung sprechen, welche nachfolgend erläutert werden.

Der folgende Abschnitt wurde in Applied Energy veröffentlicht und wird hier sinngemäß wiedergegeben³⁰² Die Versuchsergebnisse sind in Zusammenarbeit mit dem DLR entstanden. Der Betrieb und die elektrochemische Charakterisierung wurden vom DLR

(Dr. Garcia-Sanchez, Gama da Rocha und Dr. Gadzicki) durchgeführt. Die lokale mikroskopische Analyse der MEAs wurde vom Autor durchgeführt. Die MEAs wurden unter Zuhilfenahme einer segmentierten Leiterplatte (engl. printed circuit board, PCB) (siehe Abbildung A 13) bei mehreren Spannungsbereichen betrieben, um den Einfluss der Position in der MEA, den Einfluss der Stromstärke sowie der Betriebsbedingung (Zyklischer Betrieb (Cycling) / konstanter Betrieb) zu ermitteln. Die MEAs wurden nach einer einstündigen Aktivierung vor den Tests über CV, EIS und U(i) Kurven vom DLR charakterisiert. Daraufhin folgten drei Testperioden mit zwischenzeitlicher Regeneration der reversiblen Spannungsverluste der MEAs. Die zyklisch betriebenen MEAs wurden mit drei verschiedene Spannungsbereichen betrieben. Dabei wurden die zwei Zustände im 10s Wechsel angefahren.

- Cycling 1: OCV und $0,2 \text{ Acm}^{-2}$
- Cycling 2: $0,2 \text{ Acm}^{-2}$ und 1 Acm^{-2}
- Cycling 3: OCV und 1 Acm^{-2}

Für die konstant betriebenen MEAs wurden zwei verschiedene Bereiche gewählt:

- Konstant 1: Konstanter Strom bei $0,1 \text{ Acm}^{-2}$
- Konstant 2: Konstanter Strom bei 1 Acm^{-2}

Im Anhang sind die Spannungsprofile und die Stromdichten der einzelnen Tests zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Man sieht, dass die Zellspannung über die Dauer der Tests abgenommen hat. Außerdem wurde eine inhomogene Stromdichteverteilung beobachtet. Nach der Regenerationsphase, welche hauptsächlich durch ein Ausschalten der Zelle und dadurch einer Temperaturreduktion bestimmt wird, wird ein Teil der Spannung wieder zurückgewonnen.¹⁵⁵ Um den strukturellen Abbau der zyklisch betriebenen Zellen zu bewerten, wurden ausgewählte Segmente aus den MEAs nach EoT für die REM-Analyse ausgeschnitten und in flüssigem Stickstoff gebrochen. Mit dem REM liefern schwerere Elemente mehr Signal, insbesondere bei Verwendung des Detektors für die Rückstreuungselektronen (engl. back scattered electron detector, BSD), in Bezug auf die Menge der einfallenden Elektronen und erscheinen im Bild heller als leichte Elemente. Die MEAs aller analysierten Proben aus den zyklischen- und konstanten Belastungstests zeigten Platinpartikel in der Membran. Durch die Verstärkung in der Membran kann einfach zwischen den Elektroden unterschieden werden. Das Platin in der Membran wurde hauptsächlich auf der Kathodenseite der

Membran nachgewiesen. Die Position des Platins innerhalb der Membran wird durch die Partialdrücke von Wasserstoff und Sauerstoff definiert.

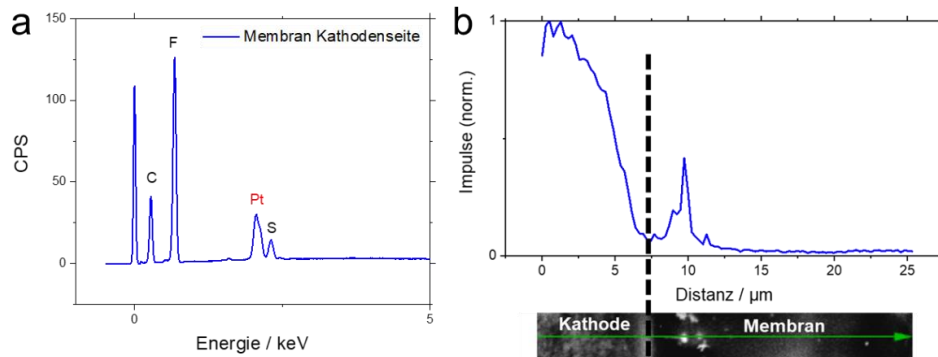


Abbildung 166: EDX Messungen an Cycling 1 A5: a) EDX Spektrum b) EDX Pt Linien-Scan (Grenzfläche zwischen Kathode und Membran mit gestrichelter Linie markiert).

Zum Nachweis, dass die in den Bildern sichtbaren Partikel Pt sind, wurden EDX-Mappings, EDX-Spektrumanalyse und EDX-Pt-Linienscans durchgeführt. In Abbildung 166a ist ein Beispiel eines EDX Spektrums in der Membran auf der Kathodenseite im Bereich des Platinbandes gezeigt. Es ist deutlich der Pt-M Peak, sowie die für die Membran charakteristischen Peaks für C, F und S zu sehen. Zusätzlich ist in Abbildung 166b ein Pt Linienscan ausgehend von der Kathode zu sehen. Die Grenzfläche zwischen Kathode und Membran ist mit einer gestrichelten Linie markiert. Auch hier ist zu sehen, dass das Platin in der Membran nahe der Kathode abgeschieden wurde. In Abbildung 167a ist die Auswahl der mit dem REM gemessenen Segmente dargestellt, in Abbildung 167b ist ein Beispiel einer in Stickstoff gebrochenen MEA (Cycling 1 A5) mit deutlich sichtbarem Platinband dargestellt.

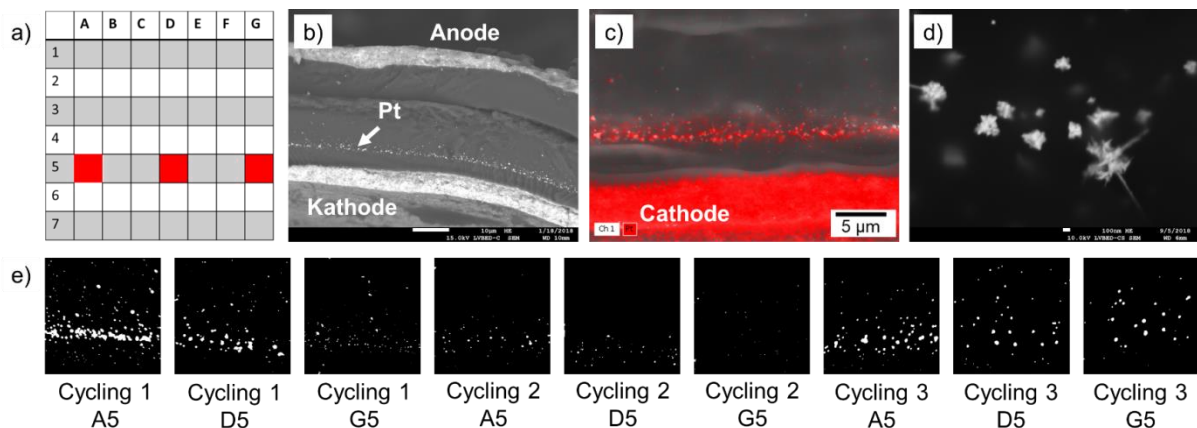


Abbildung 167: a) Skizze der analysierten Segmente innerhalb der segmentierten MEA, b) Großflächige REM-SE-Messung von einem N₂-Bruch der MEA am Segment A5 (Cycling 1), c) EDX Pt

Mapping am Segment A5 (Cycling 1), d) Höhere Vergrößerung der Pt-Partikel im Segment A5(Cycling 1), e) binarisierte REM-BSE-Bilder des Pt-Bandes in den Segmenten A5, D5 und G5 (Bildgröße 15 x 15 μm^2).

Abbildung 167c zeigt ein Pt-EDX-Mapping, welches das die vorhandenen Partikel eindeutig als Platin identifiziert. Das wiederabgeschiedene Platin bildete sphärische Agglomerate oder eine Kristallstruktur, wobei ein Dendritenwachstum bei größeren Partikeln, wie es in Abbildung 167d dargestellt ist zu beobachten war. Es ist zu beachten, dass aufgrund der begrenzten Auflösung in den REM-Bildern sehr kleine Partikel nicht erkannt werden können, aber vorhanden sein könnten. Der Platingehalt vor der Kathode wurde in den in Abbildung 167e dargestellten binarisierte Bereichen von 15 x 15 μm^2 analysiert. Dieser Bereich entspricht annähernd dem Bereich zwischen Kathode und der Verstärkung.

Interessanterweise werden im Segment A5 des Cycling 3 Tests auch Platinpartikel in der Membran auf der Anodenseite nachgewiesen (Messungen im Anhang). Außerdem wurden bei der MEA, die mit konstantem Strom bei 1 Acm^{-2} betrieben wurde, in Segment D5 Pt auf der Anodenseite gefunden. Hier gibt es nun zwei Möglichkeiten zu betrachten. Entweder können die Platinionen bei den hohen Strömen schneller durch die Membran diffundieren, oder an der Anode wurde ebenfalls Platin gelöst und in der Membran abgeschieden.

Über die Verteilung der Platinpartikel kann eine Aussage über die Mobilität der Partikel gezogen werden. Die Position des Platinbandes ist zwar durch das Potential vorgegeben, trotzdem wurden Unterschiede in der Menge und der Dichte der Partikel je nach Segment und Betrieb der MEA gefunden. In Abbildung 168 ist ein Vergleich zwischen der den Stellen mit jeweils dem höchsten Platingehalt für die Tests Cycling und Konstant 1/2 gezeigt.

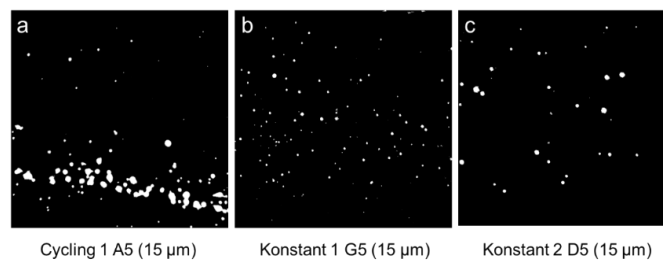


Abbildung 168: Vergleich zwischen den Segmenten mit dem jeweils höchstem Pt-Gehalt für: a) Cycling 1 A5, b) Konstant 1 G5 und c) Konstant 2 D5.

Es war festzustellen, dass deutliche Unterschiede in der Dichte des Platinbandes bestehen. Die Ergebnisse der Auswertung der Flächenanteile der Partikel ist in Abbildung 169 dargestellt. Durch einen höheren lokalen Strom (Stromdichteverteilung im Anhang) in den einzelnen Segmenten wurde ein größerer Platingehalt beobachtet. Dies wurde klar für Cycling 1 und 2 und Konstant 1 und 2 beobachtet. Cycling 3 zeigte ein anderes Verhalten, welches nicht weiter aufgeklärt werden konnte.

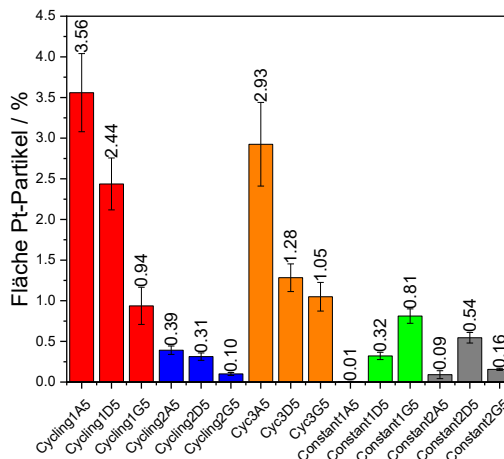


Abbildung 169: Platingehalt in den einzelnen Segmenten. Mittelwerte aus sechs Messungen mit Angabe des Mittleren Fehlers des Mittelwertes für 1 Sigma.

Eine weitere Betrachtungsweise ist der Vergleich der relativen Änderung der Stromdichte zwischen BoT und EoT. Bei den hohen Stromdichten ist eine gute Korrelation zwischen dem Platingehalt in der Membran und der Änderung der Stromdichte (Degradation) zu erkennen (Abbildung 170).

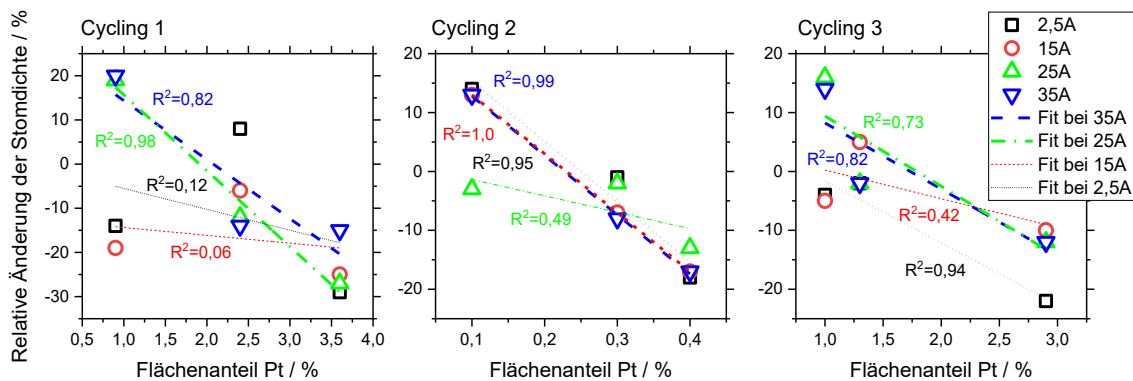


Abbildung 170: Korrelation zwischen dem Platingehalt in der Membran und der Änderung der Stromdichte für Cycling 1-3.³⁰²

Die MEAs nach den Betriebsprotokollen Cycling 1 und Cycling 2 zeigten keine signifikante Dickenänderung der Anoden. Nur die Anode der MEA nach dem Cycling 3 Test zeigte eine deutliche Abnahme der Dicke (Abbildung 171a). Diese Beobachtungen korrelieren mit der Messung, dass nur für die MEA von Cycling 3 Platin in der Membran nahe der Anodenseite nachgewiesen wurde.

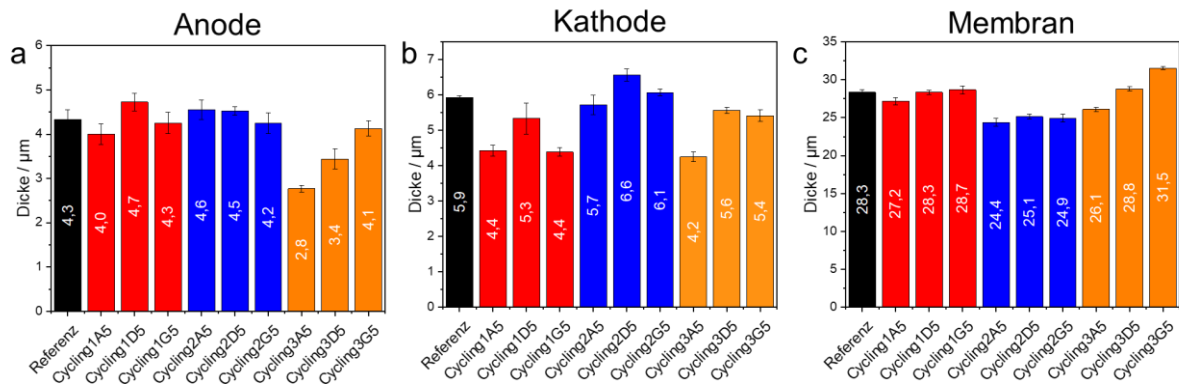


Abbildung 171: Dickenmessungen vor und nach dem Betrieb: a) Anoden, b) Kathoden und c) Membran.³⁰²

Die Dicke der Kathoden an den verschiedenen Segmenten nahm bei MEAs ab, die im Protokoll einen OCV Schritt enthielten, d.h. MEAs von Cycling 1 und Cycling 3 (siehe Abbildung 171b). Die Abnahme der Kathodendicke nach dem Betrieb war nach der Betriebsart Cycling 1 und Cycling 3 an den Segmenten A5 am größten, wo auch die höchste Menge an Platin in der Membran gemessen wurde. Interessanterweise konnte nur bei Cycling 2 eine signifikante Abnahme der Membrandicke beobachtet werden (Abbildung 171c). Dies ist die MEA bei der keine Änderung der Kathodendicke beobachtet wurde. Dieser Effekt wurde auch bei anderen MEAs beobachtet und kann durch eine Lokalisierung (z.B. Konzentration an Radikalen) der Degradation entweder in der Elektrode oder der Membran erklärt werden. Auch die andere Verteilung des Platins in der Membran könnte hier eine Rolle spielen.

3.2.2.2 Kurzschlüsse durch starke Platinablagerungen

Im Folgenden soll die Auswirkung von einer starken Platinablagerung in der Membran in Folge eines Dauerbetriebs besprochen werden. Der folgende Abschnitt wurde teilweise als ECS Transaction³⁰³ und von Helmly et al. in JECS²⁰¹ veröffentlicht. Die

Ergebnisse von den AFM Untersuchungen an MEAs mit zwei Nafion® 211 Polymer-elektrolytmembranen nach 1600 h Betrieb bei OCV werden nachfolgend behandelt. Mit dem REM wurde die Platinabscheidung innerhalb der Membran identifiziert. Bei der Untersuchung von Querschnitten mit AFM wurden zahlreiche Platinpartikel und mikrometergroße, zweidimensionale Platten von Platinpartikeln in der Membran gefunden (Messung von Dr. Helmly, DLR).²⁴⁸ Die zusammenhängenden Platinbereiche können, wenn sie von einer Elektrode bis zur anderen verlaufen Kurzschlüsse verursachen. Jede MEA bestand aus zwei einseitig beschichteten Membranen des gleichen Typs, um nach einer Trennung des Stapels eine Analyse der Grenzfläche mit dem AFM zu ermöglichen. Die AFM-Strommessungen wurden an der Oberfläche der inneren Grenzfläche der halben MEA durchgeführt. Nach dem Spalten der MEAs wurden die Hälften mit leitfähigem Klebeband zum Scanner hin kontaktiert. Es wurde an der Grenzfläche auf beiden Membranen, kathoden- und anodenseitig, eine Platinabscheidung durch die nanomechanischen und elektrischen Eigenschaften gemessen.

Abbildung 172 gibt einen Überblick über die Oberfläche der inneren Grenzfläche der Halb-MEA in zwei Vergrößerungen auf der Kathodenseite mit zahlreichen Platinpartikeln und -agglomeraten

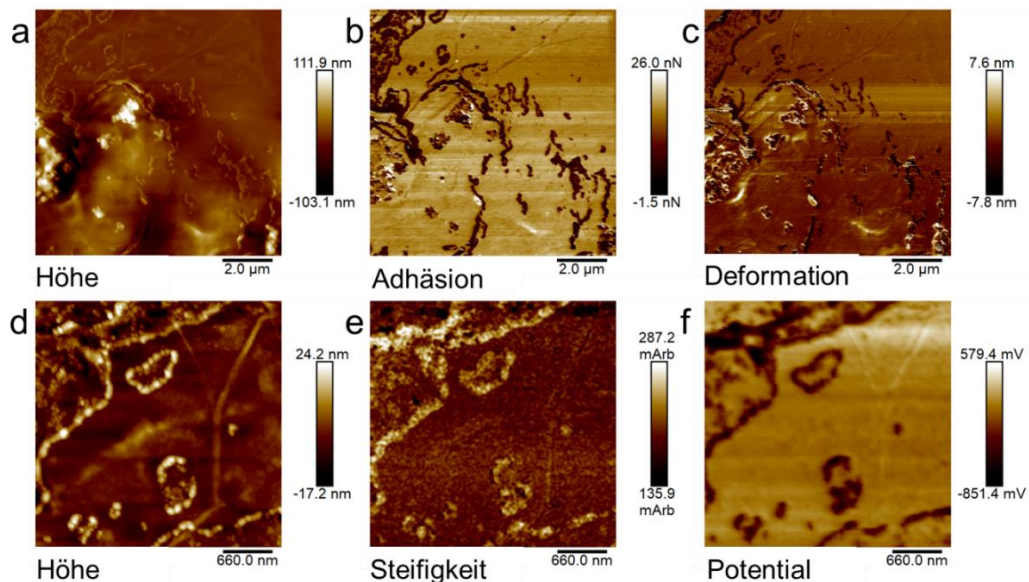


Abbildung 172: Platinagglomerate an der Grenzfläche zwischen den Membranen auf der Kathodenseite als nanomechanische und nanoelektrische Eigenschaften der Platinpartikeln auf einer Nafion 211 Membran: a) Höhe, b) Adhäsion, c) Deformation, d) Höhe (Zoom), e) Steifigkeit (Zoom) und f) Oberflächenpotential.

Es ist zu erkennen, dass sich Platin durch hohe Steifigkeit (Abbildung 172e), geringe Deformation (Abbildung 172c), niedriges Potential (Abbildung 172f) und geringe Adhäsion (Abbildung 172b) sowie durch die Form der Partikel im Höhenbild (Abbildung 172a und d) auszeichnet. Unter Anlegen einer Spannung und wenn die Spitze in Kontakt mit dem Platin steht kann eine elektrochemische Reaktion stattfinden. In Abbildung 173 sind größere Platin-Agglomerate an der Oberfläche dargestellt. Abbildung 173a zeigt die Höhe und Abbildung 173b das Regelsignal. In Abbildung 173c sind die Platinpartikel aufgrund einer geringeren Adhäsion der AFM-Spitze zum Platin als zur Membran als dunkle Flächen sichtbar. Die Messung in Abbildung 173d zeigt den gleichzeitig gemessenen Strom. Der höchste Strom wird auf den großen Platinagglomeraten gemessen, aber auch einige kleinere Agglomerate zeigen einen sichtbaren elektrochemischen Strom. Kleinste Agglomerate oder einzelne Partikel konnten keinen nachweisbaren Stromfluss erzeugen.

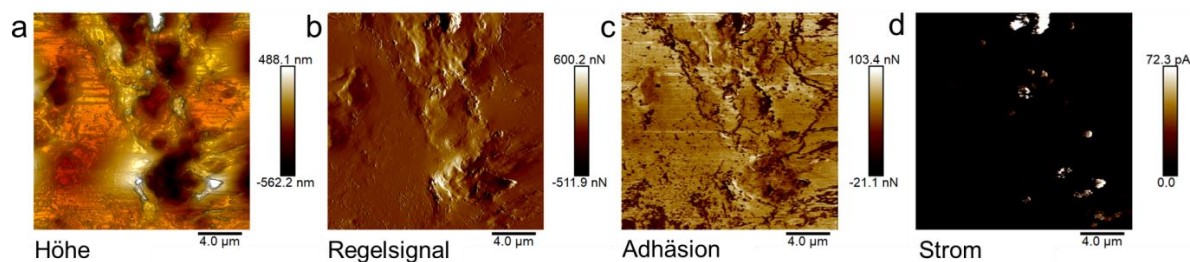


Abbildung 173: Platinagglomerate an der Grenzfläche zwischen den Membranen auf der Kathodenseite: a) Höhe, b) Regelsignal, c) Adhäsion, d) Strom.

Typischerweise wurden elektrochemische Ströme vor allem bei größeren Platin-Agglomeraten beobachtet, bei denen genügend Wasser vorhanden ist. Bei den meisten Platin-Agglomeraten konnte nur ein transienter Stromfluss gemessen werden. In diesen Fällen ist es sehr wahrscheinlich, dass das Platinpartikel vollständig in das Polymer eingebettet war. Der Stromfluss wird durch das Wasser, das das Platin umgibt, begrenzt.

Das leitfähige AFM wurde verwendet, um den möglichen elektronischen Strom durch die Membran nachzuweisen. Um zusätzliche Ionenstromanteile zu vermeiden, wurden die Messungen an trockenen Membranen in Argonatmosphäre bei ~0% RH, mit einer nicht katalytisch aktiven mit Au beschichteten AFM-Spitze durchgeführt. Wenn die Gaskammer mit Ar gespült wurde, sank der Strom schnell auf dem größten Teil der Oberfläche. Ist kein Wasser aus der Umgebungsluft oder der Membranmasse

zugänglich, fließt kein Ionenstrom und es findet keine elektrochemische Reaktion statt. Während der Messung wurde ein geringer Argonfluss gehalten, um die Diffusion anderer Gase in die Messkammer zu vermeiden. Im trockenen Zustand wird nur an wenigen Stellen, die mit zahlreichen Pt-Teilchen bedeckt sind, ein Stromfluss detektiert und ein großer Scanbereich benötigt, um diese spezifischen Stellen zu identifizieren. An diesen Stellen floss ein stationärer Strom (Abbildung 174a) durch die Halbzellenmembranen. Es wurden zusätzlich Strom-Spannungskurven durchgeführt (Abbildung 174b) und durch den ohmschen Verlauf der $U(i)$ -Kurven beweisen, dass ein elektronischer Kurzschluss durch die Membran vorlag. Diese Kurzschlüsse, die durch Platinablagerung in der Membran bei Alterung entstehen, können ein potenzieller Ausfallmechanismus für die Brennstoffzelle sein. Ein elektronischer Kurzschluss verringert direkt die Leistung. Zusätzlich führt die durch den elektrischen Strom erzeugte Wärme zu einer höheren Reaktivität, der Bildung von Radikalen und beschleunigt den Membranabbau. Dies kann zur Bildung von Löchern und zum Totalausfall der Zelle führen.

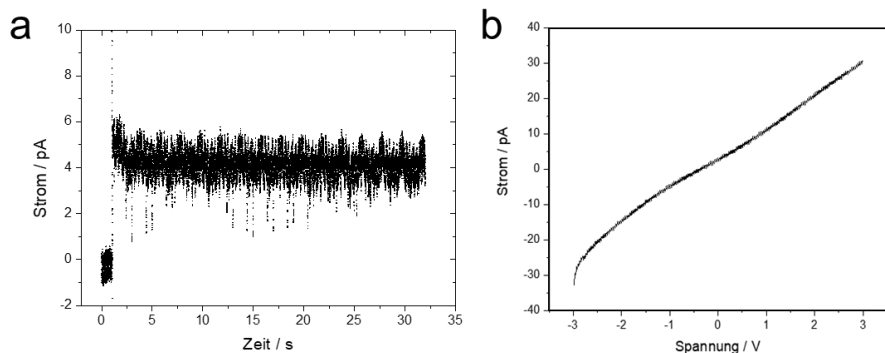


Abbildung 174: a) Strommessung an einem Ort, an dem ein elektrischer Kurzschluss vorlag und b) Ohm'sche I-U-Kurve bei einem elektronischen Kurzschluss, gemessen durch die Halbzellenmembran mittels leitfähigem AFM.

In diesem Kapitel wurden folgende Effekte beschrieben:

- Platinauflösung und Bildung eines Platinbandes in Abhängigkeit von:
 - Position in der Brennstoffzelle
 - Stromdichte
 - Degradationsrate
- Kurzschlüsse durch starke Platinablagerungen

Im nächsten Kapitel soll eine geometrische Modellierung der katalytischen Schichten den Einfluss der Ionomerschichtdicke und weiterer Faktoren auf die ionische und elektronische Leitfähigkeit aufklären.

3.3 Modellierung von PEMFC Elektroden

Die Erkenntnisse und Strukturen, die mit REM und AFM Messungen gewonnen wurden, werden in diesem Kapitel genutzt, um eine geometrische Modellierung mit dem Programm GeoDict zu ermöglichen. Dieses Programm ist ein virtuelles Materiallabor. Es können 3D-Strukturen nach den eigenen Vorstellungen erstellt werden und diese auf Materialeigenschaften, Elektrochemie (u.a. für Batterien), thermische- und elektrische Eigenschaften sowie mit Strömungs- und Diffusionssimulationen analysiert werden. Es wurden AFM-Messungen anhand der Eigenschaften in ein Modell überführt. Dies wurde auf zwei verschiedene Wege erreicht:

- Einlesen der AFM-Messungen und Einteilung in die Komponenten der katalytischen Schichten mittels der nanomechanischen Eigenschaften
- Erzeugung von synthetischen Strukturen anhand der ermittelten Strukturparameter

Die modellierten Strukturen wurden mit variablen Faktoren auf die elektronische und ionische Leitfähigkeit untersucht. Die Faktoren, deren Einfluss auf die ionischen Leitfähigkeiten untersucht wurde, sind im Folgenden aufgelistet:

- Schichtdicke des Ionomers um die Katalysatorpartikel
- Ionomerbedeckung der Katalysatorpartikel
- Freies Wasser
- Komprimierung
- Agglomeratdurchmesser
- Dickere Ionomerbereiche

Die folgend aufgelisteten Faktoren wurden auf ihren Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit untersucht:

- Dicke Ionomerschichten
- Ionomerbedeckung
- Komprimierung
- Agglomeratdurchmesser

Für mehrere Kombinationen dieser Faktoren wurden statistische vollfaktorielle Versuchspläne mit der Statistik-Software Minitab erzeugt. Es wurde als Ergebnis der Widerstand / die Leitfähigkeit der synthetischen Elektroden betrachtet.

Als Einleitung werden die Strukturen gezeigt, welche mit dem AFM gemessen und über einen Umweg mit Matlab in GeoDict eingelesen wurden. Dafür werden die Strukturen anhand Ihrer nanomechanischen, mit dem AFM gemessenen Eigenschaften, in Ionomer, Pt/C und in Pore eingeteilt und dann Schnitte (einzelne Bilder, die nur die Informationen in einer Ebene enthalten) von den Strukturen erzeugt, welche in GeoDict eingelesen werden können. Für Matlab wurde die Nanoscope Toolbox von Bruker verwendet, welche in Matlab direkt die Arbeit mit den Messdaten ermöglicht und nicht der Umweg über Bildexporte erfolgen muss. Die Matlab Skripte entstanden in Zusammenarbeit mit Jan-Frederick Heger und Andreas Helfrich-Skarbanenko von der Hochschule Esslingen.

3.3.1 Modellierung und Simulation an AFM-Messungen

Es sollen drei Modelle, welche aus AFM Messungen entwickelt wurden, beschrieben werden. Das erste Modell, das besprochen wird, wurde aus einem Ultramikrotom-schnitt erzeugt. Die Probe wurde für die Erzeugung der Schnitte porenfüllend eingebettet, da sich sonst Risse gebildet hatten. Die Dicke des Schnittes betrug 150 nm. Das resultierende Modell ist in Abbildung 175 dargestellt. Für die Erzeugung wurde die Höheninformationen (Abbildung 175a) eingelesen und Schnitte mit einer resultierenden Voxelgröße von 2 nm erzeugt. Die nanomechanischen Informationen wurden so verarbeitet, dass niedrige Adhäsion (Abbildung 175c) als Pt/C-Agglomerate interpretiert wurden, hohe Adhäsionswerte wurden als die Ionomerschichten um die Pt/C-Agglomerate interpretiert. Das noch vorhandene Material zwischen den Agglomeraten wurde anhand der Steifigkeit (Abbildung 175b) in Ionomer und Einbettmaterial (Poren) eingeteilt. Aus der Kombination dieser Schritte konnte nun eine Kartierung der Messung erfolgen. Das Resultat in einer 2D-Graustufendarstellung ist in Abbildung 175d dargestellt. Diese Informationen wurden nun mit den einzelnen Schnitten, die aus dem Höhenprofil erstellt wurden, kombiniert. Das resultierende Modell in GeoDict ist in

Abbildung 175e zeigt (rot = Ionomer, grau = Pt/C und weiß = Pore). Die quasi 3D-Informationen der AFM-Messungen bleiben so erhalten.

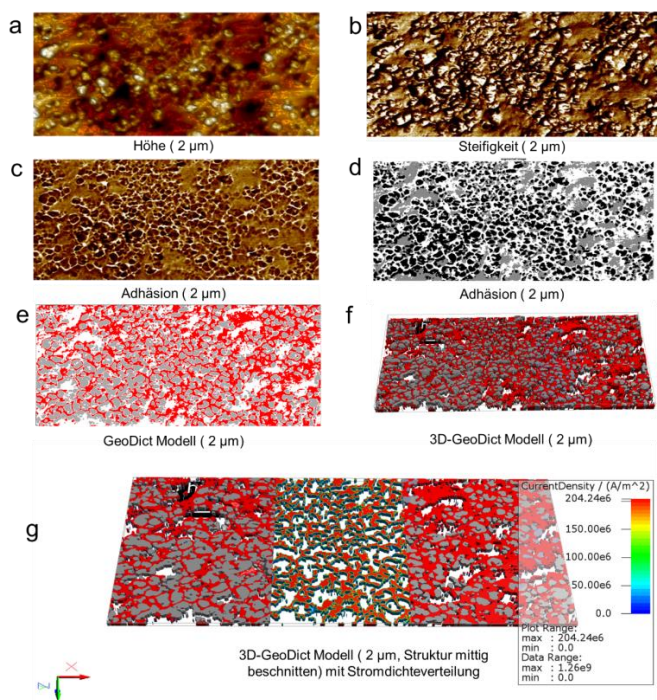


Abbildung 175: Modellierung mit AFM-Messung eines Ultramikrotomschnittes: a) Höhe, b) Steifigkeit, c) Adhäsion, d) Segmentierte Messung aus Matlab über die Adhäsion, e) in GeoDict eingelesene Daten in 2D, f) in GeoDict eingelesene Daten in 3D und g) Resultat der Simulation der ionischen Leitfähigkeit nach Kompression der Struktur.

Quasi-3D bedeutet, dass mit dem AFM gemessene Strukturen zwar das 3D-Höhenprofil liefern, aber nicht wie bei Tomographieverfahren in die Struktur geschaut werden kann. Das 3D-Modell aus GeoDict ist in Abbildung 175f dargestellt. Es kann die Verteilung zwischen Ionomer, Pt/C-Agglomeraten und Poren betrachtet werden. Nun wurde die Struktur komprimiert, um den Kontakt an den Grenzen der Domain zu ermöglichen. Dies war nötig, da die 3D-Struktur ohne Komprimierung keinen Kontakt zu der virtuellen Elektrode (Domänengrenze) hatte. In einer realen PEMFC würde der Kontakt durch den Anpressdruck zustande kommen. Das Resultat der ionischen Leitfähigkeit als Stromdichte ist in Abbildung 175g zu sehen. Es ergab sich in z-Richtung ein ionischer Widerstand von $0,47 \Omega\text{m}$ und damit eine ionische Leitfähigkeit von $2,12 \text{ S/m}$. In y-Richtung ergab sich ein ionischer Widerstand von $6,1 \Omega\text{m}$ und damit eine ionische Leitfähigkeit von $0,16 \text{ S/m}$. In x-Richtung war kein Pfad für die ionischen Bereiche vorhanden. Die Dicke des Schnittes betrug nur 150 nm , weswegen eine Leitfähigkeit in x-Richtung sehr wahrscheinlich in darüber oder darunter liegenden

Bereichen stattfinden muss. Eine Kombination mehrerer Schnitte könnte ein Ausblick, zu der in dieser Arbeit durchgeführten Modellierung, darstellen.

Außerdem wurde ein, in fast ausgehärtetem PU (30 min), eingebetteter Querschnitt über Matlab in GeoDict eingelesen. Die REM Messung einer über diese Methode eingebetteten Elektrode ist in Abbildung 176 dargestellt. Für das Einlesen der Daten wurden die Höheninformationen aus der AFM Messung des Querschnitts, der nicht betriebenen Kathode der kommerziellen MEA von Johnson Matthey Fuel Cells, an der Grenzfläche zur Membran (Abbildung 177a) verwendet.

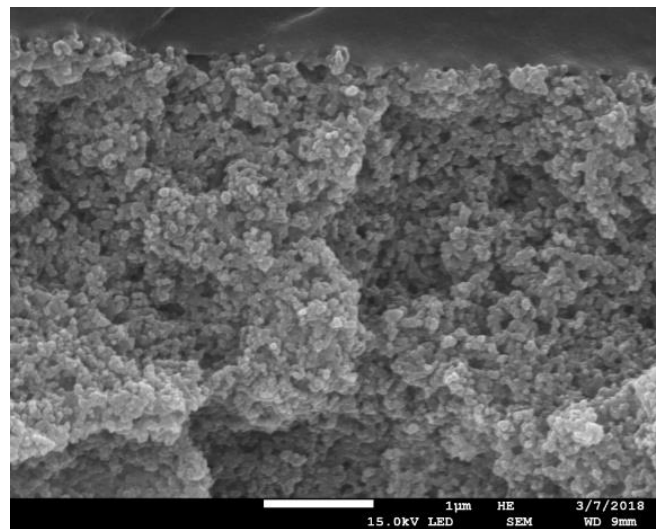


Abbildung 176: REM-Messung eines N_2 -Bruchs einer mit PU (oberer Bildrand) eingebetteten Elektrode.

Die Einteilung erfolgte ausschließlich über die Deformation. Eine Deformation über 3 nm wurde als Ionomer interpretiert, der Rest wurde den Pt/C Agglomeraten zugeschrieben. Der Kontrast der Deformation und damit die Ionomerverteilung ist in Abbildung 177b zu sehen.

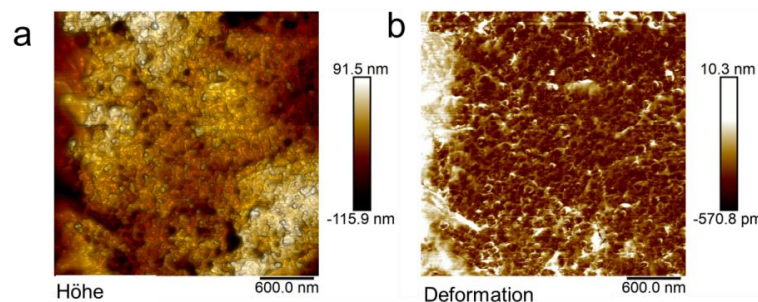


Abbildung 177: Grenzfläche der Kathode zur Membran der kommerziellen MEA (Querschnitt): a) AFM Höhenmessung und b) Deformation.

Das Modell in Abbildung 178a zeigt das binarisierte GeoDict Modell. Die Membran ist in der Messung am linken Rand durch die durchgehende Ionomerfläche (in Rot dargestellt) zu erkennen. Die Simulation des ionischen Stroms ist in Abbildung 178b, c und d dargestellt. In Abbildung 178b ist die Stromdichte in allen Richtungen dargestellt. Man kann in y-Richtung die Leitfähigkeit entlang der Membran feststellen, in z-Richtung sieht man zusätzlich einige vereinzelte Bereiche, die die Domaingrenze berührt haben. Die interessanteste Betrachtung ist hier die in x-Richtung, da so die verbundenen Ionomerbereiche dieser Messung, durch die Simulation des ionischen Stromes erkannt werden konnten (Abbildung 178c). Durch ein grafisches Anschneiden der ionisch leitfähigen Bereiche kann eine Variation der Stromdichte erkannt werden (Abbildung 178d).

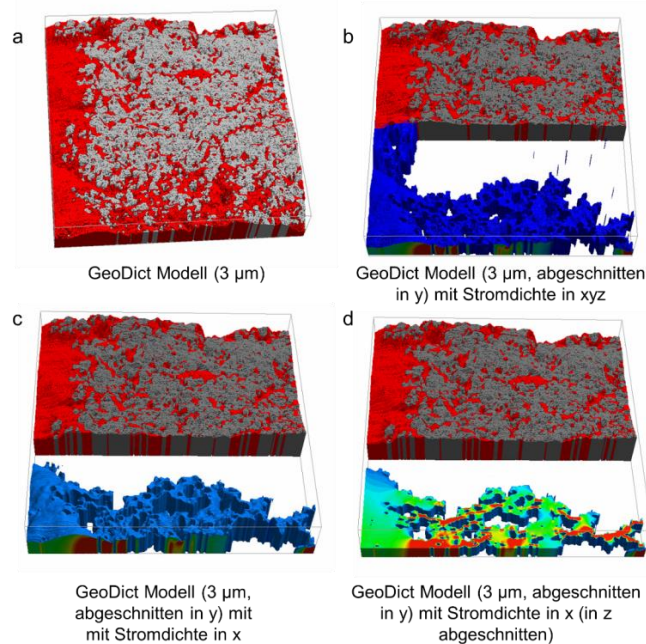


Abbildung 178: a) GeoDict-Modell mit Ionomer in Rot und Pt/C Agglomerate in Grau, b) Simulation des ionischen Stroms in xyz, c) Simulation des ionischen Stroms in x-Richtung und c) Simulation des ionischen Stroms in x-Richtung mit angeschnittenem Strom in z.

Vor allem an engen Verbindungsstellen ist die Stromdichte deutlich höher als an größeren zusammenhängenden Flächen. Es ergab sich ein ionischer Widerstand von 4,88 Ωm in x-Richtung, von 1,47 Ωm in y-Richtung (Membran) und komprimiert 0,39 Ωm in z-Richtung. Durch diese Modellierung und Simulation in x-Richtung konnte die Verteilung der leitfähigen Bereiche ausgehend von der Membran durch die Elektrode simuliert werden.

Ein weiterer Fall der exemplarisch modelliert wurde, ist die Oberfläche einer PEMFC Kathode von MEA 4b. Abbildung 179a zeigt die mit dem AFM gemessenen Höheninformationen. In Abbildung 179b ist der elektronische Strom dargestellt. Abbildung 179c und Abbildung 179d stellen die Deformation bzw. die Steifigkeit der Oberfläche der Elektrode dar. Abbildung 179e zeigt das GeoDict Modell der Oberfläche der Kathode.

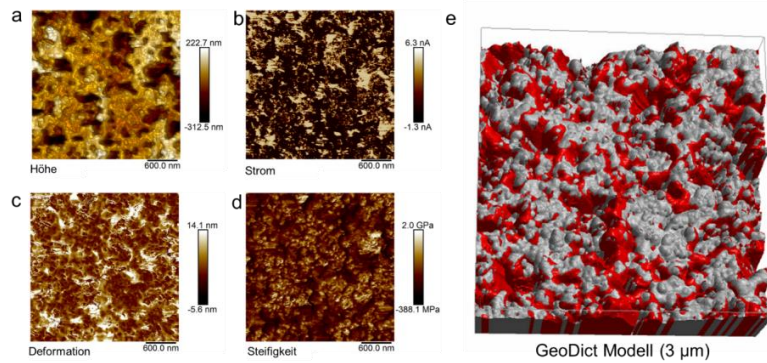


Abbildung 179: Oberfläche der Kathode von MEA4b: a) AFM Höhenmessung, b) elektronischer Strom, c) Deformation, d) Steifigkeit und e) GeoDict-Modell mit Ionomer in Rot und Pt/C Agglomerate in Grau.

Die Simulation des ionischen Stroms der komprimierten Struktur ist in Abbildung 180 dargestellt. Es ergab sich ein ionischer Widerstand von $11,34 \Omega\text{m}$ in y-Richtung und $0,44 \Omega\text{m}$ in z-Richtung. In x-Richtung war bei dieser Messung keine durchgehende Verbindung messbar.

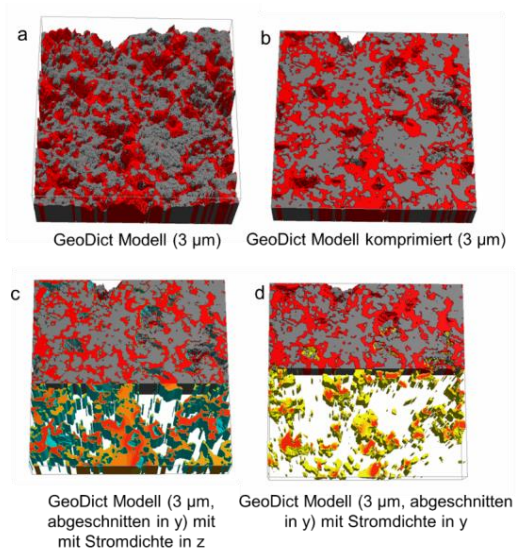


Abbildung 180: Simulation des ionischen Stroms: a) GeoDict-Modell mit Ionomer in Rot und Pt/C Agglomerate in Grau, b) Komprimiertes GeoDict-Modell, c) Stromdichte in z-Richtung und d) Stromdichte in y.

3.3.2 Modellierung und Simulation an synthetischen Strukturen

Ziel der Modellierung und Simulation an synthetischen Strukturen war die Aufklärung des Einflusses der Parameter der Ionenschichten auf die ionische und elektronische Leitfähigkeit in den Elektroden. Dabei werden in einem Raum Partikel erzeugt, welche mit Ionomer unterschiedlicher Dicke, Zusammensetzung und Ausmaß bedeckt sind. Die synthetischen Strukturen wurden direkt in GeoDict, mit denen in dieser Arbeit gemessenen Daten erzeugt. Für die Modellierung der Elektroden wurde auf den Einfluss von Platin verzichtet. Die Porenstruktur innerhalb des Graphits wurde außerdem nicht berücksichtigt. Aus der Literatur ist bekannt, dass Graphit(oxid) Wasser aufnehmen kann und sich die Lagendistanz verändert.³⁰⁴ Es wurden alle Lagen der Ionomerfilme, inklusive dem freien Wasser, auf der Oberfläche der Pt/C-Agglomerate erzeugt. Die Agglomerate selbst wurden bei der Strukturzeugung als sphärische Partikel angenommen. Die geometrische Modellierung soll hier den Einfluss mehrerer Faktoren, vor allem der, die Agglomerate umhüllenden Ionenschichten, auf die elektronische und ionische Leitfähigkeit aufklären. Für die Versuchsplanerzeugung wurde die Statistik-Software Minitab 18 benutzt. Es wurden für die Kombination mehrerer Faktoren vollfaktorielle Versuchspläne erzeugt. Die Domäne wurde mit $250 \times 250 \times 250 \text{ nm}^3$ und einer Voxelgröße von $0,5 \text{ nm}$ gewählt, um eine Leitfähigkeit von 1 nm Schichten zu ermöglichen. Die Pt/C-Agglomerate werden im Folgenden vereinfacht als Partikel genannt und wurden auch als solche erzeugt. Die Partikel in der Domäne wurden mit GrainGeo (Modul in GeoDict) mit einer uniformen Verteilung und $20 \text{ Vol}\%$ zufällig in der Domain verteilt. Es wurde dann ausgehend von dieser Struktur für alle Faktorkombinationen die weiteren Schritte unternommen (alle erzeugten Strukturen sind im Anhang zu finden Abbildung A 23-Abbildung A 29). Die Beschichtung der Partikel erfolgte mit einem „Gaussian Random Field“, dass die Oberfläche zu dem gewünschten Grad normalverteilt mit der vorgegebenen Schichtdicke und -fläche belegt. Das Skript entstand in Zusammenarbeit mit den Entwicklern von GeoDict (Dr. Fabian Biebl), da es in GeoDict ohne Anpassungen nicht möglich war, eine zufällige, teilweise Bedeckung von Partikeln und Oberflächen zu ermöglichen. Abbildung 181 zeigt die grafische Oberfläche des Skripts mit den Parametern, die verändert werden können. Die Breite, Dicke, Material und der Bedeckungsgrad kann frei gewählt werden. Es können mehrere Schichten übereinander oder aber auch nebeneinander modelliert werden. Durch Variation

des Random Seed kann die Position der Startpunkte des Aufwachsens der Schicht beeinflusst werden. Das Skript führt mehrere Iterationen aus, bis die Bedeckung erreicht wird, oder aber die Beschichtung nicht erfolgreich war. Das Skript lässt sich mehrfach hintereinander ausführen und so eine geschichtete Struktur erzeugen. Es wurden immer zuerst die Partikel mit Wasser bedeckt, um den Wasserfilm an den hydrophilen Partikeln zu simulieren. Ausgehend davon wurden dann die Ionomerschichten aufgebaut. Wasser, das nicht von Ionomer bedeckt ist, wurde als „freies Wasser“ bezeichnet.

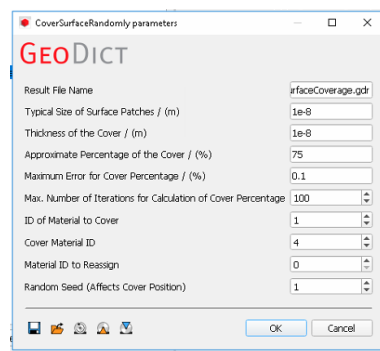


Abbildung 181: Skript zur teilweisen Beschichtung von Oberflächen.

Die 4 nm Schichten hatten nach den Ergebnissen, die durch die Experimente der ultradünnen Ionomerschichten gewonnen wurden, und durch die Simulationen von Borges³⁰⁵ einen lamellaren Aufbau, welcher in Abbildung 182a modelliert ist. Das Ionomer wurde in leitfähige (Seitengruppen) und nicht leitfähige Bereiche (Hauptkette) unterteilt. In Abbildung 182b ist die resultierende Struktur in 3D dargestellt. Um die Agglomerate ist Wasser vorhanden, auf welchem das Ionomer mit den Sulfonsäuregruppen nach unten liegt.

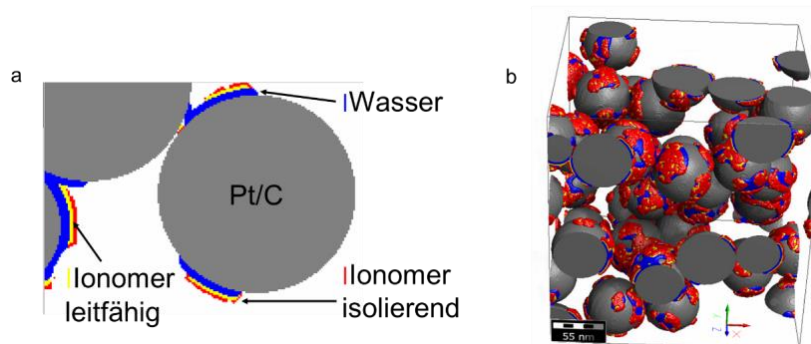


Abbildung 182: Ergebnis der Beschichtung der Partikel mit mehreren Schichten: a) Komponenten der Schicht mit Wasser, isolierendem Ionomer (Hauptkette) und leitfähigem Ionomer (Sulfonsäuregruppen).

Das Beispiel zeigt eine Bedeckung der Partikel mit 25 % Ionomer und 10 % freiem Wasser. Um das Modell zu vereinfachen, wurden Pt/C-Agglomerate zuerst mit der Menge an Wasser, welche endgültig für die Summe aus der resultierenden freien Wassermenge und der Ionomerbedeckung steht, beschichtet. Danach wurde die Bedeckung auf der Wasserschicht mit Ionomer bestimmt. Die Dichte der isolierenden Schicht (PFSA Hauptkette) wurde auf 85 % festgelegt, da diese sonst den kompletten leitfähigen Bereich des Ionomers, einschließlich der Seiten einschließen würde und keine ionische Leitfähigkeit ermöglichen würde. In einem folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Dichte der isolierenden Ionomerschicht (Oberflächenschicht, Hauptkette) in einem separaten Versuchsplan untersucht. Der Aufbau der 10 nm Schichten ist deutlich komplizierter als der der 4 nm Schichten. Man hat auch hier die Wasserschicht direkt an den Agglomeraten, mit der höher leitfähigen Ionomerschicht. Darauf folgt eine doppelte Lage an PTFE Backbone, von dem die Seitengruppen nach oben und unten ausgestreckt sind. Darüber folgt eine wenig leitfähige Lage an den Seitengruppen und in der Mitte ein hoch leitfähiger Bereich an Wasser in der der Grotthuß-Mechanismus vorwiegend stattfindet.⁶⁸ Bei niedrigen Luftfeuchten ist der Vehikel-Mechanismus vorherrschend.²⁴ Darauf folgt eine weitere Lage mit einem niedrig leitfähigen Bereich der Seitengruppen und isolierendem Backbone an der Grenzfläche Ionomer/Luft. Abbildung 183 zeigt die Struktur der 10 nm Schichten als a) resultierendes Modell in GeoDict, b) Seitenansicht des Modells und c) Skizze, das bei den Querleitfähigkeitsversuchen beschrieben wurde.

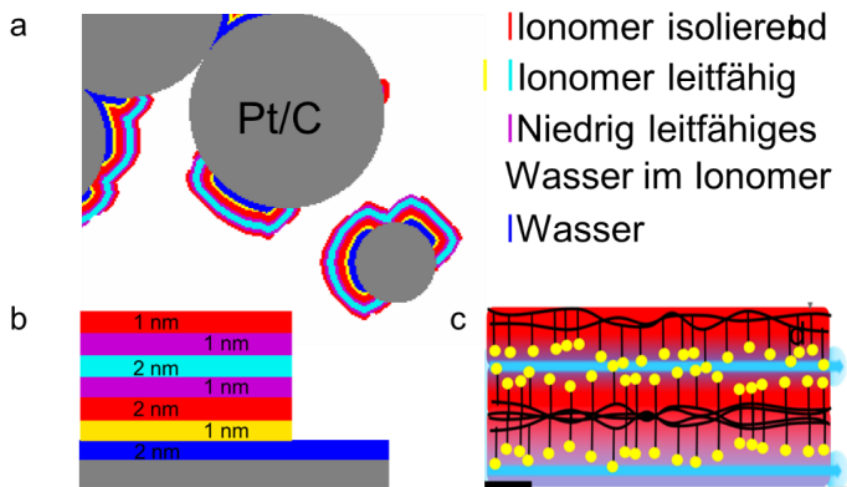


Abbildung 183: Struktur der 10 nm Schichten: a) Resultierendes Modell in GeoDict, b) Seitenansicht des Modells und c) Skizze des Modells.

Die Schichtdicken von 4 nm und 10 nm sind typische Ionomerschichtdicken, welche in dieser Arbeit ermittelt wurden. Die Ionomerbedeckung der Agglomerate von 25 % und 50 % entspricht dem Bereich der Bedeckung, die in dieser Arbeit gemessen wurden. Zusätzlich wurde der Einfluss von freiem Wasser, das am Kohlenstoff und Platin adsorbiert ist mit in den Versuchsplan einbezogen. Der Anteil von freiem Wasser wurde zwischen 10 % und 50 % gewählt. Je nach verwendetem Kohlenstoff und Platingehalt sowie weiterer Faktoren, wie Luftfeuchte, lokaler Temperatur und das Vorhandensein von Produktwasser ist ein großer Bereich an Werten möglich. Die Schichtdicke des Wasserfilms auf dem Katalysator wurde mit 2 nm angenommen. Aktuell hat die Gruppe von Prof. Karan die Dicke der Wasserschicht zwischen einer 15 nm Nafionschicht und einer Platinoberfläche auf 0,6 nm bestimmt was zwei Wasserlagen entspricht. Zusätzlich ist Wasser im/auf dem Kohlenstoff und dem freien Platin etwa, je nach Ionomerbeladung und Kohlenstofftyp, in gleichen Anteilen vorhanden.³⁰⁶ Die Leitfähigkeit des freien Wassers wurde auf zwei Größenordnungen kleiner als die der Ionomerschichten angenommen, da Elektroden, die ohne Ionomer betrieben wurden, eine um zwei Größenordnung geringere ionische Leitfähigkeit zeigten.²⁶⁶ Dagegen ist die Leitfähigkeit von destilliertem, nicht auf Pt/C adsorbiertem Wasser deutlich niedriger.²⁶⁶ Die Werte der Leitfähigkeit für die 4 nm und 10 nm Schichten wurden von EIS Experimenten von Dr. Paul für hohe Luftfeuchte (95 %) übernommen.⁴⁰ Es wurden eine Agglomeratgröße von 57 nm als Standard gewählt Im entsprechenden Versuchsplan wurde der Einfluss dieser Größe anhand der gemessenen Werte variiert. In Tabelle 5 sind die Parameter für die Simulation zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung Parameter

Parameter	Wertebereich
Domain	250x250x250 nm ³
Voxelgröße	0,5 nm
Partikelvolumen	20 %
Potential Einlass	1 V
Potential Auslass	0 V
Leitfähigkeit 4 nm Ionomerschicht	5,212 S/m
Leitfähigkeit 10 nm Schicht (an Pt/C)	1,023 S/m
Leitfähigkeit 10 nm Schicht (Zwischenlage)	5,087 S/m
Leitfähigkeit Wasserschichten	6,235x10 ⁻² S/m

Die Partikel liegen nach der Beschichtung mit Ionomer und Wasser noch frei im Raum. Um die Partikel in Kontakt zu bringen, wie sie nach dem Verdunsten des Lösemittels einer Elektrodentinte vorliegen, und um den Einfluss des nachfolgenden Heißpressens sowie den Anpressdruck zu simulieren, wurde die Struktur nach der Erzeugung mit einem bestimmten Faktor komprimiert. Dieser Schritt könnte in einer weiteren Arbeit womöglich experimentell, oder simulativ über mechanische Betrachtungen bestimmt werden. Es wurden drei Stufen für diesen Faktor mit in einen Versuchsplan aufgenommen, um den Einfluss zu ermitteln. Das Ergebnis des Komprimierungsschrittes der Struktur aus Abbildung 182 mit einem Faktor von 0.5 ist in Abbildung 184b dargestellt.

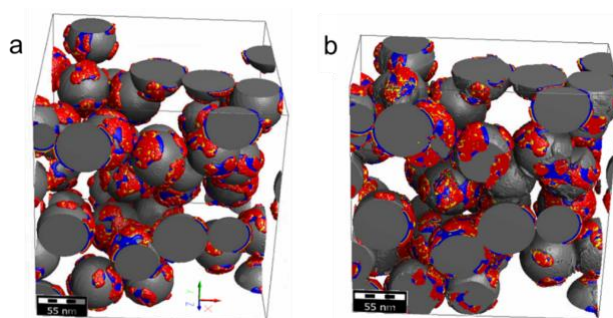


Abbildung 184: a) Struktur vor Komprimierung und b) Ergebnis der Komprimierung mit einem Faktor von 0,5.

Man kann erkennen, dass die Partikel sich nun berühren und eine ionische Leitfähigkeit, falls die Ionomer- und/oder Wasserschichten ein leitfähiges Netzwerk ausbilden, auch möglich sein kann. Die Simulation der ionischen Leitfähigkeit wurde mit ConductDict mit einem „ExplicitJump Stationary Poisson Equation Solver“ durchgeführt. Das Kriterium für das Ende der Simulation wurde auf eine Toleranz von 0,01 gelegt, um einen guten Kompromiss zwischen Simulationsdauer und Präzision zu erhalten. Für die Grenzflächen wurden die rechenintensiveren symmetrischen Bedingungen gewählt. Dies ist in Abbildung 185 dargestellt. Abbildung 185a und b zeigen die periodischen Grenzbedingungen, bei denen, durch die hohe Porosität bzw. der geringen Anzahl an verbundenen Bereichen weniger leitfähige Bereiche existieren. Abbildung 185c und d zeigen die symmetrischen, für diese Versuche deutlich besser geeigneten, Bedingungen.

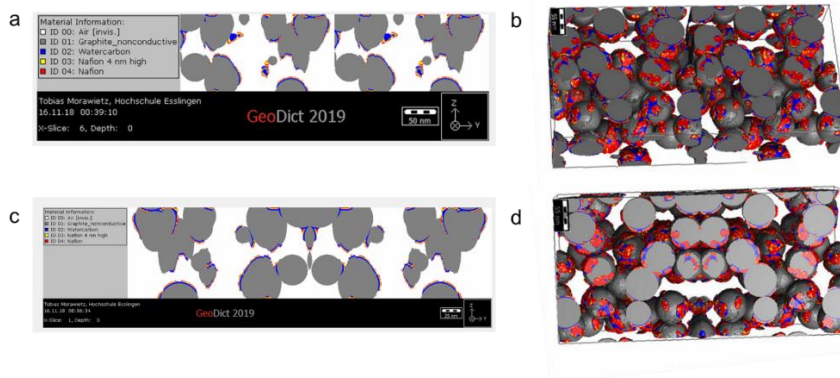


Abbildung 185: Vergleich der möglichen Grenzflächen: a) Periodisch, b) periodisch 3D, c) symmetrisch und d) symmetrisch 3D.

Es wurden alle Richtungen der Struktur (xyz) simuliert. Es wird aber hauptsächlich auf z eingegangen. Alle Leitfähigkeiten der verschiedenen Strukturen, mit variiertem Dicke, Beladung und Wassergehalt, können im Anhang nachgelesen werden (Tabelle A 4- Tabelle A 8)

Im folgenden Kapitel soll nun der Einfluss der Faktoren auf die ionische Leitfähigkeit eingegangen werden.

3.3.2.1 Ionische Leitfähigkeit

3.3.2.1.1 Einfluss von der Ionomerschichtdicke, der Ionomerbedeckung, der Komprimierung und des freien Wassers

Der Einfluss der Ionomerschichtdicke im Bereich hoher Sensitivität auf die Leitfähigkeit wird mit dem Modell analysiert. Der Einfluss der Dicke auf die Bedeckung der Agglomerate mit Ionomer und auf die Fläche von freiem Wasser auf den Agglomeraten sind von hohem Interesse. Außerdem kann mit dem Programm der Einfluss der Komprimierung auf die ionische Leitfähigkeit der Elektroden untersucht werden. Zusammenfassend werden folgende Faktoren (mit den jeweiligen Stufen in Klammern) behandelt:

1. Ionomerschichtdicke (4 nm; 10 nm)
2. Ionomerbedeckung (25 %; 50 %)
3. Freies Wasser (10 %; 25 %; 50 %)
4. Komprimierung (0,5; 0,6; 0,7)

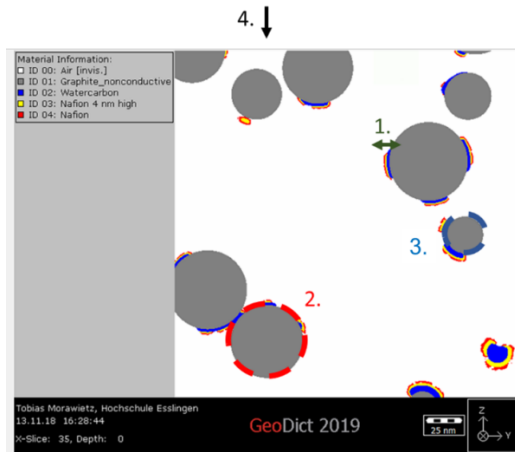


Abbildung 186: Grafische Darstellung der Faktoren des Versuchsplans (3.3.2.1.1).

In Abbildung 186 sind die Faktoren dieser Untersuchung grafisch dargestellt. In diesen Versuchen wird die Leitfähigkeit der Agglomerate entfernt und nur die Leitfähigkeit der Ionenschichten betrachtet. Als Ergebnis der Simulation wird die ionische Leitfähigkeit bzw. der ionische Widerstand der Modellelektrode angegeben. Die Ergebnisse zur Identifikation der Haupteffekte für die ionische Leitfähigkeit sind in Abbildung 187 als Pareto-Diagramm dargestellt.

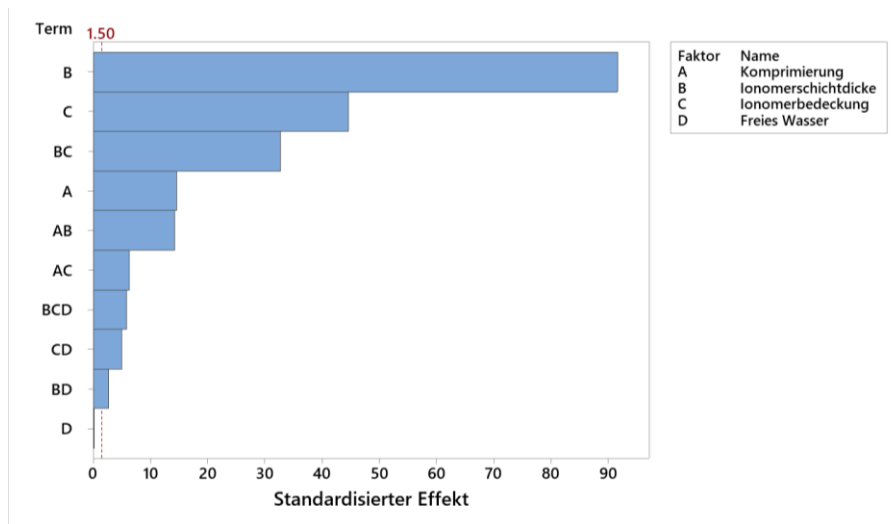


Abbildung 187: Pareto-Diagramm der standardisierten Effekte für die ionische Leitfähigkeit (3.3.2.1.1).

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ionenschichtdicke den größten Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit hat. Als zweitstärkster Faktor hat die Bedeckung der Agglomerate mit Ionomer einen Einfluss auf die resultierende Leitfähigkeit. Zusätzlich haben eine Kombination dieser Effekte (Wechselwirkungen) sowie die Komprimierung einen Einfluss auf die resultierende ionische Leitfähigkeit. Das freie Wasser zeigt hier den

Einfluss vor allem in Kombination mit anderen Effekten. Wechselwirkungen wurden bis zur 4^{ten} Ordnung betrachtet, statistisch signifikant sind Wechselwirkungen nur bis zur 3^{ten} Ordnung. Bei Wechselwirkungen 2^{ter} Ordnung sind diese als AB für Wechselwirkungen zwischen der Komprimierung und der Ionenschichtdicke gekennzeichnet. Die Werte werden intern in Minitab standardisiert und Mittelwerte der einzelnen Faktoren und Stufen gebildet. Die gebildeten Mittelwerte können im Anhang nachgelesen werden.

In Abbildung 188 sind die Haupteffekte für die ionische Leitfähigkeit mit den angepassten Mittelwerten dargestellt. Je stärker die Komprimierung war, desto größer die ionische Leitfähigkeit, da mehr leitfähige Pfade durch die Elektrode durch mehr Kontaktpunkte vorhanden waren. Dasselbe kann für die Ionomerbedeckung bestätigt werden, da auch hier die Wahrscheinlichkeit von Kontaktpunkten mit einer höheren Ionomerbedeckung zunimmt. Die Dicke der Ionenschichten spielt, vor allem durch die höhere Leitfähigkeit der Schichten mit 10 nm und dem durch die dicke Schicht resultierenden höheren Ionergehalt die entscheidende Rolle. Man erkennt an der Auftragung der Haupteffekte das mit einer höheren Ionenschichtdicke eine höhere ionische Leitfähigkeit erreicht werden kann. Dieser Effekt ist aber zunächst nur für die zwei verwendeten Ionenschichtdicken signifikant. Bei höheren Schichtdicken würden noch weitere Effekte, wie eine Leitfähigkeit durch die Schicht und eine Änderung der Ionomerstruktur eine Rolle spielen.

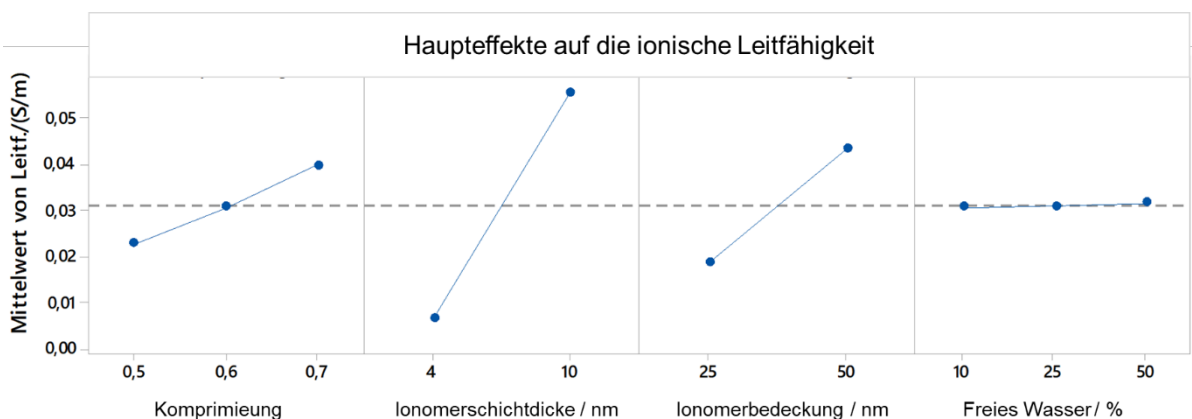


Abbildung 188: Haupteffekte auf die ionische Leitfähigkeit (3.3.2.1.1).

Das freie Wasser zeigte im Ergebnis nur einen geringen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit. Die Werte der Leitfähigkeit nehmen bei geringer Komprimierung und niedriger Schichtdicke sehr kleine Werte an, weswegen Änderungen dieser durch das freie

Wasser kaum signifikant ist. Am deutlichsten ist der Einfluss des freien Wassers auf eine Reduzierung des ionischen Widerstands bei einer Ionenschichtdicke von 4 nm mit geringer Bedeckung zu erkennen. Hier ist eine signifikante Reduzierung des ionischen Widerstandes gegeben. Dies kann durch den Umstand erklärt werden, dass das freie Wasser nur bei nicht ausreichendem ionischem Netzwerk in den Elektroden einen positiven Einfluss auf einen niedrigen Widerstand in den Elektroden zeigt. Bei höherer Bedeckung, Ionenschichtdicke oder Komprimierung nimmt der Einfluss des freien Wassers ab, da die Leitfähigkeit des Ionomers Größenordnungen höher ist. Zusammengefasst kann der Einfluss des freien Wassers bei niedriger Ionenleitfähigkeit durch das Ionomer als bedeutsam bewertet werden. Bei höherem Ionomergehalt nimmt der Einfluss ab und hat keinen signifikanten Einfluss auf die resultierende Leitfähigkeit. Allerdings wird hier nicht eine mögliche eigene Leitfähigkeit des Wassers berücksichtigt, die bei gelösten Ionen auftreten kann. Wechselwirkungsdiagramme werden im Anhang dargestellt. Beispiele der Ergebnisstrukturen mit der Simulation der ionischen Leitfähigkeit sind in Abbildung 189, Abbildung 190, Abbildung 191 und Abbildung 192.

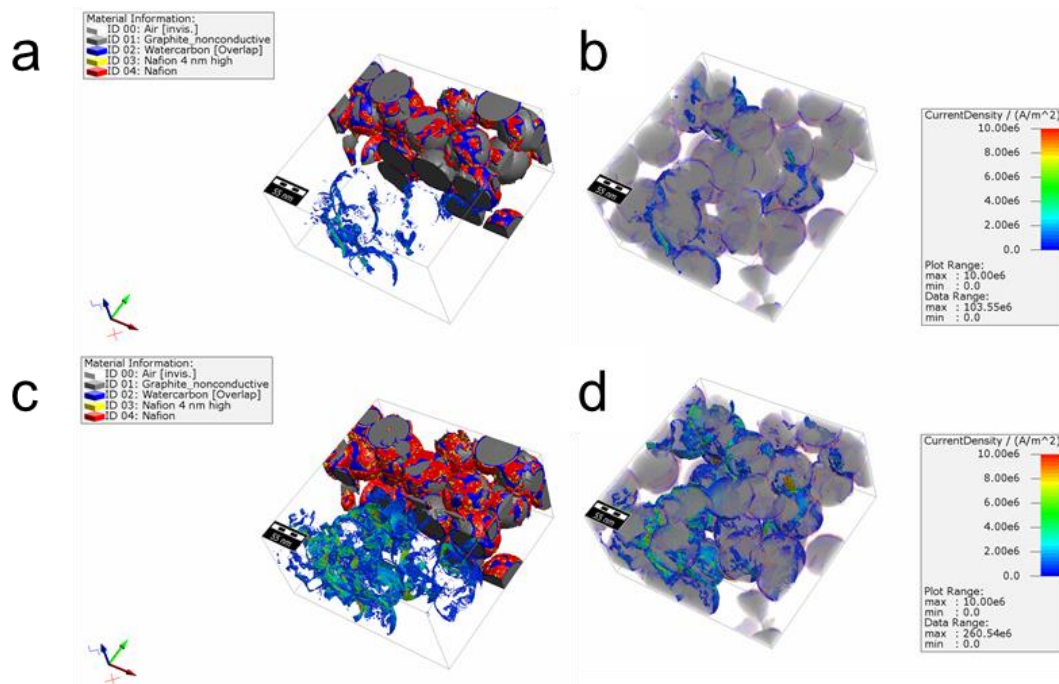


Abbildung 189: Modellierte Strukturen in 3D mit der Stromdichteverteilung der Ionomerschichten: a), b) Kompression: 0,5; Ionenschichtdicke: 4 nm, Ionomerbedeckung: 25 % und freies Wasser: 25 %; c), d) Kompression: 0,5; Ionenschichtdicke: 4 nm, Ionomerbedeckung: 50 % und freies Wasser: 25 %.

Abbildung 189 zeigt den Unterschied zwischen einer hohen und einer niedrigen Bedeckung mit Ionomer. Die Beispielstrukturen zeigen jeweils 4 nm Ionenschichten mit

25 % freiem Wasser auf der Partikeloberfläche. Die Ionomerbedeckung ist mit 25% (Abbildung 189a und b) und 50% (Abbildung 189 c und d) unterschiedlich. Die Strukturen werden immer in zwei Darstellungen gezeigt. Einmal mit beschnittener und einmal mit transparenter Struktur, um die Ergebnisse auf zwei verschiedene Arten sichtbar zu machen. Die höhere Dichte an leitfähigen Bereichen an den Partikeln bei der höheren Bedeckung war deutlich zu erkennen. Bei der geringen Bedeckung der Agglomerate mit 25 % sind viele Ionomschichten nicht an dem leitfähigen Netzwerk beteiligt. Abbildung 190 stellt den Unterschied der verschiedenen Kompressionen dar. Abbildung 190a zeigt das Resultat durch einen Kompressionsfaktor von 0,6 wobei Abbildung 190c das Resultat durch einen Kompressionsfaktor von 0,7 zeigt. Die Strukturen haben bis auf den Kompressionsfaktor die gleichen Eigenschaften wie Abbildung 189c und d und können somit mit dieser Struktur verglichen werden.

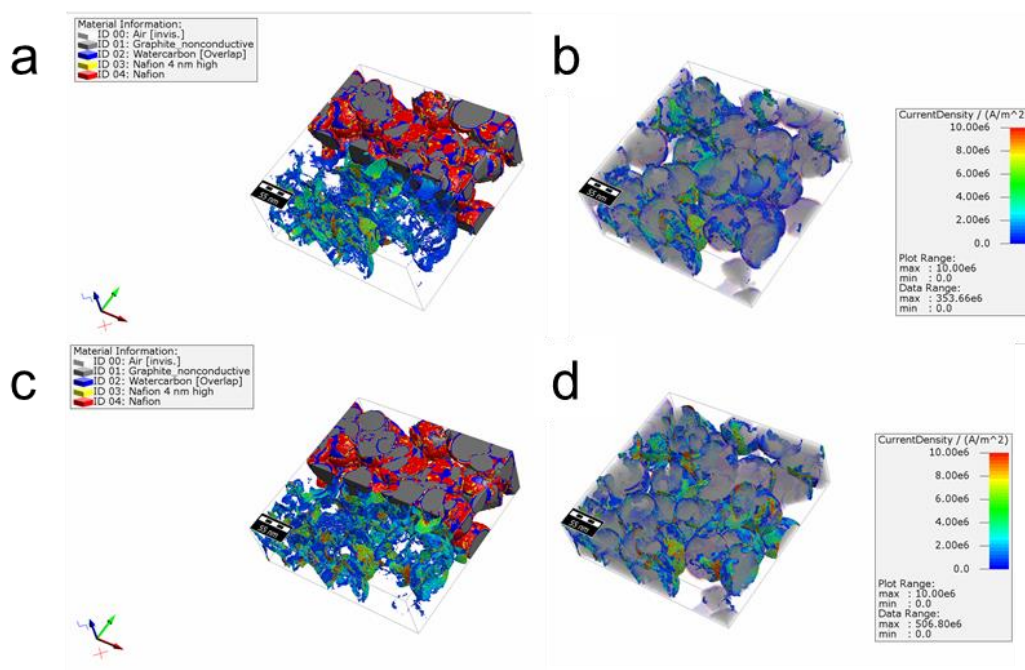


Abbildung 190: Modellierte Strukturen in 3D mit der Stromdichteverteilung der Ionomschichten: a), b) Kompression: 0,6; Ionomschichtdicke: 4 nm, Ionomerbedeckung: 50 % und freies Wasser: 25 %; und c), d) Kompression: 0,7; Ionomschichtdicke: 4 nm, Ionomerbedeckung: 50 % und freies Wasser: 25 %.

Abbildung 191 zeigt den Unterschied in der ionischen Leitfähigkeit im Vergleich zu den 4 nm Ionomschichten von Abbildung 189, welche sich durch die 10 nm Ionomschichten ergeben hat. Es sind nahezu alle Ionomschichten der Partikel verbunden und an dem ionisch leitfähigen Netzwerk beteiligt.

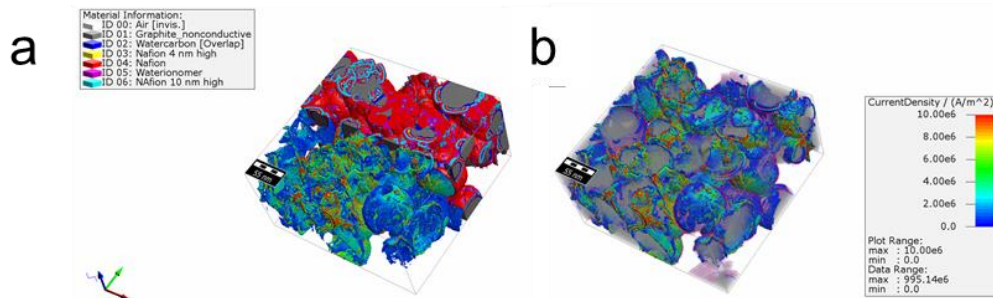


Abbildung 191: Modellierte Strukturen in 3D mit der Stromdichteverteilung der Ionomerschichten: a), b) Kompression: 0,5; Ionomerschichtdicke: 10 nm, Ionomerbedeckung: 50 % und freies Wasser: 25 %.

Abbildung 192 zeigt den Einfluss des freien Wassers bei einer niedrigen Ionomerbedeckung von 25 % und 4 nm Ionomerschichtdicke. Abbildung 192a und b zeigen die ionische Leitfähigkeit bei einer Bedeckung der Partikel mit 10 % freiem Wasser, Abbildung 180 c und d zeigen die ionische Leitfähigkeit bei einer Bedeckung der Partikel mit 50 % freiem Wasser.

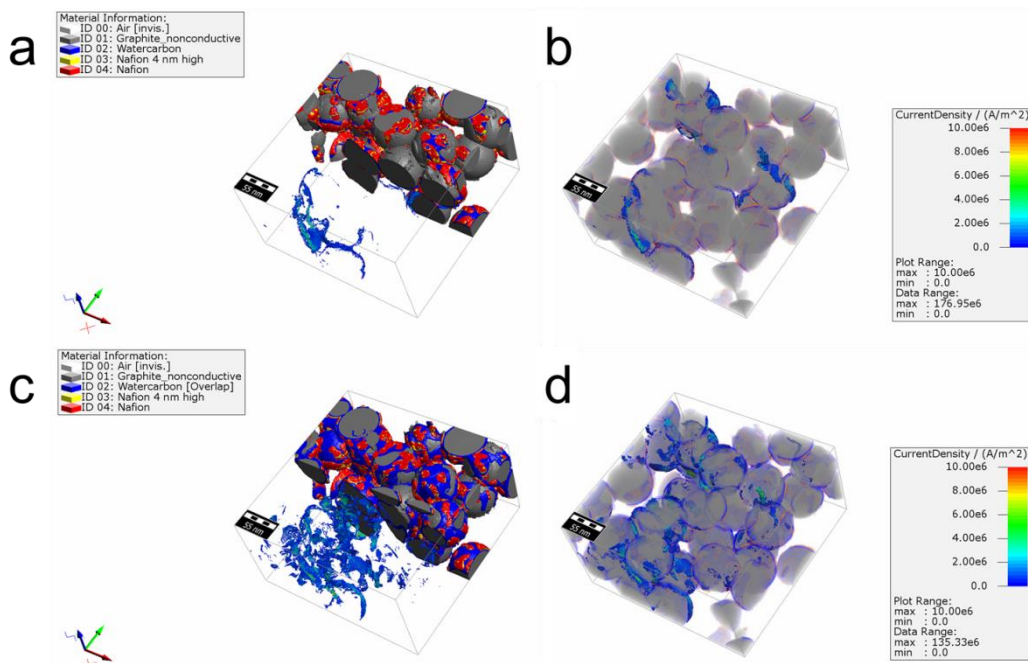


Abbildung 192: Modellierte Strukturen in 3D mit der Stromdichteverteilung der Ionomerschichten: a), b) Kompression: 0,5; Ionomerschichtdicke: 4 nm, Ionomerbedeckung: 25 % und freies Wasser: 10 %; und c), d) Kompression: 0,5; Ionomerschichtdicke: 4 nm, Ionomerbedeckung: 25 % und freies Wasser: 50 %.

Um einen Vergleichswert zu erhalten, wurde eine Modellelektrode mit ausschließlich freiem Wasser modelliert und die ionische Leitfähigkeit simuliert. Bei 50 % Bedeckung mit Wasser hat sich ein Widerstand von 4635,5 Ωm ergeben, was einer Leitfähigkeit

von $2,16 \times 10^{-4}$ S/m entspricht. In Abbildung 193a und b ist die resultierende Struktur mit überlagerter ionischer Leitfähigkeit dargestellt. Mit einer vollständigen Bedeckung der Partikel mit Wasser hat sich ein Widerstand von $628,6 \Omega\text{m}$ bei einer Leitfähigkeit von $1,6 \times 10^{-4}$ S/m ergeben. Dies entspricht ungefähr einer Elektrode mit 4 nm Ionenschichtdicke, 25 % Bedeckung und 50 % freiem Wasser. Die Vergleichswerte sind im Anhang in Tabelle A 4 - A6 aufgelistet). In der Literatur wurde der Effekt beobachtet, dass bei niedrigem Ionomergehalt der Einfluss der Luftfeuchte und damit auch von adsorbierten Wasser stärker ausgeprägt ist.³⁰⁷

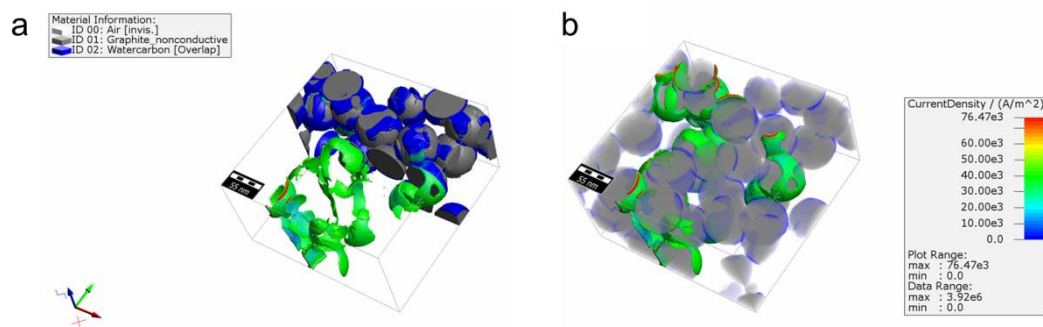


Abbildung 193: Struktur und Visualisierung der ionischen Leitfähigkeit für eine Elektrode mit 50 % freiem Wasser und keinem Ionomer: a) Abgeschnittene Struktur, um leitfähige Bereiche sichtbar darzustellen und b) transparente Struktur mit leitfähigen Bereichen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

- Höhere ionische Leitfähigkeit durch:
 - Dickere Ionenschichten
 - Höhere Bedeckung mit Ionomer
 - Größerer Komprimierungsfaktor
- Anteil an freiem Wasser ist bei niedriger Ionenschichtdicke und -bedeckung wichtig, Effekt nimmt bei hoher Leitfähigkeit durch das Ionomer ab

3.3.2.1.2 Dicke der Wasserschichten auf den Agglomeraten und Dichte der Ionomer-Oberflächenschicht

In diesem Versuchsplan soll der Einfluss der Dicke der Wasserschichten und der Dichte der Oberflächenschicht auf die Leitfähigkeit untersucht werden. Die Dicke der Wasserschichten ändert sich bei einer Änderung der Luftfeuchte, die Ionenschichten dehnen sich aus. Auch steigt die Dicke der Wasserschicht auf den Pt/C

Agglomeraten durch eine Erhöhung der Luftfeuchte oder in der Kathode durch das Entstehen von Produktwasser. Zusammenfassend werden folgende Faktoren (mit den jeweiligen Stufen in Klammern) behandelt:

- Dichte Ionenschicht (85 %; 92 %; 99%)
- Wasserschichtdicke Ionomer (1 nm; 2 nm)
- Wasserschichtdicke Kohlenstoff (1 nm; 2 nm; 3 nm)

Den größten Effekt auf die ionische Leitfähigkeit hatte die Dicke der Wasserschicht im Ionomer. Der Einfluss der Dicke der Wasserschicht auf den Pt/C Agglomeraten spielte die zweitgrößte Rolle. Darauf folgte die Wechselwirkung dieser Effekte. Erst danach folgt die Dichte der Ionenschichten. Dies ist im Pareto-Diagramm in Abbildung 194 dargestellt.

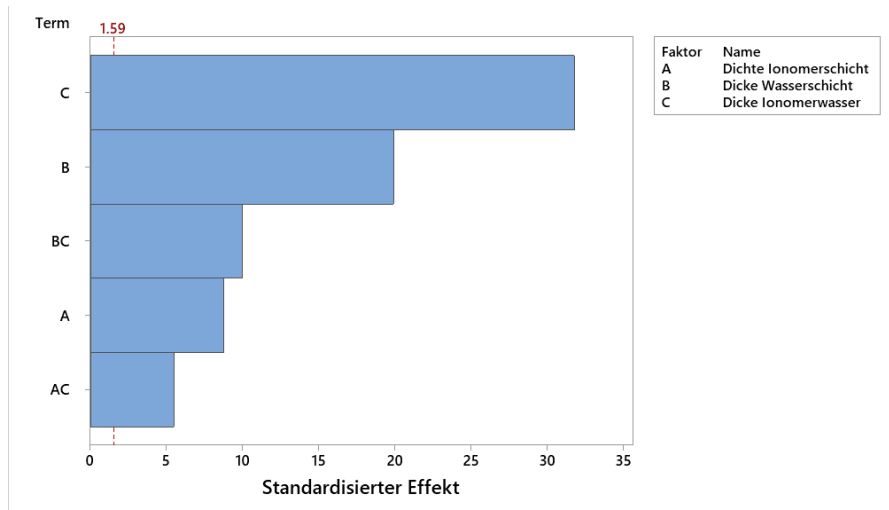


Abbildung 194: Pareto-Diagramm der standardisierten Effekte für die ionische Leitfähigkeit (3.3.2.1.2).

Die Auswirkungen der Haupteffekte sind in Abbildung 195 dargestellt. Durch eine dichtere Ionenschicht steigt der ionische Widerstand an. Durch eine dickere Wasserschicht, sowohl im Ionomer als auch auf den Pt/C Agglomerate sinkt der ionische Widerstand deutlich.

3 – Ergebnisse und Diskussion

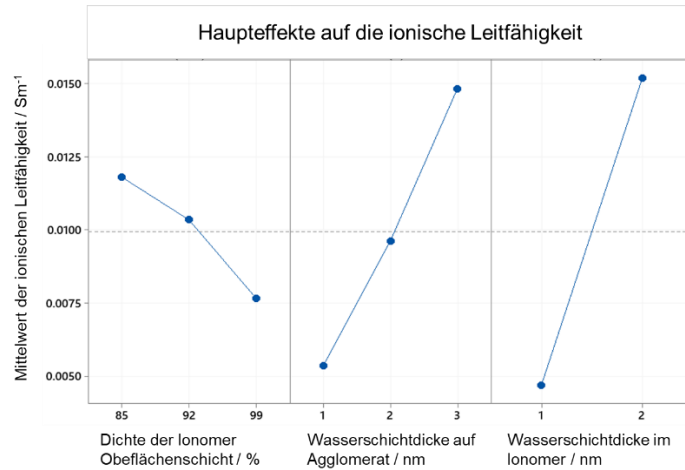


Abbildung 195: Haupteffekte auf die ionische Leitfähigkeit (3.3.2.1.2).

Zwischen der Dichte der Ionomerschicht und den anderen Faktoren waren nur wenige Wechselwirkungen erkennbar (siehe Anhang).

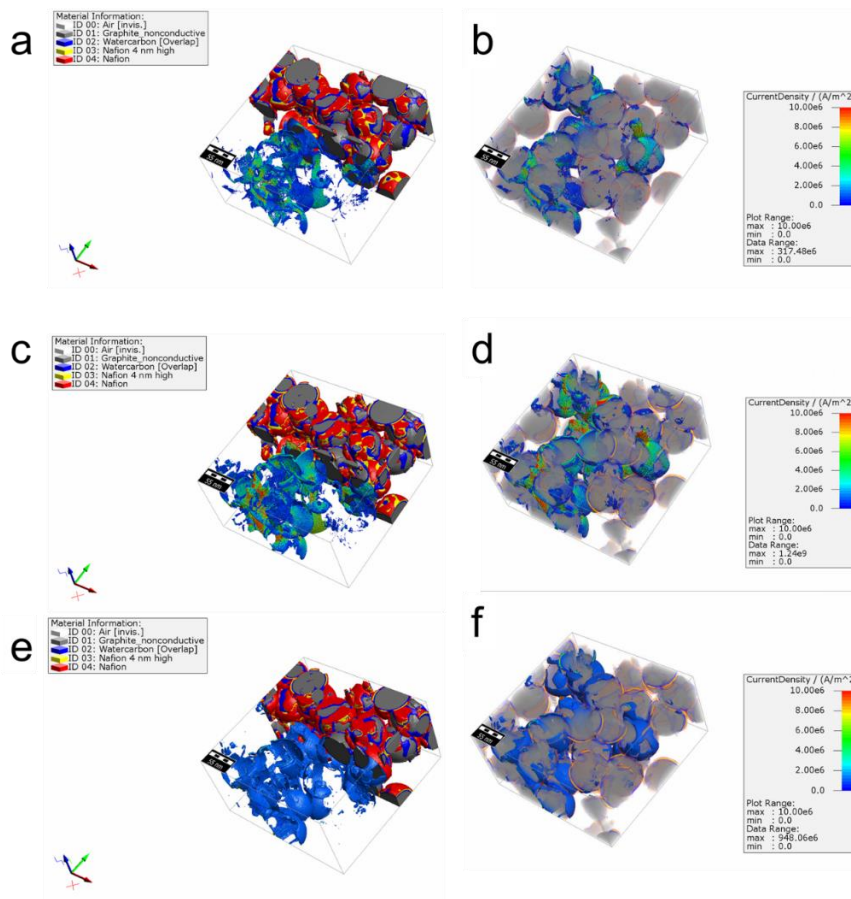


Abbildung 196: Modellerte Strukturen in 3D mit der Stromdichteverteilung der Ionomerschichten: a),b) Kompression: 0,5; dicke Wasserschicht im Ionomer: 1 nm, Ionomerbedeckung: 50 %, freies Wasser 1 nm: 25 % dicke Ionomerschicht: 85 %; c),d) Kompression: 0,5; dicke Wasserschicht im Ionomer: 2 nm, Ionomerbedeckung: 50 % und freies Wasser (2 nm): 25 %, dicke Ionomerschicht: 85 % und e),f) Kompression: 0,5; dicke Wasserschicht im Ionomer: 2 nm, Ionomerbedeckung: 50 % und freies Wasser (2 nm): 25 % und dicke Ionomerschicht: 99 %.

Die Ergebnisse der Simulation des ionischen Stroms an diesen Strukturen sind in Abbildung 196 dargestellt. Abbildung 196a und b zeigen die 3D Struktur mit der grafischen Darstellung der ionischen Stromdichte, mit den beiden Wasserschichten mit jeweils 1 nm Dicke, wobei Abbildung 196c und d die Ergebnisse mit einer Dicke der Wasserschichten von 2 nm zeigen. Beide Strukturen hatten eine Dichte der Ionomerschicht von 85 %. In Abbildung 196e und f ist eine Modellierung mit 2 nm Wasserschichten sowie einer Dichte der Ionomerschicht von 99 % dargestellt. Es ist eine reduzierte Verbindung zwischen leitfähigen Bereichen, sowie ein reduzierte Stromdichte zu erkennen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

- Höhere ionische Leitfähigkeit durch:
 - Dickere Wasserschicht
 - Höheren Wassergehalt im Ionomer
- Reduzierte ionische Leitfähigkeit durch
 - Dichtere (lamellarere) Anordnung der Ionomerschichten

3.3.2.1.3 Modellierung Agglomeratdurchmesser mit zusätzlichen Ionomerbereiche

In diesem Versuchsplan wurde der Einfluss des Agglomeratdurchmessers im Bereich der experimentell ermittelten Werte, sowie der Einfluss größerer Ionomerbereiche auf die ionische Leitfähigkeit ermittelt. Zusammenfassend werden hier die zwei folgenden Faktoren (mit den jeweiligen Stufen in Klammern) behandelt:

- Dickere Ionomerbereiche (0,5,10,20 %)
- Agglomeratdurchmesser (57,80,94 nm)

Die Simulationen dieses Versuchsplans wurde durchgeführt, da die gemessenen Elektroden nicht nur dünne Schichten um die Partikel aufweisen, sondern auch dickere Ionomerbereiche zumindest vereinzelt auftreten. Größere Ionomeragglomerate wurden bei der Messung der Oberflächen, als auch bei Messungen des Querschnitts erkannt. In Abbildung 197 wird gezeigt, dass der Partikeldurchmesser die ionische

Leitfähigkeit nur wenig beeinflusst. Der Anteil der größeren Ionomerbereichen, die in den Grafiken als „Binder“ deklariert werden zeigt einen signifikanten Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit. Der Binder bzw. das Ionomer wurden über einen in GeoDict inkludierten Algorithmus eingefügt.

In Abbildung 197 ist der Graph der Haupteffekte dargestellt. Die Leitfähigkeit steigt schon bei 5 % Binder signifikant.

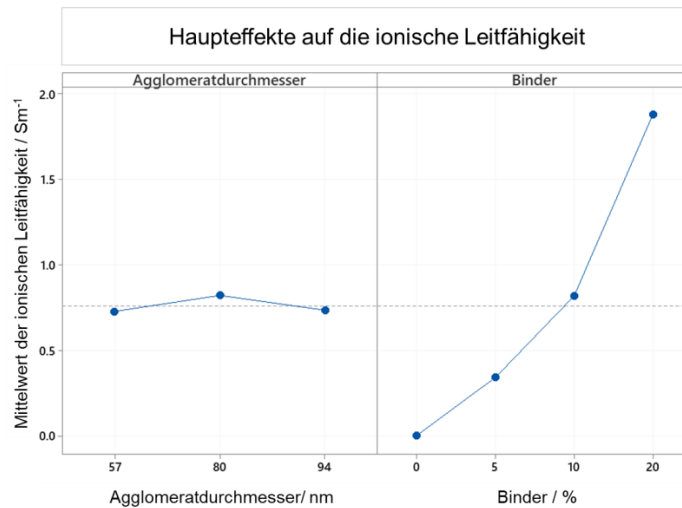


Abbildung 197: Haupteffekte auf die ionische Leitfähigkeit (3.3.2.1.3).

Abbildung 198 zeigt Ergebnisse der Simulation der ionischen Leitfähigkeit mit 20 % Binder bei einer Agglomeratgröße von 80 nm.

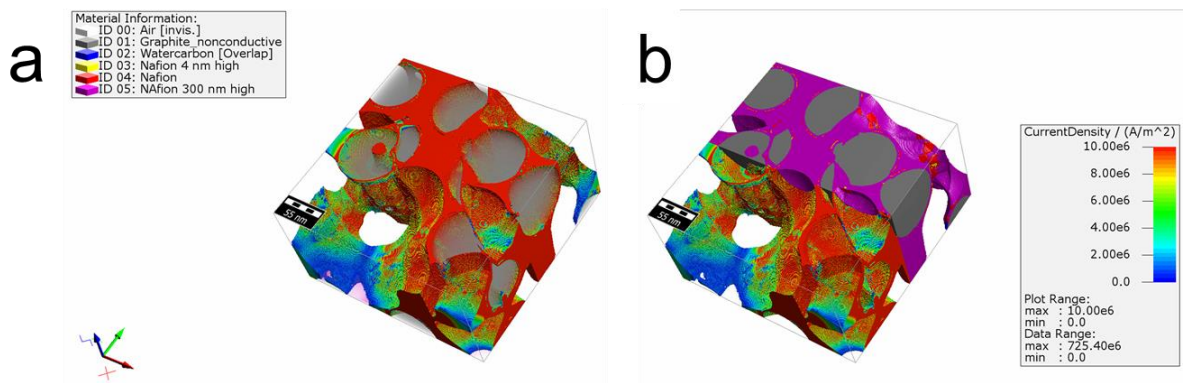


Abbildung 198: Struktur und ionische Leitfähigkeit mit 80 nm Partikeln und 20 % Binder: a) Transparente Partikel und Ionomer mit beschnittener Struktur und b) Beschnittene Struktur mit nicht transparenten Partikeln und Ionomer.

3.3.2.1.4 Vergleich der simulierten ionischen Leitfähigkeiten mit Literaturwerten

Die höchste Leitfähigkeit der simulierten Strukturen wurde mit 0.1 S/m für 50 % Ionomerbedeckung, 10 nm Ionomerschichten und einem Komprimierungsfaktor von 0.7 gefunden.

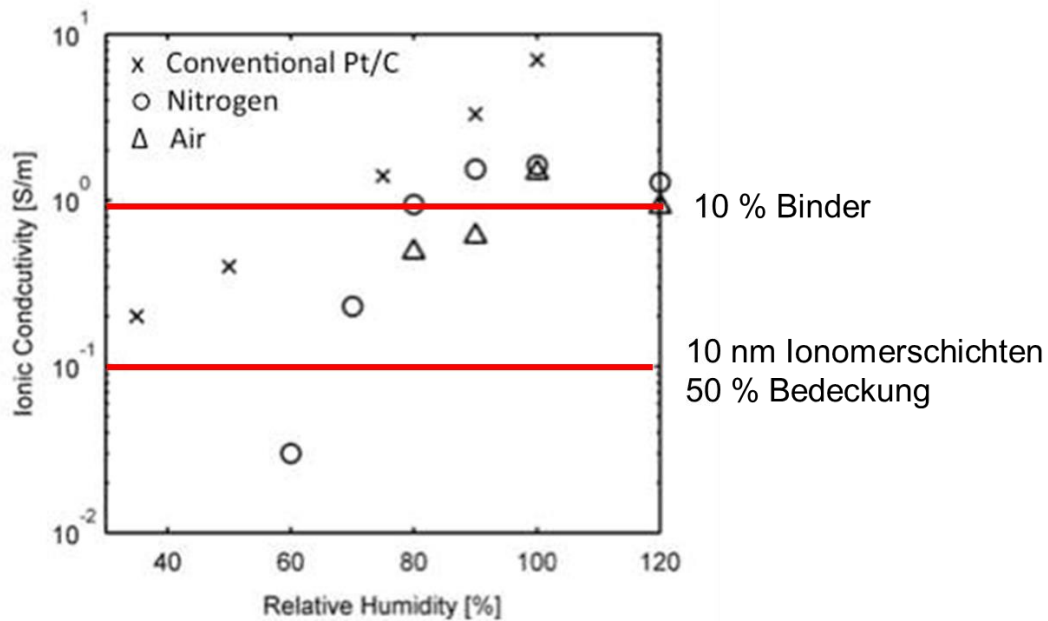


Abbildung 199: Ionische Leitfähigkeit von konventionellen Pt/C katalytischen Schichten mit Ionomer und Ionomer-freien katalytischen Schichten. Die roten Linien markieren die Ergebnisse der Simulationen.³⁰⁸

Abbildung 199 zeigt die ionische Leitfähigkeit von konventionellen Pt/C Elektroden mit Ionomer und Ionomer freien katalytischen Schichten. Die Leitfähigkeit ist typischerweise von der RH abhängig, dieser Effekt ist bei den Ionomer freien Elektroden deutlich starker ausgeprägt.³⁰⁸ Bei den angenommenen Werten für die ionische Leitfähigkeit bei 95% RH liegt der Unterschied zwischen den simulierten Leitfähigkeiten und den realen Werten bei mehr als einer Größenordnung für die Ionomerschichten. Dass die im realen Betrieb gemessene Leitfähigkeit allerdings nur mit dünnen Schichten nicht erreicht werden kann, wird klar. Es werden größerer zusammenhängende Ionomerbereiche benötigt, um die mit anderen Methoden gemessenen Leitfähigkeiten zu erreichen. Mit einer Annahme von 10-20 % dickeren hoch leitfähigen Ionomerbereichen ergibt sich eine Leitfähigkeit zwischen 0.8 und 2 S/m was näher an den Messungen von An und Lister liegt.³⁰⁸ Li und Pickup haben durch Messungen mit EIS ein Leitfähigkeitsprofil entlang der Elektrode erstellen können (Abbildung 200).³⁰⁹ In die

Grafik sind die simulierten Werte für die simulierte Struktur mit 0.1 S/m für 50 % Ionomerbedeckung, 10 nm Ionomerschichten und einem Komprimierungsfaktor von 0.7 sowie dem Ergebnis mit 10 % Binder eingetragen. Die Werte der Leitfähigkeiten liegen am Punkt der höchsten Leitfähigkeit zwischen 0.1 und 1.1 S/m an den höchsten Punkten für verschiedene Nafionkonzentrationen bestimmt.³⁰⁹ An Punkten, die weiter entfernt von der Membran liegen nimmt die ionische Leitfähigkeit ab. Es ist zu erkennen, dass der Bereich zwischen den beiden simulierten Punkten den real gemessenen Werten entspricht.

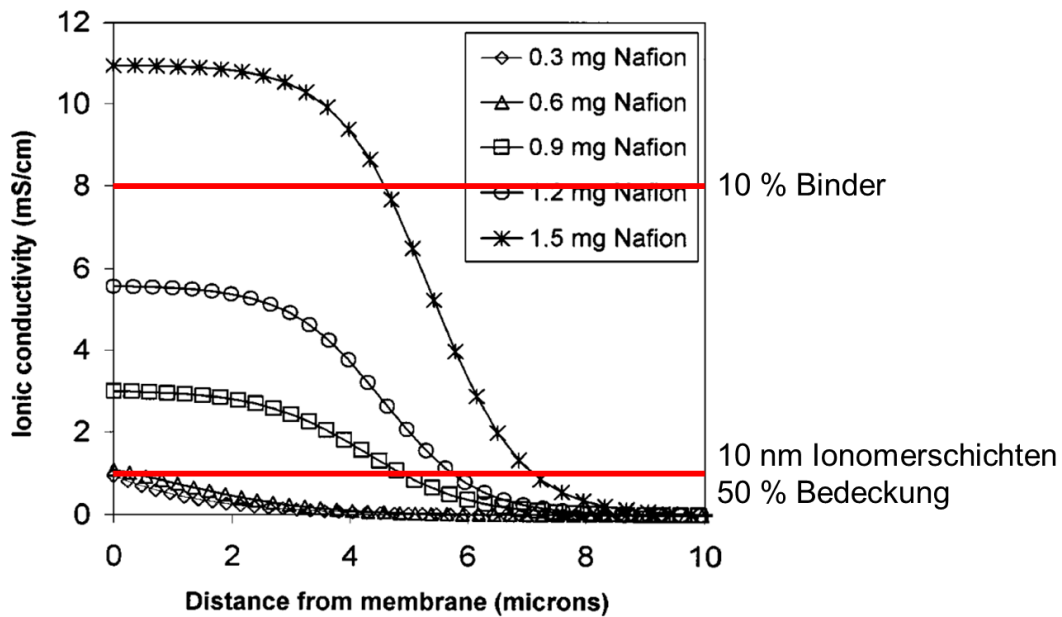


Abbildung 200: Ionische Leitfähigkeit bei verschiedenen Nafion Konzentrationen über den Querschnitt der Elektrode. Die roten Linien markieren die Ergebnisse der Simulationen.³⁰⁹

3.3.2.2 Elektronische Leitfähigkeit

Dieses Versuchsplan beschreibt den Einfluss der Ionomerschichten auf die elektronische Leitfähigkeit und behandelt folgende Faktoren:

- Dicke Ionomerschichten (4 nm; 10 nm)
- Ionomerbedeckung (25 %; 50 %)
- Komprimierung (0,5; 0,7)
- Agglomeratdurchmesser (57,80,94 nm)

Eine hohe Ionomerbedeckung sowie dickere Ionomerschichten hatten einen positiven Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit. In diesem Unterkapitel soll nun der Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit besprochen werden.

In Abbildung 201 ist das Pareto Diagramm für den elektronischen Widerstand dargestellt. Für dieses Experiment wurde die Nafion-Schicht als elektronisch isolierend angesehen. Den größten Einfluss auf den Widerstand hat die Komprimierung, da hier der Kontakt zwischen den Agglomeraten vergrößert wird. Die Bedeckung der Agglomerate mit den Wechselwirkungen mit anderen Effekten hat außerdem einen signifikanten Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit, da eine höhere Bedeckung eine größere Wahrscheinlichkeit der Isolierung des jeweiligen Agglomerates bietet. Der Agglomeratdurchmesser spielt eine vergleichbare Rolle, da weniger Übergänge zwischen den einzelnen Partikeln hergestellt werden muss. Die Dicke der Ionomerschichten spielt im Vergleich zu den anderen Faktoren eine untergeordnete Rolle.

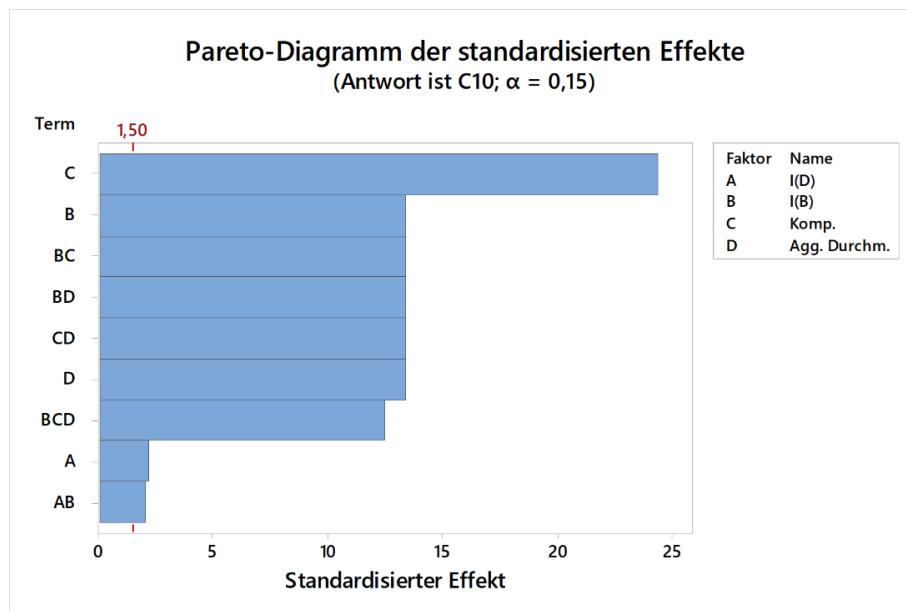


Abbildung 201: Pareto-Diagramm der standardisierten Effekte für den elektronischen Widerstand.

Das Haupteffektdiagramm in Abbildung 202 zeigt, dass mit größerer Ionomerschicht und höherer Bedeckung der Agglomerate die elektronische Leitfähigkeit abnimmt. Die Schichtdicke hat wie im Pareto-Diagramm gezeigt einen deutlich geringeren Einfluss. Die Komprimierung sowie die Erhöhung des Agglomeratdurchmessers erhöhen die elektronische Leitfähigkeit, wobei der Einfluss der Komprimierung bei den gewählten Stufen größer war.

3 – Ergebnisse und Diskussion

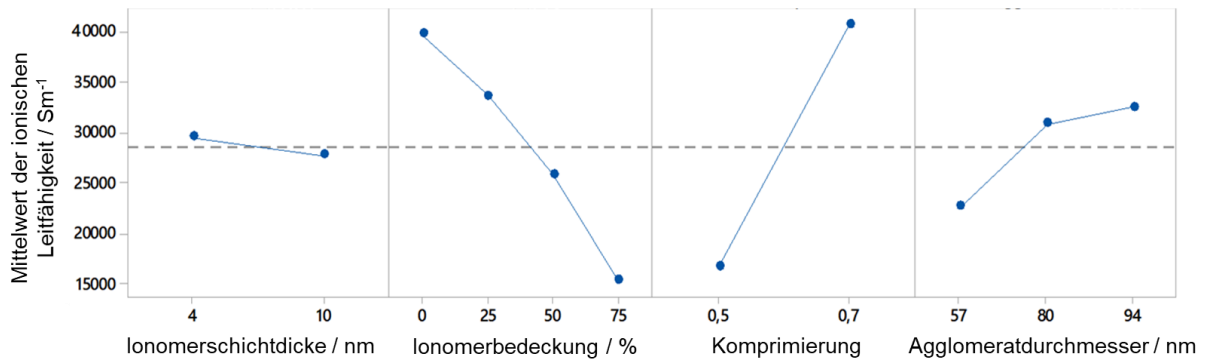


Abbildung 202: Haupteffektdiagramm und der Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit.

Das Ergebnis der Simulation von zwei Beispielstrukturen ist in Abbildung 203 dargestellt. Man kann erkennen, dass an den Übergängen zwischen den Partikeln höhere Stromdichten existieren und nicht alle Partikel an der resultierenden Leitfähigkeit beteiligt sind.

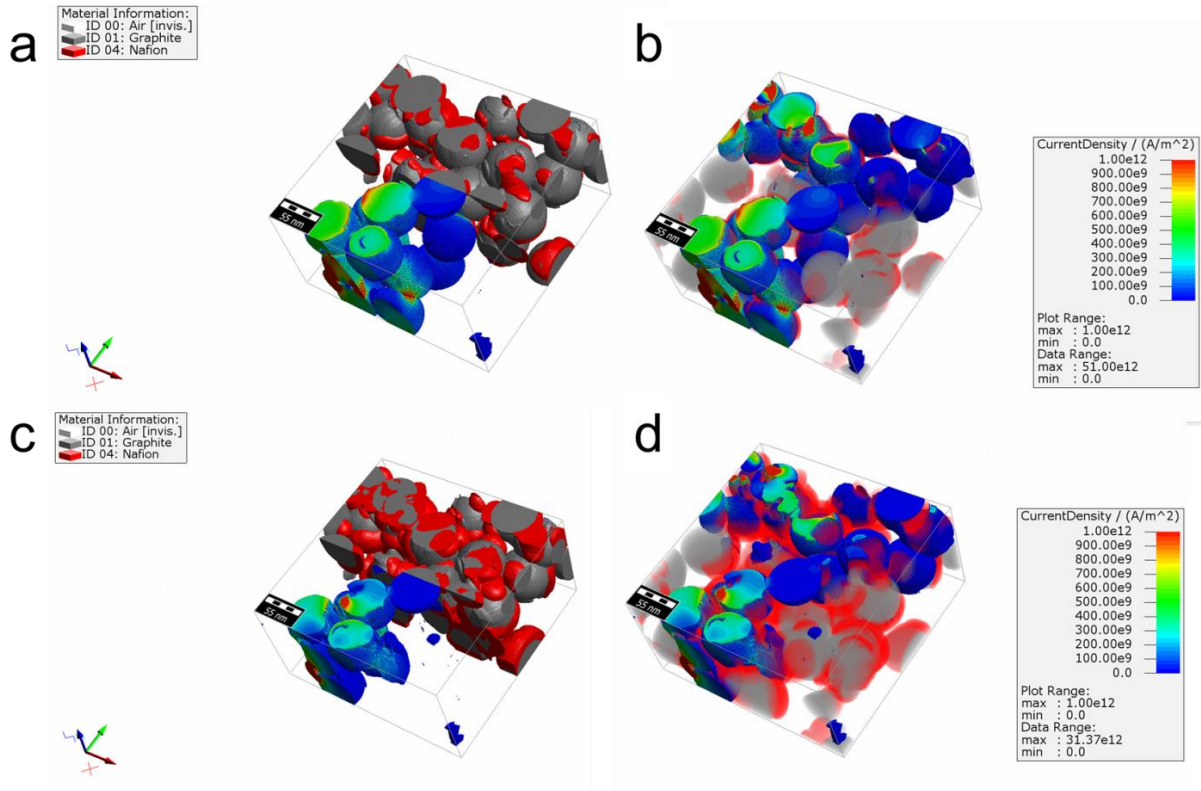


Abbildung 203: Modellierte Strukturen in 3D mit der Stromdichteverteilung der Partikel: a), b) Kompression: 0,5; Ionomerschicht: 4 nm, Ionomerbedeckung: 25 % , Partikeldurchmesser: 57 nm c), d) Kompression: 0,5; Ionomerschicht: 10 nm, Ionomerbedeckung: 75 %; Partikeldurchmesser: 57 nm.

In der Literatur wurde eine niedrigere elektronische Leitfähigkeit mit ansteigender Schichtdicke durch das Schwellen des Ionomers beobachtet, was sich mit den Beobachtungen dieser Modellierung deckt.³¹⁰

Zusammenfassend kann beschrieben werden:

- Höhere elektronische Leitfähigkeit durch:
 - Höhere Kompression
 - Größere Agglomerate
- Reduzierte elektronische Leitfähigkeit durch
 - Kleinere Agglomerate
 - Höhere Bedeckung mit Ionomer

In einer Brennstoffzelle werden ionische und elektronische Leitfähigkeit benötigt. Elektronen müssen an jedem katalytischen Punkt in der Elektrode zu und abfließen können. Die Protonen können auch Bereiche ohne Ionomer durch die Diffusion in Wasser überwinden. Es muss beim Design der Zusammensetzung der katalytischen Schicht ein guter Kompromiss zwischen Katalysatoren, Träger und Ionomer gefunden werden, um beiden Leitfähigkeiten gerecht zu werden. Abschließend wurde eine einfache Zielgrößenoptimierung durchgeführt. In einer weiterführenden Arbeit könnten alle Faktoren in einen Versuchsplan übernommen werden, um eine bessere Abschätzung liefern zu können. Für die einfache Abschätzung wurde die Ionomerschichtdicke und die Bedeckung mit Ionomer für die Zielgrößenoptimierung der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit betrachtet. Als Kompromiss für eine gute ionische und elektronische Leitfähigkeit wurde eine Ionomerschichtdicke von 10 nm bei einer Bedeckung von 25% gefunden.

4 Fazit und Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Struktur des Ionomers anhand nicht deckender, ultra- dünner und dünner Ionomerschichten gemessen. Es wurde die Bündelstruktur verschiedener Ionomere mit unterschiedlichen EW, die Bildung von lamellaren Phasen und die Schichtbildung allgemein aufgeklärt. Es konnten mit dem AFM Unterschiede in der Struktur und Schichtdicke auf verschiedenen Substraten gemessen werden. Das Quellverhalten und Änderungen bei Temperaturerhöhung wurden gemessen. Die Struktur des Ionomers hat einen großen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit in den katalytischen Schichten von PEMFC. Für die in diesem Bereich liegenden ultra-dünne Schichten wurden die Eigenschaften der ionischen Leitfähigkeit beschrieben. Die dünnsten Schichten unter 10 nm besitzen nur eine Querleitfähigkeit, wobei die Schichten auch Fehlstellen existieren können, aus denen das Wasser austreten kann und so auch eine Leitfähigkeit durch die Schicht existiert. Deckende Schichten unter ~ 10 nm zeigten keinen durchgängigen Stromfluss. Mit steigender Schichtdicke wurde der mit dem AFM gemessene Strom größer. Es konnten zwei Änderungen in der Steigung bei der Vergrößerung der Schichtdicke festgestellt werden, welche auf verschiedene Mechanismen in der Leitfähigkeit des Ionomers hindeuten und durch den Übergang von 2D zu 3D Leitfähigkeit erklärt werden kann. Über dünne Ionomerschichten, die über dem Bereich von ultra-dünnen Ionomerschichten liegen ($> 1 \mu\text{m}$), wurde eine Abhängigkeit der Kristallinität, bzw. dem Flächenanteil an Bereichen mit höherer Steifigkeit, vom EW direkt mit dem AFM gemessen. Der Verlauf der Kurve war vergleichbar mit dem mit DSC gemessenen Werten. Die mit dem AFM ermittelten Werte an der Oberfläche waren größer, was darauf schließen lässt, dass an der Oberfläche der Ionomere eine Oberflächenschicht vorhanden sein muss. Kurz angesprochen wurden außerdem die Eigenschaften von Membranen in Bezug auf die ionische Leitfähigkeit und die Oberflächenschicht. Mit dem AFM konnten die ionisch leitfähigen Bereiche sowohl an der Oberfläche als auch im inneren der Membran gemessen werden und die Aktivierung der Membran verfolgt werden.

Die Struktur der Elektroden von PEMFC wurde anhand mehrerer mit dem AFM gemessenen Methoden aufgeklärt. In den katalytischen Schichten wurden dünne Ionenschichten zwischen $\sim 2,5$ nm und ~ 20 nm gefunden. Zusätzlich zu den ultra-dünnen Ionenschichten wurden größere Ionengebiete in den Elektroden gemessen. Die dünnen Ionenschichten waren durch den Betrieb der PEMFC einer Degradation ausgesetzt. Die Dicke der Ionenschichten sowie das Schwellverhalten zeigten deutliche Änderungen. Nach Betrieb der MEAs wurde eine Abnahme der Ionenschichtdicke sowie ein verringertes Schwellverhalten festgestellt. Dies war ausgeprägter an der Anode sichtbar, aber an beiden Elektroden vorhanden. Über die elektronische Leitfähigkeit, IR-Spektroskopie und EDX-Analyse der Elektroden wurde außerdem eine Degradation des Gesamtionengehaltes festgestellt. Die Fläche der elektronisch leitfähigen Bereiche, also die ionerfreien Bereiche nahmen zu, die Intensität der IR aktiven Schwingungen der Seitengruppen nahmen durch den Betrieb ab und eine Analyse des Kaliumgehaltes mit EDX, nach Austausch der Protonen, ergab ebenfalls eine Abnahme. Diese Beobachtungen können durch einen Abbau der Ionenschichten, hauptsächlich der Seitengruppen, durch Radikale erklärt werden.

Über die Modellierung konnte gezeigt werden, dass vor allem die Bedeckung mit Ionomer einen negativen Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit hat. Aber auch die Komprimierung, welche in Anlehnung an das Heißpressen eingeführt wurde, hat einen deutlichen positiven Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit. Die Dicke der Ionenschichten hat nur einen untergeordneten Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit. Die ionische Leitfähigkeit wird vor allem von der Dicke der Ionenschichten bestimmt. Eine optimale Kombination dieser Leitfähigkeiten bestimmt die Leistung der PEMFC.

Das AFM leistet wichtige Beiträge zur Aufklärung der mikroskopischen Zusammenhänge in der PEMFC. Das AFM, mit denen in dieser Arbeit vorgestellten Methoden eignet sich für eine Analyse und einen Vergleich der Brennstoffzellenkomponenten vor und nach Betrieb ist aber nicht auf die vorgestellten Zellkomponenten beschränkt. Analysen des Autors von weiteren Zellkomponenten von Elektrolysezellen können z.B. unter Ref.³¹¹⁻³¹³ gefunden werden.

5 Ausblick

Die Erkenntnisse, die in dieser Arbeit gewonnen wurden, stellen für viele weitere interessante Untersuchungen einen Startpunkt dar. Es konnten allerdings nicht alle Aspekte, die noch von Interesse sind, im Rahmen dieser Arbeit untersucht und dargelegt werden. Neue Ionomere, die für PEMFC und PEMEL entwickelt werden, bilden andere Strukturen und Schichten und können die beobachteten Eigenschaften ändern. Diese Ionomere haben oft eine gänzlich andere Struktur, und ordnen sich anders an den verschiedenen Substraten an als es bei Nafion- oder Aquivion-Molekülen der Fall ist.

Die Sauerstoffdiffusion durch ultra-dünne Schichten könnten mit elektrochemischem AFM untersucht werden und so eine weitere Charakterisierung dieser erfolgen. Für solch eine Untersuchung kann durch Anlegen eines ausreichend positiven Potentials, an einer mit Iridium beschichteten AFM-Spitze Sauerstoff erzeugt werden, welcher dann wieder an der negativen Platinelektrode unter der dünnen Schicht reduziert wird. Durch diese Art der Messung wäre möglicherweise auch die Untersuchung an realen Elektroden denkbar und würde Aufschluss über die Verteilung des Sauerstoffs in unterschiedlichen Bereichen der MEA geben. Dies ist auch für eine mögliche Änderung bei betriebenen Schichten interessant. Auch könnten so neue Ionomerentwicklungen, welche auf eine hohe Sauerstoffdiffusion abzielen, validiert werden. Die Messung der Ionomerschichten könnte an Modellelektroden, mit Partikeln und nicht nur mit flachen Substraten, wie in dieser Arbeit durchgeführt, experimentell bestimmt werden. Es könnten versucht werden die Mechanismen der Filmbildung aufzuklären und die Bedeckung mit Ionomer eventuell anhand der Parameter für reale Elektroden steuern zu können. Außerdem ist die Herstellung realer Elektroden und dabei den Einfluss der Parameter der Herstellung der MEA, wie Ionomerkonzentration, Lösemittel, Trocknungsprozedur und weiterer Faktoren wie das Heißpressen ein weiterer Punkt und könnte ein besseres Verständnis über die Ausbildung der lamellaren Schichten geben. Bei der Simulation synthetischer Strukturen könnte versucht werden den Gesamtionomergehalt der Bedeckung und der Ionomerschichtdicke anzugleichen, da der

Gesamtionomergehalt deutlich von der Schichtdicke beeinflusst wird und eine geringere Bedeckung bei einer höheren Schichtdicke ergeben muss. Dies wäre eine andere Weise der Betrachtung.

Die Degradation des Ionomers könnte mit Chemikalien oder extremen Bedingungen forciert werden, um so den Einfluss von Temperatur, Druck oder relativer Luftfeuchte auf das Ionomer in den Elektroden besser zu verstehen. Die Änderung der Ionomerschichten könnte auch für verwandte Systeme untersucht werden, wie die PEMWE oder der AEMWE.

6 Experimentelles

6.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

Tabelle 6: Verwendete Geräte

Gerät	Typ	Hersteller
AFM HS Esslingen	Multimode 8	Bruker
Mikrotom	Großes Gefriermikrotom	Leitz
FT-IR Spektrometer	Alpha	Bruker
Kontaktwinkel	OCA 40 Micro	Dataphysics
REM	LEO 1455 VP	Zeiss
REM	JF7200	Jeol
Trockenschrank	FD	Binder
Luftbefeuchter	Plus	Cigar Oasis
Luftbefeuchter	Ultra	Cigar Oasis
Ionenschnitt-Gerät	IB-19520CCP	JEOL
Optisches Mikroskop		Zeiss
Potentiostat	PGSTAT30	Metrohm

Tabelle 7: Verwendete Hilfsmittel

Hilfsmittel	Hersteller.
Parafilm M	Häberle
4"-Siliziumwafer	Plano GmbH
Argon 5.0	Kraiss & Friz
Silica Gel Orange 1-3 mm	Carl Roth
AFM-Scheiben 12+15mm	Plano GmbH
Trim Safe, APOLLO EVERSHPARP-	Plano GmbH
Rasierklengen, Kohlenstoffstahl, einseitig geschliffen	Plano GmbH
ATMOSBAG	SIGMA-ALDRICH
Leitsilber	Conrad Electronics SE
Doppelseitig klebendes, leitfähiges Kohleband	Plano GmbH
Mikrotommesser 16 cm (Schliff C)	Techno-Med
HOPG	Bruker

6 - Experimentelles

Tabelle 8: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller
2K PUR Klebstoff	Terosion
2-Propanol >99,8 %	Applichem
Aceton >99,9 %	TH.Geyer
Ammoniak-Lösung 25%	Häberle
Aquivion D66-25BS 20 %	Solvay
Aquivion D72-25BS 25 %	Solvay
Aquivion D79-06A 6 %	Solvay
Aquivion D79-25BS 20 %	Solvay
Aquivion D83-06A 6 %	Solvay
Aquivion D83-24B 24 %	Solvay
Aquivion D83-24BS 24 %	Solvay
Aquivion D87-25BS 25 %	Solvay
Aquivion D98-25BS 25 %	Solvay
Aquivion E87-05S	Solvay
Aquivion E98-05S	Solvay
Aquivion R79-01SX	Solvay
Aquivion R79-01SX	Solvay
Aquivion R79-02S	Solvay
Colloidal SILICA	SIGMA-ALDRICH
Ethanol >99,5 %	Häberle
Highly-Ordered Pyrolytic Graphite	Bruker
Hispec 4000	JM Fuel Cells
HOPG ZYH	Spectrum Inst.
Nafion 1000	Sigma-Aldrich
Nafion 1100	Sigma-Aldrich
Nafion 212	FuelCellStore
Nafion Wasserdispersion 10%	Sigma-Aldrich
Platinblech	Goodfellow
Platinum, gauze, 52 mesh	Sigma-Aldrich
Platinum, gauze, 52 mesh	Sigma-Aldrich
Pt Nanopartikel <150 nm >99,95 %	Sigma-Aldrich
Pt Nanopartikel <50 nm (TEM)	Sigma-Aldrich
PUR 2K-Klebstoff 1506	Best-PU
PUR 2K-Klebstoff 1512	Best-PU
Schwefelsäure 95 - 98%	Applichem
Silber-Epoxid-Kit	Plano
Silicon Dioxide Nanopowder	Sigma-Aldrich
Wasserstoffperoxid 30 %	Merck
Glimmer V1 (Mica)	Plano GmbH

6.2 Analysemethoden

6.2.1 AFM

Die AFM-Messungen wurden mit einem Multimode 8 AFM von Bruker, Karlsruhe, durchgeführt. Als Software kamen Nanoscope Softwareversionen von 7-9.15 zum Einsatz. Die Analyse erfolgte mit Nanoscope Analysis 1.3-1.9. Die verwendeten Module und Scanner sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: AFM Zubehör

Modul	Funktion	Hersteller
AFM Basis	Grundfunktionen	Bruker
Nanoscope 5 Controller	Reglung	Bruker
Low noise head	Photodioden, Laser, Sondenhalteraufnahme	Bruker
MMCHAM	Sondenhalter mit Stromanschluss	Bruker
MMTRCH	Sondenhalter mit Piezokristallen	Bruker
MTFML	Sondenhalter für Messung in Medien	Bruker
PFQNM	Software: Nanomechanische Messungen	Bruker
KPFM	Software: Kelvinsondenkraftmikroskopie	Bruker
Sthm	Thermische Mikroskopie	Bruker
Nanoscope 9.x	Software: Steuerung AFM	Bruker
Nanoscope Analysis 1.3-1.9	Software: Analyse	Bruker
NPXY100Z25-120	Closed-loop xy Scanner	nPoint
LC.403	Controller für NPXY100Z25-120	nPoint
JVHC	Scanner mit Peltierheizung und -kühlung.	Bruker
TAC	Temperatursteuerung Spitzen / Proben	Bruker
Bipotentiostat	Electrochemische Messungen	Bruker
EVL	Standardscanner	Bruker
CAFM	Verstärker für Strommessung im Kontaktmodus	Bruker
PF-TUNA	Verstärker für Strommessung im PF-Modus	Bruker
Signal Access Module	Ausführen oder Einspeisen von Signalen	Bruker

Zur Abbildung der Materialeigenschaften wurde der PeakForce Quantitative Nanomechanical Property Mapping (QNM)-Modus, zur Strommessung das Tunneling AFM (TUNA)-Verstärkermodul im PF-TUNA-Modus und für Untersuchung des Oberflächenpotentials der PF-KPFM Modus verwendet. Die Messgeschwindigkeit, Kraft und die Verstärkung wurden je nach Beschaffenheit der Probe optimiert. Typische Messgeschwindigkeiten beim QNM Messungen liegen für 1024 Pixel pro Scannlinie bei 0,488 Hz oder darunter. Die Anzahl der

Scanlinien entspricht der Anzahl der Pixel pro Scanlinie bei einer quadratischen Messung. Die Messzeit ergibt sich demnach aus [25].

$$t \text{ in s} = \frac{\text{Anzahl Messzeilen}}{\text{Scangeschwindigkeit in Hz}} \quad [25]$$

Für Messungen des elektronischen oder ionischen Stroms wird für eine Auflösung von 1024 Pixel pro Linie nur eine Geschwindigkeit von 0,244 Hz erreicht, da die Tappingfrequenz zur Messung des Stromes reduziert ist. Es wurden verschiedene Scanner verwendet, welche für unterschiedliche Scanbereiche optimiert sind. Hauptsächlich wurde aber ein Scanner eines Drittherstellers (nPoint) verwendet, da dieser ein closed loop System in x und y bietet und durch die open loop z-Achse trotzdem das PeakForce Tapping ausführen kann. In Abbildung 204 ist eine Abbildung des nPoint Scanners und des AFM-Kopfes mit Spiegel und Sondenhalter sowie des PF-TUNA Moduls (Verstärker) zu sehen.

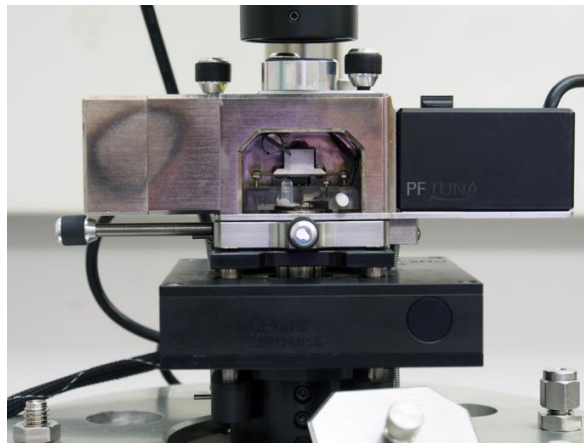


Abbildung 204: nPoint Scanner und AFM-Kopf.

Für die Mittelwertbildung des im PF-TUNA Modus gemessenen Stroms, der stationäre und transiente Strombeiträge enthält, können verschiedene Zeitkonstanten zur Mittelung des Stromsignals mit dem eingebauten Lock-In-Verstärker gewählt werden. Diese werden in den Grundlagen ausführlich behandelt. Mit dem PeakForce QNM-Modus, kann die lokalen Höhe, Adhäsion, Steifigkeit, Deformation und Dissipation ermittelt werden. Die Kraft-Abstandskurven werden online gefittet. Der elektronische oder ionische Strom wurde bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit in einer gasdichten Kammer mit platinbeschichteten Sonden gemessen. Bei geeigneter Raumlufffeuchte wurde auf die gasdichte Kammer verzichtet.

Die Auswahl der Sensoren wurde anhand ihrer Federkonstante und des Spitzenradius für die jeweiligen Proben getroffen. Außerdem wird eine leitfähige Beschichtung für die Messung des Stromes benötigt. Alle verwendeten Sonden besitzen eine Beschichtung auf der Oberseite der Federbalken, um die Reflektion des Lasers zu vergrößern. Diese kann entweder Aluminium oder Pt/PtIr sein. Die verwendeten Spitzen mit den Proben, wofür diese typischerweise verwendet wurden, sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10: Verwendete AFM Sonden

Spitze	f_0 / kHz	k / (N/m)	r / nm	Beschichtung Spitze	Typische Probe	Hersteller
AC240 TM	50 - 90	0.6 - 4.6	15	Pt	Ionische Leitfähigkeit Ionomere	Olympus
PF-TUNA	45-95	0.2-0.8	25	PtIr	Ionische Leitfähigkeit Ionomere	Bruker
Tap150Al-G	75-225	1,5-15	<10	keine	Ionomere, QNM	Budgetsensors
Tap300Al-G	200-400	20-75	<10	keine	Elektroden, BPP	Budgetsensors
SHR150	75-225	1,5-15	<1	DLC-Spike	Elektroden, Ionomere	Budgetsensors
HiRes C19/Cr-Au	25-120	0,05-2,3	<1	DLC-Spike	Ionomere	Mikromesh
SNL10	18 - 65	0,06 – 0,35	2-12	keine	Ionomere, QNM	Bruker
PFQNE-AL	300-400	0,8-1,2	5-12	keine	KPFM	Bruker
SCM-PIT	75-100	3-6	~25	PtIr	Strom Tapping Modus	Bruker
SCM-PIC	10-16	0,1-0,2	~25	PtIr	Strom Kontaktmodus	Bruker
NCHPT	250 - 390	21 - 78	~25	PtIr	Elektroden, Strom	NanoWorld
PPP-NCHPt	204-497	10-130	~25	PtIr	Elektroden, Strom	Nanosensors

Fast das vollständige Equipment ist in Abbildung 205 dargestellt.

6 - Experimentelles

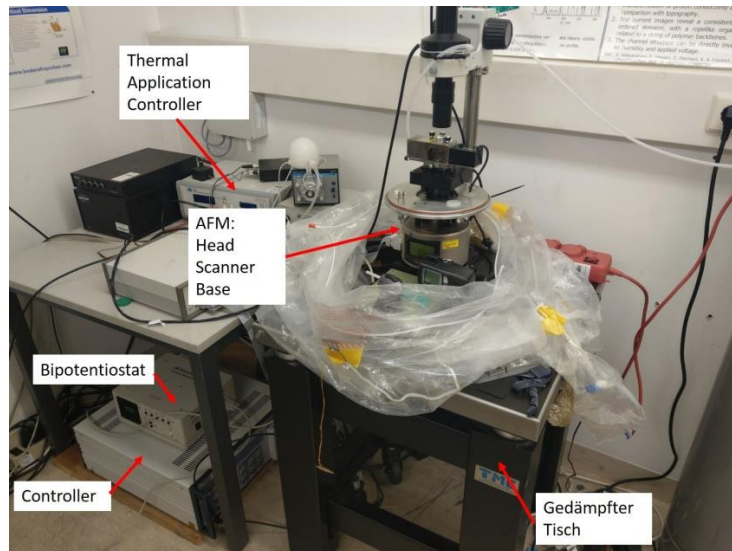


Abbildung 205: Bruker Multimode 8 AFM, Esslingen.

In Abbildung 206 ist die Messkammer gasdicht abgeschlossen. Es ist der verwendete Luftbefeuchter zu sehen, um bei gewünschter Luftfeuchte messen zu können. Die Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, vor der Messung mindestens eine Stunde bei der jeweiligen Luftfeuchte ausgelagert.

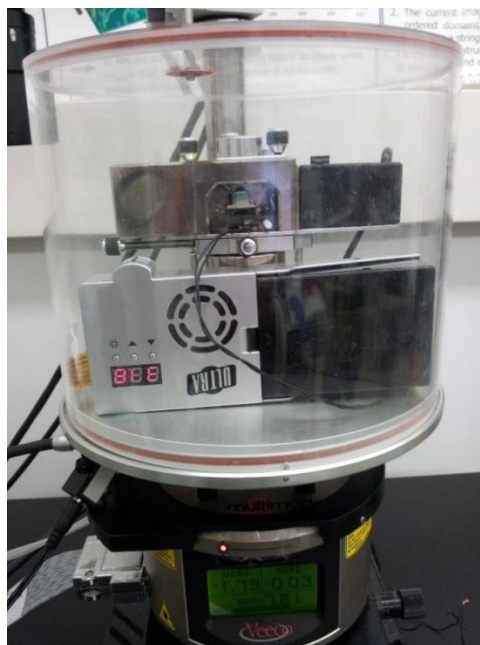


Abbildung 206: Gasdichte Kammer mit Luftbefeuchter.

6.2.2 REM/EDX

Das REM verwendet einen feinen Elektronenstrahl, um über die Oberfläche einer Probe darzustellen. Dabei werden Elektronen aus den Atomen in einem gewissen angeregten Volumen emittiert und detektiert. Je nach Art der Elektronen können darüber auch die Elemente unterschieden werden. Das REM setzt ein Vakuum voraus. Die durch einen Elektronenübergang erzeugten Röntgenstrahlen können wiederum analysiert werden und geben einen genauen Aufschluss über die in der Probe vorhandenen Elemente.

REM Messungen wurden anfänglich von Jürgen Kraut, Hochschule Esslingen mit einem Zeiss LEO 1455VP durchgeführt und sind teilweise im Anhang zu finden. Auch die Kalium EDX-Analyse wurde am Zeiss LEO 1455VP durchgeführt. Die restlichen, im Hauptteil dieser Arbeit dargestellten Messungen, wurden mit einem Jeol FE REM (JSM-7200F) vom Autor aufgenommen (Abbildung 207). Das FE REM erreicht theoretisch Auflösungen (Herstellerangabe) von 1,2-1,6 nm bzw. 3 nm bei 15 kV. Als EDX Sensor diente ein Bruker Quantax EDS Detektor mit Esprit 2.1 Software. Das REM ermöglicht einen hohen Probenstrom, was vor allem bei Mappings von Vorteil ist.



Abbildung 207: Jeol JSM-7200F FE-REM der Hochschule Esslingen.

Die Proben wurden typischerweise mit leitfähigem Klebeband von Plano auf den REM Probenträgern fixiert. Es erfolgte keine Beschichtung der Proben. Für Ansichten in das Innere

der Membran, CCM oder MEA wurden die Proben für die REM Aufnahmen in flüssigem Stickstoff gebrochen oder per Ionenschnitt geschnitten und mit leitfähigem Klebeband an rechteckigen Probenhaltern fixiert. Die Anregungsenergien und der Arbeitsabstand sind in der Legende der jeweiligen Messung angegeben.

6.2.3 IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie zeigt die Schwingungen funktioneller Gruppen auf, welche durch Integration der Peaks auch quantitativ ist. Die Anregung der funktionellen Gruppen erfolgt über elektromagnetische Wellen im IR Bereich. Dabei werden charakteristisch bei bestimmten Wellenlängen die elektromagnetischen Wellen absorbiert. Mit der IR Spektroskopie wurde versucht die Veränderungen in der Polymerzusammensetzung festzustellen. Es wurde ein Bruker Alpha FT-IR-Spektrometer im abgeschwächte Totalreflexion (ATR, attenuated total reflection) -Modus verwendet.

6.3 Proben und Probenpräparation

6.3.1 Struktur des Ionomers

6.3.1.1 Sub-Monolagen

Für die Erzeugung nicht deckender Ionomerschichten wurden wässrige und hydroalkoholische Dispersionen von Nafion® und Aquivion® PFSA verwendet. Die Aquivion Dispersionen wurden von Solvay Speciality Polymers (Bollate, Italien) zur Verfügung gestellt.

Dispersionen mit „S“ im Namen sind chemisch stabilisiert. Nafion wurde über Sigma-Aldrich bezogen. Folgende in Tabelle 11 Dispersionen wurden verwendet:

Tabelle 11: Verwendete Ionomerdispersionen

Ionomerdispersion	Lösemittel	Konzentration (w/w%)	EW (g/mol (SO ₃ H))
D66-20BS	Wasser	20	660
D72-25BS	Wasser	25	720
D79-20BS	Wasser	20	790
D79-06A	Hydroalkoholisch	6	790
D83-24BS	Wasser	24	830
D83-24B	Wasser	24	830
D83-06A	Hydroalkoholisch	6	830
D87-25BS	Wasser	25	870
D98-20BS	Wasser	20	980
Nafion 1100	Hydroalkoholisch	5 und 20	1100
Nafion 1000	Hydroalkoholisch	10	1000

Die Dispersionen wurden mit ultrareinem Wasser auf 0,0025-0,005 %, für die wasserbasierter und mit Isopropanol für die hydroalkoholischer Ionomerdispersion verdünnt. Dieser Konzentrationsbereich wurde so gewählt, das noch genügend Moleküle auf der Oberfläche vorhanden waren, diese aber vereinzelt vorlagen. Die Verdünnung erfolgte nicht mit z.B. 80 % IPA und 20 % Wasser, wie es bei den hydroalkoholischen Dispersionen von Aquivion der Fall ist, da es vorgezogen wurde, das Ionomer/Wasser-Verhältnis konstant zu halten. Vor der Ionomerabscheidung wurden die Oberflächen aller Substrate durch AFM auf ihre Rauheit und Sauberkeit untersucht. Die von AFM bestimmten Ra-Rauheitswerte sind in Klammern angegeben. Die verwendeten Substrate waren folgende: Flammgeglühter Pt (110) - Kristall (Ra=0,2 nm), ein Pt-Sputterfilm auf Si (Ra=0,8 nm) mit einer Dicke von ~ 12 nm hergestellt von Dr.-Ing. Ruckdäschel (DLR, Stuttgart), ein Si-Wafer (Ra=0,1 nm), Glimmer (Ra=0,044 nm) und Graphen (Ra=0,023 nm). Bei den Substraten Glimmer und HOPG wurden jeweils durch Abziehen einer Schicht eine neue Oberfläche erzeugt. Die verdünnten Ionomerdispersionen wurden als Tropfen mit einer Pipette auf die Substrate aufgebracht und abgedeckt bei RT für eine Stunde getrocknet. Für die Bestimmung der Filmbildung wurde sofort, nachdem der Flüssigkeitsfilm nicht mehr unter dem Mikroskop sichtbar war, gemessen. Die Trocknung der restlichen wässrigen Proben erfolgte für mindestens eine

Stunde bei RT, mindestens für 10 Minuten bei den alkoholischen Verdünnungen. Die Messung im Multimode 8 AFM erfolgte im QNM-Modus mit Tap150 Spitzen und teilweise für höher aufgelöste Messungen mit SHR150 bei RT. Ein Schema der Proben ist in Abbildung 208 dargestellt.

Für Untersuchungen der Schwellung wurde die gasdichte Kammer des AFM geschlossen und die Luftfeuchte mit einem Zigarrenbefeuchter eingestellt (Cigar Oasis). Für Änderungen der Temperatur wurden ein Peltierelement (RT-250°C) in Verbindung mit dem TAC mit dem JVHC Scanner verwendet.



Abbildung 208: Schema der Trocknung der nicht deckenden Ionenschichten.

6.3.1.2 Ultra-Dünne Schichten

Es wurden ultra-dünne Ionenschichten vom Autor hergestellt und vermessen, als auch Proben, die von Dr. Paul in Vancouver hergestellt wurden, vermessen. Von Dr. Paul und Prof. Kuran wurden ultradünne Nafion®-Schichten auf Pt-beschichteten Siliziumwafern mit einer Ionomerdicke von 4 nm, 10 nm, 55 nm und 160 nm hergestellt. Die folgende Vorgehensweise ist angelehnt an die von Dr. Paul vom Autor durchgeführt worden.²⁷⁷ Es wurden verschiedene Verdünnungen (0,25%; 0,5%, 0,75%, 1% und 1,5%) aus Nafion- und Aquivion Dispersionen hergestellt. Als Substrat diente in diesem Fall Pt-Sputterschichten auf Si-Wafern. Für Messungen der Querleitfähigkeit wurden Bereiche des Platins mit einer Rasierklinge abgekratzt. Der Erfolg des Abkratzens wurde wiederum mit dem AFM untersucht, war aber auch optisch sichtbar. Die Substrate wurden für 24 h in den verdünnten Lösungen belassen, um eine Selbstorganisation der Schichten zu ermöglichen. Die überschüssige Lösung wurde danach mit Argon abgeblasen und die resultierende Schichtdicke nach Trocknung bei 80°C für 1 h, über ein Abkratzen mit den AFM-Spitzen direkt an der Messstelle bestimmt. Über ein mildes Abblasen ließen sich Schlieren erzeugen, welche eine Ermittlung der Eigenschaften der verschiedenen Schichtdicken an nur einer Messung ermöglichte. Um einen elektrischen Kontakt der Platinschicht mit dem Probenplättchen zu zulassen, wurde

dieser mit Leitsilber hergestellt. Eine andauernde Befeuchtung wurde über Glasfaserdochte mit einem Wasserreservoir ermöglicht. Die Befeuchtung der Schicht erfolgte dann ausgehend vom Docht über ein Filterpapier. Die Messungen der ionischen Leitfähigkeit erfolgte mit Platin beschichteten Spitzen (AC240TM) mit einem Bruker Multimode 8 AFM im PF-TUNA Modus, welcher simultan Strom und materialsensitive Informationen liefert. Für eine Aktivierung der ultra-dünnen Schichten aus Vancouver wurden die Proben bei 2,5 V, zwischen dem Platin-Rückkontakt der Probe und einem Platinblech gelegt, mit verdünnter Schwefelsäure (0,1 mol/l) benetzt und für 3 h betrieben. Alternativ wurden die Schichten direkt im AFM durch mehrfaches Messen einer Stelle aktiviert.

6.3.1.3 Dünne Schichten

Die dünnen Schichten wurden über ein Tauchziehverfahren hergestellt. Dabei wurden mit IPA gereinigte Glasobjektträger direkt in die Stammlösungen mit Ihrer jeweiligen Konzentration getaucht und mit konstanter Geschwindigkeit wieder herausgezogen. Die verwendeten Ionomerdispersionen sind in Tabelle 11 aufgeführt. Dabei ergaben sich Schichtdicken mit $> 1 \mu\text{m}$. Wichtig war es in diesem Fall homogene Schichten mit einer Schichtdicke über der von ultra-dünnen Schichten zu erzeugen. Die Schichten wurden bei der jeweils angegebenen Luftfeuchte mit SHR150 AFM-Spitzen mit dem Bruker Multimode 8 im QNM Modus gemessen.

Die Membranen wurden für die Untersuchung von Querschnitten in Polystyrol eingebettet. Es wurden Polystyrolplatten mit 2 mm Schichtstärke verwendet, welche mit Aceton angelöst wurden. Daraufhin wurde die Membran zwischen die Platten geklemmt und für mehrere Stunden bei RT getrocknet. Alternativ wurden die Membranen in Einbettmaterial (2K-PUR) eingebettet. Für Untersuchungen der Oberfläche wurden die Membranen auf mit Platin imprägniertes leitfähiges Klebeband aufgebracht oder mit Elektrodentinte auf eine GDL geklebt. Alternativ wurden die Membranen auf kommerzielle Elektroden mit $0,5 \text{ mgPt/cm}^2$ von ITM mit Nafiondispersionen aufgeklebt. Die Aktivität der kommerziellen Elektrode war am höchsten. Auch war die Adhäsion durch die Nafiondispersion am stabilsten bei den Messungen. Für Untersuchungen des Querschnitts wurden die Proben mit einem Mikrotom (Leitz, Großes Gefriermikrotom) geschnitten. In Abbildung 209 ist eine mikroskopische

Aufnahme eines Querschnittes von zwei Nafion 212 Membranen, die zwischen Polystyrolplatten eingebettet sind, dargestellt.

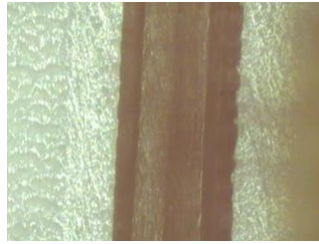


Abbildung 209: Mikroskopische Aufnahme von einem Querschnitt von zwei Nafion 212 Membranen zwischen Polystyrol eingebettet.

Die lokale Aktivierung wurde an Oberflächen von Nafion 212 Membranen durchgeführt, welche auf der oben genannten kommerziellen MEA aufgeklebt waren. Dabei wurde die Spitze an einer Stelle der Probe abgesetzt und eine Spannung angelegt. Der Verlauf des Stroms über die Zeit wurde aufgezeichnet. Dann wurde die Spitze in regelmäßigen Abständen von der Messtelle weggeführt und eine neue Aktivierung gestartet, um den Einflussbereich der Aktivierung abzuschätzen. Für Messung des Querstroms wurde die Apparatur in Abbildung 210 verwendet. Dabei kann direkt unter dem AFM eine Spannung zwischen den Elektroden angelegt werden. Die Elektroden wurden befeuchtet, um eine Entwicklung der Protonen zu ermöglichen.

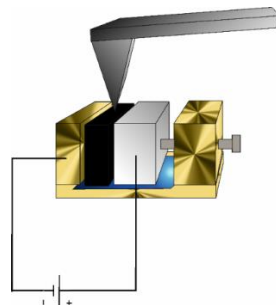


Abbildung 210: Apparatur zur Messung des Querstroms direkt im AFM.

6.3.2 Struktur der Katalytischen Schichten

Alle AFM-Messungen der katalytischen Schichten wurden mit einem Bruker Multimode 8 AFM, ausgestattet mit PeakForce QNM® und PeakForce TUNA® Tapping Mode, gemessen. Die Aufnahmen wurden an MEA-Querschnitten vor und nach dem Betrieb durchgeführt.

Die Schnitte erfolgten, bis auf wenige Ausnahmen (Ionenschnitte), welche im Text angegeben sind, mittels eines Mikrotoms (Leitz, Großes Gefriermikrotom). Die verwendeten CCMs bestanden aus einer verstärkten Ionermembran, entweder Nafion oder Aquivion als Ionomer. Das gleiche Ionomer war auch in den Elektroden vorhanden. Die Proben sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: CCM Proben

	Komm. MEA	MEA 1	MEA 4	MEA 4b	MEA 4c	MEA 5
Anode	JM Katalysator	40 % Pt/XC72R	HSA Pt/C	HSA Pt/C	HSA Pt/C	HSA Pt/C
Anodenbelastung, mg/cm ²	0,05	0,2	0,05	0,05	0,05	0,05
Kathode	JM Katalysator	Pt/XC72R	Pt/C	Pt/C	Pt/C	Pt/C
Kathodenbelastung, mg/cm ²	0,4	0,2	0,2	0,2	0,15	0,2
Membran	Nafion XL	Aquivion 20 µm	Aquivion 10 µm	Aquivion 10 µm	Aquivion 10 µm	Aquivion 10 µm
GDL	SGL 25BC	SGL 25BC	SGL 25BC	SGL 25BC	SGL 25BC	SGL 25BC

6.3.2.3 Präparation der MEA Proben

Die gealterten Proben wurden vom DLR, Stuttgart oder vom ZSW, Ulm nach Teststandbetrieb geliefert.

Die Proben wurden anfangs auch, wie die Membranen, zwischen Polystyrolplatten eingebettet. Die zweite Methode bestand darin die CCMs in hochviskoses Teromix (BASF, Ludwigshafen, Deutschland) einzubetten, welches eine stabilere Verbindung zwischen CCM und Einbettmaterial erlaubte. Die Vermischung der zwei Komponenten muss ausreichend lange >5 Min erfolgen, dass die Viskosität schon deutlich erhöht ist. Für Untersuchungen der Ausdehnung der gesamten Elektrode wurden die CCMs nur einseitig eingebettet. Zusätzlich wurden Proben in 30 Minuten, als Film aufgebrauchte PUR-Polymere eingebettet. So ist die Adhäsion noch ausreichend, ein infiltrieren wird aber komplett verhindert. Die Oberflächen der CCMs wurden durch ein Aufkleben mit leitfähigem doppelseitigem Klebeband und zusätzlichem Kontakt von der Oberfläche zum Probenteller, der auch mit leitfähigem Klebeband hergestellt wurde, vermessen.

6.3.2.3 Messungen der katalytischen Schichten

Die Querschnitte wurden nach Einbettung der MEA in Polystyrol oder 2-Komponenten-Polyurethan (Teromix, BASF) zur Stabilisierung mittels Mikrotoms geschnitten. Vor der AFM-Messung wurden die für die AFM-Analyse vorgesehenen Querschnitte für 2 Wochen in einer gasdichten Kammer bei der vorgesehenen relativen Luftfeuchtigkeit ausgeglichen. Zur Kontrolle der Luftfeuchtigkeit wurden die Proben in einer versiegelten Box zusammen mit einem Hygrometer gemessen. Zur Messung eines elektronischen Stromes wurde eine Spannung von 0,01-0,1 V angelegt. Ionenstrommessungen wurden bei feuchten Bedingungen mit einer angelegten Spannung von ca. 1,5 V, bezogen auf den Rückkontakt, durchgeführt. Der Strom wurde durch den eingebauten Lock-In-Verstärker gemittelt. Im PeakForce QNM®-Modus wurden immer zusätzlich zur Höheninformation die mechanischen Eigenschaften wie Haftkraft, Steifigkeit (DMT-Modul) und Deformation ausgewertet. Das Oberflächenpotential wurde im KPFM-Modus gemessen, wobei teilweise zusätzlich eine Spannung zwischen den beiden Elektroden im Querschnitt, durch eine Batterie, angelegt wurde. Ein Peltierelement unterhalb der Probe wurde zum Heizen verwendet.

Die Ionomer-Schichtdickenverteilung wurde aus der Analyse von Adhäsionsmessungen, gemessen mit dem AFM mit SHR150 Spitzen, abgeleitet. Als Maß für die Schichtdicke wurde der Abstand zwischen den Wendepunkten des Adhäsionsprofils gemessen. Dafür wurden alle Schichten auf einer Fläche von 1 μm^2 ausgewertet, was ca. 100-500 Schichten entspricht. In Abbildung 211 sind die verschiedenen Schnitttechniken als REM Messungen dargestellt.

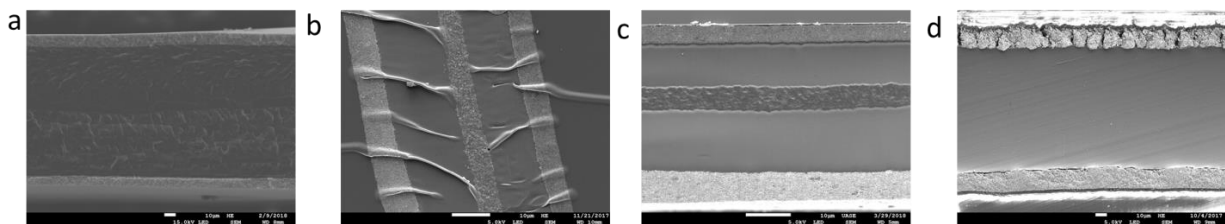


Abbildung 211: a) Stickstoffbruch, b) Ultra-Mikrotomie, c) Ionenschnitt und d) Mikrotomschnitt (Eingebettet in Araldite 502)

Der Stickstoffbruch ist vor allem für REM Messungen eine ausreichend gute Technik. Diese hat den Vorteil, dass keine zusätzliche Substanz (außer des flüssigen Stickstoffes) verwendet werden muss. Für die Ultramikrotomie muss die Probe sehr gut eingebettet werden, um einen stabilen Schnitt zu ermöglichen. Für die Ionenschnitte wurden die Proben zwischen

zwei Siliziumwafern eingebettet. Einfache Mikrotomie kann auch an weniger stark eingebetteten Proben verwendet werden. Alle drei Schnitttechniken zeigten eine ausreichend flache Oberfläche für die AFM-Messungen.

Die unterschiedlichen Einbettvarianten sind in Abbildung 212 dargestellt und waren alle für die geplanten Untersuchungen zu verwenden. Im Vergleich zu niedrigviskosen Einbettmaterialien werden hier die katalytischen Schichten nicht oder nur teilweise infiltriert.

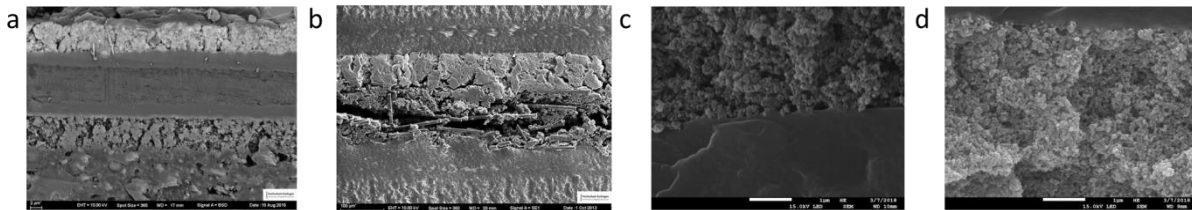


Abbildung 212: a) Teromix, b) Polystyrolplatten, c) PUR 1512 und d) PUR 1506.

6.3.2.3 Untersuchungen der Degradation

Austausch der Protonen mit Kalium

Für den Protonenaustausch wurden die MEAs in einer 1 M KOH-Lösung für 24 h gelagert, mit ultrareinem Wasser gespült und nach der Trocknung an verschiedenen Stellen eines Stickstoffbruchs mit EDX analysiert. Es wurden von der Anode der untertriebenen MEA 4, nach 235 h und der nach 1100 h betriebenen MEA 4 jeweils 10 Stellen gemessen und mit Esprit 2.1 ausgewertet. Daraufhin wurde der Mittelwert für die jeweilige Probe gebildet und gegen die Betriebsdauer aufgetragen.

FT-IR

Für die Probenmessungen wurden bei den betriebenen MEAs sorgfältig die GDLs entfernt. Es wurde ein Bruker Alpha FT-IR-Spektrometer im abgeschwächte Totalreflexions (engl. attenuated total reflection ATR,) -Modus verwendet. Bei einem FT-IR-Spektrometer werden die Wellenlängen nicht einzeln nacheinander gemessen, sondern es wird ein Interferogramm aufgenommen, welches durch Fourier-Transformation in ein IR-Spektrum

transformiert wird. Der ATR-Modus kann auch für Proben, die nicht durchstrahlt werden können, verwendet werden. Das IR-Spektrum wurde im Bereich von 4000 bis 800 cm^{-1} aufgenommen. Nach der Korrektur der Basislinie mit der Gummibandmethode wurden die Peaks mit der OPUS-Software integriert. Es wurde ein Mittelwert von über 10 Messungen je Probe gebildet und der Standardfehler des Mittelwertes für ein Konfidenzniveau von 68% berechnet. Für die Messungen des Ionergehaltes der MEA Proben vor und nach Betrieb wurden die GDL sauber von den CCMs getrennt. Die CCM wurden sowohl auf der Anoden- als auch der Kathodenseite an 10 verschiedenen Stellen gemessen. Für die Untersuchungen wurde ein Bruker Alpha IR-Spektrometer verwendet.

Anhang

A 1 Grundlagen

In Abbildung A 1 sind REM Aufnahmen von verschiedenen GDLs mit hoher und niedriger Hydrophobierung dargestellt. Man sieht deutlich die Kohlefasern sowie die Bedeckung mit PTFE. Über Fluor EDX-Mapping wurde bei verschiedenen GDL bewiesen, dass es sich bei dem Belag der Kohlefasern um fluorhaltiges Material, also höchstwahrscheinlich PTFE handelt.

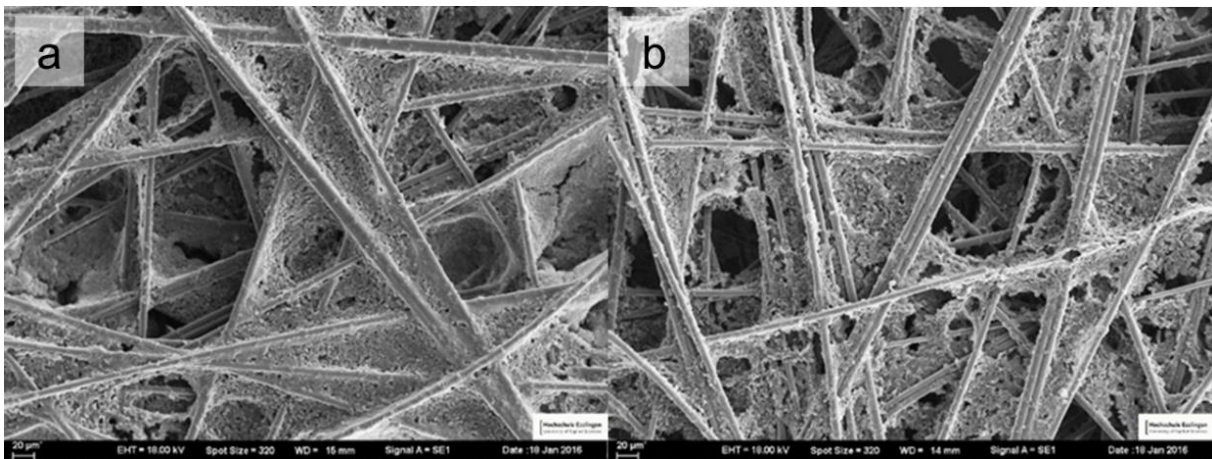


Abbildung A 1: REM Aufnahmen von GDLs mit verschiedener Hydrophobierung: a) Hoher Anteil an PTFE und b) niedriger Anteil an PTFE.

In Tabelle A 1 ist ein Vergleich einiger am Markt erhältlicher PFSA Ionomere dargestellt. Die PFSA Ionomere haben alle dieselbe Grundstruktur und unterscheiden sich nur im EW und der Länge der Seitenketten. Dabei sind die PFSA von Aquivion und Ashai die mit den kürzesten Seitenketten und auch dem niedrigsten verfügbaren EW. Theoretisch bieten diese Ionomere also die höchste ionische Leitfähigkeit, aber die geringste mechanische Stabilität.

Tabelle A 1: Vergleich der verschiedenen PFSA Ionomere

Name	Hersteller	x	y
Nafion	DuPont	1	2
Hyflon/ Aquivion	Dow/Solvay	0	2
Aciplex	Ashai	0-3	2-5

Anhang

Fumion F	Fumatech	1	2
Flemion	Asahi	0-1	1-5
3M	3M	0	4

Die Analyse von Ionomeren kann mit SAXS erfolgen, wie im Hauptteil beschrieben wurde. Eine Beispielmessung an Nafion von Gebel et al.³⁹ ist in Abbildung A 2 dargestellt. Man sieht den Ionomerpeak und je nach Kristallinität zusätzlich einen Bereich für die Matrix des Ionomers.

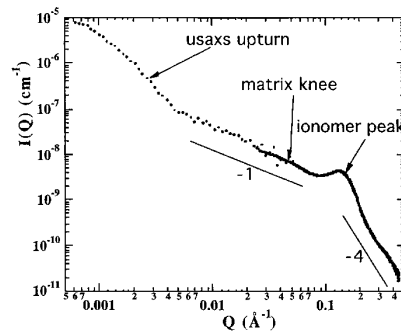


Abbildung A 2: SAXS Messung von Nafion SAXS.³⁹

A 2 Struktur des Ionomers

Sub-Monolagen

Die Rauheiten der verwendeten Substrate sind in Abbildung A 3 dargestellt.

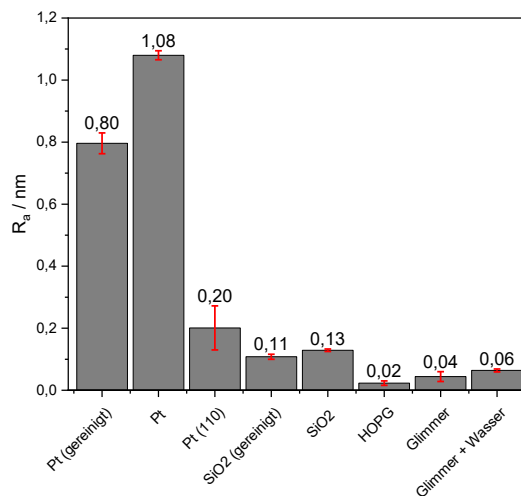


Abbildung A 3: Rauheiten der verwendeten Substrate

Ultra-dünne Schichten

Die Schichtdicke für Nafion in Abhängigkeit der Konzentration ist in Abbildung A 4 dargestellt. Ein Anstieg der Schichtdicke mit höheren Konzentrationen war sichtbar.

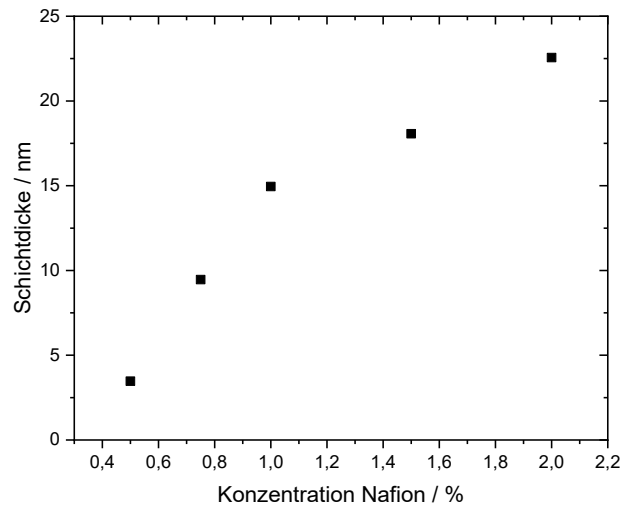


Abbildung A 4: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration in der Ionomerdispersion.

Der Anstieg der Schichtdicke war langsamer, als bei Proben von Dr. Paul (Abbildung A 5).⁴⁰ Der Schritt des Abblasens der überschüssigen Lösung scheint einen starken Einfluss auf die resultierende Schichtdicke zu haben.

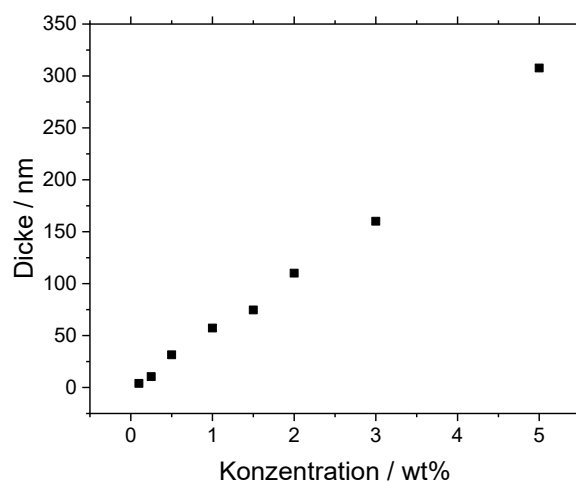


Abbildung A 5: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration in der Dispersion. Messung und Auswertung von Dr. Paul.⁸⁵

Die Schichtdicke in den Elektroden könnte also durch die Konzentration in der Tinte gesteuert werden. Allerdings können zusätzliche Faktoren die resultierende Dicke des Ionomers in den Elektroden beeinflussen. Das Beschichtungsverfahren wie z.B. Trockensprühen³¹⁴, Nasssprühen oder Druckverfahren könnte ein weiteren Einfluss haben, wie auch die abschließende MEA-Bearbeitung. Die meisten MEAs werden nach dem Aufbringen der Tinte noch heißgepresst, um unter anderem eine höhere Stabilität der MEA zu erreichen. Die Erwärmung über die Glasstemperatur unter hohem Druck verändert die Ionomer-Schichten in den Elektroden höchstwahrscheinlich weiter. Es kann davon ausgegangen werden, dass unter den Bedingungen von hoher Temperatur und Druck eine lamellare Ionomerstruktur, gegenüber einer clusterartigen bevorzugt wird. Dieser Prozess muss noch weiter untersucht werden. Im Folgenden sollen die Eigenschaften der einzelnen Schichtdicken besprochen werden. Die kleinste Schichtdicke, die einen durchgängigen Film gebildet wurde von Devproshad et al. beschrieben.³¹⁵

A 3 REM Messungen der verwendeten MEAs an Stickstoffbrüchen

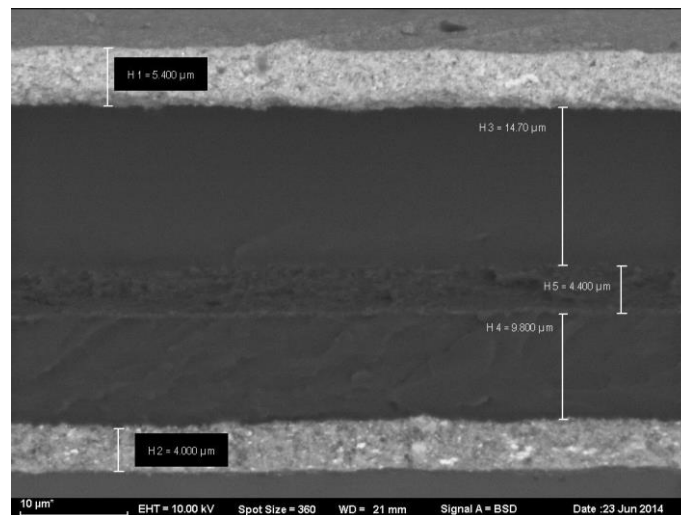


Abbildung A 6: Kommerzielle MEA vor dem Betrieb.

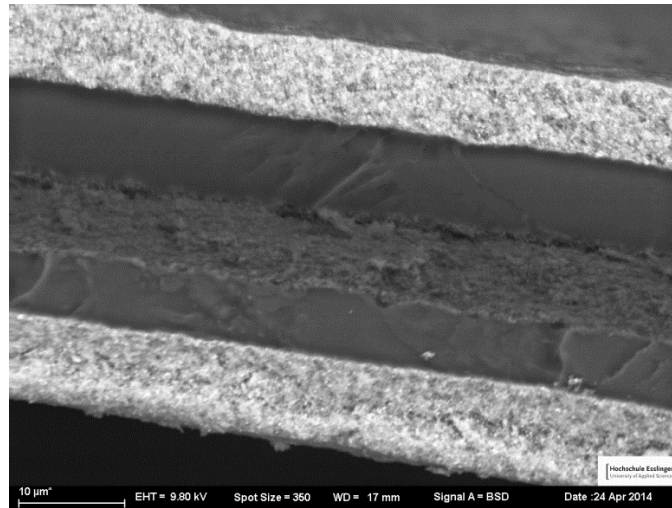


Abbildung A 7: MEA1 vor dem Betrieb.

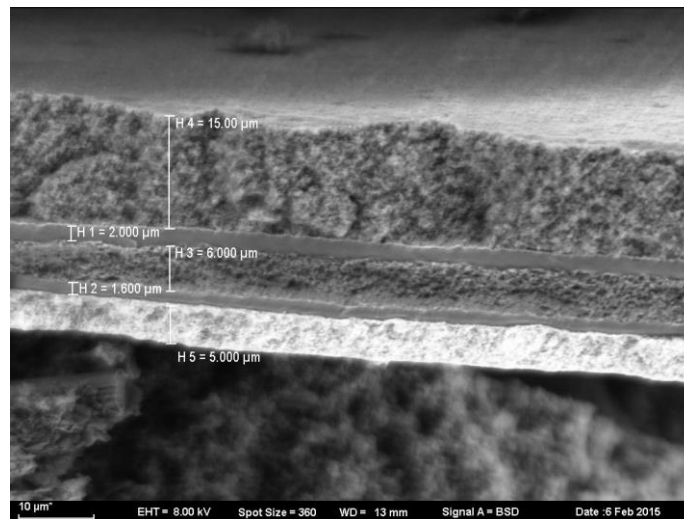


Abbildung A 8: MEA 4 vor dem Betrieb.

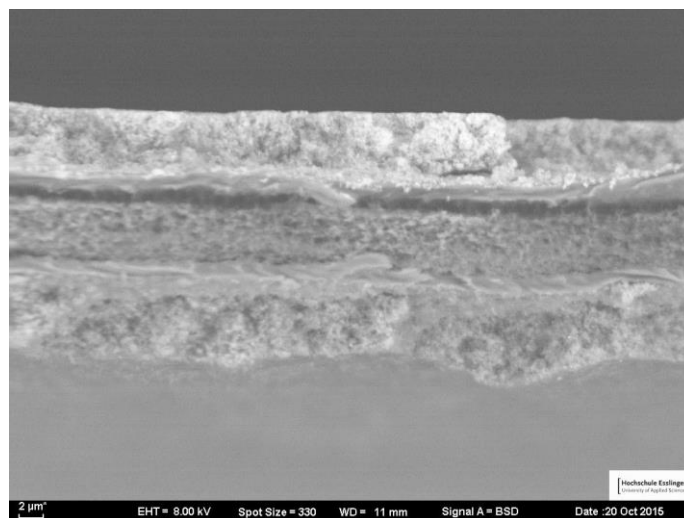


Abbildung A 9: MEA 4b vor dem Betrieb.

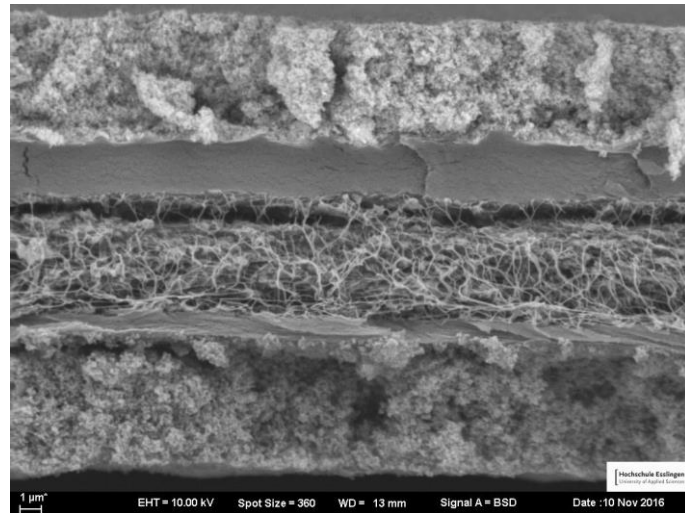


Abbildung A 10: MEA 4c vor dem Betrieb.

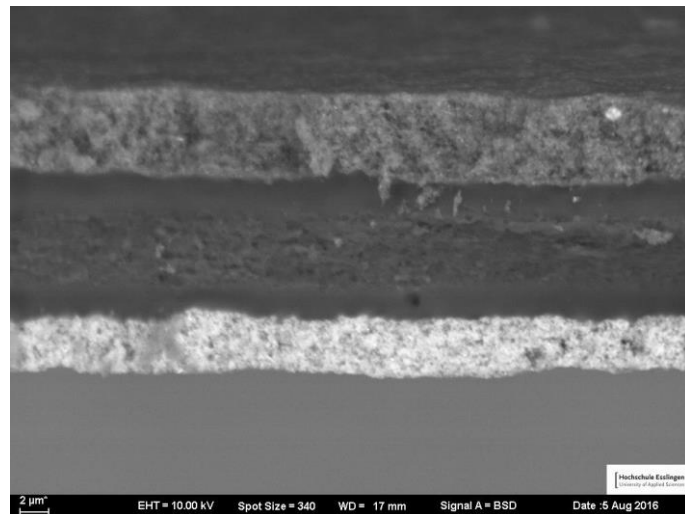


Abbildung A 11: MEA5 vor dem Betrieb.

A 4 Struktur der Elektroden

Abbildung A 12 zeigt einen Querschnitt von MEA 4 als AFM Messung mit 3D-Topografie, Steifigkeit und Strommessung der Elektroden. In dieser Messung sind alle Bereiche der CCM zu erkennen: Elektroden, Ionomer und Verstärkung.

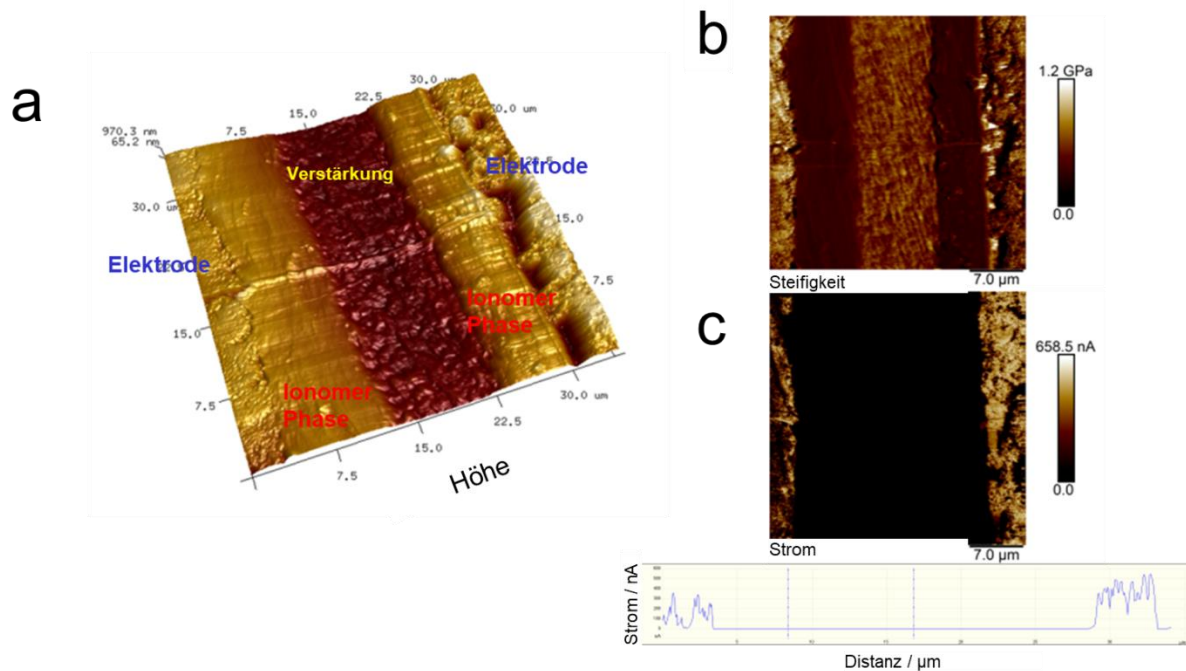


Abbildung A 12: Querschnitt von MEA 4 mit: a) 3D Topografie, b) Steifigkeit und c) Strom

Die Auswertung der Ionomerschichten für MEA 4 bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle A 2 dargestellt.

Tabelle A 2: Auswertung der Ionomerschichten bei verschiedenen Temperaturen.

	Mittelwert	Standardabweichung	SE des werts	Mittelwert	Modus	Minimum	Median	Maximum
25°C	6,9	2,7	0,3		5,8	3,0	6,3	20,0
45°C	8,0	2,9	0,3		5,9	2,5	7,7	18,2
55°C	8,8	3,0	0,3		6,2	3,7	8,2	18,5
65°C	9,8	3,2	0,4		6,9	4,1	9,8	17,0
75°C	12,1	4,8	0,6		9,8	6,5	10,5	30,6
25°C nach dT	8,3	2,9	0,3		7,8	2,4	7,8	25,0

Die Ionomerschichtdicken für beide Elektroden von MEA 4 bei unterschiedlichen Luftfeuchten und Betriebsdauer sind in Tabelle A 3 dargestellt.

Anhang

Tabelle A 3: Ionenschichtdicken MEA 4

	Betriebs- dauer / h	RH / %	Mittelwert / nm	Standard- Abwei- chung / nm	Fehler / nm	Median nm	Modus Lognormal / nm	Fehler / nm
Anode	0	30	6,6	2,0	0,2	6,4	5,6	0,5
Anode	0	40	6,9	2,1	0,1	6,7	6,0	0,3
Anode	0	60	7,7	1,9	0,1	7,5	7,0	0,1
Anode	0	80	7,5	1,7	0,1	7,5	6,9	0,1
Anode	235	30	6,8	2,1	0,2	6,6	5,9	0,2
Anode	235	40	6,8	2,0	0,2	6,3	5,9	0,2
Anode	235	60	8,0	2,1	0,2	7,8	7,2	0,3
Anode	235	80	7,7	2,3	0,2	7,1	6,8	0,3
Anode	1100	30	5,3	1,2	0,1	5,0	4,9	0,2
Anode	1100	40	5,7	1,7	0,1	5,5	4,9	0,1
Anode	1100	60	5,8	1,6	0,1	5,8	5,3	0,1
Anode	1100	80	5,8	1,9	0,1	5,3	5,0	0,1
Kathode	0	30	7,0	2,1	0,2	6,8	6,2	0,2
Kathode	0	40	7,4	2,1	0,1	7,0	6,6	0,2
Kathode	0	60	7,9	1,8	0,1	8,0	7,2	0,1
Kathode	0	80	8,5	1,9	0,1	8,6	7,8	0,2
Kathode	235	30	6,3	1,6	0,2	6,2	5,7	0,1
Kathode	235	40	6,7	1,6	0,1	6,6	6,1	0,1
Kathode	235	60	7,7	2,2	0,1	7,3	6,7	0,3
Kathode	235	80	6,9	1,8	0,1	6,6	6,7	0,2
Kathode	1100	30	5,9	1,7	0,1	5,9	5,2	1,9
Kathode	1100	40	6,2	2,0	0,2	5,9	5,3	0,2
Kathode	1100	60	6,5	1,9	0,1	6,1	5,7	0,3
Kathode	1100	80	6,7	1,9	0,2	6,6	6,0	0,3

In Abbildung A 13 ist das segmentierte PCB in einem Foto vom DLR dargestellt.

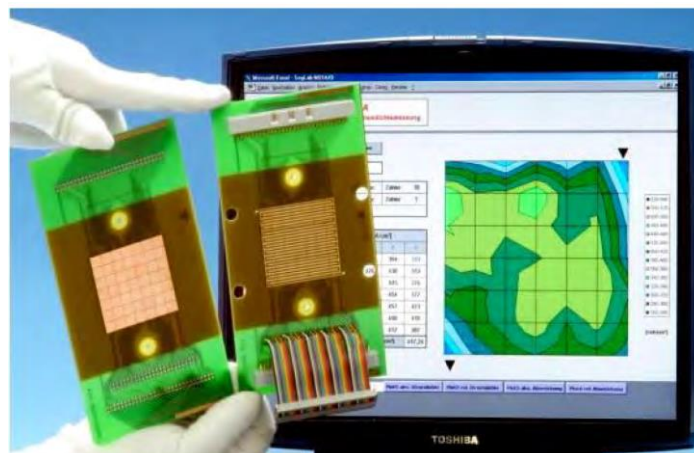


Abbildung A 13: PCB (Foto DLR)

In Abbildung A 14 ist eine Übersicht der Testzyklen für die Tests der Platinablagerungen zur Korrelation der Stromdichte mit der lokalen Degradation über den Einsatz des segmentierten PCB dargestellt.

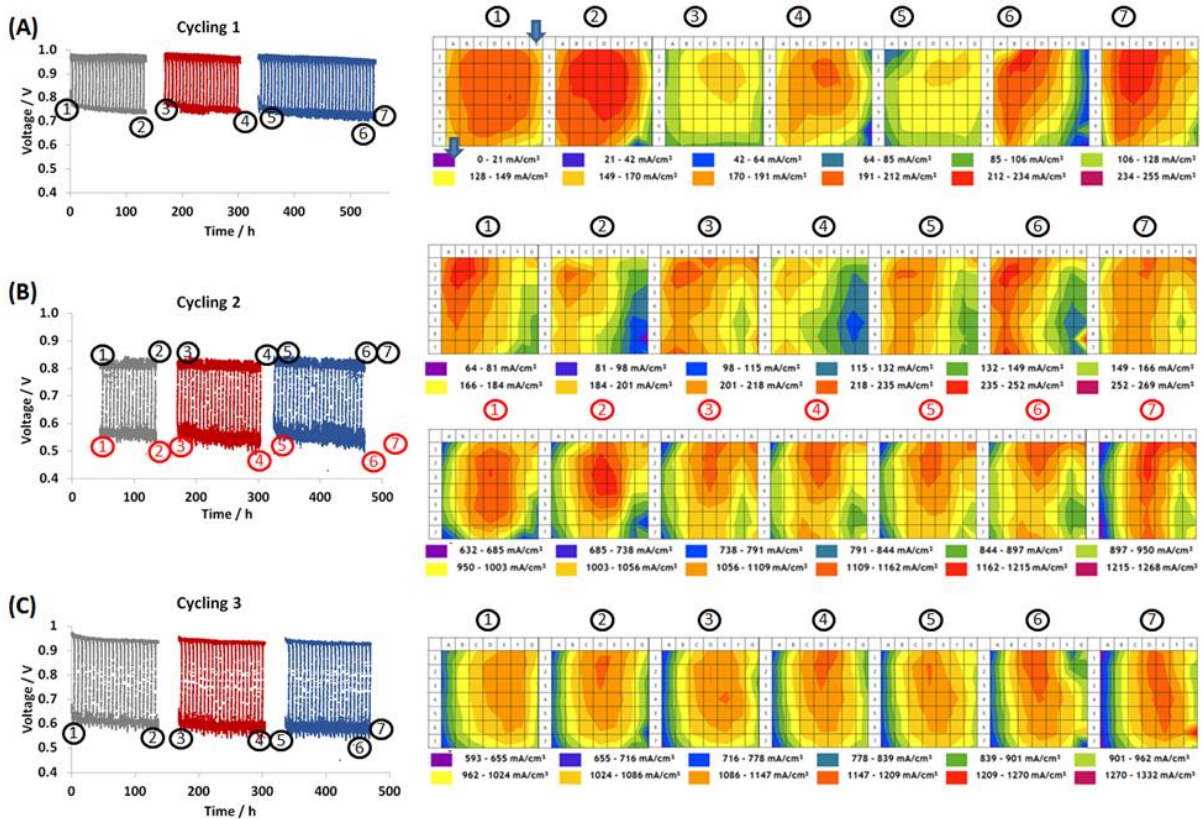


Abbildung A 14: Übersicht der Testzyklen für die Tests der Platinablagerungen zur Korrelation der Stromdichte mit der lokalen Degradation über den Einsatz des segmentierten PCB.

Abbildung A 15 zeigt Platinablagerungen auf der Anodenseite (Cycling 3 – EoT).

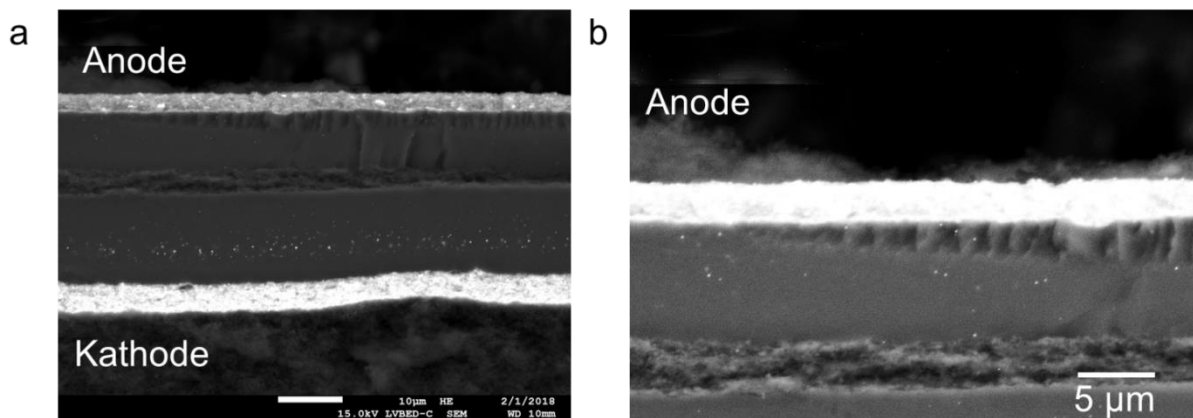


Abbildung A 15: Platinablagerungen in der Membran an der Anodenseite.

A 5 Identifikation von Platin mit KPFM

Der folgende Abschnitt beschreibt die Untersuchung von betriebenen MEAs mit KPFM und wurde teilweise schon als ECST veröffentlicht.²⁶¹ Mit dem AFM kann das Oberflächenpotential, in Bezug auf die AFM Spitze, gemessen werden. Durch einen speziellen Versuchsaufbau, welcher auch für die Messung des Querstroms verwendet wurde, kann eine Spannung zwischen den Elektroden angelegt werden. Ein Ähnlicher Versuchsaufbau wurde in folgenden Arbeiten auch für die Analyse von Raumladungszonen in Solarzellenmaterialien verwendet. In Abbildung A 16 ist das Oberflächenpotential der experimentellen MEA 1, ohne angelegte Spannung zwischen den Elektroden, auf der 3D Höhe dargestellt und in b ist der Potentialverlauf über die Grenzfläche Elektrode-Membran geplottet.

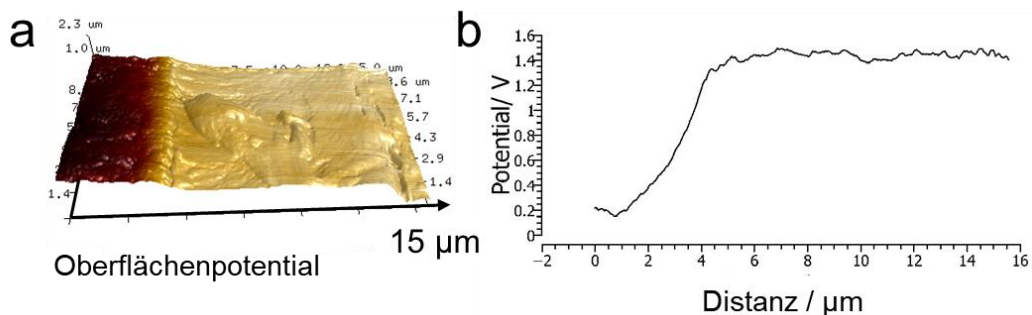


Abbildung A 16: Oberflächenpotential gemessen mit KPFM an einer neuen MEA: a) Potential über die 3-D Höhe und b) Verlauf des Potentials über die Grenzfläche.

Es wurde ein homogenes Potential für die Membran und ein niedrigeres Potential für die Elektroden gemessen. Im Folgenden wird der Einfluss des Brennstoffzellenbetriebs auf das Oberflächenpotential beschrieben. Eine am DLR betriebene MEA mit Nafion Membran ist in Abbildung A 17 dargestellt.

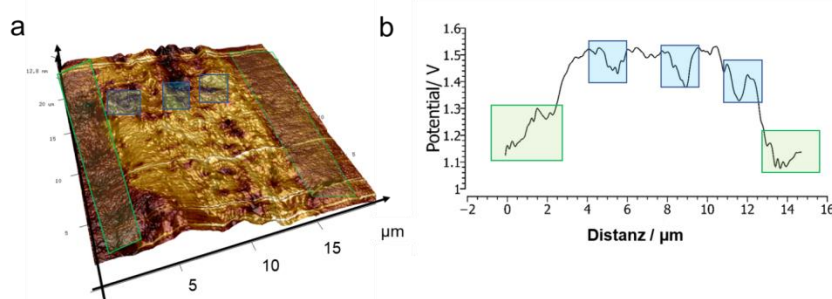


Abbildung A 17: Oberflächenpotential einer betriebenen MEA: a) Potential über die 3-D Höhe und b) Verlauf des Potentials über die MEA.

In Abbildung A 17a ist das Potential auf der 3D Höhe dargestellt und in Abbildung A 17b der Potentialverlauf über die ganze MEA gegen die gemessene Distanz aufgetragen. Die Elektroden konnten deutlich von der Membran durch das niedrigere Potential in Bezug zur AFM Spitze zu erkannt werden. Platinablagerungen können in der Membran durch ein niedrigeres Potential, als das der Membran festgestellt werden und sind in Abbildung A 17 blau markiert.

Als nächster Schritt wurde zwischen den zwei isolierten Elektroden eine Spannung durch eine Batterie angelegt. Man konnte an den Elektroden einen linearen Spannungsabfall feststellen. Über die Membran blieb die Spannung nahezu konstant. In Abbildung A 18 ist das Oberflächenpotential über die MEA nach dem Betrieb als 3D Darstellung gezeigt. Zwischen den Elektroden wurde eine Spannung von 3,2 V angelegt. Durch Verwendung von KPFM konnte die angelegte Spannung direkt gemessen werden, da das AFM versucht diese zu nullen, wie in den Grundlagen im Anhang beschrieben wurde. Für zwei verschiedene Positionen wurde die Potentialverteilung über die MEA dem Potentialbild überlagert. Die obere Linie kreuzt einen platinreichen Bereich: An dieser Stelle sinkt das Oberflächenpotential, wie an der Probe ohne zusätzlich angelegte Spannung, deutlich ab. Die untere Zeile zeigt das Membranpotential an einer Stelle, an der kein Platin gemessen wurden, hier bleibt das Potential linear über die Membran.

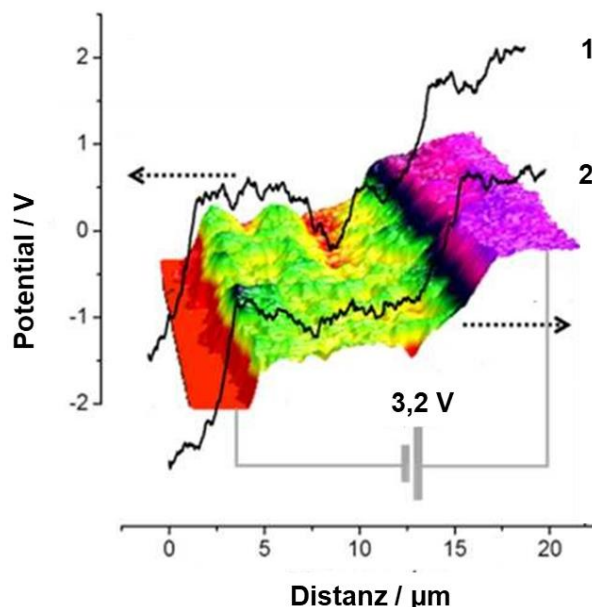


Abbildung A 18: Potentialverlauf mit angelegter Spannung.

A 6 AFM-Analyse der MPL

Als Maß für den Verlust der PTFE-Abdeckung wurde die leitfähige Fläche aus AFM-Stromabbildungen von $1 \mu\text{m}^2$ für neue und betriebene MPLs aus verschiedenen MEAs bewertet. Eine höhere Leitfläche deutet auf einen höheren PTFE-Verlust hin (Abbildung A 19).

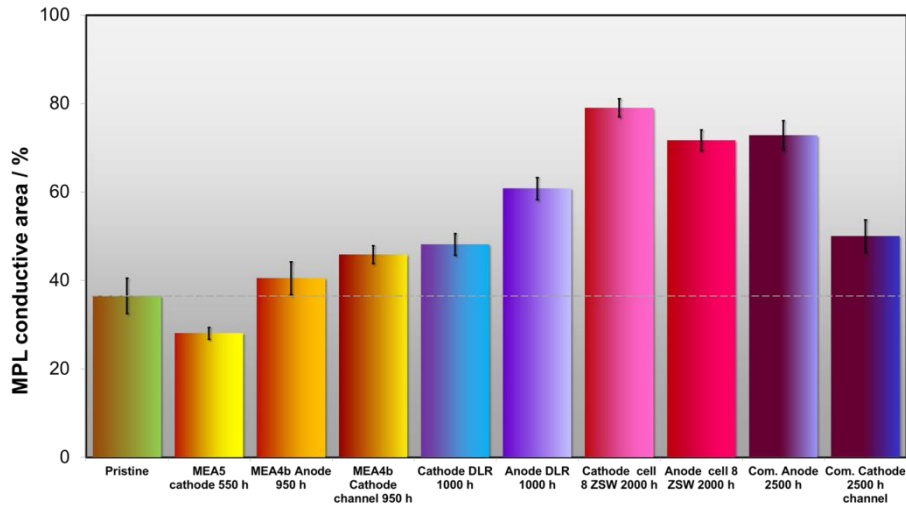


Abbildung A 19: Leitfähige Fläche der MPLs vor und nach Betrieb.

IMPACT SGL 25 BC GDL wurden sorgfältig von der MEA getrennt und die MPL wurde mit materialempfindlichem AFM gemessen, neu und nach dem Betrieb. Als Beispiel ist in Abbildung A 20 die MPL nach Betrieb mit MEA 4b gezeigt.

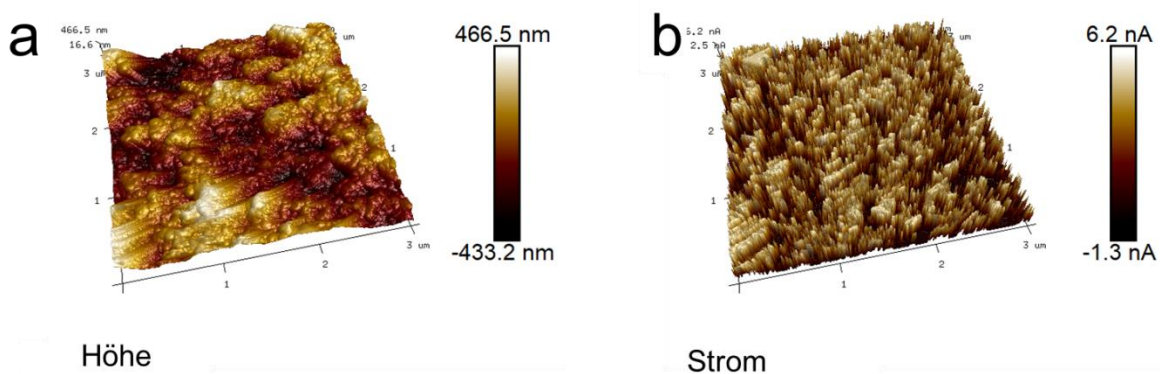


Abbildung A 20: MEA 4b MPL nach Betrieb (gemessen mit dem AFM): a) Höhe und b) Strom

A 7 Modellierung von PEMFC Elektroden

Abbildung A 21 zeigt die Punktdiagramme der Ergebnisse für die ionische Leitfähigkeit und den Widerstand. Es sind die Komprimierung, die Ionenschichtdicke $l(D)$, die Ionenerbedeckung $l(B)$ und die Bedeckung mit freiem Wasser $W(F)$ aufgetragen.

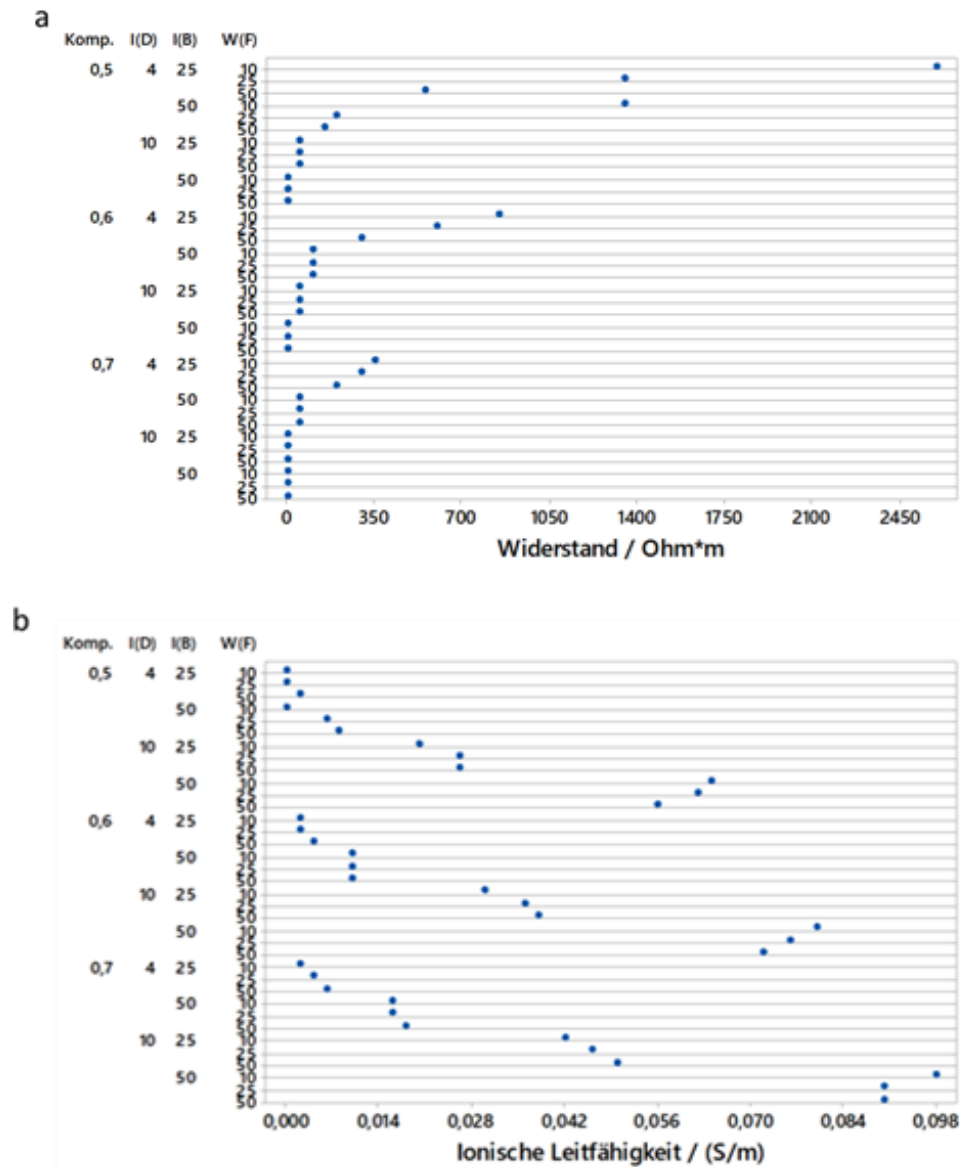


Abbildung A 21: Punktdiagramme für: a) Ionischen Widerstand und b) ionische Leitfähigkeit

Die Bedeckung der Oberflächen mit freiem Wasser spielt bei geringen Leitfähigkeiten eine größere Rolle. Die Werte der Leitfähigkeit nehmen bei geringer Komprimierung und niedriger Schichtdicke sehr kleine Werte an. Dies wird im Modell bei Betrachtung des ionischen Widerstands deutlicher. Das freie Wasser hat bei den Modellelektroden, bei denen durch

die tiefen Punkte der anderen Faktoren (4 nm Ionomerschichtdicke, 25 % Ionomerbedeckung und Faktor 0,5 Komprimierung) eine geringe Leitfähigkeit existiert, einen großen positiven Einfluss. Am deutlichsten ist der Einfluss des freien Wassers auf eine Reduzierung des ionischen Widerstands bei einer Ionomerschichtdicke von 4 nm und geringer Bedeckung mit Ionomer zu erkennen (Abbildung A 21a). Dies kann durch den Umstand erklärt werden, dass das freie Wasser nur bei nicht ausreichendem ionischem Netzwerk in den Elektroden einen positiven Einfluss auf einen niedrigen Widerstand in den Elektroden zeigt und dafür nötig ist. Dies wurde auch in der Literatur beschrieben, dass Elektroden ohne Ionomer kritischer auf die Befeuchtung reagieren. Bei höherer Bedeckung, Ionomerschichtdicke oder Komprimierung nimmt der Einfluss des freien Wassers ab, bis sich der Effekt sogar umkehrt. Bei 10 nm Ionomerschichten mit 50 % Ionomerbedeckung der Agglomerate mit Ionomer zeigte sich eine Abnahme der Leitfähigkeit durch einen höheren Anteil an freiem Wasser. Das freie Wasser verhindert im Modell einen direkten Kontakt zwischen den höher leitfähigen ionischen Schichten.

Das Wechselwirkungsdiagramm für alle im Modell (3.3.2.1.1) enthaltenen Faktoren mit der ionischen Leitfähigkeit als Antwort ist in Abbildung A 22 dargestellt. Das Wechselwirkungsdiagramm gibt Aufschluss darüber, ob das Ergebnis einer Stufe eines Faktors von der Stufe eines anderen Faktors abhängig ist. Dies ist durch nicht parallel verlaufende Linien zu erkennen, je mehr die Steigung abweicht, desto höher ist die Wechselwirkung.

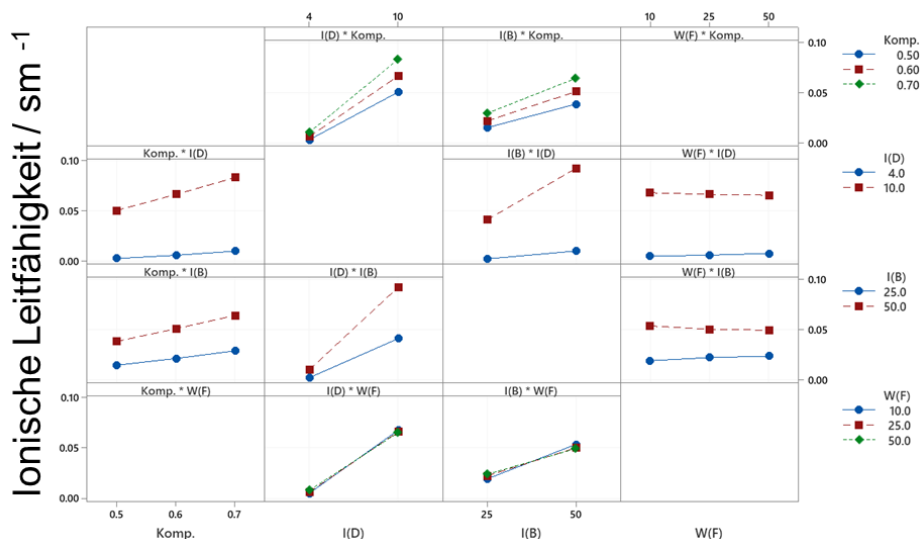


Abbildung A 22: Wechselwirkungsdiagramm mit der ionischen Leitfähigkeit als Antwort.

Anhang

Die Ergebnisse der GeoDict Simulation für das Modell (3.3.2.1.1) sind in Tabelle A 4 aufgelistet.

Tabelle A 4: Ergebnisse der Simulation der ionischen Leitfähigkeit

StdRfolge	Komp.	l(D)	l(B)	W(F)	Ω/Ω_m	S/m
1	0,5	4	25	10	2,58E+03	3,87E-04
2	0,5	4	25	25	1,35E+03	7,43E-04
3	0,5	4	25	50	5,42E+02	1,84E-03
4	0,5	4	50	10	2,34E+02	4,27E-03
5	0,5	4	50	25	1,87E+02	5,35E-03
6	0,5	4	50	50	1,38E+02	7,25E-03
7	0,5	10	25	10	4,77E+01	2,10E-02
8	0,5	10	25	25	3,73E+01	2,68E-02
9	0,5	10	25	50	3,92E+01	2,55E-02
10	0,5	10	50	10	1,59E+01	6,30E-02
11	0,5	10	50	25	1,63E+01	6,14E-02
12	0,5	10	50	50	1,81E+01	5,52E-02
13	0,6	4	25	10	8,44E+02	1,19E-03
14	0,6	4	25	25	6,05E+02	1,65E-03
15	0,6	4	25	50	3,09E+02	3,24E-03
16	0,6	4	50	10	1,09E+02	9,19E-03
17	0,6	4	50	25	1,06E+02	9,42E-03
18	0,6	4	50	50	9,23E+01	1,08E-02
19	0,6	10	25	10	3,38E+01	2,96E-02
20	0,6	10	25	25	2,78E+01	3,60E-02
21	0,6	10	25	50	2,63E+01	3,81E-02
22	0,6	10	50	10	1,24E+01	8,09E-02
23	0,6	10	50	25	1,32E+01	7,57E-02
24	0,6	10	50	50	1,37E+01	7,30E-02
25	0,7	4	25	10	3,75E+02	2,67E-03
26	0,7	4	25	25	2,89E+02	3,46E-03
27	0,7	4	25	50	1,78E+02	5,63E-03
28	0,7	4	50	10	6,58E+01	1,52E-02
29	0,7	4	50	25	6,39E+01	1,57E-02
30	0,7	4	50	50	5,68E+01	1,76E-02
31	0,7	10	25	10	2,35E+01	4,25E-02
32	0,7	10	25	25	2,19E+01	4,57E-02
33	0,7	10	25	50	1,99E+01	5,02E-02
34	0,7	10	50	10	1,01E+01	9,90E-02
35	0,7	10	50	25	1,11E+01	9,00E-02
36	0,7	10	50	50	1,11E+01	8,98E-02

Anhang

Die Ergebnisse der GeoDict Simulation für das Modell (3.3.2.1.2) sind in Tabelle A 5 aufgelistet.

Tabelle A 5: Ergebnisse der Simulation der ionischen Leitfähigkeit

StdR- folge	I(Rho)	W(D)	WI(D)	$\Omega/\Omega m$	S/m
49	85	1	1	3,27E+02	3,06E-03
50	85	1	2	9,75E+01	1,03E-02
51	85	2	1	1,93E+02	5,19E-03
52	85	2	2	5,51E+01	1,81E-02
53	85	3	1	1,27E+02	7,87E-03
54	85	3	2	3,80E+01	2,63E-02
55	92	1	1	4,04E+02	2,47E-03
56	92	1	2	1,14E+02	8,77E-03
57	92	2	1	2,21E+02	4,52E-03
58	92	2	2	6,39E+01	1,56E-02
59	92	3	1	1,32E+02	7,55E-03
60	92	3	2	4,33E+01	2,31E-02
61	99	1	1	5,03E+02	1,99E-03
62	99	1	2	1,79E+02	5,60E-03
63	99	2	1	2,96E+02	3,38E-03
64	99	2	2	9,20E+01	1,09E-02
65	99	3	1	1,61E+02	6,20E-03
66	99	3	2	5,58E+01	1,79E-02

Die Ergebnisse des Einflusses größerer Ionomeragglomerate und des Agglomeratdurchmessers auf den ionischen Widerstand (3.3.2.1.3) sind in Tabelle A 6 aufgelistet.

Tabelle A 6: Ergebnisse der Simulation der ionischen Leitfähigkeit

StdR- folge	Komp.	Agg. Durchm.	Binder	$\Omega/\Omega m$	S/m
37	0,5	57	0	1,87E+02	5,35E-03
38	0,5	57	5	3,53E+00	2,83E-01
39	0,5	57	10	1,38E+00	7,24E-01
40	0,5	57	20	5,25E-01	1,90E+00
41	0,5	80	0	2,69E+02	3,72E-03
42	0,5	80	5	2,79E+00	3,58E-01
43	0,5	80	10	1,06E+00	9,44E-01
44	0,5	80	20	5,06E-01	1,98E+00
45	0,5	94	0	3,79E+02	2,64E-03
46	0,5	94	5	2,58E+00	3,87E-01
47	0,5	94	10	1,27E+00	7,90E-01
48	0,5	94	20	5,69E-01	1,76E+00

Anhang

Die Ergebnisse des Einflusses des Ionomers und der Partikelgröße auf die elektronische Leitfähigkeit (3.3.2.2) sind in Tabelle A 7 aufgelistet.

Tabelle A 7: Ergebnisse der Simulation der elektronischen Leitfähigkeit.

StdRfolge	I(B)	Komprimierung	Partikelgröße	I(D)	Leitfähigkeit	Widerstand
67	0	0,5	57	4	1,72E+04	5,81E-05
68	0	0,5	80	4	2,52E+04	3,97E-05
69	0	0,5	94	4	2,90E+04	3,45E-05
70	0	0,7	57	4	5,62E+04	1,78E-05
71	0	0,7	80	4	5,63E+04	1,78E-05
72	0	0,7	94	4	5,52E+04	1,81E-05
73	25	0,5	57	4	1,16E+04	8,64E-05
74	25	0,5	80	4	2,32E+04	4,30E-05
75	25	0,5	94	4	2,61E+04	3,83E-05
76	25	0,7	57	4	4,40E+04	2,27E-05
77	25	0,7	80	4	5,05E+04	1,98E-05
78	25	0,7	94	4	5,06E+04	1,98E-05
79	50	0,5	57	4	7,00E+03	1,43E-04
80	50	0,5	80	4	1,99E+04	5,03E-05
81	50	0,5	94	4	2,04E+04	4,91E-05
82	50	0,7	57	4	3,15E+04	3,17E-05
83	50	0,7	80	4	4,07E+04	2,46E-05
84	50	0,7	94	4	4,29E+04	2,33E-05
85	75	0,5	57	4	2,25E+03	4,44E-04
86	75	0,5	80	4	1,18E+04	8,48E-05
87	75	0,5	94	4	9,62E+03	1,04E-04
88	75	0,7	57	4	1,70E+04	5,88E-05
89	75	0,7	80	4	2,94E+04	3,40E-05
90	75	0,7	94	4	3,20E+04	3,12E-05

Anhang

Tabelle A 8: Ergebnisse der Simulation der elektronischen Leitfähigkeit-Fortsetzung.

StdRfolge	Ion	Komprimierung	Partikelgröße	l(D)	Leitfähigkeit	Widerstand
91	0	0,5	57	10	1,72E+04	5,81E-05
92	0	0,5	80	10	2,52E+04	3,97E-05
93	0	0,5	94	10	2,90E+04	3,45E-05
94	0	0,7	57	10	5,62E+04	1,78E-05
95	0	0,7	80	10	5,63E+04	1,78E-05
96	0	0,7	94	10	5,52E+04	1,81E-05
97	25	0,5	57	10	1,03E+04	9,69E-05
98	25	0,5	80	10	2,23E+04	4,47E-05
99	25	0,5	94	10	2,69E+04	3,72E-05
100	25	0,7	57	10	4,09E+04	2,45E-05
101	25	0,7	80	10	4,89E+04	2,05E-05
102	25	0,7	94	10	4,92E+04	2,03E-05
103	50	0,5	57	10	7,16E+03	1,40E-04
104	50	0,5	80	10	1,78E+04	5,63E-05
105	50	0,5	94	10	2,21E+04	4,53E-05
106	50	0,7	57	10	2,51E+04	3,99E-05
107	50	0,7	80	10	3,66E+04	2,73E-05
108	50	0,7	94	10	3,92E+04	2,55E-05
109	75	0,5	57	10	2,22E+03	4,51E-04
110	75	0,5	80	10	6,06E+03	1,65E-04
111	75	0,5	94	10	7,69E+03	1,30E-04
112	75	0,7	57	10	1,54E+04	6,51E-05
113	75	0,7	80	10	2,31E+04	4,34E-05
114	75	0,7	94	10	2,64E+04	3,79E-05

Anhang

Im Folgenden sind in Abbildung A 23-Abbildung A 29 alle in GeoDict erzeugte Strukturen dargestellt.

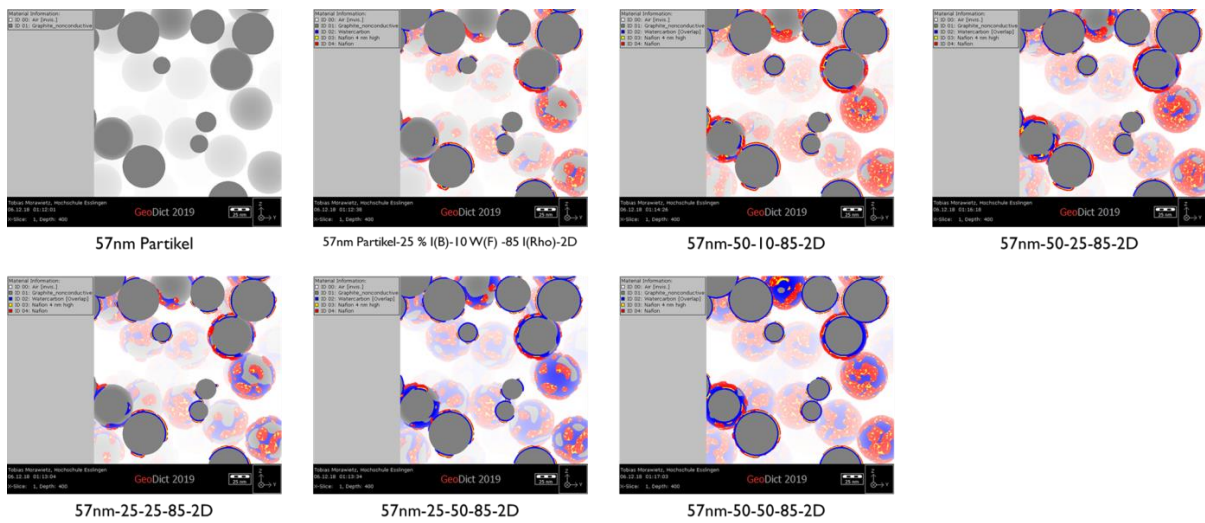


Abbildung A 23: Übersicht der mit GeoDict erzeugten Strukturen (Teil 1)

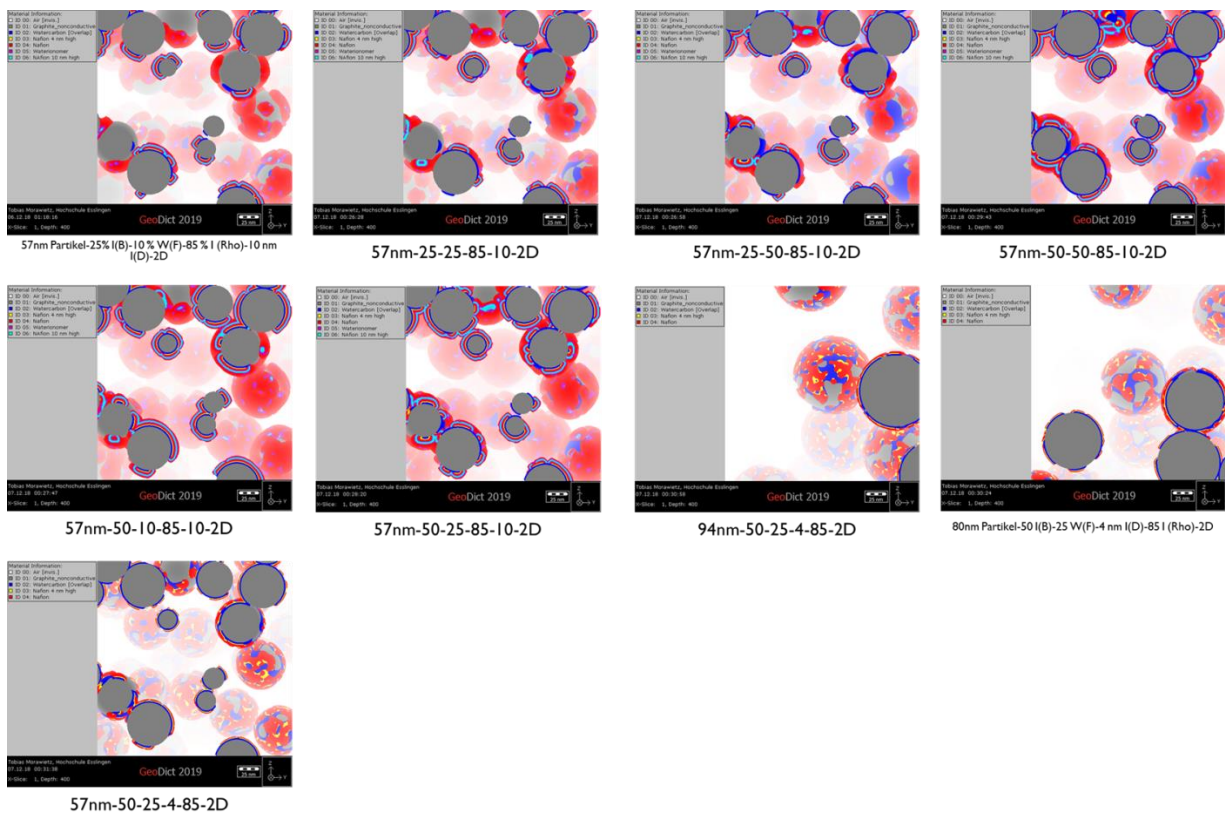


Abbildung A 24: Übersicht der mit GeoDict erzeugten Strukturen (Teil 2)

Anhang

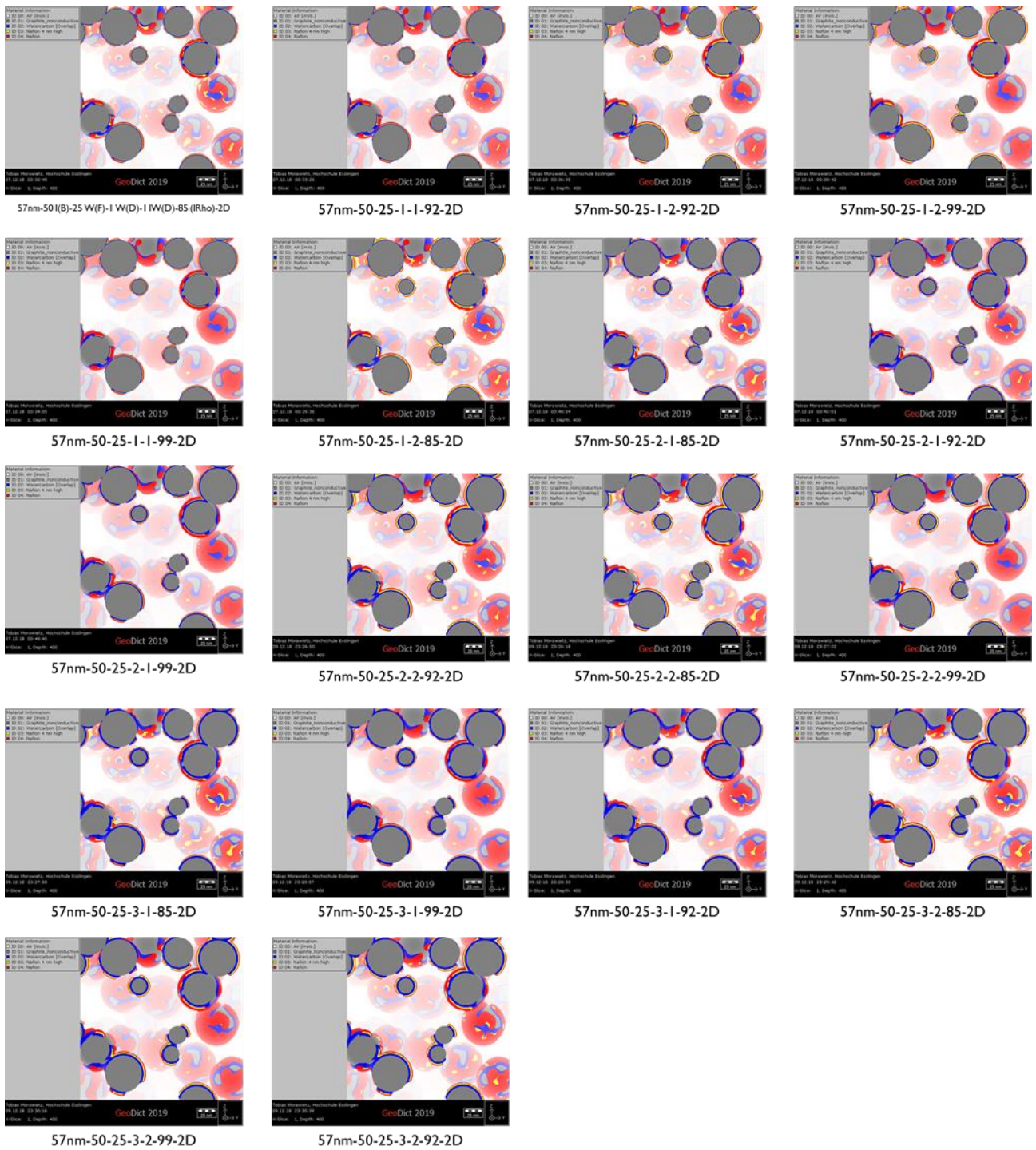


Abbildung A 25: Übersicht der mit GeoDict erzeugten Strukturen (Teil 3)

Anhang

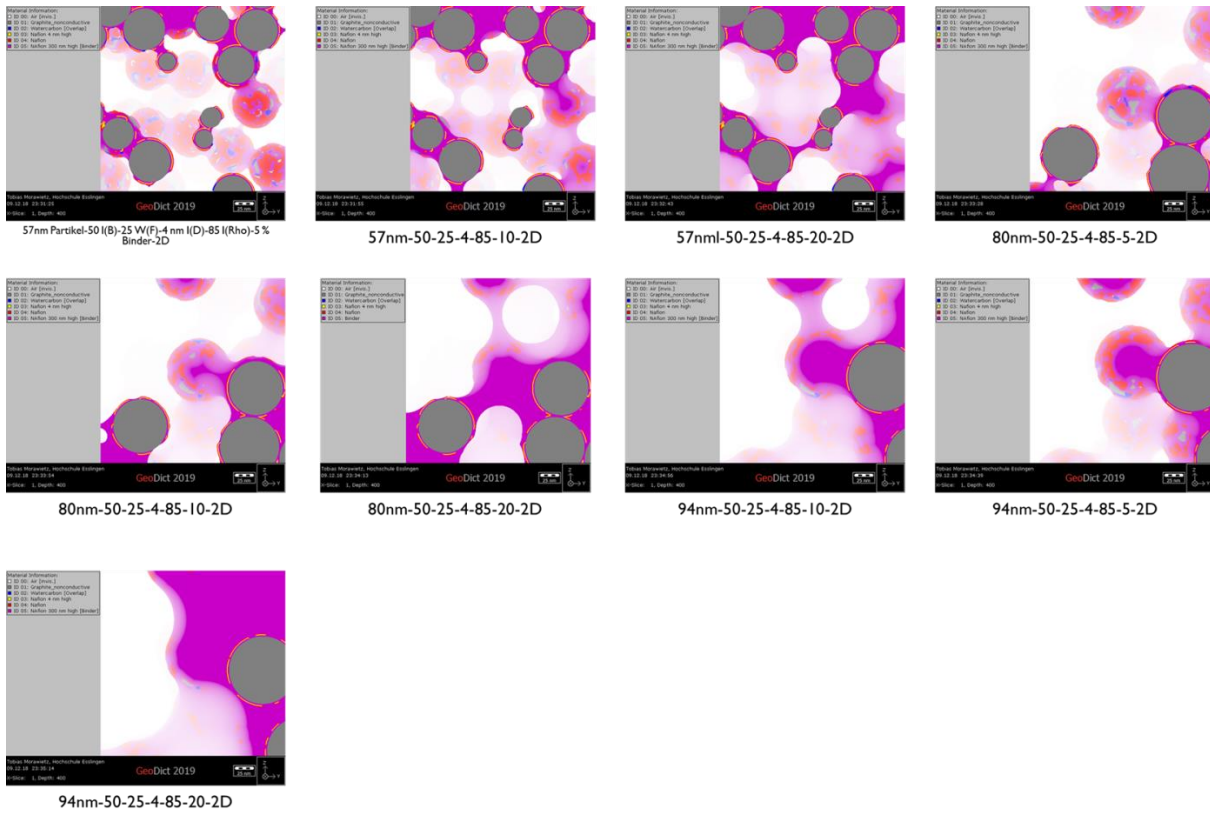


Abbildung A 26: Übersicht der mit GeoDict erzeugten Strukturen (Teil 4)

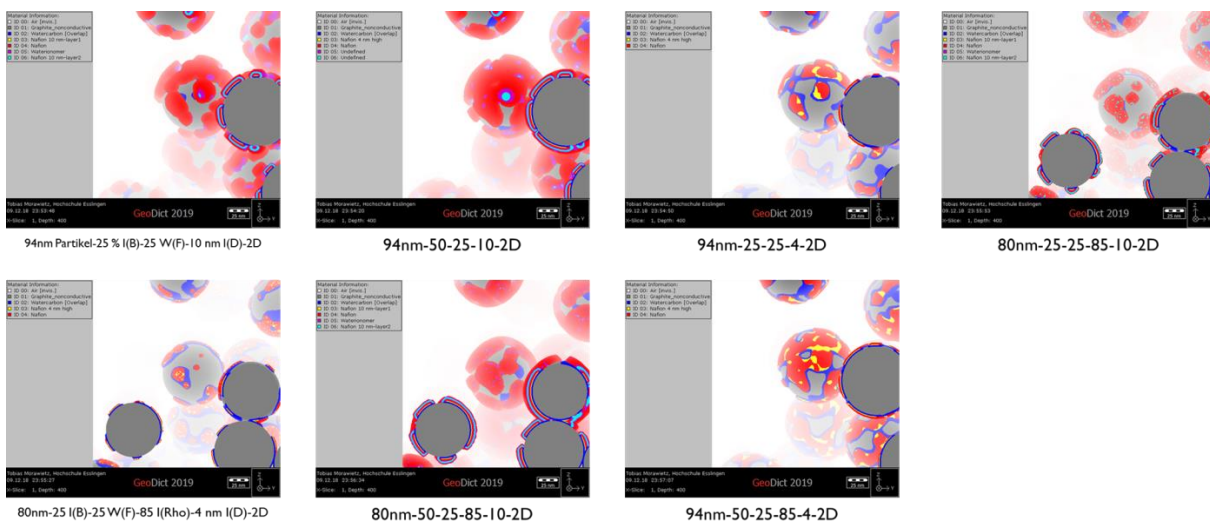


Abbildung A 27: Übersicht der mit GeoDict erzeugten Strukturen (Teil 5)

Anhang

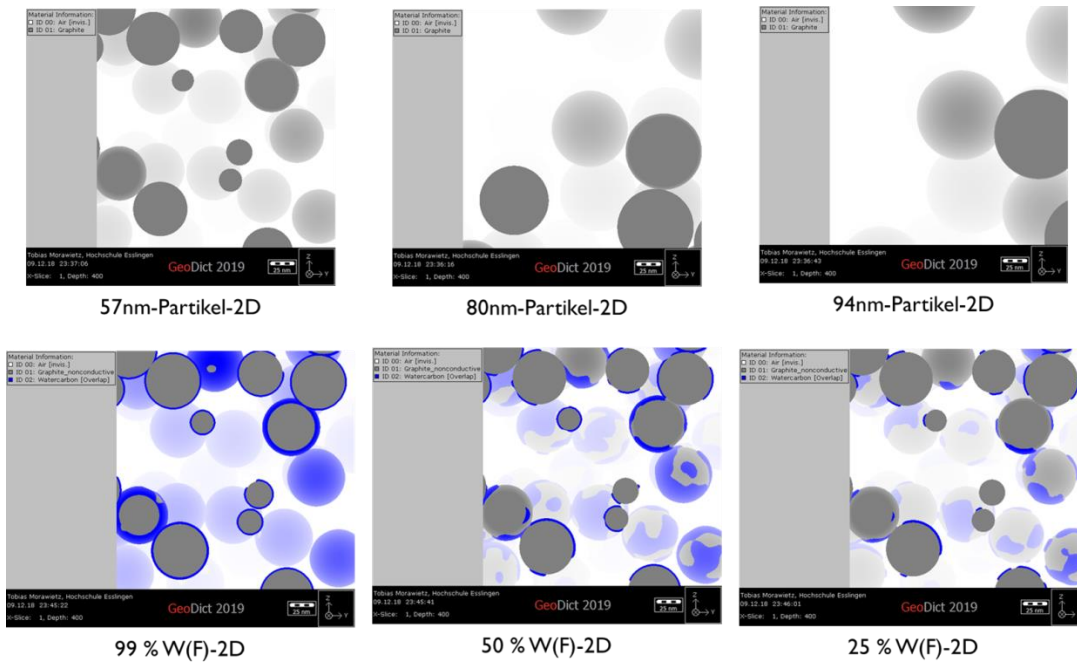


Abbildung A 28: Übersicht der mit GeoDict erzeugten Strukturen (Teil 6)

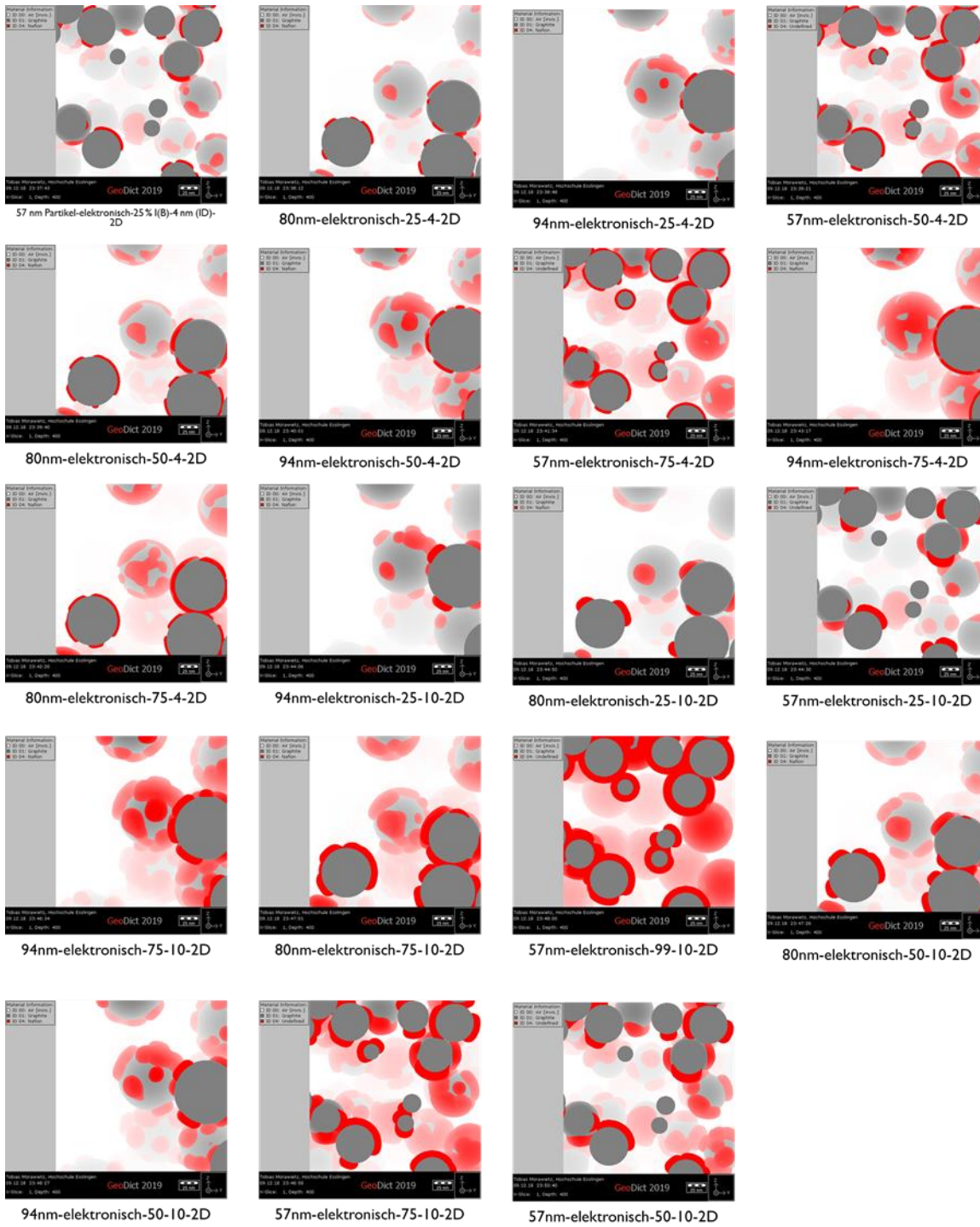


Abbildung A 29: Übersicht der mit GeoDict erzeugten Strukturen (Teil 7)

A 8 Matlab Skripte

Hough Transformation

```
%% search in a directory for NanoScope files and calculate ionomer layer
thicknesses by Hough transform
% (c) A. Helfrich-Skarbanenko, J.Heger, Hochschule Esslingen

% get all file properties of current directory
files = dir('*.');
% abbreviation for NSMU
NSMU = NSMatlabUtilities();

% iterate through files
for file = files'
    filename = file.name;
    [pathstr,name,ext] = fileparts(filename);

    % jump to next file, if ending is too short
    if length(ext)<2
        continue;
    end

    % jump to next file, if ending is not consisting of only numbers or
    % '.spm'
    if not(all(isstrprop(ext(2:end),'digit')) || ext == ".spm")
        continue;
    end

    %open the file as NanoScope image file
    NSMU.Open(which(filename));

    % get data for the fifth channel, which is Adhesion
    ichan = 5;

    % Get data and some descriptive info
    [data, scale_units, type_desc] = NSMU.GetImageData(ichan, NSMU.METRIC);

    % check if channel ichan is Adhesion, otherwise skip
    if type_desc ~= 'Adhesion'
        fprintf('Channel %i is not Adhesion, ignoring NanoScope file
%s\n',ichan,filename);
        continue;
    end

    % trace or retrace?
    % lineDir = NSMU.GetLineDirection(ichan);
    % scanLine = NSMU.GetScanLine(ichan);
    % AspectRatio = NSMU.GetImageAspectRatio(ichan);
    % get ScanSize, unit is stored in scale_units
    scanSize = NSMU.GetScanSize(ichan);
```

```

%compute plane fit coefficients and display on command line
%[a, b, c, fitTypeStr] = NSMU.GetPlaneFitSettings(ichan);bovetlenteN3

% disp(['Chan # ',num2str(ichan),': Aspect Ratio = ',num2str(AspectRa-
tio),...
%      ', PlaneFit Coeffs =
(' ,num2str(a),',',',num2str(b),',',',num2str(c),')']);

    ichan = 1;
    [data_1, scale_units_1, type_desc_1] = NSMU.GetImageData(ichan,
NSMU.METRIC);
    scanSize_1 = NSMU.GetScanSize(ichan);

NSMU.Close();

clf;
figure(1)
subplot(1,4,1);
imagesc(data,'CDataMapping','scaled');
title('original image');
xlabel('x \ \ \mum','interpreter','Tex');
ylabel('y \ \ \mum','interpreter','Tex');
axis equal;
h = colorbar;
ylabel(h,'height \ \ nm');
mark_plot =0;

%% generate image from adhesion data

P = mat2gray(data);
n = min(size(P))-1;
I = imgaussfilt(P(1:n,1:n),2);
BW = edge(I,'canny');
imshowpair(BW,P);

%% generate image from topo data

Topo_mat = mat2gray(data);
n = min(size(Topo_mat))-1;
Topo = imgaussfilt(Topo_mat(1:n,1:n),2);

%% hough transform

[H,theta,rho] = hough(BW);
figure(1)
subplot(1,4,2);
imshow(imadjust(mat2gray(H)),[],...
        'XData',theta, 'YData',rho,...
        'InitialMagnification','fit');
xlabel('\theta (degrees)'); ylabel('\rho')
axis on
axis normal
hold on
colormap(gca,hot)
P = houghpeaks(H,2000,'threshold',ceil(0.25*max(H(:))));

x = theta(P(:,2));
y = rho(P(:,1));

```



```

plot(x,y,'s','color','black');

%%
lines = houghlines(BW,theta,rho,P,'FillGap',10,'MinLength',15); %opt:
10 und 15
disp(['Anzahl der Messpunkte : ',num2str(length(lines))]);

figure(3)
%subplot(1,4,3);
imshow(I); hold on;

% Use Hough transform to find circles
% [centers,radii] = imfindcircles(1-I,[30 100]);
% viscircles(centers, radii,'EdgeColor','b');

max_len = 0;
Schicht=[];
ff=[1 2 2 1];

%iterate through lines to find suitable ones
for k = 1:length(lines)
    %get end coordinates
    xy = [lines(k).point1; lines(k).point2];
    %get distance between end coordinates
    len = norm(lines(k).point1 - lines(k).point2);

    if len<=50 %Opt: 50
        mitte = (xy(1,:) + xy(2,:))./2;
        %steigung1= (xy(2,1)-xy(2,2))/(xy(1,1)-xy(1,2));
        %steigung = -1/steigung1;

        % ???????????
        %neu = [real((xy(1,:)-mitte)*[1;1i]*exp(-i*pi/2)); imag((xy(1,:)-
mitte)*[1;1i]*exp(-i*pi/2))];

        %macht das Gleiche...
        neu = [(xy(1,2)-xy(2,2))/2; (xy(2,1)-xy(1,1))/2];

        %%
        ii=0;
        W = zeros(1,21);

        xx=linspace(-len/2,len/2,21);
        xx2=xx(length(ff)+1:end);

        for m=-10:1:10
            ii=ii+1;
            W(ii)=in-
terp2(I,round(mitte(1)+m*neu(1)/10),round(mitte(2)+m*neu(2)/10));
        end

        % smooth
        W2=filter(ff, sum(ff), W);
        W(1:length(ff))=[];
        W2(1:length(ff))=[];

        % finde extrema

```

```

G      = gradient(W2);

absG = abs(G);
[pks, locs] = findpeaks(absG);

% dont use lines which have not two extrema
if length(pks)==2
    % dont use lines where first peak is no minimum and second
    % peak is no maximum
    if G(locs(1))>0 & G(locs(2))<0
        %add length of width to vector
        Schicht=[Schicht xx2(locs(2))-xx2(locs(1))];
        %extra für text
        figure(3)
        %subplot(1,4,3);

        %plot(xy(:,1),xy(:,2),'LineWidth',0.5,'Color','green');
%alpha 0.5
        hold on
        plot(mitte(1),mitte(2),'.','Color','blue');
        plot([mitte(1)-neu(1) mitte(1)+neu(1)], [mitte(2)-neu(2)
mitte(2)+neu(2)], 'Color','blue')
        % Plot thickness of each measurement
        string = ['x = ', num2str((xx2(locs(2))-
xx2(locs(1)))*1000/1024,2)];
        text(mitte(1),mitte(2),string)
        % Plot beginnings and ends of lines
        % plot(xy(1,1),xy(1,2),'.','LineWidth',2,'Color','yellow');
        % plot(xy(2,1),xy(2,2),'.','LineWidth',2,'Color','red');
        drawnow
        title([num2str(length(Schicht)), ' erfolgreiche Messungen
von ', num2str(k)], 'interpreter','latex');
    end
end
if mark_plot
    figure(10);
    plot(xx2,W); hold on;
    plot(xx2,W2);
    %G2=absG(length(ff)+1:end);
    plot(xx2,absG);
    plot(xx2(locs),absG(locs),'o')
    pause(1)
    hold off
end

%%
% Determine the endpoints of the longest line segment
% if ( len > max_len)
%     max_len = len;
%     xy_long = xy;
% end

end
end
%resize the values to their value in nm
Schicht = Schicht*scanSize/length(data);
% highlight the longest line segment
% plot(xy_long(:,1),xy_long(:,2),'LineWidth',1,'Color','red');
% max_len

```

```
%% histogram
figure(1)
subplot(1,4,4);
hold on;
h = histogram(Schicht,[0:0.5:25],'Normalization','probability');
axis([0, 25,0,0.25]);
plot([mean(Schicht),mean(Schicht)],[0,0.25],'linewidth',2);
grid on;
title(['Anzahl der Messungen: ',num2str(length(Schicht))] , 'Interpreter', 'latex');
x_str = sprintf('Schichtdicke / %s,
mean=%f',scale_units,mean(Schicht));
xlabel(x_str);
print(strcat(filename, '_Histogramm.png'), '-dpng');

%% plot extra figure with only histogram
figure(2);clf;
[hh, pd] = histfit_2(Schicht,50,'lognormal'); clf;
x_pdf = [1:0.01:25];
y = pdf(pd,x_pdf);
hold on;
h = histogram(Schicht,[0:0.5:25],'Normalization','probability');
axis([0, 25,0,0.25]);
%plot([mean(Schicht),mean(Schicht)],[0,0.25],'linewidth',2);
plot(x_pdf,y./2,'r');
grid minor;
title(['total counts: ',num2str(length(Schicht))] , 'Interpreter', 'latex');
x_str = sprintf('Ionomer layer thickness / %s, mean = %.2f, median =
%.2f, mode = %.2f \nlognormal fit with mu = %.2f, sigma=%.2f'...
, scale_units,mean(Schicht),median(Schicht),mode(Schicht),pd.mu,pd.sigma);
xlabel(x_str,'Interpreter','latex');
print(strcat(filename, '_Histogramm.png'), '-dpng');

figure(3)
print(strcat(filename, '_beschriftet.png'), '-dpng');

%% save data as .mat and as .csv
save(strcat(filename, '.mat'),'Schicht');
filename_save = strcat(filename, '.csv');
csvwrite(filename_save,Schicht);
end
```

Einlesen der Daten in GeoDict

```

[pixel_labels,height,height_scale_unit,scansize] = surface_section-
ing_werte(filename.001');

R = generate_regions(pixel_labels,1,0.5);
figure(3)
imshow(R,[]), title('segmented image');

figure(1)
generate_cuts(height,height_scale_unit,scansize,R,2,2);

function [output_args] = gener-
ate_cuts(height,height_scale_units,scansize,R,voxel_size,dh)
    %% function that cuts AFM-images by height and generates a number of
    cut images

    % Check number of inputs.
    if nargin > 6
        error('myfuns:somefun2:TooManyInputs', ...
            'requires at most 6 inputs');
    elseif nargin < 4
        error('myfuns:somefun2:TooFewInputs', ...
            'requires at least 4 inputs');
    end

    % set standard values
    switch nargin
        case 4
            voxel_size = 1; % if flagged, the scripts generate the cuts
            equal sized to the pixel size in x and y
            dh = 1; % if voxel_size is off, this sets the cutting distance
            in nm
        case 5
            dh = 1; % if voxel_size is off, this sets the cutting distance
            in nm
        end

    [m,n] = size(height); %size of image in pixels
    if voxel_size==1
        % set correct cutting distance
        if height_scale_units == 'nm'
            pixel = max(m,n);
            dh = scansize/pixel;
        else
            error('myfuns:somefun2:Height_Scale_not_nm', ...
                'height_scale must be nm');
        end
    end

    %% calculate parameters

    hmax =max(max(height)) %maximal height
    hmin =min(min(height)) %minimal height

    %h_total = hmax-hmin %total height difference

```

```

h_vec=hmin:dh:hmax; %height vector
h_vec=h_vec(end:-1:1); %flip height vector

schicht = zeros(m,n); %preallocate matrix for cut

%% fill matrix with data
for h = 1:length(h_vec)
    schicht = zeros(m,n);
    h_cut = h_vec(h);
    for i = 1:m
        for j = 1:n
            if height(i,j) >= h_cut
                % Partikel
                if R(i,j) == 1
                    schicht(i,j) = 0.5;
                % Einbettmaterial
                elseif R(i,j) == 2
                    schicht(i,j) = 0.2;
                % Ionomer
                elseif R(i,j) == 3
                    schicht(i,j) = 1;
                end
            end
        end
    end
    number = sprintf('%04d',h);
    string = strcat(number,'_schicht_',num2str(h_cut),'_nm.png');

    imwrite(schicht,string)

end

end

function [R] = generate_regions(pixel_labels,filter_sigma,binarize_thresh-
old)

% Check number of inputs.
if nargin > 3
    error('myfuns:somefun2:TooManyInputs', ...
        'requires at most 3 inputs');
elseif nargin < 1
    error('myfuns:somefun2:TooFewInputs', ...
        'requires at least 1 inputs');
end

% set standard values
switch nargin
    case 1
        filter_sigma = 2; % if flagged, the scripts generate the cuts
equal sized to the pixel size in x and y
        binarize_threshold = 1.3; % if voxel_size is off, this sets the
cutting distance in nm
    case 2
        binarize_threshold = 1.3; % if voxel_size is off, this sets the
cutting distance in nm

```

```

end

R = (imgaussfilt(pixel_labels,filter_sigma));
R = round(R);
%R = imbinarize(R,binarize_threshold);
% imshow(R,[]), title('image labeled by cluster index');

%     for i = 1:size(pixel_labels,1)
%         for j = 1:size(pixel_labels,2)
%             if R(i,j) <= 1.3
%                 R(i,j) = 1;
%             elseif R(i,j) >= 1.5
%                 R(i,j) = 2;
%             elseif R(i,j) >= 2.2
%                 R(i,j) = 3;
%             end
%         end
%     end
%     %R = imbinarize(R,binarize_threshold);
%     imshow(R,[]), title('image labeled by cluster index');

end
function [pixel_labels,height,height_scale_units,scanSize] = Surface_Sec-
tioning(filename)
    NSMU = NSMatlabUtilities();
    %filename= '101118_MEA4b_anode_RH30_surface.009'
    %open a NanoScope image file
    NSMU.Open(which(filename));
    %-----
    %get data for height
    ichan = 1;
    %Get data and some descriptive info
    [height, height_scale_units, height_type_desc] =
NSMU.GetImageData(ichan, NSMU.METRIC);
    %lineDir = NSMU.GetLineDirection(ichan);
    %scanLine = NSMU.GetScanLine(ichan);
    %AspectRatio = NSMU.GetImageAspectRatio(ichan);

    scanSize = NSMU.GetScanSize(ichan);

    % compute planefit coefficients and display on command line
    % [a, b, c, fitTypeStr] = NSMU.GetPlanefitSettings(ichan);
    % disp(['Chan # ',num2str(ichan),': Aspect Ratio = ',num2str(AspectRa-
tio),...
    %     ', PlaneFit Coeffs =
(' ,num2str(a), ', ', num2str(b), ', ', num2str(c), ') ']);

    %get data for height
    ichan = 3;
    %Get data and some descriptive info
    [DMT, DMT_scale_units, DMT_type_desc] = NSMU.GetImageData(ichan,
NSMU.METRIC);
    max(max(DMT))
    ichan = 5;
    %Get data and some descriptive info
    [Adhesion, Adhesion_scale_units, Adhesion_type_desc] =
NSMU.GetImageData(ichan, NSMU.METRIC);
    ichan = 4;
    %Get data and some descriptive info

```

```

[Deformation, Deformation_scale_units, Deformation_type_desc] =
NSMU.GetImageData(ichan, NSMU.METRIC);

NSMU.Close();

% imagesc(DMT, 'CDataMapping', 'scaled');
% axis equal;

%R = height/max(max(height));

Partikel = zeros(size(height));
Einbettmaterial = zeros(size(height));
Ionomer = zeros(size(height));

for i = 1:size(height,1)
    for j = 1:size(height,2)
        % Partikel
        if Adhesion(i,j) <=2.4
            Partikel(i,j) = 1;
        elseif Adhesion(i,j) >= 3.1
            Ionomer(i,j) = 1;
            % Einbettmaterial
        elseif DMT(i,j) >= 5000
            Einbettmaterial(i,j) = 1;
        % Ionomer
        else
            Ionomer(i,j) = 1;
        end
    end
end

pixel_labels = Partikel+2*Einbettmaterial+3*Ionomer;

% Def_R = Deformation/max(max(Deformation));
% DMT_G = DMT/max(max(DMT));
% Adh_B = Adhesion/max(max(Adhesion));
%
% P = zeros(size(Def_R));
%
% cat(3, Def_R, DMT_G, Adh_B);
% img = cat(3, Def_R, DMT_G, Adh_B);
% figure(2)
% imshow(img)
% figure(1)
% [m,n] = size(P);
%
% cform = makecform('srgb2lab');
% lab_img = applycform(img,cform);
% lab_img = img;
% ab = double(img(:,:,2:3));
%
%
% nrows = size(ab,1);
% ncols = size(ab,2);
% ab = reshape(ab,nrows*ncols,2);
%
% nColors = 2;
% % repeat the clustering 3 times to avoid local minima

```

```
% [cluster_idx, cluster_center] = kmeans(ab,nColors,'distance','sqEu-
clidean', ...
%                                     'Replicates',3);
% pixel_labels = reshape(cluster_idx,nrows,ncols);
% figure(3)
% imshow(pixel_labels,[]), title('image labeled by cluster index');
% figure(1)
% segmented_images = cell(1,3);
%
% rgb_label = repmat(pixel_labels,[1 1 3]);
%
% for k = 1:nColors
%     color = img;
%     color(rgb_label ~= k) = 0;
%     segmented_images{k} = color;
% end
end
```


Literaturverzeichnis

1. The Global Risks Report 2018. *World Economic Forum* <https://www.weforum.org/reports/the-global-risks-report-2018/>.
2. Chu, S. & Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* 488, 294–303 (2012).
3. Lee, R. The Outlook for Population Growth. *Science* 333, 569–573 (2011).
4. Energy Outlook 2019 | Presse | BP in Deutschland. https://www.bp.com/de_de/germany/home/presse/energie-analysen/energy-outlook.html.
5. Volker Kienzlen. Stationäre Brennstoffzellen-Anwendung. (2018).
6. US DRIVE Fuel Cell Technical Team Roadmap. (2017).
7. Ellis, M. W., Spakovsky, M. R. V. & Nelson, D. J. Fuel cell systems: efficient, flexible energy conversion for the 21st century. *Proc. IEEE* 89, 1808–1818 (2001).
8. Shao, Y., Dodelet, J.-P., Wu, G. & Zelenay, P. PGM-Free Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: A Mini-Review on Stability Challenges. *Adv. Mater.* 31, 1807615 (2019).
9. Thompson, S. T. & Papageorgopoulos, D. Platinum group metal-free catalysts boost cost competitiveness of fuel cell vehicles. *Nat. Catal.* 2, 558–561 (2019).
10. SG8 9AZ. (01763) 222 333, B. P. L., The Sty, 47 Upper King Street, Royston, Hertfordshire. The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Johnson Matthey Technology Review* <https://www.technology.matthey.com/article/57/4/259-271/>.

11. *Brennstoffzellentechnik - Grundlagen, Materialien, | Peter Kurzweil | Springer.* (2012).
12. Birss, V. I., Chang, M. & Segal, J. Platinum oxide film formation—reduction: an in-situ mass measurement study. *J. Electroanal. Chem.* 355, 181–191 (1993).
13. Inaba, M. *et al.* Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 51, 5746–5753 (2006).
14. Kurtz, J. & Saur, G. V.E.3 Fuel Cell Technology Status: Degradation. 6 (2017).
15. Marx, C. L. & Cooper, S. L. The crystallinity of ionomers. *J. Macromol. Sci. Part B* 9, 19–33 (1974).
16. Preface. in *Fluorinated Ionomers (Second Edition)* (ed. Grot, W.) xiii (William Andrew Publishing, 2011). doi:10.1016/B978-1-4377-4457-6.10018-4.
17. O'Hagan, D. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond. *Chem. Soc. Rev.* 37, 308–319 (2008).
18. Franklin, G. W. & James, C. D. Fluorocarbon vinyl ether polymers. (1966).
19. Schmidt-Rohr, K. & Chen, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. *Nat. Mater.* 7, 75–83 (2008).
20. Cappadonia, M., Erning, J. W. & Stimming, U. Proton conduction of Nafion® 117 membrane between 140 K and room temperature. *J. Electroanal. Chem.* 376, 189–193 (1994).
21. Saito, M., Hayamizu, K. & Okada, T. Temperature Dependence of Ion and Water Transport in Perfluorinated Ionomer Membranes for Fuel Cells. *J. Phys. Chem. B* 109, 3112–3119 (2005).

22. Mauritz, K. A. & Moore, R. B. State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.* 104, 4535–4586 (2004).
23. Li, J., Pan, M. & Tang, H. Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *RSC Adv* 4, 3944–3965 (2014).
24. Kusoglu, A. & Weber, A. Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chem. Rev.* (2017) doi:10.1021/acs.chemrev.6b00159.
25. Alberti, G., Di Vona, M. L. & Narducci, R. New results on the visco-elastic behaviour of ionomer membranes and relations between T–RH plots and proton conductivity decay of Nafion® 117 in the range 50–140 °C. *Int. J. Hydrog. Energy* 37, 6302–6307 (2012).
26. Elliott, J. A. & Paddison, S. J. Modelling of morphology and proton transport in PFSA membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2602–2618 (2007).
27. Paddison, S. J. & Zawodzinski Jr, T. A. Molecular modeling of the pendant chain in Nafion®. *Solid State Ion.* 113–115, 333–340 (1998).
28. Fujimura, M., Hashimoto, T. & Kawai, H. Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima. *Macromolecules* 14, 1309–1315 (1981).
29. Gierke, T. D., Munn, G. E. & Wilson, F. C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19, 1687–1704 (1981).

30. Halim, J., Scherer, G. G. & Stamm, M. Characterization of recast Nafion films by small- and wide-angle X-ray scattering. *Macromol. Chem. Phys.* 195, 3783–3788 (1994).
31. Yakovlev, S., Balsara, N. P. & Downing, K. H. Insights on the Study of Nafion Nanoscale Morphology by Transmission Electron Microscopy. *Membranes* 3, 424–439 (2013).
32. Xue, T., Trent, J. S. & Osseo-Asare, K. Characterization of nafion® membranes by transmission electron microscopy. *J. Membr. Sci.* 45, 261–271 (1989).
33. James, P. J. *et al.* Hydration of Nafion® studied by AFM and X-ray scattering. *J. Mater. Sci.* 35, 5111–5119 (2000).
34. Koestner, R., Roiter, Y., Kozhinova, I. & Minko, S. AFM Imaging of Adsorbed Nafion Polymer on Mica and Graphite at Molecular Level. *Langmuir* 27, 10157–10166 (2011).
35. Blanchard, R. M. & Nuzzo, R. G. An infrared study of the effects of hydration on cation-loaded nafion thin films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 38, 1512–1520 (2000).
36. De Almeida, N. E., Paul, D. K., Karan, K. & Goward, G. R. 1H Solid-State NMR Study of Nanothin Nafion Films. *J. Phys. Chem. C* 119, 1280–1285 (2015).
37. Tabuchi, Y., Ito, R., Tsushima, S. & Hirai, S. Analysis of in situ water transport in Nafion® by confocal micro-Raman spectroscopy. *J. Power Sources* 196, 652–658 (2011).
38. Gebel, G. & Diat, O. Neutron and X-ray Scattering: Suitable Tools for Studying Ionomer Membranes. *Fuel Cells* 5, 261–276 (2005).

39. Rubatat, L., Rollet, A. L., Gebel, G. & Diat, O. Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion. *Macromolecules* 35, 4050–4055 (2002).
40. Paul, D. Structure and Properties of Self-Assembled Sub-Micron Thin Nafion® Films. (2013).
41. Gebel, G., Aldebert, P. & Pineri, M. Structure and related properties of solution-cast perfluorosulfonated ionomer films. *Macromolecules* 20, 1425–1428 (1987).
42. De Almeida, N. E., Paul, D. K., Karan, K. & Goward, G. R. ¹H Solid-State NMR Study of Nanothin Nafion Films. *J. Phys. Chem. C* 119, 1280–1285 (2015).
43. Ise, M., Kreuer, K. D. & Maier, J. Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study. *Solid State Ion.* 125, 213–223 (1999).
44. Gruger, A., Régis, A., Schmatko, T. & Colomban, P. Nanostructure of Nafion® membranes at different states of hydration: An IR and Raman study. *Vib. Spectrosc.* 26, 215–225 (2001).
45. Laporta, M., Pegoraro, M. & Zanderighi, L. Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 4619–4628 (1999).
46. Zecchina, A., Spoto, G. & Bordiga, S. Probing the acid sites in confined spaces of microporous materials by vibrational spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 1627–1642 (2005).
47. Chen, C., Levitin, G., Hess, D. W. & Fuller, T. F. XPS investigation of Nafion® membrane degradation. *J. Power Sources* 169, 288–295 (2007).

48. Ma, C.-H. *et al.* Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting. *Polymer* 50, 1764–1777 (2009).
49. Gierke, T. D., Munn, G. E. & Wilson, F. C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19, 1687–1704 (1981).
50. Hsu, W. Y. & Gierke, T. D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *J. Membr. Sci.* 13, 307–326 (1983).
51. Kreuer, K.-D. & Portale, G. A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications. *Adv. Funct. Mater.* 23, 5390–5397 (2013).
52. Gebel, G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer* 41, 5829–5838 (2000).
53. Luo, X. & Holdcroft, S. Water transport through short side chain perfluorosulfonic acid ionomer membranes. *J. Membr. Sci.* 520, 155–165 (2016).
54. Nanophase segregation and water dynamics in hydrated Nafion: Molecular modeling and experimental validation. *J. Chem. Phys.* 129, 204702 (2008).
55. Kreuer, K. D. *et al.* Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells. *J. Power Sources* 178, 499–509 (2008).
56. Alberti, G., Narducci, R. & Sganappa, M. Effects of hydrothermal/thermal treatments on the water-uptake of Nafion membranes and relations with changes of conformation, counter-elastic force and tensile modulus of the matrix. *J. Power Sources* 178, 575–583 (2008).

57. Morris, D. R. & Sun, X. Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H. *J. Appl. Polym. Sci.* 50, 1445–1452 (1993).
58. Freger, V. Hydration of Ionomers and Schroeder's Paradox in Nafion. *J. Phys. Chem. B* 113, 24–36 (2009).
59. Schroeder, P. L. von. Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine. (1903).
60. Zawodzinski, T. A., Springer, T. E., Uribe, F. & Gottesfeld, S. Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications. *Solid State Ion.* 60, 199–211 (1993).
61. Bass, M. & Freger, V. An experimental study of Schroeder's paradox in Nafion and Dowex polymer electrolytes. *Desalination* 199, 277–279 (2006).
62. Weber, A. Z. & Newman, J. Transport in Polymer-Electrolyte Membranes I. Physical Model. *J. Electrochem. Soc.* 150, A1008–A1015 (2003).
63. Weber, A. Z. & Newman, J. Transport in Polymer-Electrolyte Membranes II. Mathematical Model. *J. Electrochem. Soc.* 151, A311–A325 (2004).
64. Onishi, L. M., Prausnitz, J. M. & Newman, J. Water–Nafion Equilibria. Absence of Schroeder's Paradox. *J. Phys. Chem. B* 111, 10166–10173 (2007).
65. Jeck, S., Scharfer, P. & Kind, M. Absence of Schroeder's paradox: Experimental evidence for water-swollen Nafion® membranes. *J. Membr. Sci.* 373, 74–79 (2011).
66. Tokuda, H., Tsuzuki, S., Susan, Md. A. B. H., Hayamizu, K. & Watanabe, M. How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* 110, 19593–19600 (2006).

67. Ueki, T. & Watanabe, M. Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* 41, 3739–3749 (2008).
68. Choi, P., Jalani, N. H. & Datta, R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity. *J. Electrochem. Soc.* 152, E123–E130 (2005).
69. Kreuer, K.-D. The role of internal pressure for the hydration and transport properties of ionomers and polyelectrolytes. *Solid State Ion.* 252, 93–101 (2013).
70. He, Q. *et al.* Correlating Humidity-Dependent Ionically Conductive Surface Area with Transport Phenomena in Proton-Exchange Membranes. *J. Phys. Chem. B* 115, 11650–11657 (2011).
71. Majsztrik, P. W., Satterfield, M. B., Bocarsly, A. B. & Benziger, J. B. Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes. *J. Membr. Sci.* 301, 93–106 (2007).
72. Nguyen, T. V., Nguyen, M. V., Nordheden, K. J. & He, W. Effect of Bulk and Surface Treatments on the Surface Ionic Activity of Nafion Membranes. *J. Electrochem. Soc.* 154, A1073–A1076 (2007).
73. Bass, M., Berman, A., Singh, A., Konovalov, O. & Freger, V. Surface Structure of Nafion in Vapor and Liquid. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9113128> (2010) doi:10.1021/jp9113128.
74. Kusoglu, A., Dursch, T. J. & Weber, A. Z. Nanostructure/Swelling Relationships of Bulk and Thin-Film PFSA Ionomers. *Adv. Funct. Mater.* 26, 4961–4975 (2016).

75. Blanchard, R. M. & Nuzzo, R. G. An infrared study of the effects of hydration on cation-loaded nafion thin films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 38, 1512–1520 (2000).
76. Krtil, P., Trojánek, A. & Samec, Z. Kinetics of Water Sorption in Nafion Thin Films – Quartz Crystal Microbalance Study. *J. Phys. Chem. B* 105, 7979–7983 (2001).
77. Chen, D., Kongkanand, A. & Jorne, J. Proton Conduction and Oxygen Diffusion in Ultra-Thin Nafion Films in PEM Fuel Cell: How Thin? *J. Electrochem. Soc.* 166, F24–F33 (2019).
78. Jinnouchi, R., Kudo, K., Kitano, N. & Morimoto, Y. Molecular Dynamics Simulations on O₂ Permeation through Nafion Ionomer on Platinum Surface. *Electrochimica Acta* 188, 767–776 (2016).
79. Paul, D. K., McCreery, R. & Karan, K. Proton Transport Property in Supported Nafion Nanothin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 161, F1395–F1402 (2014).
80. Paul, D. K. & Karan, K. Conductivity and Wettability Changes of Ultrathin Nafion Films Subjected to Thermal Annealing and Liquid Water Exposure. *J. Phys. Chem. C* 118, 1828–1835 (2014).
81. Paul, D. K., Shim, H. K. (Key), Giorgi, J. B. & Karan, K. Thickness dependence of thermally induced changes in surface and bulk properties of Nafion® nanofilms. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 54, 1267–1277 (2016).
82. Siroma, Z., Ioroi, T., Fujiwara, N. & Yasuda, K. Proton conductivity along interface in thin cast film of Nafion®. *Electrochem. Commun.* 4, 143–145 (2002).

83. Siroma, Z. *et al.* Depression of proton conductivity in recast Nafion® film measured on flat substrate. *J. Power Sources* 189, 994–998 (2009).
84. Abuin, G. C., Cecilia Fuertes, M. & Corti, H. R. Substrate effect on the swelling and water sorption of Nafion nanomembranes. *J. Membr. Sci.* 428, 507–515 (2013).
85. Paul, D. K., Karan, K., Docoslis, A., Giorgi, J. B. & Pearce, J. Characteristics of Self-Assembled Ultrathin Nafion Films. *Macromolecules* 46, 3461–3475 (2013).
86. Dishari, S. K. & Hickner, M. A. Antiplasticization and Water Uptake of Nafion Thin Films. *ACS Macro Lett.* 1, 291–295 (2012).
87. Eastman, S. A. *et al.* Effect of Confinement on Structure, Water Solubility, and Water Transport in Nafion Thin Films. *Macromolecules* 45, 7920–7930 (2012).
88. Dura, J. A., Murthi, V. S., Hartman, M., Satija, S. K. & Majkrzak, C. F. Multilamellar Interface Structures in Nafion. *Macromolecules* 42, 4769–4774 (2009).
89. Kalisvaart, W. P., Fritzsche, H. & Mérida, W. Water Uptake and Swelling Hysteresis in a Nafion Thin Film Measured with Neutron Reflectometry. *Langmuir* 31, 5416–5422 (2015).
90. Damasceno Borges, D., Gebel, G., Franco, A. A., Malek, K. & Mossa, S. Morphology of Supported Polymer Electrolyte Ultrathin Films: A Numerical Study. *J. Phys. Chem. C* 119, 1201–1216 (2015).
91. Wang, F., Hickner, M., Kim, Y. S., Zawodzinski, T. A. & McGrath, J. E. Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.* 197, 231–242 (2002).

92. James, P. J. *et al.* Interpretation of Contrast in Tapping Mode AFM and Shear Force Microscopy. A Study of Nafion. *Langmuir* 17, 349–360 (2001).
93. Hink, S., Wagner, N., Bessler, W. G. & Roduner, E. Impedance Spectroscopic Investigation of Proton Conductivity in Nafion Using Transient Electrochemical Atomic Force Microscopy (AFM). *Membranes* 2, 237–252 (2012).
94. Hink, S. & Roduner, E. Application of a contact mode AFM for spatially resolved electrochemical impedance spectroscopy measurements of a Nafion membrane electrode assembly. *Phys Chem Chem Phys* 15, 1408–1416 (2013).
95. O’Hayre, R., Feng, G., Nix, W. D. & Prinz, F. B. Quantitative impedance measurement using atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.* 96, 3540–3549 (2004).
96. O’Hayre, R., Lee, M. & Prinz, F. B. Ionic and electronic impedance imaging using atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.* 95, 8382–8392 (2004).
97. Wang, X. *et al.* Localized Electrochemical Impedance Measurements on Nafion Membranes: Observation and Analysis of Spatially Diverse Proton Transport Using Atomic Force Microscopy. *Anal. Chem.* 91, 11678–11686 (2019).
98. Affoune, A. M., Yamada, A. & Umeda, M. Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments. *J. Power Sources* 148, 9–17 (2005).
99. Eslami, B., López-Guerra, E. A., Raftari, M. & Solares, S. D. Evolution of nano-rheological properties of Nafion® thin films during pH modification by strong base treatment: A static and dynamic force spectroscopy study. *J. Appl. Phys.* 119, 165301 (2016).

100. Masuda, T., Naohara, H., Takakusagi, S., Singh, P. R. & Uosaki, K. Formation and Structure of Perfluorosulfonated Ionomer Thin Film on a Graphite Surface. *Chem. Lett.* 38, 884–885 (2009).
101. McLean, R. S., Doyle, M. & Sauer, B. B. High-Resolution Imaging of Ionic Domains and Crystal Morphology in Ionomers Using AFM Techniques. *Macromolecules* 33, 6541–6550 (2000).
102. Economou, N. J. *et al.* Investigation of Humidity Dependent Surface Morphology and Proton Conduction in Multi-Acid Side Chain Membranes by Conductive Probe Atomic Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B* 119, 14280–14287 (2015).
103. Economou, N. J., O’Dea, J. R., McConnaughy, T. B. & Buratto, S. K. Morphological differences in short side chain and long side chain perfluorosulfonic acid proton exchange membranes at low and high water contents. *RSC Adv.* 3, 19525–19532 (2013).
104. Awatani, T., Midorikawa, H., Kojima, N., Ye, J. & Marcott, C. Morphology of water transport channels and hydrophobic clusters in Nafion from high spatial resolution AFM-IR spectroscopy and imaging. *Electrochem. Commun.* 30, 5–8 (2013).
105. Bussian, D. A., O’Dea, J. R., Metiu, H. & Buratto, S. K. Nanoscale current imaging of the conducting channels in proton exchange membrane fuel cells. *Nano Lett.* 7, 227–232 (2007).
106. Trotsenko, O., Koestner, R., Roiter, Y., Tokarev, A. & Minko, S. Probing rough composite surfaces with atomic force microscopy: Nafion ionomer in fuel cell electrodes. *Polymer* 102, 396–403 (2016).

107. Aleksandrova, E., Hiesgen, R., Friedrich, K. A. & Roduner, E. Electrochemical atomic force microscopy study of proton conductivity in a Nafion membrane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2735–2743 (2007).
108. Takimoto, N., Ohira, A., Takeoka, Y. & Rikukawa, M. Surface Morphology and Proton Conduction Imaging of Nafion Membrane. *Chem. Lett.* 37, 164–165 (2008).
109. Hiesgen, R. *et al.* High-resolution imaging of ion conductivity of Nafion® membranes with electrochemical atomic force microscopy. *Electrochimica Acta* 55, 423–429 (2009).
110. Hiesgen, R. *et al.* Atomic force microscopy studies of conductive nanostructures in solid polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* 110, 292–305 (2013).
111. Aleksandrova, E., Hiesgen, R., Friedrich, K. A. & Roduner, E. Electrochemical atomic force microscopy study of proton conductivity in a Nafion membrane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2735–2743 (2007).
112. Takahashi, S. *et al.* Observation of ionomer in catalyst ink of polymer electrolyte fuel cell using cryogenic transmission electron microscopy. *Electrochimica Acta* 224, 178–185 (2017).
113. Hodnik, N. *et al.* Severe accelerated degradation of PEMFC platinum catalyst: A thin film IL-SEM study. *Electrochem. Commun.* 30, 75–78 (2013).
114. Meier, J. C. *et al.* Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein J. Nanotechnol.* 5, 44–67 (2014).

115. Sun, C.-N., More, K. L. & Zawodzinski, T. A. Investigation of Transport Properties, Microstructure, and Thermal Behavior of PEFC Catalyst Layers. in 1207–1215 (2010). doi:10.1149/1.3484614.
116. Cullen, D. A. *et al.* Imaging and Microanalysis of Thin Ionomer Layers by Scanning Transmission Electron Microscopy. *J. Electrochem. Soc.* 161, F1111–F1117 (2014).
117. More, K., Borup, R. & Reeves, K. Identifying Contributing Degradation Phenomena in PEM Fuel Cell Membrane Electride Assemblies Via Electron Microscopy. *ECS Trans.* 3, 717–733 (2006).
118. Lopez-Haro, M. *et al.* Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes. *Nat Commun* 5, (2014).
119. Berejnov, V. *et al.* Probing platinum degradation in polymer electrolyte membrane fuel cells by synchrotron X-ray microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 4835–4843 (2012).
120. Zhang, F.-Y. *et al.* Quantitative characterization of catalyst layer degradation in PEM fuel cells by X-ray photoelectron spectroscopy. *Electrochimica Acta* 54, 4025–4030 (2009).
121. Guetaz, L. *et al.* Catalyst-Layer Ionomer Imaging of Fuel Cells. *ECS Trans.* 69, 455–464 (2015).
122. Passalacqua, E., Lufrano, F., Squadrito, G., Patti, A. & Giorgi, L. Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance. *Electrochimica Acta* 46, 799–805 (2001).

123. Murphy, O. J., Hitchens, G. D. & Manko, D. J. High power density proton-exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* 47, 353–368 (1994).
124. Gasteiger, H. A., Panels, J. E. & Yan, S. G. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *J. Power Sources* 127, 162–171 (2004).
125. Ralph, T. R. *et al.* Low Cost Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Performance in Single Cells and Ballard Stacks. *J. Electrochem. Soc.* 144, 3845–3857 (1997).
126. SG8 9AZ. (01763) 222 333, B. P. L., The Sty, 47 Upper King Street, Royston, Hertfordshire. “Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology”. *Johnson Matthey Technology Review* <https://www.technology.matthey.com/article/57/2/137-142/>.
127. Yu, X. & Ye, S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst. *J. Power Sources* 172, 145–154 (2007).
128. Tang, Y. *et al.* Temperature Dependent Performance and In Situ AC Impedance of High-Temperature PEM Fuel Cells Using the Nafion-112 Membrane. *J. Electrochem. Soc.* 153, A2036–A2043 (2006).
129. Zhang, J. *et al.* High temperature PEM fuel cells. *J. Power Sources* 160, 872–891 (2006).
130. Chandan, A. *et al.* High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review. *J. Power Sources* 231, 264–278 (2013).
131. Alexander Kabza. Just another Fuel Cell Formulary. (2016).

132. Kim, B., Cha, D. & Kim, Y. The effects of air stoichiometry and air excess ratio on the transient response of a PEMFC under load change conditions. *Appl. Energy* 138, 143–149 (2015).
133. Zhang, J. *et al.* PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. *Electrochimica Acta* 53, 5315–5321 (2008).
134. Baschuk J. J. & Li Xianguo. Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Energy Res.* 25, 695–713 (2001).
135. Cheng, X. *et al.* A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *J. Power Sources* 165, 739–756 (2007).
136. Tsotridis, G. *et al.* *EU harmonised test protocols for PEMFC MEA testing in single cell configuration for automotive applications.* (Publications Office, 2015).
137. Kim, J., Lee, S.-M., Srinivasan, S. & Chamberlin, C. E. Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation. *J. Electrochem. Soc.* 142, 2670–2674 (1995).
138. C. E. Chamberlin, P. A. Lehman, R. M. Reid & T. G. Herron. Preliminary Results of the Schatz Fuel Cell Research Project. (1994).
139. Srinivasan, S., Ticianelli, E. A., Derouin, C. R. & Redondo, A. Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes. *J. Power Sources* 22, 359–375 (1988).
140. Pérez, L. C., Brandão, L., Sousa, J. M. & Mendes, A. Segmented polymer electrolyte membrane fuel cells—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 169–185 (2011).

141. Schulze, M., Gülzow, E., Schönbauer, St., Knöri, T. & Reissner, R. Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/prediagnostic in fuel cell stacks. *J. Power Sources* 173, 19–27 (2007).
142. Li, W. & Lane, A. M. Analysis of oxygen sources and reaction pathways of carbon support corrosion at the cathode in PEMFC using oxygen-18 DEMS. *Electrochimica Acta* 55, 6926–6931 (2010).
143. Lewis, E. A. *et al.* Operando X-ray absorption and infrared fuel cell spectroscopy. *Electrochimica Acta* 56, 8827–8832 (2011).
144. Nagai, Y. *et al.* Improving water management in fuel cells through microporous layer modifications: Fast operando tomographic imaging of liquid water. *J. Power Sources* 435, 226809 (2019).
145. Gülzow, E. F., Schulze, M., Friedrich, A. K., Fischer, P. & Bettermann, H. Local In-Situ Analysis of PEM Fuel Cells by Impedance Spectroscopy and Raman Measurements. *ECS Trans.* 30, 65–76 (2011).
146. Martinez, N. *et al.* Real time monitoring of water distribution in an operando fuel cell during transient states. *J. Power Sources* 365, 230–234 (2017).
147. Manke, I. *et al.* Fuel Cell Research with Neutron Imaging at Helmholtz Centre Berlin. *Phys. Procedia* 69, 619–627 (2015).
148. Sanchez, D. G. *et al.* Local impact of humidification on degradation in polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* 352, 42–55 (2017).
149. Lim, K. H., Lee, W. H., Jeong, Y. & Kim, H. Analysis of Carbon Corrosion in Anode under Fuel Starvation Using On-Line Mass Spectrometry in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 164, F1580–F1586 (2017).

150. Bodner, M., Cermenek, B., Rami, M. & Hacker, V. The Effect of Platinum Electrocatalyst on Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Membranes* 5, 888–902 (2015).
151. Yu, J., Matsuura, T., Yoshikawa, Y., Islam, M. N. & Hori, M. In Situ Analysis of Performance Degradation of a PEMFC under Nonsaturated Humidification. *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, A156–A158 (2005).
152. Salva, J. A. *et al.* Optimization of a PEM fuel cell operating conditions: Obtaining the maximum performance polarization curve. *Int. J. Hydrog. Energy* 41, 19713–19723 (2016).
153. Bezmalinovic, D., Simic, B. & Barbir, F. Characterization of PEM fuel cell degradation by polarization change curves. *J. Power Sources* 294, 82–87 (2015).
154. Wagner, N., Kaz, T. & Friedrich, K. A. Investigation of electrode composition of polymer fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 53, 7475–7482 (2008).
155. Gazdzick, P., Mitzel, J., Garcia Sanchez, D., Schulze, M. & Friedrich, K. A. Evaluation of reversible and irreversible degradation rates of polymer electrolyte membrane fuel cells tested in automotive conditions. *J. Power Sources* 327, 86–95 (2016).
156. Wu, J. *et al.* A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *J. Power Sources* 184, 104–119 (2008).
157. Liu, H. *et al.* Microporous Layer Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 165, F3271–F3280 (2018).

158. Zatoń, M., Rozière, J. & J. Jones, D. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review. *Sustain. Energy Fuels* 1, 409–438 (2017).
159. Gubler, L., Dockheer, S. M. & Koppenol, W. H. Radicals in Fuel Cell Membranes: Mechanisms of Formation and Ionomer Attack. *ECS Trans.* 41, 1431–1439 (2011).
160. Mittal, V. O., Kunz, H. R. & Fenton, J. M. Is H₂O₂ Involved in the Membrane Degradation Mechanism in PEMFC? *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, A299–A302 (2006).
161. Endoh, E., Terazono, S., Widjaja, H. & Takimoto, Y. Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions. *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A209–A211 (2004).
162. de Bruijn F. A., Dam V. A. T. & Janssen G. J. M. Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. *Fuel Cells* 8, 3–22 (2008).
163. Barbusinski, K., FENTONA, R., CHEMIZMU, D. A. &ński, K. B. FENTON REACTION - CONTROVERSY CONCERNING THE CHEMISTRY. in (2009).
164. Gubler, L., Dockheer, S. M. & Koppenol, W. H. Radical (HO•, H• and HOO•) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 158, B755–B769 (2011).
165. Schulze, M., Lorenz, M., Wagner, N. & Gülzow, E. XPS analysis of the degradation of Nafion. *Fresenius J. Anal. Chem.* 365, 106–113 (1999).

166. Curtin, D. E., Lousenberg, R. D., Henry, T. J., Tangeman, P. C. & Tisack, M. E. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *J. Power Sources* 131, 41–48 (2004).
167. Kadirov, M. K., Bosnjakovic, A. & Schlick, S. Membrane-Derived Fluorinated Radicals Detected by Electron Spin Resonance in UV-Irradiated Nafion and Dow Ionomers: Effect of Counterions and H₂O₂. *J. Phys. Chem. B* 109, 7664–7670 (2005).
168. Pianca, M., Barchiesi, E., Esposito, G. & Radice, S. End groups in fluoropolymers. *J. Fluor. Chem.* 95, 71–84 (1999).
169. Chandesris, M. *et al.* Membrane degradation in PEM fuel cells: From experimental results to semi-empirical degradation laws. *Int. J. Hydrog. Energy* 42, 8139–8149 (2017).
170. Ghelichi, M., Melchy, P.-É. A. & Eikerling, M. Kinetic Modeling of Chemical Degradation Phenomena in Fuel Cell Ionomers. *Meet. Abstr.* MA2014-02, 1089–1089 (2014).
171. Coulon, R., Bessler, W. & Franco, A. A. Modeling Chemical Degradation of a Polymer Electrolyte Membrane and its Impact on Fuel Cell Performance. *ECS Trans.* 25, 259–273 (2010).
172. Ramaswamy, N., Hakim, N. & Mukerjee, S. Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions. *Electrochimica Acta* 53, 3279–3295 (2008).
173. Ghassemzadeh, L., Kreuer, K.-D., Maier, J. & Müller, K. Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 114, 14635–14645 (2010).

174. Venkatesan, S. V., Dutta, M. & Kjeang, E. Mesoscopic degradation effects of voltage cycled cathode catalyst layers in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochem. Commun.* 72, 15–18 (2016).
175. Liu, M., Wang, C., Xie, F. & Mao, Z. A polymer electrolyte fuel cell life test using accelerating degradation technique. *Int. J. Hydrog. Energy* 38, 11011–11016 (2013).
176. Silva, R. A., Hashimoto, T., Thompson, G. E. & Rangel, C. M. Characterization of MEA degradation for an open air cathode PEM fuel cell. *Int. J. Hydrog. Energy* 37, 7299–7308 (2012).
177. Andersen, S. M., Dhiman, R. & Skou, E. X-ray photoelectron spectroscopy investigation on electrochemical degradation of proton exchange membrane fuel cell electrodes. *J. Power Sources* 282, 87–94 (2015).
178. Zhang, W., Shironita, S. & Umeda, M. Electrochemical impedance spectroscopy investigation on the ionomer degradation modeling of the anode using a porous microelectrode. *Int. J. Hydrog. Energy* 41, 6526–6533 (2016).
179. Gaumont, T. *et al.* Measurement of protonic resistance of catalyst layers as a tool for degradation monitoring. *Int. J. Hydrog. Energy* 42, 1800–1812 (2017).
180. El Kaddouri, A., Flandin, L. & Bas, C. Chemical degradation of PFSA ionomer binder in PEMFC's catalyst layer. *Int. J. Hydrog. Energy* 43, 15386–15397 (2018).
181. Baker, A. M. *et al.* Zr-doped ceria additives for enhanced PEM fuel cell durability and radical scavenger stability. *J. Mater. Chem. A* 5, 15073–15079 (2017).

182. Wu, B. *et al.* Real-time monitoring of proton exchange membrane fuel cell stack failure. *J. Appl. Electrochem.* 46, 1157–1162 (2016).
183. Danerol, A. S., Bas, C., Flandin, L., Claude, E. & Alberola, N. D. Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces. *J. Power Sources* 196, 3479–3484 (2011).
184. Park, J.-H. *et al.* Understanding the mechanism of membrane electrode assembly degradation by carbon corrosion by analyzing the microstructural changes in the cathode catalyst layers and polarization losses in proton exchange membrane fuel cell. *Electrochimica Acta* 83, 294–304 (2012).
185. Mack, F. *et al.* Morphology studies on high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes. *J. Power Sources* 255, 431–438 (2014).
186. Guétaz, L., Escribano, S. & Sicardy, O. Study by electron microscopy of proton exchange membrane fuel cell membrane-electrode assembly degradation mechanisms: Influence of local conditions. *J. Power Sources* 212, 169–178 (2012).
187. Berejnov, V., Susac, D., Stumper, J. & Hitchcock, A. P. 3D Chemical Mapping of PEM Fuel Cell Cathodes by Scanning Transmission Soft X-ray SpectroTomography. *ECS Trans.* 50, 361–368 (2013).
188. Hitchcock, A. P. *et al.* Carbon corrosion of proton exchange membrane fuel cell catalyst layers studied by scanning transmission X-ray microscopy. *J. Power Sources* 266, 66–78 (2014).
189. DeCaluwe, S. C. & Dura, J. A. Finite Thickness Effects on Nafion Water Uptake and Ionic Conductivity at Hydrophilic Substrate Interfaces, and Implications for PEMFC Performance. *ECS Trans.* 80, 619–632 (2017).

190. Sun, C.-N., More, K. L., Veith, G. M. & Zawodzinski, T. A. Composition Dependence of the Pore Structure and Water Transport of Composite Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 160, F1000–F1005 (2013).
191. Darling, R. M. & Meyers, J. P. Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEM-FCs. *J. Electrochem. Soc.* 150, A1523–A1527 (2003).
192. Tripković, V., Cerri, I., Nagami, T., Bligaard, T. & Rossmeisl, J. Platinum redispersion on metal oxides in low temperature fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 3279–3285 (2013).
193. Ferreira, P. J. *et al.* Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells A Mechanistic Investigation. *J. Electrochem. Soc.* 152, A2256–A2271 (2005).
194. Helmly, S. Einfluss von Platin-Abscheidungen auf die Membrandegradation in Polymerelektrolytbrennstoffzellen. (2016) doi:<http://dx.doi.org/10.18419/opus-8794>.
195. Borup, R. *et al.* Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chem. Rev.* 107, 3904–3951 (2007).
196. Tang, L. *et al.* Electrochemical Stability of Nanometer-Scale Pt Particles in Acidic Environments. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 596–600 (2010).
197. Takei, C. *et al.* Load cycle durability of a graphitized carbon black-supported platinum catalyst in polymer electrolyte fuel cell cathodes. *J. Power Sources* 324, 729–737 (2016).

198. Electrocatalytic Activity and Stability of Pt clusters on State-of-the-Art Supports: A Review: *Catalysis Reviews*: Vol 53, No 3. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614940.2011.596430>.
199. Zhao, M. *et al.* Influence of Membrane Thickness on Membrane Degradation and Platinum Agglomeration under Long-term Open Circuit Voltage Conditions. *Electrochimica Acta* 153, 254–262 (2015).
200. Zhang, S. *et al.* Effects of open-circuit operation on membrane and catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* 195, 1142–1148 (2010).
201. Helmly, S. *et al.* Microscopic Investigation of Platinum Deposition in PEMFC Cross-Sections Using AFM and SEM. *J. Electrochem. Soc.* 160, F687–F697 (2013).
202. Helmly, S. *et al.* Influence of the Distribution of Platinum Deposits on the Properties and Degradation of Platinum-Impregnated Nafion Membranes. *J. Electrochem. Soc.* 161, F1416–F1426 (2014).
203. Watanabe, M., Uchida, H., Seki, Y., Emori, M. & Stonehart, P. Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 143, 3847–3852 (1996).
204. Guilminot, E., Corcella, A., Charlot, F., Maillard, F. & Chatenet, M. Detection of Pt²⁺ Ions and Pt Nanoparticles Inside the Membrane of a Used PEMFC. *J. Electrochem. Soc.* 154, B96–B105 (2007).
205. Tang, H., Qi, Z., Ramani, M. & Elter, J. F. PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode. *J. Power Sources* 158, 1306–1312 (2006).

206. Young, A. P., Stumper, J. & Gyenge, E. Characterizing the Structural Degradation in a PEMFC Cathode Catalyst Layer: Carbon Corrosion. *J. Electrochem. Soc.* 156, B913–B922 (2009).
207. Macauley, N. *et al.* Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests. *J. Electrochem. Soc.* 165, F3148–F3160 (2018).
208. Chen, J., Siegel, J. B., Matsuura, T. & Stefanopoulou, A. G. Carbon Corrosion in PEM Fuel Cell Dead-Ended Anode Operations. *J. Electrochem. Soc.* 158, B1164–B1174 (2011).
209. Shao, Y., Yin, G. & Gao, Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *J. Power Sources* 171, 558–566 (2007).
210. Willsau, J. & Heitbaum, J. The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes—A dems study. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 161, 93–101 (1984).
211. The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200°C. <http://jes.ecsdl.org/content/150/12/A1599>.
212. Soto, H. J., Lee, W., Zee, J. W. V. & Murthy, M. Effect of Transient Ammonia Concentrations on PEMFC Performance. *Electrochem. Solid-State Lett.* 6, A133–A135 (2003).
213. Shi, W., Yi, B., Hou, M. & Shao, Z. The effect of H₂S and CO mixtures on PEMFC performance. *Int. J. Hydrog. Energy* 32, 4412–4417 (2007).
214. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, Ch. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930–933 (1986).

215. Hiesgen, R. *et al.* High-resolution imaging of ion conductivity of Nafion® membranes with electrochemical atomic force microscopy. *Electrochem. Spat. TEMPORAL Resolut. Sel. Pap. 4th Gerischer Symp. 25-27 June 2008 Berl. Ger.* 55, 423–429 (2009).
216. Yuan, X.-Z. *et al.* Degradation of a polymer exchange membrane fuel cell stack with Nafion® membranes of different thicknesses: Part I. In situ diagnosis. *J. Power Sources* 195, 7594–7599 (2010).
217. Hiesgen, R. *et al.* Microscopic Analysis of Current and Mechanical Properties of Nafion® Studied by Atomic Force Microscopy. *Membranes* 2, 783–803 (2012).
218. Hiesgen, R. *et al.* Atomic force microscopy studies of conductive nanostructures in solid polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* 110, 292–305 (2013).
219. Mokaberi, B. & Requicha, A. A. G. Compensation of Scanner Creep and Hysteresis for AFM Nanomanipulation. *IEEE Trans. Autom. Sci. Eng.* 5, 197–206 (2008).
220. Kitamura, S. & Iwatsuki, M. High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* 72, 3154–3156 (1998).
221. García, R. & Pérez, R. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surf. Sci. Rep.* 47, 197–301 (2002).
222. Hiesgen, R. *et al.* AFM as an analysis tool for high-capacity sulfur cathodes for Li–S batteries. *Beilstein J. Nanotechnol.* 4, 611–624 (2013).

223. Pittenger, B., Erina, N. & Su, C. Application Note #128 Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM. (2012).
224. Wiley: Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications - Greg Haugstad. <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470638826.html>.
225. Derjaguin, B. V., Muller, V. M. & Toporov, Yu. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *J. Colloid Interface Sci.* 53, 314–326 (1975).
226. Nonnenmacher, M., O'Boyle, M. P. & Wickramasinghe, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 58, 2921–2923 (1991).
227. Poggi, M. A., McFarland, A. W., Colton, J. S. & Bottomley, L. A. A Method for Calculating the Spring Constant of Atomic Force Microscopy Cantilevers with a Nonrectangular Cross Section. *Anal. Chem.* 77, 1192–1195 (2005).
228. Sandberg, R., Mølhave, K., Boisen, A. & Svendsen, W. Effect of gold coating on the Q -factor of a resonant cantilever. *J. Micromechanics Microengineering* 15, 2249 (2005).
229. Russell, P. AFM Probe Manufacturing (2008).
230. Becker, J., Schulz, V. & Wiegmann, A. Numerical Determination of Two-Phase Material Parameters of a Gas Diffusion Layer Using Tomography Images. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 5, 021006 (2008).
231. Schulz, V. P., Becker, J., Wiegmann, A., Mukherjee, P. P. & Wang, C.-Y. Modeling of Two-Phase Behavior in the Gas Diffusion Medium of PEFCs via Full Morphology Approach. *J. Electrochem. Soc.* 154, B419 (2007).

232. Becker, J. *et al.* Determination of Material Properties of Gas Diffusion Layers: Experiments and Simulations Using Phase Contrast Tomographic Microscopy. *J. Electrochem. Soc.* 156, B1175 (2009).
233. Zamel, N., Li, X., Shen, J., Becker, J. & Wiegmann, A. Estimating effective thermal conductivity in carbon paper diffusion media. *Chem. Eng. Sci.* 65, 3994–4006 (2010).
234. Veyret, D. & Tsotridis, G. Numerical determination of the effective thermal conductivity of fibrous materials. Application to proton exchange membrane fuel cell gas diffusion layers. *J. Power Sources* 195, 1302–1307 (2010).
235. Pfrang, A., Veyret, D., Sieker, F. & Tsotridis, G. X-ray computed tomography of gas diffusion layers of PEM fuel cells: Calculation of thermal conductivity. *Int. J. Hydrog. Energy* 35, 3751–3757 (2010).
236. Hutzenlaub, T., Becker, J., Zengerle, R. & Thiele, S. How Coarsening the 3D Reconstruction of a Porous Material Influences Diffusivity and Conductivity Values. *ECS Electrochem. Lett.* 2, F14–F17 (2012).
237. Wiegmann, A. & Zemitis, A. *EJ-HEAT: A fast explicit jump harmonic averaging solver for the effective heat conductivity of composite materials.* (2006).
238. Morawietz, T., Handl, M., Friedrich, K. A. & Hiesgen, R. Structure, Properties, and Degradation of Ultrathin Ionomer Films in Catalytic Layers of Fuel Cells. *ECS Trans.* 86, 179–191 (2018).
239. Lee, J. H. *et al.* Dispersion-Solvent Control of Ionomer Aggregation in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Sci. Rep.* 8, 10739 (2018).

240. Welch, C. *et al.* Nafion in Dilute Solvent Systems: Dispersion or Solution? *ACS Macro Lett.* 1, 1403–1407 (2012).
241. Ngo, T. T., Yu, T. L. & Lin, H.-L. Influence of the composition of isopropyl alcohol/water mixture solvents in catalyst ink solutions on proton exchange membrane fuel cell performance. *J. Power Sources* 225, 293–303 (2013).
242. Loppinet, B. & Gebel, G. Rodlike colloidal structure of short pendant chain perfluorinated ionomer solutions. *Langmuir* 14, 1977–1983 (1998).
243. Kim, M.-H., Glinka, C. J., Grot, S. A. & Grot, W. G. SANS Study of the Effects of Water Vapor Sorption on the Nanoscale Structure of Perfluorinated Sulfonic Acid (NAFION) Membranes. *Macromolecules* 39, 4775–4787 (2006).
244. Rubatat, L., Gebel, G. & Diat, O. Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions. *Macromolecules* 37, 7772–7783 (2004).
245. Kusoglu, A. *et al.* Impact of Substrate and Processing on Confinement of Nafion Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* 24, 4763–4774 (2014).
246. Hiesgen, R. *et al.* Atomic force microscopy studies of conductive nanostructures in solid polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* 110, 292–305 (2013).
247. Kusoglu, A. & Weber, A. Z. Water Transport and Sorption in Nafion Membrane. in *Polymers for Energy Storage and Delivery: Polyelectrolytes for Batteries and Fuel Cells* vol. 1096 175–199 (American Chemical Society, 2012).
248. Hiesgen, R. *et al.* Atomic force microscopy studies of conductive nanostructures in solid polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* 110, 292–305 (2013).

249. Hiesgen, R., Morawietz, T., Handl, M., Corasaniti, M. & Friedrich, K. A. Atomic Force Microscopy on Cross Sections of Fuel Cell Membranes, Electrodes, and Membrane Electrode Assemblies. *Electrochimica Acta* 162, 86–99 (2015).
250. Hiesgen, R., Morawietz, T., Handl, M., Corasaniti, M. & Friedrich, K. A. Insight into the Structure and Nanoscale Conductivity of Fluorinated Ionomer Membranes. *J. Electrochem. Soc.* 161, F1214–F1223 (2014).
251. Rollet, A.-L., Gebel, G., Simonin, J.-P. & Turq, P. A SANS determination of the influence of external conditions on the nanostructure of nafion membrane. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 39, 548–558 (2001).
252. Creager, S. E. *et al.* Equivalent Weight and Crystallinity Effects on Water Content and Proton Conductivity in Bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imide-Based Ionomers. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2, 434–436 (1999).
253. Zipper, M. D., Simon, G. P., Cherry, P. & Hill, A. J. The effect of crystallinity on chain mobility and free volume in the amorphous regions of a miscible polycarbonate/polyester blend. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 32, 1237–1247 (1994).
254. Paul, D. K., Zou, Y., Li, J. & Karan, K. Direct Imaging of Nanoscale Morphology of Perfluorosulfonic Acid Ionomers. *Meet. Abstr.* MA2014-02, 1244–1244 (2014).
255. Wu, D., Paddison, S. J., Elliott, J. A. & Hamrock, S. J. Mesoscale Modeling of Hydrated Morphologies of 3M Perfluorosulfonic Acid-Based Fuel Cell Electrolytes. *Langmuir* 26, 14308–14315 (2010).
256. Rodgers, M. P., Pearman, B. P., Mohajeri, N., Bonville, L. J. & Slattery, D. K. Effect of perfluorosulfonic acid membrane equivalent weight on degradation under accelerated stress conditions. *Electrochimica Acta* 100, 180–187 (2013).

257. Kreuer, K.-D. The role of internal pressure for the hydration and transport properties of ionomers and polyelectrolytes. *Solid State Ion.* 252, 93–101 (2013).
258. Mandelkern, L. Crystallization of Polymers by Leo Mandelkern. *Cambridge Core* /core/books/crystallization-of-polymers/2FA2FC387E30ED99DE1A36C41A87FFEE (2004)
doi:10.1017/CBO9780511535413.
259. Moore, R. B. & Martin, C. R. Chemical and morphological properties of solution-cast perfluorosulfonate ionomers. *Macromolecules* 21, 1334–1339 (1988).
260. Hiesgen, R., Morawietz, T., Handl, M. & Friedrich, K. A. Structure and conductivity of fuel cell membranes and catalytic layers investigated by AFM. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 1774, 19–24 (2015).
261. Morawietz, T., Handl, M., Simolka, M., Friedrich, K. A. & Hiesgen, R. Membranes, Electrodes, and Membrane-Electrodes Assemblies Analyzed before and after Operation by Atomic Force Microscopy. *ECS Trans.* 68, 3–12 (2015).
262. Morawietz, T., Handl, M., Oldani, C., Friedrich, K. A. & Hiesgen, R. Quantitative in Situ Analysis of Ionomer Structure in Fuel Cell Catalytic Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 27044–27054 (2016).
263. Shojaeefard, M. H., Molaeimanesh, G. R., Nazemian, M. & Moqaddari, M. R. A review on microstructure reconstruction of PEM fuel cells porous electrodes for pore scale simulation. *Int. J. Hydrog. Energy* 41, 20276–20293 (2016).
264. Lagarteira, T. *et al.* Highly active screen-printed IrTi₄O₇ anodes for proton exchange membrane electrolyzers. *Int. J. Hydrog. Energy* (2018)
doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.179.

265. Kongkanand, A. & Mathias, M. F. The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 1127–1137 (2016).
266. Thompsona, E. L. & Bakerb, D. R. Proton Conduction on Ionomer-Free Pt Surfaces. *ECS Trans.* 41, 709–720 (2011).
267. Hu, L., Zhang, M., Komini Babu, S., Kongkanand, A. & Litster, S. Ionic Conductivity over Metal/Water Interfaces in Ionomer-Free Fuel Cell Electrodes. *ChemElectroChem* 6, 2659–2666 (2019).
268. Ikeda, K., Nonoyama, N. & Ikogi, Y. Analysis of the Ionomer Coverage of Pt Surface in PEMFC. *ECS Trans.* 33, 1189–1197 (2010).
269. Lopez-Haro, M. *et al.* Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes. *Nat. Commun.* 5, 5229 (2014).
270. Moore, M. *et al.* Understanding the Effect of Kinetic and Mass Transport Processes in Cathode Agglomerates. *J. Electrochem. Soc.* 161, E3125–E3137 (2014).
271. Chen, S., Gasteiger, H. A., Hayakawa, K., Tada, T. & Shao-Horn, Y. Platinum-Alloy Cathode Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Nanometer-Scale Compositional and Morphological Changes. *J. Electrochem. Soc.* 157, A82–A97 (2010).
272. Sadeghi, E., Putz, A. & Eikerling, M. Effects of ionomer coverage on agglomerate effectiveness in catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells. *J. Solid State Electrochem.* 18, 1271–1279 (2014).

273. Iden, H. *et al.* Relationship between gas transport resistance in the catalyst layer and effective surface area of the catalyst. *J. Electroanal. Chem.* 694, 37–44 (2013).
274. Weber, A. Z. & Newman, J. Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Chem. Rev.* 104, 4679–4726 (2004).
275. Ohira, A., Kuroda, S., Mohamed, H. F. M. & Tavernier, B. Effect of interface on surface morphology and proton conduction of polymer electrolyte thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 11494–11500 (2013).
276. Borges, D. D., Gebel, G., Franco, A. A., Malek, K. & Mossa, Stefano. Morphology of supported polymer electrolyte ultrathin films: numerical study [Erratum to document cited in CA162:141055]. *J. Phys. Chem. C* 119, 12095 (2015).
277. Paul, D., Fraser, A., Pearce, J. & Karan, K. Understanding the Ionomer Structure and the Proton Conduction Mechanism in PEFC Catalyst Layer: Adsorbed Nafion on Model Substrate. *ECS Trans.* 41, 1393–1406 (2011).
278. Malek, K., Mashio, T. & Eikerling, M. Microstructure of Catalyst Layers in PEM Fuel Cells Redefined: A Computational Approach. *Electrocatalysis* 2, 141–157 (2011).
279. Fumagalli, M. *et al.* Fast Water Diffusion and Long-Term Polymer Reorganization during Nafion Membrane Hydration Evidenced by Time-Resolved Small-Angle Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B* 119, 7068–7076 (2015).
280. Kusoglu, A., Modestino, M. A., Hexemer, A., Segalman, R. A. & Weber, A. Z. Subsecond Morphological Changes in Nafion during Water Uptake Detected by Small-Angle X-ray Scattering. *ACS Macro Lett.* 1, 33–36 (2012).

281. Watanabe, M., Uchida, H., Seki, Y., Emori, M. & Stonehart, P. Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 143, 3847–3852 (1996).
282. Morawietz T., Handl M., Oldani C., Friedrich K. A. & Hiesgen R. Influence of Water and Temperature on Ionomer in Catalytic Layers and Membranes of Fuel Cells and Electrolyzers Evaluated by AFM. *Fuel Cells* 0, (2018).
283. Pawel Gadzicki. IMPACT Final report. (2016).
284. De Moor, G. *et al.* Perfluorosulfonic acid membrane degradation in the hydrogen inlet region: A macroscopic approach. *Int. J. Hydrog. Energy* 41, 483–496 (2016).
285. Bi, W., Sun, Q., Deng, Y. & Fuller, T. F. The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of Pt/C catalyst in PEM fuel cell. *Electrochimica Acta* 54, 1826–1833 (2009).
286. Mittal, V. O., Kunz, H. R. & Fenton, J. M. Effect of Catalyst Properties on Membrane Degradation Rate and the Underlying Degradation Mechanism in PEM-FCs. *J. Electrochem. Soc.* 153, A1755–A1759 (2006).
287. Mittal, V. O., Kunz, H. R. & Fenton, J. M. Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.* 154, B652–B656 (2007).
288. Guillermo, A., Berrod, Q., Hanot, S., Lyonnard, S. & Mossa, S. Water sub-diffusion in membranes for fuel cells. *Sci. Rep.* 7, 8326 (2017).
289. Polymer Electrolyte Fuel Cells: Physical Principles of Materials and Operation. *CRC Press* <https://www.crcpress.com/Polymer-Electrolyte-Fuel-Cells->

- Physical-Principles-of-Materials-and-Operation/Eikerling-Kulikovsky/p/book/9781138077447.
290. Young, A. P., Stumper, J., Knights, S. & Gyenge, E. Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 157, B425–B436 (2010).
291. D’Urso, C., Oldani, C., Baglio, V., Merlo, L. & Aricò, A. S. Fuel cell performance and durability investigation of bimetallic radical scavengers in Aquivion® perfluorosulfonic acid membranes. *Int. J. Hydrog. Energy* 42, 27987–27994 (2017).
292. Breitwieser, M. *et al.* A fully spray-coated fuel cell membrane electrode assembly using Aquivion ionomer with a graphene oxide/cerium oxide interlayer. *J. Power Sources* 351, 145–150 (2017).
293. D’Urso, C., Oldani, C., Baglio, V., Merlo, L. & Aricò, A. S. Immobilized transition metal-based radical scavengers and their effect on durability of Aquivion® perfluorosulfonic acid membranes. *J. Power Sources* 301, 317–325 (2016).
294. Paul, D. K., Fraser, A. & Karan, K. Towards the understanding of proton conduction mechanism in PEMFC catalyst layer: Conductivity of adsorbed Nafion films. *Electrochem. Commun.* 13, 774–777 (2011).
295. Modestino, M. A. *et al.* Self-assembly and transport limitations in confined Nafion films. *Macromolecules* 46, 867–873 (2013).
296. Shim, H. K. (Key), Paul, D. K. & Karan, K. Resolving the Contradiction between Anomalously High Water Uptake and Low Conductivity of Nanothin Nafion films on SiO₂ Substrate. *Macromolecules* 48, 8394–8397 (2015).

297. Morawietz, T. *et al.* High-Resolution Analysis of Ionomer Loss in Catalytic Layers after Operation. *J. Electrochem. Soc.* 165, F3139–F3147 (2018).
298. Tang, L. *et al.* Electrochemical Stability of Nanometer-Scale Pt Particles in Acidic Environments. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 596–600 (2010).
299. Virkar, A. V. & Zhou, Y. Mechanism of Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 154, B540–B547 (2007).
300. Parthasarathy, P. & Virkar, A. V. Electrochemical Ostwald ripening of Pt and Ag catalysts supported on carbon. *J. Power Sources* 234, 82–90 (2013).
301. Kim, L., Chung, C. G., Sung, Y. W. & Chung, J. S. Dissolution and migration of platinum after long-term operation of a polymer electrolyte fuel cell under various conditions. *J. Power Sources* 183, 524–532 (2008).
302. Garcia-Sanchez, D. *et al.* Local impact of load cycling on degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Appl. Energy* 259, 114210 (2020).
303. Morawietz, T., Hiesgen, R., Helmly, S., Galm, I. & Friedrich, K. A. Atomic Force Microscopy Detection of Electronic Short-Circuits in Solid Polymer Electrolytes Fuel Cell Membranes after Accelerated Degradation. *ECS Trans.* 58, 1085–1096 (2013).
304. Barroso-Bujans, F., Cervený, S., Alegría, A. & Colmenero, J. Sorption and desorption behavior of water and organic solvents from graphite oxide. *Carbon* 48, 3277–3286 (2010).
305. Borges, D. D., Gebel, G., Franco, A. A., Malek, K. & Mossa, S. Correction to “Morphology of Supported Polymer Electrolyte Ultrathin Films: A Numerical Study”. *J. Phys. Chem. C* 119, 12095–12095 (2015).

306. Mashio, T., Sato, K. & Ohma, A. Analysis of Water Adsorption and Condensation in Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochimica Acta* 140, 238–249 (2014).
307. Jeon, S. *et al.* Effect of ionomer content and relative humidity on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance of membrane-electrode assemblies (MEAs) prepared by decal transfer method. *HE Hydrog. Syst. Mater. Sustain.* 35, 9678–9686 (2010).
308. An, S. J. & Litster, S. In Situ, Ionic Conductivity Measurement of Ionomer/Binder-Free Pt Catalyst under Fuel Cell Operating Condition. *ECS Trans.* 58, 831 (2013).
309. Li, G. & Pickup, P. G. Ionic Conductivity of PEMFC Electrodes : Effect of Nafion Loading. *J. Electrochem. Soc.* 150, C745 (2003).
310. Shetzline, J. A. & Creager, S. E. Quantifying Electronic and Ionic Conductivity Contributions in Carbon/Polyelectrolyte Composite Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* 161, H917–H923 (2014).
311. Wang, L. *et al.* Nanostructured Ir-supported on Ti₄O₇ as a cost-effective anode for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 4487–4495 (2016).
312. Lettenmeier, P. *et al.* Low-Cost and Durable Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers. *Sci. Rep.* 7, srep44035 (2017).
313. Lettenmeier, P. *et al.* Durable Membrane Electrode Assemblies for Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities. *Electrochimica Acta* 210, 502–511 (2016).

314. Giilzow, E. *et al.* New dry preparation technique for membrane electrode assemblies for PEM fuel cells. *Fuel Cells Bull.* 2, 8–12 (1999).
315. Paul, D. K., Karan, K., Docoslis, A., Giorgi, J. B. & Pearce, J. Characteristics of Self-Assembled Ultrathin Nafion Films. *Macromolecules* 46, 3461–3475 (2013).

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: A) ZUSAMMENSETZUNG DES WELTWEITEN ENERGIEVERBRAUCHS NACH ENERGIETRÄGERN FÜR 2017 UND 2040 BEI VERSCHIEDENEN SZENARIEN UND B) VERLAUF DER CO ₂ EMISSIONEN DER VERSCHIEDENEN SZENARIEN. ⁴	2
ABBILDUNG 2: DOE ZIELE BIS 2020 (ORANGE)/2025 (BLAU) UND IN GRÜN DER STAND VON 2017. ⁶	4
ABBILDUNG 3: ALLGEMEINER AUFBAU EINER PEMFC.....	7
ABBILDUNG 4: AUFBAU EINER MEMBRAN-ELEKTRODEN-EINHEIT MIT DEN ELEKTRODENREAKTIONEN.....	9
ABBILDUNG 5: KOSTEN DER EINZELNEN KOMPONENTEN VON PEMFC-STAPEL ⁹	10
ABBILDUNG 6: DISSOZIATIVER UND ASSOZIATIVER WEG DER SAUERSTOFFREDUKTION.	11
ABBILDUNG 7: SCHEMATISCHE POLARISATIONSKURVE EINER PEMFC.....	15
ABBILDUNG 8: STRUKTURFORMEL VON PFSA IN DER SÄUREFORM.....	17
ABBILDUNG 9: VERGLEICH DER LÄNGE DER SEITENKETTEN VERSCHIEDENER PFSA ²³ . DIE STRUKTUR VON HYFLON® ENTSPRICHT AQUIVION®.....	18
ABBILDUNG 10: PHASENTRENNUNG DER PFSA NACH KUSOGLU UND WEBER. ²⁴	19
ABBILDUNG 11: ÜBERSICHT ÜBER DIE PFSA NANOSTRUKTUR-MODELLE. ²⁴	21
ABBILDUNG 12: GROTTTHUß-MECHANISMUS IM FREIEN WASSER UND ENTLANG DER SEITENKETTEN. ⁶⁸	23
ABBILDUNG 13: MODELLE DER GRENZFLÄCHE ZWISCHEN POLYMER UND UMGEBUNG: A) NIEDRIGE RH, B) HOHE RH UND C) OBERFLÄCHE IN KONTAKT MIT FLÜSSIGEM WASSER. ⁶⁹	25
ABBILDUNG 14: A) LEITFÄHIGKEIT IN BEZUG AUF DIE DICKE UND BEFEUCHTUNG DER SCHICHT, B) SCHWELLEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN SCHICHTDICKEN, C) ALTERUNG EINER 160 NM SCHICHT UND D) SAXS MESSUNGEN UNTERSCHIEDLICHER SCHICHTDICKE. ⁷⁹	26
ABBILDUNG 15: ÄNDERUNG DER LEITFÄHIGKEIT GEGEN DIE NAFION SCHICHTDICKE FÜR A) 40% RH UND B) 95% RH. ⁴⁰	27
ABBILDUNG 16: STRUKTUREN VON PFSA AN OBERFLÄCHEN MIT UNTERSCHIEDLICHER OBERFLÄCHENENERGIE. ⁹⁰	28
ABBILDUNG 17: STROMVERTEILUNG EINER NAFION 112 MEMBRAN BEI VERSCHIEDENEN LUFTFEUCHTEN (1X1 μm ²) GEMESSEN MIT DEM AFM. ¹¹¹	29
ABBILDUNG 18: ALLGEMEINES MODELL EINER PEMFC ELEKTRODE.....	30
ABBILDUNG 19: A) REM: IONOMER IST ALS FADENARTIGE STRUKTUR, AUCH IST EINE BELEGUNG DER KATALYSATOR-PARTIKEL ZU ERAHNEN. B) TEM: DÜNNE IONOMERSCHICHT, DIE DEN KATALYSATORPARTIKEL UMHÜLLT. ¹¹⁷	31

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 20: IONOMERVERTEILUNG EINER ELEKTRODE MIT STXM GEMESSEN: IONOMER IST IN GRÜN UND KOHLENSTOFF IN ROT DARGESTELLT. ¹¹⁹	31
ABBILDUNG 21: IONOMERAGGLOMERATE IN EINER PEMFC-ELEKTRODE. ¹²⁰	32
ABBILDUNG 22: FLUORID MAPPING MIT HAADF. ¹²¹	32
ABBILDUNG 23: ALLGEMEINE ÜBERSICHT DER DEGRADATION VON DEN EINZELNEN PEMFC-KOMPONENTEN. (ÜBERSETZT VON ZATON ET AL. ¹⁵⁸)	42
ABBILDUNG 24: STRESSFAKTOREN (BLAU), DEGRADATIONSMECHANISMEN (GRAU) UND MESSBARE AUSWIRKUNGEN (ORANGE) NACH DE BRUIJN ET AL. ¹⁶²	43
ABBILDUNG 25: FENTON REAKTIONSWEG (VERKÜRZT NACH REF. ¹⁶³)	44
ABBILDUNG 26: MECHANISMEN DES CHEMISCHEN ANGRIFFS.	44
ABBILDUNG 27: CHEMISCHE STABILISIERUNG	45
ABBILDUNG 28: ABHÄNGIGKEIT DES AUFLÖSUNGSPOTENTIALS VON DER PT-PARTIKELGRÖÖE. ¹⁹⁶	48
ABBILDUNG 29: MÖGLICHKEITEN DER PLATINDEGRADATION. ¹⁹⁷	48
ABBILDUNG 30: PUBLIKATIONEN DIE HAUPTSÄCHLICH DAS AFM VERWENDEN (BIS 2016)	52
ABBILDUNG 31: ANZAHL DER VERÖFFENTLICHUNGEN, DIE DAS AFM ZUR UNTERSUCHUNG VON BRENNSTOFFZELLEN VERWENDEN.	52
ABBILDUNG 32: ALLGEMEINES SCHEMA DER FUNKTIONSWEISE EINES AFM.	53
ABBILDUNG 33: MULTIMODE 8 MESSKAMMER MIT SONDENHALTER UND DEM, VOM LASER ANGESTRAHLEM, FEDERBALKEN AM CHIP.	54
ABBILDUNG 34: KRÄFTE ZWISCHEN ZWEI ATOMEN ALS MODELL FÜR DIE ANNÄHERUNG DER AFM-SPITZE AN DIE OBERFLÄCHE.	55
ABBILDUNG 35: AFM MIT PEAKFORCE TAPPING MODI (QNM, TUNA).	56
ABBILDUNG 36: A) Z-POSITION DES SCANNERS B) KRAFT ÜBER DER ZEIT C) KRAFT-ABSTANDS KURVE D) STROM ÜBER DEN ZYKLUS	57
ABBILDUNG 37: AUSWERTUNG DER KRAFT-ABSTANDS KURVE. ²²²	58
ABBILDUNG 38: DEFORMATION UND ADHÄSION. NACH REF ²²⁴	59
ABBILDUNG 39: SCHEMA DES MESSPRINZIPS VON KPFM.	60
ABBILDUNG 40: AFM SONDE MIT ANGABE DER BEMAßUNGEN	62
ABBILDUNG 41: ABHÄNGIGKEIT DES SPITZENRADIUS VON DER EINDRINGTIEFE. NACH REF ²²⁴	64
ABBILDUNG 42: A) VIRTUELL GENERIERTES 3D-MODELL EINER FASERSTRUKTUR, B) KOMPRESSION MIT $c = 0,2$, C) WASSERVERTEILUNG FÜR EINEN GEGEBENEN KAPILLARDRUCK (WASSER IN BLAU DARGESTELLT) UND D) ILLUSTRATION DER LUFTDURCHLÄSSIGKEIT, WOBEI DIE GEZEIGTEN STROMLINIEN DIE LÖSUNG DER STOKES-GLEICHUNG SIND. ²³⁰	65
ABBILDUNG 43: MODELL EINER PEMFC ELEKTRODE IN A) 3D-DARSTELLUNG UND B) 2D DARSTELLUNG MIT EINER SICHTBAREN TIEFE VON 400 NM.	66
ABBILDUNG 44: AFM HÖHEN-MESSUNGEN A) KALIBRIERSTANDARD MIT 180 NM, B) ANALYSE DER HÖHE VON A), C) GRAPHENSTUFE AUF HOPG UND D) ANALYSE DER HÖHE DER STUFE VON C).	69
ABBILDUNG 45: SCHICHTDICKENMESSUNGEN: A) HÖHE, B) LINIENPROFIL ÜBER A), C) STEIFIGKEIT, D) LINIENPROFIL DER STEIFIGKEIT KOMPLEMENTÄR ZU B), E) STROM UND D) LINIENPROFIL DES STROMES KOMPLEMENTÄR ZU B).	71

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 46: AFM MESSUNGEN EINES PS+LDPE BLENDS MIT: A) HÖHE, B) REGEL SIGNAL, C) STEIFIGKEIT UND D) DEFORMATION.....	72
ABBILDUNG 47: A) KRAFT-ABSTANDSKURVEN FÜR EINE 4 NM NAFION-SCHICHT (ROT) UND PT-PARTIKEL (SCHWARZ), B) ADHÄSION UND C) STEIFIGKEIT.	72
ABBILDUNG 48: A) ADHÄSIONS-MESSUNG BEI 75% RH DER KOMMERZIELLEN MEA VON JM, B) WERTE DER ADHÄSIONS-MESSUNGEN BEI VERSCHIEDENEN SCHICHTDICKEN UND C) WERTE DER STEIFIGKEITS-MESSUNGEN BEI VERSCHIEDENEN SCHICHTDICKEN.	73
ABBILDUNG 49: STRUKTUR DER SUBSTRATE GEMESSEN MIT DEM AFM: A) GEREINIGTES PT, B) GEREINIGTES SiO ₂ , C) GLIMMER, D) HOPG, E) PT-SPUTTERSCHICHT, F) SiO ₂ , G) GLIMMER NACH ABSETZEN EINES TROPFEN WASSER UND H) PT (110) EINKRISTALL.	74
ABBILDUNG 50: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG IN DEN FOLGENDEN UNTERKAPITELN BEHANDELTEN SCHICHTDICKEN.....	75
ABBILDUNG 51: D83-25BS SCHICHTEN AUF: A) GLIMMER, B) HOPG, C) Si UND D) Si.....	77
ABBILDUNG 52: D83-24BS AUF GLIMMER: A) HÖHE, B) REGEL SIGNAL, C) ADHÄSION UND D) DEFORMATION.....	78
ABBILDUNG 53: D79-25 BS AUF GLIMMER: A) HÖHE, B) DEFORMATION, C) ADHÄSION.	79
ABBILDUNG 54: D83-25BS AUF GLIMMER MIT FREIGEKRAZTEM BEREICH: A) HÖHE, B) STEIFIGKEIT, C) ZOOM VON A), UND D) ZOOM VON C).	79
ABBILDUNG 55: HÖHENMESSUNGEN VON D79-25BS AUF GLIMMER A) ÜBERSICHT MIT 3 SCHICHTEN B) ZOOM DER ERSTEN SCHICHT, C) ZOOM DER ZWEITEN SCHICHT, D) ZOOM DER DRITTEN SCHICHT.....	80
ABBILDUNG 56: 3D-DARSTELLUNG VON MULTILAGEN VON D79 IONOMER AUF GLIMMER.	81
ABBILDUNG 57: CHRONOLOGISCHE AUFNAHMEN EINER D87-25BS SCHICHT. ZEIT EINER EINZELMESSUNG ~ 17 MIN / BREITE EINER AUFNAHME: 500 NM.	81
ABBILDUNG 58: D83-25BS AUF GEREINIGTEM Si: A) HÖHE, B) REGEL SIGNAL, C) DEFORMATION UND D) ADHÄSION.	82
ABBILDUNG 59: TEILWEISE ENTFERNT D83-25BS SCHICHT AUF GEREINIGTEM Si: A) HÖHE UND B) VERTEILUNG DER GEMESSENEN HÖHEN IM MARKIERTEN BEREICH IN A).	83
ABBILDUNG 60: HÖHENMESSUNGEN VON D83-25BS AUF HOPG A) ISOLIERTE BÜNDEL B) SCHICHTBILDUNG AN KANTEN C) BILDUNG VON DOPPELSCHICHTEN UND ANLAGERUNG AN KANTEN C) ZOOM DER DOPPELSCHICHT.....	83
ABBILDUNG 61: D79-25BS AUF HOPG: A) HÖHE B) HÖHENPROFIL.	84
ABBILDUNG 62: D79-25BS AUF HOPG: A) HÖHE, B) ZOOM VON A) ALS DEFORMATION SINFORMATION, C) HÖHE UND D) DEFORMATION.	85
ABBILDUNG 63: D83-25BS AUF: A) GRENZE ZWISCHEN PT UND Si B) Si.....	85
ABBILDUNG 64: D83-25BS AUF GLIMMER: A) HÖHE, B) HÖHE MIT IN ROT MARKIERTEN MONOLAGEN C) HISTOGRAMM DER HÖHE VON B) UND D) MODEL DER MESSUNG.	86
ABBILDUNG 65: A) 1 NM SCHICHTEN BEI ADSORBIERTEM D79-25BS AUF GLIMMER 3D-DARSTELLUNG UND B) ZOOM VON A).....	87
ABBILDUNG 66: A) AUSDEHNUNG DER MONOLAGE UND DER BÜNDEL BEI ÄNDERUNG DER RH UND B) EINZELMESSUNGEN.....	87
ABBILDUNG 67: A), B) D83-25BS AUF HOPG NACH APPLIKATION BEI RT UND C) NACH 1 H BEI 190°C.	88

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 68: NAFION AUF GLIMMER A) NACH APPLIKATION BEI RT B) NACH 1 H BEI 190°C.	88
ABBILDUNG 69: D79-25BS AUF GLIMMER A) NACH APPLIKATION BEI RT B) NACH 1 H BEI 190°C.	89
ABBILDUNG 70: ■ RT VOR TEMPERATURÄNDERUNG ■ BEI 190°C ■ NACH TEMPERATURÄNDERUNG; A) LÄNGE DER IONOMERBÜNDEL DURCH TEMPERATUREINFLUSS UND B) HÖHE DER BÜNDEL BEI TEMPERATURÄNDERUNG (DEFORMATIONS-DIFFERENZ ADDIERT).	89
ABBILDUNG 71: NICHT DECKENDE SCHICHTEN AUS IONOMERDISPERSIONEN MIT UNTERSCHIEDLICHEM EW: A) 660 B) 720, C) 790, D) 830, E) 870 UND F) 1100 (NAFION).....	90
ABBILDUNG 72: AFM-TOPOGRAPHIE-AUFNAHMEN VON D79-25BS, A) AUF PT (110) - EINKRISTALLOBERFLÄCHE, B) GRÖßERE FLÄCHE DER GLEICHEN PROBE WIE IN A) GEZEIGT UND C) DICHTER 10 NM FILM AUF EINER PT-SPUTTERSCHICHT.....	91
ABBILDUNG 73: 4 NM NAFION SCHICHT AUF PLATIN: A) HÖHE, B) STEIFIGKEIT C) ADHÄSION UND D) KAPAZITIVER STROM.	94
ABBILDUNG 74: A) U(I) KURVE (CV), GEMESSEN AN AKTIVIERTEM Nafion® 212, B) ABHÄNGIGKEIT DER STROMHYSTERESE ALS MAß FÜR DEN KAPAZITIVEN STROM BEI VARIIERENDER SCANNGESCHWINDIGKEIT, C) HISTOGRAMM DES KAPAZITIVEN STROMS, D) HISTOGRAMME DES KAPAZITIVEN UND FARADAYSCHEN STROMS NACH AKTIVIERUNG, E) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG ISOLIERTER IONISCHER BEREICHE WELCHE NUR KAPAZITIVEN STROM ZEIGEN UND F) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG KONTINUIERLICH VERBUNDENER IONISCHER BEREICHE FÜR DEN FARADAYSCHEN STROMFLUSS.	94
ABBILDUNG 75: LEITFÄHIGKEIT DER DÜNNEN SCHICHTEN: A) VERGLEICH DER ERGEBNISSE VON AFM UND EIS, B) 4 NM SCHICHT AKTIVIERT UND NICHT AKTIVIERT, C) AKTIVIERTE 55 NM SCHICHT UND D) AKTIVIERTE 160 NM SCHICHT.....	95
ABBILDUNG 76: AKTIVIERTE 55 NM NAFIONSCHICHT AUF PT: A) STROM AUF 3D-HÖHE, B) HÖHENMESSUNG ENTLANG DER LINIE IN A) UND C) HISTOGRAMM DES STROMS IM MARKIERTEN BEREICH VON A).	96
ABBILDUNG 77: AKTIVIERTE 55 NM NAFIONSCHICHT AUF PT: A) HÖHE, B) STROM 3D-DARSTELLUNG, C) STROM UND D) ANDERE STROMSKALIERUNG VON C) ZUR VISUALISIERUNG DER BEREICHE MIT KAPAZITIVEM STROM.	97
ABBILDUNG 78: A) REAKTIONEN AN DER RÜCKELEKTRODE UND AFM-SPITZE (PTIR-BESCHICHTET) ZUR MESSUNG DER IONISCHEN LEITFÄHIGKEIT UND B) WASSERBEHÄLTER MIT DOCHT ZUR PROBE: ZU SEHEN IST AUßERDEM DER JVHC SCANNER MIT PELTIER ELEMENT SOWIE DAS IN ALUFOLIE GEWICKELTE PF- TUNA VERSTÄRKERMODUL.....	98
ABBILDUNG 79: STROM SPANNUNGSKURVEN NICHT DECKENDER 4 NM, DECKENDER 4 NM SCHICHT UND EINER 160 NM SCHICHT.	99
ABBILDUNG 80: GESCHWOLLENE 57 NM AQUIVION SCHICHT: A) 3D HÖHE UND B) LINIENPROFIL DER GEZOGENEN LINIE IN A).	99
ABBILDUNG 81: LEITFÄHIGE STRUKTUR EINER AQUIVION D79 SCHICHT MIT 15 NM: A) HÖHE, B) STROM UND C) STROM NACH TIEFPASSFILTER.....	100
ABBILDUNG 82: LEITFÄHIGKEIT EINER 15 NM DICKEN NAFIONSCHICHT BEI 75°C: A) HÖHE, B) STEIFIGKEIT, C) ADHÄSION UND D) STROM.	100
ABBILDUNG 83: PROTONENSTROM AN DER KANTE EINER ULTRA-DÜNNEN NAFIONSCHICHT (11 NM) A) VERSUCHSAUFBAU, B) 3D-HÖHE, C) STEIFIGKEIT UND D) STROM INFORMATIONEN AUF 3D-HÖHE.....	101

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 84: LICHTMIKROSKOP-BILD DER SCHLIERN DER IONOMERSCHICHT.....	102
ABBILDUNG 85: STROM IN ABHÄNGIGKEIT DER SCHICHTDICKE: A) 3D-HÖHE, B) STROM AUF 3-D HÖHE, C) KURVEN FÜR STROM- UND HÖHENINFORMATIONEN UND D) STROMWERTE IN 3D-DARSTELLUNG.....	103
ABBILDUNG 86: STROM GEGEN DIE SCHICHTDICKE: A) VERSUCHSAUFBAU UND B) RESULTIERENDE KURVE.	104
ABBILDUNG 87: A) KORRELATION DES STROMS MIT DEN KRAFT-ABSTANDSKURVEN UND B) ZOOM VON A) ..	105
ABBILDUNG 88: A) I-T KURVEN EINER MESSZEILE, B) ZOOM VON A) UND C) RESULTIERENDE IMPEDANZSPEKTREN IN NYQUISTDARSTELLUNG (HIGH = HÖHERE SCHICHTDICKE).....	106
ABBILDUNG 89: AQUIVION E87-05 (SOLEXIS) MEMBRAN: A) HÖHE, B) PHASE (QUADRATURE) UND C) DISSIPATION.....	106
ABBILDUNG 90: AKTIVIERUNG VON NAFION: A) LINEARE AKTIVIERUNG BIS 1,9V UND B) DIFFUSIONSLIMITIERUNG BEI 2V.....	107
ABBILDUNG 91: AKTIVIERUNG VON NAFION MIT PERIODISCHEM ABSCHALTEN DER ANGELEGTE SPANNUNG.	108
ABBILDUNG 92: AKTIVIERUNG VON NAFION MIT PERIODISCHEM ABSCHALTEN DER ANGELEGTE SPANNUNG.	108
ABBILDUNG 93: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER AKTIVIERUNG UND DES VISKOELASTISCHEN VERHALTENS VON NAFION®.....	109
ABBILDUNG 94: KONSTANTER STROMFLUSS BEI KONSTANTER SPANNUNG.....	109
ABBILDUNG 95: STROM AN DER OBERFLÄCHE EINER SOLEXIS (AQUIVION) E79-02 MEMBRAN: A) HÖHE, B) ADHÄSION UND C) STROM.....	110
ABBILDUNG 96: IONENSTROM AN EINEM QUERSCHNITT EINER NAFION212 MEMBRAN: A) HÖHE, B) ADHÄSION, C) STROM UND D) KAPAZITIVER STROM.....	110
ABBILDUNG 97: PROTONENSTROM EINER NAFION 211 MEMBRAN MIT EINER SPANNUNG VON 2,8 V ZWISCHEN DEN ELEKTRODEN.....	111
ABBILDUNG 98: SCHICHTDICKENMESSUNG AN DEN DÜNNEN SCHICHTEN: A) HÖHE UND B) HÖHENINFORMATIONEN ÜBER DIE KANTE.....	112
ABBILDUNG 99: A) HÖHE D66, B) HÖHE D66 HÖHERE AUFLÖSUNG, C) HÖHE D98 UND D) HÖHE D98 HÖHERE AUFLÖSUNG.....	113
ABBILDUNG 100: HOCH AUFGELÖSTE MESSUNGEN VON DÜNNEN MEMBRANEN: A) STEIFIGKEIT D79-25BS, B) STEIFIGKEIT D83-25BS, C) ZOOM VON B) UND D) KOMPLEMENTÄRE ADHÄSIONSMESSUNG VON C).....	113
ABBILDUNG 101 FLÄCHE MIT HOHER STEIFIGKEIT UND KRISTALLINITÄT ÜBER DSC (DURCHGEFÜHRT VON SOLVAY).....	114
ABBILDUNG 102: A) D72 1 TAG B) D72 1 TAG, KRISTALLINE BEREICHE BLAU MARKIERT C) D72 40 TAGE D) D72 40 TAGE, KRISTALLINE BEREICHE BLAU MARKIERT.....	115
ABBILDUNG 103: VERGLEICH DER STEIFIGKEIT VON SCHICHTEN AUS AQUIVION IONOMEREN MIT EINEM EW VON 720, 830 UND 980 G/EQSO ₃ NACH 40 TAGEN.....	116
ABBILDUNG 104: DÜNNE IONOMERSCHICHTEN NACH 40 TAGEN IN GRAUSTUFEN: A) D72, B) D83 UND C) D98 SOWIE MIT IN BLAU MARKIERTEN IONISCHEN BEREICHEN: D) D72, E) D83 UND F) D98.....	116

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 105: STEIFIGKEIT DER IM TAUCHZIEHVERFAHREN HERGESTELLTER DÜNNER MEMBRANEN NACH 40 TAGEN: A) D66, B) D72, C) D79, D) D83, E) D83 (ISOPROPANOL), F) D98, G) NAFION 1000 UND H) NAFION 1100.....	117
ABBILDUNG 106: ÄNDERUNG DER STEIFIGKEIT DURCH ÄNDERUNG DER LUFTFEUCHTE BEI EINER DÜNNEN SCHICHT.....	118
ABBILDUNG 107: DÜNNE MEMBRANEN AUS D83-24B BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN AUSGEHEIZT: A)190°C UND C) 80°C.....	119
ABBILDUNG 108: OBERFLÄCHE DER KATHODE VON MEA 4B AN EINER ÄHNLICHEN POSITION: A) REM SEKUNDÄRELEKTRONENMESSUNG, B) DEFORMATIONSMESSUNG AFM UND C) STEIFIGKEITSMESSUNG AFM.	121
ABBILDUNG 109: AFM-AUFNAHMEN EINES QUERSCHNITTS EINER MEA MIT EINER VERSTÄRKTEN NAFION-MEMBRAN, GEMESSEN BEI 80 % RH UND 75°C: A) HÖHE DES QUERSCHNITTS, B) ADHÄSIONSMESSUNG, C) STEIFIGKEITSMESSUNG UND D) ELEKTRONISCHER STROM.....	122
ABBILDUNG 110: AFM-MESSUNGEN DER ANODE VON MEA 4B: A) TOPOGRAFIE, B) ADHÄSION, C) DEFORMATION, D) ELEKTRONISCHER STROM, E) KORRELATION DER EIGENSCHAFTEN ENTLANG DER EINGEZEICHNETEN LINIE.	123
ABBILDUNG 111: KATHODE DER KOMMERZIELLEN MEA: A) HÖHE, B) ADHÄSION, C) DEFORMATION UND D) ZOOM VON C).....	124
ABBILDUNG 112: REM UND AFM MESSUNGEN DER IONENGESCHNITTENEN KOMMERZIELLEN MEA MIT: A) AFM HÖHE, B) AUSWERTUNG DER POROSITÄT, C) REM MESSUNG DER MEA D) REM MESSUNG DER ANODE.	125
ABBILDUNG 113: U(I)-KURVEN AN DER OBERFLÄCHE VON MEA4B: A) HÖHE, B) U(I)KURVEN (-2 V→+2 V), C) ZOOM (NULLPUNKT) UND D) U(I) BEI NEGATIVEN SPANNUNGEN.	126
ABBILDUNG 114: OBERFLÄCHE DER ANODE VON MEA4A BEI RH 30 %: A) HÖHE, B) REGELSIGNAL, C) STEIFIGKEIT, D) DEFORMATION, E) ADHÄSION UND F) ELEKTRONISCHER STROM.....	128
ABBILDUNG 115: A) ADHÄSION DER ANODE, IONOMER BLAU MARKIERT UND B) ELEKTRONISCHER STROM BLAU MARKIERT.	129
ABBILDUNG 116: IONOMER IN DER KATALYTISCHEN SCHICHT DER EXPERIMENTELLEN MEA: A) ELEKTRONISCHER STROM UND B) ADHÄSION.....	130
ABBILDUNG 117: AFM 3D TOPOGRAFIE MESSUNG EINES QUERSCHNITTS DER KOMMERZIELLEN MEA. A) HÖHE, B) ADHÄSION, C) STEIFIGKEIT UND D) ADHÄSIONSDATEN AUF DER 3D TOPOGRAFIE.	130
ABBILDUNG 118: A) IONOMERBEDECKUNG DER MEAS IM QUERSCHNITT, B) MESSUNG DES ELEKTRONISCHEN STROMS, IONOMER IN ROT MARKIERT UND C) MESSUNG DER ADHÄSION, IONOMER IN GRÜN MARKIERT.	131
ABBILDUNG 119: IONOMERFASERN IN DEN ELEKTRODEN (AFM): A) HÖHE, B) ADHÄSION AUF HÖHE UND C) STEIFIGKEIT AUF HÖHE.	131
ABBILDUNG 120: IONOMERFASERN IN DEN ELEKTRODEN (REM).	132
ABBILDUNG 121: IDENTIFIKATION DES IONOMERS BEI PEMWE ANODEN. A) HÖHE, B) ELEKTRONISCHER STROM, C) STEIFIGKEIT UND D) DEFORMATION.....	133

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 122: HÖHENINFORMATIONEN DER ELEKTRODEN OBERFLÄCHEN DER ELEKTRODEN VORBEHANDELT MIT: A) PROPYLENGLYKOL B) ETHYLENGLYKOL UND C) CYCLOHEXANOL.....	133
ABBILDUNG 123: NANOMECHANISCHE EIGENSCHAFTEN: A) -C) ADHÄSION UND D-F) DEFORMATION. A) UND D) ETHYLENGLYKOL, B) UND E) ETHYLENGLYKOL UND E) UND F) CYCLOHEXANOL.	134
ABBILDUNG 124: A) REM MESSUNG, UND B) EDX F-MAPPING (ROT = MEHR COUNTS).....	134
ABBILDUNG 125: IONENSTROM DER BEREICHE ZWISCHEN DEN Pt/C AGGLOMERATEN: A) 3D-STROM UND B) STROM.....	135
ABBILDUNG 126: BEDECKUNG DER AGGLOMERATE MIT IONOMER: A) HÖHE, B) ADHÄSION, C) ADHÄSION MIT STROM, D) ZOOM VON A), E) ZOOM VON B) UND F) ZOOM VON C).....	136
ABBILDUNG 127: BEDECKUNG DER AGGLOMERATE MIT IONOMER: A) ADHÄSION, B) STROM AUF DEN AGGLOMERATEN UND C) AUSWERTUNG DER BEDECKUNG.....	137
ABBILDUNG 128: AGGLOMERAT-GRÖÖE GEGEN DEN PLATINGEHALT. AUFGETRAGEN SIND EINZELMESSUNGEN.	138
ABBILDUNG 129: REM-AUFNAHME DER KATHODE VON MEA 4A (380 NM).....	138
ABBILDUNG 130: AGGLOMERATE IN DER KATHODE DER KOMMERZIELLEN MEA NACH EINEM SCHNITT MIT DEM ULTRAMIKROTOM: A) HÖHE, B) ADHÄSION UND C) DEFORMATION.....	138
ABBILDUNG 131: NANOMECHANISCHE- UND ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN DER IONOMERSCHICHTEN: A) ADHÄSION, B) ELEKTRONISCHER STROM C) STROM/ADHÄSIONSPROFIL ENTLANG DER LINIEN IN A) UND B).....	139
ABBILDUNG 132: AFM-BILD EINES QUERSCHNITTS EINER NAFION-BASIERTEN ELEKTRODE, GEMESSEN BEI 40% RH UND 25°C, A) ADHÄSION UND B) PROFILLINIEN DER HAFTKRAFT UND ENTSPRECHENDE HÖHENWERTE ENTLANG DER LINIE, MARKIERT IN A).....	140
ABBILDUNG 133: A) ADHÄSIONSMESSUNG (1x1 µM) B) HOCHAUFLÖSENDE MESSUNG DER IONOMERSCHICHTEN ZWISCHEN MEHREREN AGGLOMERATEN C) SKETCH DER IONOMERSCHICHTEN..	141
ABBILDUNG 134: HISTOGRAMME DER IONOMERSCHICHTEN AN EINER NAFION BASIERTEN KOMMERZIELLEN MEA (KATHODE) BEI 50-60 % LUFTFEUCHTIGKEIT.....	141
ABBILDUNG 135: VERGLEICH DER IONOMERSCHICHTEN (ANODEN) VON MEA 1, MEA 4 UND DER KOMMERZIELLEN MEA.....	142
ABBILDUNG 136: BOX PLOTS DER IONOMERSCHICHTDICKEN BEI VERSCHIEDENEN LUFTFEUCHTEN FÜR DIE ANODE VON MEA 4 MIT MEDIAN, MITTELWERT UND 25 UND 75 % GRENZEN SOWIE AUSREISERN.....	143
ABBILDUNG 137: IONOMERSCHICHTEN VON MEA 4 BEI 40 % UND 80% RH UND MESSUNG UNTER WASSER	144
ABBILDUNG 138 ABHÄNGIGKEIT DER MITTLEREN IONOMERSCHICHTDICKE VON DER FEUCHTE IN DER ANODE UND KATHODE VON MEA 4A, GEMESSEN MIT AFM.....	145
ABBILDUNG 139: HYSTERESE DER IONOMERSCHICHTDICKEN DURCH HEIZEN DER MEA (KOMMERZIELLE MEA KATHODE). LUFTFEUCHTIGKEIT 30-40 %.....	146
ABBILDUNG 140: REM-MESSUNG VON POLYMERSCHICHTEN UM IRIDIUMPARTIKEL.....	146
ABBILDUNG 141: REM-MESSUNG VON POLYMERSCHICHTEN UM IRIDIUMPARTIKEL.....	147
ABBILDUNG 142: MIKROSKOPAUFNAHMEN VON ULTRAMIKROTOM-SCHNITTEN AN DER GLEICHEN POSITION: A) LICHTMIKROSKOP, B) REM UND C) AFM.....	147

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 143: ADHÄSIONSMESSUNGEN AN VERSCHIEDENEN SCHNITTEN AN ÜBEREINANDER LIEGENDEN STELLEN: A) UND D) PROBE 11, B) UND E) PROBE 12 UND E) UND F) PROBE 13.....	148
ABBILDUNG 144: A) GEMESSENE IONOMERSCHICHTEN DES PROGRAMMES, B) IONOMERSCHICHTDICKEVERTEILUNG DREI AUF EINANDER FOLGENDER SCHNITTE UND D) BOX-PLOTS DER VERTEILUNG AUS B).	148
ABBILDUNG 145: GRENZFLÄCHE ZWISCHEN MEMBRAN UND ELEKTRODE DER KOMMERZIELLEN MEA: A) HÖHE, B) ADHÄSION UND DEFORMATION.....	149
ABBILDUNG 146: A) IONENSTROM IN DEN GRÖßEREN IONOMERBEREICHEN UND B) ADHÄSIONSMESSUNG AN DER GRENZFLÄCHE ZWISCHEN MEMBRAN UND ELEKTRODE.	149
ABBILDUNG 147: ABHÄNGIGKEIT DER DICKENÄNDERUNGEN VON DER KOMBINIERTEN FEUCHTE- UND TEMPERATURÄNDERUNG, GEMESSEN MIT AFM. A) ELEKTRODE, B) IONOMERMEMBRAN UND C) GRENZFLÄCHENMESSUNG (DEFORMATION); PFEILE MARKIEREN DIE GEMESSENEN ABSTÄNDE AUF MEMBRAN UND ELEKTRODE.....	150
ABBILDUNG 148: AFM-ADHÄSIONSMAPPINGS DER ANODE VON MEA 4 GEMESSEN BEI UNTERSCHIEDLICHER RH, DAS IONOMER IST CYAN MARKIERT: A) 10% RH, B) 40% RH UND C) 80% RH.	151
ABBILDUNG 149: LEISTUNGSKURVEN DER KOMMERZIELLEN UND MEA 1 VOR UND NACH BETRIEB AM DLR. ²⁸³	152
ABBILDUNG 150: GESAMTE UND IRREVERSIBLE DEGRADATION ALLER MEA GENERATIONEN. ²⁸³	153
ABBILDUNG 151: IONOMERSCHICHTEN VOR UND NACH BETRIEB FÜR DIE KOMMERZIELLE UND (EXPERIMENTELLE) MEA 1.	155
ABBILDUNG 152: A) IONOMERSCHICHTDICKEVERTEILUNG VON MEA 4 VOR UND NACH BETRIEB (1100 H) UND B) ÄNDERUNG DER IONOMERSCHICHTDICKE ÜBER DIE BETRIEBSDAUER VON MEA 4.....	156
ABBILDUNG 153 ABHÄNGIGKEIT DER IONOMER-SCHICHTDICKE (AQUIVION D79-20BS) VON DER RELATIVEN FEUCHTE UND DER BETRIEBSZEIT FÜR: A) ANODE UND B) KATHODE DER MEA 4.	158
ABBILDUNG 154 ABHÄNGIGKEIT DER IRREVERSIBLEN DEGRADATIONSRATE VON UNTERSCHIEDLICH HERGESTELLTEN AQUIVION UND NAFION BASIERTEN MEAS VON DER DURCHSCHNITTLICHEN IONOMER- SCHICHTDICKE FÜR ANODE UND KATHODE IN NEUEN MEAS.....	159
ABBILDUNG 155: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES SPANNUNGSABFALLS AN IONOMERSCHICHTEN: A) OCV, B) DÜNNE IONOMERSCHICHT BEI STROMFLUSS UND C) DICKE IONOMERSCHICHT BEI STROMFLUSS.	160
ABBILDUNG 156: ÄNDERUNG DER IONOMERSCHICHTDICKE NACH BETRIEB. UNTERSCHIEDLICHE BETRIEBSDAUER: KOMMERZIELLE MEA UND MEA 1 235 H, MEA 4 1100 H, MEA 4B 950 H, MEA 4C 550 H UND MEA 5 450 H.....	161
ABBILDUNG 157: IR-SPEKTRUM EINER AQUIVION MEMBRAN BEI 0 % UND 33 % RH.	163
ABBILDUNG 158 ABHÄNGIGKEIT DER SO ₃ /COC IR-INTENSITÄT VON DER BETRIEBSZEIT A) MEA 4A, B) KOMMERZIELLE MEA MIT DER AUF DIE CF ₂ -PEAKFLÄCHE NORMIERTEN SO ₃ H IR-PEAKFLÄCHE UND C) NICHTLEITENDER FLÄCHENANTEIL AN MEA 4A-QUERSCHNITTEN AUS AFM-STROMMESSUNGEN.	164
ABBILDUNG 159: A) VERKLEINERUNG DER GESAMTEN IONOMERFLÄCHE MIT BETRIEBSZEIT AUS ADHÄSIONSMAPPINGS BEI MEA 4A QUERSCHNITTEN VON ANODE UND KATHODE, GEMESSEN MIT AFM BEI 50% RH UND B) ADHÄSIONSKRAFTMAPPINGS DER MEA 4A ANODE MIT DER BLAU MARKIERTEN HOCHADHÄSIVEN FLÄCHE.	165

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 160: ABHÄNGIGKEIT DES K-GEHALTES VON DER BETRIEBSZEIT AN DER ANODE VON MEA 4 (EDX-ANALYSE).....	165
ABBILDUNG 161: A) OBERFLÄCHE DER NICHT BETRIEBENEN MEMBRAN VON MEA 4B B) PINHOLE IN DER MEMBRAN GEMESSEN AUF DER OBERFLÄCHE DER MEA 4B NACH 950H BETRIEB (AFM), C) PINHOLE UND ABGELÖSTE ELEKTRODE GEMESSEN AUF DER OBERFLÄCHE VON MEA 4B NACH 950H BETRIEB (REM).....	166
ABBILDUNG 162: ELEKTRODENOBERFLÄCHE VON MEA 4B: A) MEA 4B VOR BETRIEB UND B) MEA4B NACH 950 H BETRIEB.	167
ABBILDUNG 163: MEA4B VOR UND NACH BETRIEB ÜBER 950H IM QUERSCHNITT.	167
ABBILDUNG 164: KOMMERZIELLE MEA NACH 2500H ALS IONENSCHNITT: A) HÖHE (AFM), B) REGEL SIGNAL (AFM), C) ADHÄSION (AFM) UND D) REM (SE).	169
ABBILDUNG 165: VERTEILUNG DER PLATINPARTIKELN AN LANGZEITBETRIEBENEN MEAs. DER MAßSTABSBALKEN IN DER LINKEN OBEREN ECKE IST FÜR ALLE MESSUNGEN GÜLTIG.....	170
ABBILDUNG 166: EDX MESSUNGEN AN CYCLING 1 A5: A) EDX SPEKTRUM B) EDX PT LINIEN-SCAN (GRENZFLÄCHE ZWISCHEN KATHODE UND MEMBRAN MIT GESTRICHELTER LINIE MARKIERT).	173
ABBILDUNG 167: A) SKIZZE DER ANALYSIERTEN SEGMENTE INNERHALB DER SEGMENTIERTEN MEA, B) GROßFLÄCHIGE REM-SE-MESSUNG VON EINEM N ₂ -BRUCH DER MEA AM SEGMENT A5 (CYCLING 1), C) EDX PT MAPPING AM SEGMENT A5 (CYCLING 1), D) HÖHERE VERGRÖßERUNG DER PT-PARTIKEL IM SEGMENT A5(CYCLING 1), E) BINARISIERTE REM-BSE-BILDER DES PT-BANDES IN DEN SEGMENTEN A5, D5 UND G5 (BILDGRÖßE 15 x 15 µm ²).	173
ABBILDUNG 168: VERGLEICH ZWISCHEN DEN SEGMENTEN MIT DEM JEWEILS HÖCHSTEM PT-GEHALT FÜR: A) CYCLING 1 A5, B) KONSTANT 1 G5 UND C) KONSTANT 2 D5.....	174
ABBILDUNG 169: PLATINGEHALT IN DEN EINZELNEN SEGMENTEN. MITTELWERTE AUS SECHS MESSUNGEN MIT ANGABE DES MITTLEREN FEHLERS DES MITTELWERTES FÜR 1 SIGMA.	175
ABBILDUNG 170: KORRELATION ZWISCHEN DEM PLATINGEHALT IN DER MEMBRAN UND DER ÄNDERUNG DER STROMDICHT FÜR CYCLING 1-3. ³⁰²	175
ABBILDUNG 171: DICKENMESSUNGEN VOR UND NACH DEM BETRIEB: A) ANODEN, B) KATHODEN UND C) MEMBRAN. ³⁰²	176
ABBILDUNG 172: PLATINAGGLOMERATE AN DER GRENZFLÄCHE ZWISCHEN DEN MEMBRANEN AUF DER KATHODENSEITE ALS NANOMECHANISCHE UND NANOELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN DER PLATINPARTIKELN AUF EINER NAFION 211 MEMBRAN: A) HÖHE, B) ADHÄSION, C) DEFORMATION, D) HÖHE (ZOOM), E) STEIFIGKEIT (ZOOM) UND F) OBERFLÄCHENPOTENTIAL.	177
ABBILDUNG 173: PLATINAGGLOMERATE AN DER GRENZFLÄCHE ZWISCHEN DEN MEMBRANEN AUF DER KATHODENSEITE: A) HÖHE, B) REGEL SIGNAL, C) ADHÄSION, D) STROM.	178
ABBILDUNG 174: A) STROMMESSUNG AN EINEM ORT, AN DEM EIN ELEKTRISCHER KURZSCHLUSS VORLAG UND B) OHM'SCHE I-U-KURVE BEI EINEM ELEKTRONISCHEN KURZSCHLUSS, GEMESSEN DURCH DIE HALBZELLENMEMBRAN MITTELS LEITFÄHIGEM AFM.....	179
ABBILDUNG 175: MODELLIERUNG MIT AFM-MESSUNG EINES ULTRAMIKROTOMSCHNITTES: A) HÖHE, B) STEIFIGKEIT, C) ADHÄSION, D) SEGMENTIERTE MESSUNG AUS MATLAB ÜBER DIE ADHÄSION, E) IN	

Abbildungsverzeichnis

GEODICT EINGELESENE DATEN IN 2D, F) IN GEODICT EINGELESENE DATEN IN 3D UND G) RESULTAT DER SIMULATION DER IONISCHEN LEITFÄHIGKEIT NACH KOMPRESSION DER STRUKTUR.....	183
ABBILDUNG 176: REM-MESSUNG EINES N ₂ -BRUCHS EINER MIT PU (OBERER BILDRAND) EINGEBETTETEN ELEKTRODE.....	184
ABBILDUNG 177: GRENZFLÄCHE DER KATHODE ZUR MEMBRAN DER KOMMERZIELLEN MEA (QUERSCHNITT): A) AFM HÖHENMESSUNG UND B) DEFORMATION.....	184
ABBILDUNG 178: A) GEO-DICT-MODELL MIT IONOMER IN ROT UND Pt/C AGGLOMERATE IN GRAU, B) SIMULATION DES IONISCHEN STROMS IN XYZ, C) SIMULATION DES IONISCHEN STROMS IN X-RICHTUNG UND C)SIMULATION DES IONISCHEN STROMS IN X-RICHTUNG MIT ANGESCHNITTENEM STROM IN Z.....	185
ABBILDUNG 179: OBERFLÄCHE DER KATHODE VON MEA4B: A) AFM HÖHENMESSUNG, B) ELEKTRONISCHER STROM, C) DEFORMATION, D) STEIFIGKEIT UND E) GEO-DICT-MODELL MIT IONOMER IN ROT UND Pt/C AGGLOMERATE IN GRAU.....	186
ABBILDUNG 180: SIMULATION DES IONISCHEN STROMS: A) GEO-DICT-MODELL MIT IONOMER IN ROT UND Pt/C AGGLOMERATE IN GRAU, B) KOMPRIMIERTES GEO-DICT-MODELL, C) STROMDICHTEN IN Z-RICHTUNG UND D) STROMDICHTEN IN Y.....	186
ABBILDUNG 181: SKRIPT ZUR TEILWEISEN BESCHICHTUNG VON OBERFLÄCHEN.....	188
ABBILDUNG 182: ERGEBNIS DER BESCHICHTUNG DER PARTIKEL MIT MEHREREN SCHICHTEN: A) KOMPONENTEN DER SCHICHT MIT WASSER, ISOLIERENDEM IONOMER (HAUPTKETTE) UND LEITFÄHIGEM IONOMER (SULFONSÄUREGRUPPEN).....	188
ABBILDUNG 183: STRUKTUR DER 10 NM SCHICHTEN: A) RESULTIERENDES MODELL IN GEODICT, B) SEITENANSICHT DES MODELLS UND C) SKIZZE DES MODELLS.....	189
ABBILDUNG 184: A) STRUKTUR VOR KOMPRIMIERUNG UND B) ERGEBNIS DER KOMPRIMIERUNG MIT EINEM FAKTOR VON 0,5.....	191
ABBILDUNG 185: VERGLEICH DER MÖGLICHEN GRENZFLÄCHEN: A) PERIODISCH, B) PERIODISCH 3D, C) SYMMETRISCH UND D) SYMMETRISCH 3D.....	192
ABBILDUNG 186: GRAFISCHE DARSTELLUNG DER FAKTOREN DES VERSUCHSPANS (3.3.2.1.1).....	193
ABBILDUNG 187: PARETO-DIAGRAMM DER STANDARDISIERTEN EFFEKTE FÜR DIE IONISCHE LEITFÄHIGKEIT (3.3.2.1.1).....	193
ABBILDUNG 188: HAUPTEFFEKTE AUF DIE IONISCHE LEITFÄHIGKEIT (3.3.2.1.1).....	194
ABBILDUNG 189: MODELLIERTE STRUKTUREN IN 3D MIT DER STROMDICHTEVERTEILUNG DER IONOMERSCHICHTEN: A), B) KOMPRESSION: 0,5; IONOMERSCHICHTDICKE: 4 NM, IONOMERBEDECKUNG: 25 % UND FREIES WASSER: 25 %; C), D) KOMPRESSION: 0,5; IONOMERSCHICHTDICKE: 4 NM, IONOMERBEDECKUNG: 50 % UND FREIES WASSER: 25 %.....	195
ABBILDUNG 190: MODELLIERTE STRUKTUREN IN 3D MIT DER STROMDICHTEVERTEILUNG DER IONOMERSCHICHTEN: A), B) KOMPRESSION: 0,6; IONOMERSCHICHTDICKE: 4 NM, IONOMERBEDECKUNG: 50 % UND FREIES WASSER: 25 %; UND C),D) KOMPRESSION: 0,7; IONOMERSCHICHTDICKE: 4 NM, IONOMERBEDECKUNG: 50 % UND FREIES WASSER: 25 %.....	196
ABBILDUNG 191: MODELLIERTE STRUKTUREN IN 3D MIT DER STROMDICHTEVERTEILUNG DER IONOMERSCHICHTEN: A), B) KOMPRESSION: 0,5; IONOMERSCHICHTDICKE: 10 NM, IONOMERBEDECKUNG: 50 % UND FREIES WASSER: 25 %.....	197

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 192: MODELLIERTE STRUKTUREN IN 3D MIT DER STROMDICHTEVERTEILUNG DER IONOMERSCHICHTEN: A), B) KOMPRESSION: 0,5; IONOMERSCHICHTDICKE: 4 NM, IONOMERBEDECKUNG: 25 % UND FREIES WASSER: 10 %; UND C),D) KOMPRESSION: 0,5; IONOMERSCHICHTDICKE: 4 NM, IONOMERBEDECKUNG: 25 % UND FREIES WASSER: 50 % .	197
ABBILDUNG 193: STRUKTUR UND VISUALISIERUNG DER IONISCHEN LEITFÄHIGKEIT FÜR EINE ELEKTRODE MIT 50 % FREIEM WASSER UND KEINEM IONOMER: A) ABGESCHNITTENE STRUKTUR, UM LEITFÄHIGE BEREICHE SICHTBAR DARZUSTELLEN UND B) TRANSPARENTE STRUKTUR MIT LEITFÄHIGEN BEREICHEN.	198
ABBILDUNG 194: PARETO-DIAGRAMM DER STANDARDISIERTEN EFFEKTE FÜR DIE IONISCHE LEITFÄHIGKEIT (3.3.2.1.2).	199
ABBILDUNG 195: HAUPTEFFEKTE AUF DIE IONISCHE LEITFÄHIGKEIT (3.3.2.1.2).	200
ABBILDUNG 196: MODELLIERTE STRUKTUREN IN 3D MIT DER STROMDICHTEVERTEILUNG DER IONOMERSCHICHTEN: A),B) KOMPRESSION: 0,5; DICKE WASSERSCHICHT IM IONOMER: 1 NM, IONOMERBEDECKUNG: 50 %, FREIES WASSER 1 NM: 25 % DICHT E IONOMERSCHICHT: 85 %; C),D) KOMPRESSION: 0,5; DICKE WASSERSCHICHT IM IONOMER: 2 NM, IONOMERBEDECKUNG: 50 % UND FREIES WASSER (2 NM): 25 %, DICHT E IONOMERSCHICHT: 85 % UND E),F) KOMPRESSION: 0,5; DICKE WASSERSCHICHT IM IONOMER: 2 NM, IONOMERBEDECKUNG: 50 % UND FREIES WASSER (2 NM): 25 % UND DICHT E IONOMERSCHICHT: 99 %.	200
ABBILDUNG 197: HAUPTEFFEKTE AUF DIE IONISCHE LEITFÄHIGKEIT (3.3.2.1.3).	202
ABBILDUNG 198: STRUKTUR UND IONISCHE LEITFÄHIGKEIT MIT 80 NM PARTIKELN UND 20 % BINDER: A) TRANSPARENTE PARTIKEL UND IONOMER MIT BESCHNITTENER STRUKTUR UND B) BESCHNITTENE STRUKTUR MIT NICHT TRANSPARENTE N PARTIKELN UND IONOMER.	202
ABBILDUNG 199: IONISCHE LEITFÄHIGKEIT VON KONVENTIONELLEN Pt/C KATALYTISCHEN SCHICHTEN MIT IONOMER UND IONOMER-FREIEN KATALYTISCHEN SCHICHTEN. DIE ROTEN LINIEN MARKIEREN DIE ERGEBNISSE DER SIMULATIONEN. ³⁰⁸	203
ABBILDUNG 200: IONISCHE LEIFÄHIGKEIT BEI VERSCHIEDENEN NAFION KONZENTRATIONEN ÜBER DEN QUERSCHNITT DER ELEKTRODE. DIE ROTEN LINIEN MARKIEREN DIE ERGEBNISSE DER SIMULATIONEN. ³⁰⁹	204
ABBILDUNG 201: PARETO-DIAGRAMM DER STANDARDISIERTEN EFFEKTE FÜR DEN ELEKTRONISCHEN WIDERSTAND.	205
ABBILDUNG 202: HAUPTEFFEKTDIAGRAMM UND DER EINFLUSS AUF DIE ELEKTRONISCHE LEITFÄHIGKEIT....	206
ABBILDUNG 203: MODELLIERTE STRUKTUREN IN 3D MIT DER STROMDICHTEVERTEILUNG DER PARTIKEL: A), B) KOMPRESSION: 0,5; IONOMERSCHICHT: 4 NM, IONOMERBEDECKUNG: 25 % , PARTIKELDURCHMESSER: 57 NM C),D) KOMPRESSION: 0,5; IONOMERSCHICHT: 10 NM, IONOMERBEDECKUNG: 75 %; PARTIKELDURCHMESSER: 57 NM.	206
ABBILDUNG 204: NPOINT SCANNER UND AFM-KOPF.	215
ABBILDUNG 205: BRUKER MULTIMODE 8 AFM, ESSLINGEN.	217
ABBILDUNG 206: GASDICHT E KAMMER MIT LUFTBEFEUCHTER.	217
ABBILDUNG 207: JEOL JSM-7200F FE-REM DER HOCHSCHULE ESSLINGEN.	218
ABBILDUNG 208: SCHEMA DER TROCKNUNG DER NICHT DECKENDEN IONOMERSCHICHTEN.	221

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 209: MIKROSKOPISCHE AUFNAHME VON EINEM QUERSCHNITT VON ZWEI NAFION 212 MEMBRANEN ZWISCHEN POLYSTYROL EINGEBETTET.....	223
ABBILDUNG 210: APPARATUR ZUR MESSUNG DES QUERSTROMS DIREKT IM AFM.....	223
ABBILDUNG 211: A) STICKSTOFFBRUCH, B) ULTRA-MIKROTOMIE, C) IONENSCHNITT UND D) MIKROTOMSCHNITT (EINGEBETTET IN ARALDITE 502).....	225
ABBILDUNG 212: A) TEROMIX, B) POLYSTYROLPLATTEN, C) PUR 1512 UND D) PUR 1506.....	226
ABBILDUNG A 1: REM AUFNAHMEN VON GDLs MIT VERSCHIEDENER HYDROPHOBIERUNG: A) HOHER ANTEIL AN PTFE UND B) NIEDRIGER ANTEIL AN PTFE.....	228
ABBILDUNG A 2: SAXS MESSUNG VON NAFION SAXS. ³⁹	229
ABBILDUNG A 3: RAUHEITEN DER VERWENDETEN SUBSTRATE	229
ABBILDUNG A 4: ABHÄNGIGKEIT DER SCHICHTDICKE VON DER KONZENTRATION IN DER IONOMERDISPERSION.	230
ABBILDUNG A 5: ABHÄNGIGKEIT DER SCHICHTDICKE VON DER KONZENTRATION IN DER DISPERSION. MESSUNG UND AUSWERTUNG VON DR. PAUL. ⁸⁵	230
ABBILDUNG A 6: KOMMERZIELLE MEA VOR DEM BETRIEB.....	231
ABBILDUNG A 7: MEA1 VOR DEM BETRIEB.....	232
ABBILDUNG A 8: MEA 4 VOR DEM BETRIEB.	232
ABBILDUNG A 9: MEA 4B VOR DEM BETRIEB.	232
ABBILDUNG A 10: MEA 4C VOR DEM BETRIEB.....	233
ABBILDUNG A 11: MEA5 VOR DEM BETRIEB.....	233
ABBILDUNG A 12: QUERSCHNITT VON MEA 4 MIT: A) 3D TOPOGRAFIE, B) STEIFIGKEIT UND C) STROM	234
ABBILDUNG A 13: PCB (FOTO DLR)	235
ABBILDUNG A 14: ÜBERSICHT DER TESTZYKLEN FÜR DIE TESTS DER PLATINABLAGERUNGEN ZUR KORRELATION DER STROMDICHTEN MIT DER LOKALEN DEGRADATION ÜBER DEN EINSATZ DES SEGMENTIERTEN PCB.....	236
ABBILDUNG A 15: PLATINABLAGERUNGEN IN DER MEMBRAN AN DER ANODENSEITE.	236
ABBILDUNG A 16: OBERFLÄCHENPOTENTIAL GEMESSEN MIT KPFM AN EINER NEUEN MEA: A) POTENTIAL ÜBER DIE 3-D HÖHE UND B) VERLAUF DES POTENTIALS ÜBER DIE GRENZFLÄCHE.....	237
ABBILDUNG A 17: OBERFLÄCHENPOTENTIAL EINER BETRIEBENEN MEA: A) POTENTIAL ÜBER DIE 3-D HÖHE UND B) VERLAUF DES POTENTIALS ÜBER DIE MEA.	237
ABBILDUNG A 18: POTENTIALVERLAUF MIT ANGELEGTER SPANNUNG.	238
ABBILDUNG A 19: LEITFÄHIGE FLÄCHE DER MPLS VOR UND NACH BETRIEB.....	239
ABBILDUNG A 20: MEA 4B MPL NACH BETRIEB (GEMESSEN MIT DEM AFM): A) HÖHE UND B) STROM	239
ABBILDUNG A 21: PUNKTDIAGRAMME FÜR: A) IONISCHEN WIDERSTAND UND B) IONISCHE LEITFÄHIGKEIT ...	240
ABBILDUNG A 22: WECHSELWIRKUNGSDIAGRAMM MIT DER IONISCHEN LEITFÄHIGKEIT ALS ANTWORT.	241
ABBILDUNG A 23: ÜBERSICHT DER MIT GEODICT ERZEUGTEN STRUKTUREN (TEIL 1)	246
ABBILDUNG A 24: ÜBERSICHT DER MIT GEODICT ERZEUGTEN STRUKTUREN (TEIL 2)	246
ABBILDUNG A 25: ÜBERSICHT DER MIT GEODICT ERZEUGTEN STRUKTUREN (TEIL 3)	247

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG A 26: ÜBERSICHT DER MIT GEODICT ERZEUGTEN STRUKTUREN (TEIL 4)	248
ABBILDUNG A 27: ÜBERSICHT DER MIT GEODICT ERZEUGTEN STRUKTUREN (TEIL 5)	248
ABBILDUNG A 28: ÜBERSICHT DER MIT GEODICT ERZEUGTEN STRUKTUREN (TEIL 6)	249
ABBILDUNG A 29: ÜBERSICHT DER MIT GEODICT ERZEUGTEN STRUKTUREN (TEIL 7)	250

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: TYPISCHE DIMENSIONEN VON AFM SONDEN ²²⁹	63
TABELLE 2: DESKRIPTIVE STATISTIK DER IONOMERSCHICHTDICKEN BEI VERSCHIEDENEN LUFTFEUCHTEN FÜR DIE ANODE VON MEA 4	144
TABELLE 3: IONOMERSCHICHTDICKEN DER UNTERSUCHTEN MEAs VOR UND NACH BETRIEB	155
TABELLE 4: EIGENSCHAFTEN DES PLATINBANDES IN DER MEMBRAN	171
TABELLE 5: ZUSAMMENFASSUNG PARAMETER	190
TABELLE 6: VERWENDETE GERÄTE	212
TABELLE 7: VERWENDETE HILFSMITTEL	212
TABELLE 8: VERWENDETE CHEMIKALIEN	213
TABELLE 9: AFM ZUBEHÖR	214
TABELLE 10: VERWENDETE AFM SONDEN	216
TABELLE 11: VERWENDETE IONOMERDISPERSIONEN	220
TABELLE 12: CCM PROBEN	224
TABELLE A 1: VERGLEICH DER VERSCHIEDENEN PFSA IONOMERE	228
TABELLE A 2: AUSWERTUNG DER IONOMERSCHICHTEN BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN.	234
TABELLE A 3: IONOMERSCHICHTDICKEN MEA 4	235
TABELLE A 4: ERGEBNISSE DER SIMULATION DER IONISCHEN LEITFÄHIGKEIT	242
TABELLE A 5: ERGEBNISSE DER SIMULATION DER IONISCHEN LEITFÄHIGKEIT	243
TABELLE A 6: ERGEBNISSE DER SIMULATION DER IONISCHEN LEITFÄHIGKEIT	243
TABELLE A 7: ERGEBNISSE DER SIMULATION DER ELEKTRONISCHEN LEITFÄHIGKEIT.	244
TABELLE A 8: ERGEBNISSE DER SIMULATION DER ELEKTRONISCHEN LEITFÄHIGKEIT-FORTSETZUNG.	245

Publikationsverzeichnis

Veröffentlichungen in referierten Zeitschriften:

- (1) Hiesgen, R.; Helmly, S.; Galm, I.; Morawietz, T.; Handl, M.; Friedrich, K. A. Microscopic Analysis of Current and Mechanical Properties of Nafion® Studied by Atomic Force Microscopy. *Membranes* 2012, 2 (4), 783–803. <https://doi.org/10.3390/membranes2040783>.
- (2) Hiesgen, R.; Helmly, S.; Morawietz, T.; Yuan, X.-Z.; Wang, H.; Friedrich, K. A. Atomic Force Microscopy Studies of Conductive Nanostructures in Solid Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta* 2013, 110, 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.147>.
- (3) Helmly, S.; Hiesgen, R.; Morawietz, T.; Yuan, X.-Z.; Wang, H.; Friedrich, K. A. Microscopic Investigation of Platinum Deposition in PEMFC Cross-Sections Using AFM and SEM. *J. Electrochem. Soc.* 2013, 160 (6), F687–F697. <https://doi.org/10.1149/2.130306jes>.
- (4) Mack, F.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Kramer, D.; Zeis, R. PTFE Distribution in High-Temperature PEM Electrodes and Its Effect on the Cell Performance. *ECS Trans.* 2013, 58 (1), 881–888. <https://doi.org/10.1149/05801.0881ecst>.
- (5) Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Helmly, S.; Galm, I.; Friedrich, K. A. Atomic Force Microscopy Detection of Electronic Short-Circuits in Solid Polymer Electrolytes Fuel Cell Membranes after Accelerated Degradation. *ECS Trans.* 2013, 58 (1), 1085–1096. <https://doi.org/10.1149/05801.1085ecst>.
- (6) Mack, F.; Klages, M.; Scholta, J.; Jörissen, L.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Kramer, D.; Zeis, R. Morphology Studies on High-Temperature Polymer Electrolyte

Membrane Fuel Cell Electrodes. *Journal of Power Sources* 2014, 255, 431–438.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.032>.

(7) Hiesgen, R.; Morawietz, T.; Handl, M.; Corasaniti, M.; Friedrich, K. A. Insight into the Structure and Nanoscale Conductivity of Fluorinated Ionomer Membranes. *J. Electrochem. Soc.* 2014, 161 (12), F1214–F1223.
<https://doi.org/10.1149/2.0701412jes>.

(8) Hiesgen, R.; Morawietz, T.; Handl, M.; Friedrich, K. A. Structure and Conductivity of Fuel Cell Membranes and Catalytic Layers Investigated by AFM. *MRS Online Proceedings Library Archive* 2015, 1774, 19–24.
<https://doi.org/10.1557/opl.2015.725>.

(9) Hiesgen, R.; Morawietz, T.; Handl, M.; Corasaniti, M.; Friedrich, K. A. Atomic Force Microscopy on Cross Sections of Fuel Cell Membranes, Electrodes, and Membrane Electrode Assemblies. *Electrochimica Acta* 2015, 162, 86–99.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.122>.

(10) Linder, M.; Hocker, T.; Holzer, L.; Pecho, O.; Friedrich, K. A.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Kontic, R.; Iwanschitz, B.; Mai, A.; et al. Ohmic Resistance of Nickel Infiltrated Chromium Oxide Scales in Solid Oxide Fuel Cell Metallic Interconnects. *Solid State Ionics* 2015, 283, 38–51. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.003>.

(11) Morawietz, T.; Handl, M.; Simolka, M.; Friedrich, K. A.; Hiesgen, R. Membranes, Electrodes, and Membrane-Electrodes Assemblies Analyzed before and after Operation by Atomic Force Microscopy. *ECS Trans.* 2015, 68 (3), 3–12.
<https://doi.org/10.1149/06803.0003ecst>.

(12) Wang, L.; Lettenmeier, P.; Golla-Schindler, U.; Gazdzicki, P.; Cañas, N. A.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Hosseiny, S. S.; Gago, A. S.; Friedrich, K. A. Nanostructured Ir-Supported on Ti₄O₇ as a Cost-Effective Anode for Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18 (6), 4487–4495.
<https://doi.org/10.1039/C5CP05296C>.

(13) Gago, A. S.; Ansar, S. A.; Saruhan, B.; Schulz, U.; Lettenmeier, P.; Cañas, N. A.; Gazdzicki, P.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Arnold, J.; et al. Protective Coatings on Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzers.

Journal of Power Sources 2016, 307, 815–825. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.071>.

(14) Mack, F.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Kramer, D.; Gogel, V.; Zeis, R. Influence of the Polytetrafluoroethylene Content on the Performance of High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016, 41 (18), 7475–7483. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.156>.

(15) Lettenmeier, P.; Wang, R.; Abouatallah, R.; Helmly, S.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Kolb, S.; Burggraf, F.; Kallo, J.; Gago, A. S.; et al. Durable Membrane Electrode Assemblies for Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities. *Electrochimica Acta* 2016, 210, 502–511. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.164>.

(16) Morawietz, T.; Handl, M.; Oldani, C.; Friedrich, K. A.; Hiesgen, R. Quantitative in Situ Analysis of Ionomer Structure in Fuel Cell Catalytic Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8 (40), 27044–27054. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07188>.

(17) Wang, L.; Song, F.; Ozouf, G.; Geiger, D.; Morawietz, T.; Handl, M.; Gazdzicki, P.; Beauger, C.; Kaiser, U.; Hiesgen, R.; et al. Improving the Activity and Stability of Ir Catalysts for PEM Electrolyzer Anodes by SnO₂:Sb Aerogel Supports: Does V Addition Play an Active Role in Electrocatalysis? *J. Mater. Chem. A* 2017, 5 (7), 3172–3178. <https://doi.org/10.1039/C7TA00679A>.

(18) Lettenmeier, P.; Wang, R.; Abouatallah, R.; Saruhan, B.; Freitag, O.; Gazdzicki, P.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Gago, A. S.; Friedrich, K. A. Low-Cost and Durable Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers. *Scientific Reports* 2017, 7, srep44035. <https://doi.org/10.1038/srep44035>.

(19) Morawietz, T.; Handl, M.; Oldani, C.; Gazdzicki, P.; Hunger, J.; Wilhelm, F.; Blake, J.; Friedrich, K. A.; Hiesgen, R. High-Resolution Analysis of Ionomer Loss in Catalytic Layers after Operation. *J. Electrochem. Soc.* 2018, 165 (6), F3139–F3147. <https://doi.org/10.1149/2.0151806jes>.

(20) Morawietz, T.; Handl, M.; Oldani, C.; Friedrich, K. A.; Hiesgen, R. Influence of Water and Temperature on Ionomer in Catalytic Layers and Membranes of Fuel

Cells and Electrolyzers Evaluated by AFM. *Fuel Cells* 2018, 18 (3), 239–250. <https://doi.org/10.1002/fuce.201700113>.

(21) Lagarteira, T.; Han, F.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Garcia Sanchez, D.; Mendes, A.; Gago, A.; Costa, R. Highly Active Screen-Printed IrTi4O7 Anodes for Proton Exchange Membrane Electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018, 43 (35), 16824–16833. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.179>.

(22) Handl, M.; Morawietz, T.; Paul, D. K.; Friedrich, K. A.; Karan, K.; Hiesgen, R. Structure, Properties, and Degradation of Nanothin Ionomer Films in Fuel Cell Catalytic Layers. *ECS Trans.* 2018, 85 (13), 889–903. <https://doi.org/10.1149/08513.0889ecst>.

(23) Morawietz, T.; Handl, M.; Friedrich, K. A.; Hiesgen, R. Structure, Properties, and Degradation of Ultrathin Ionomer Films in Catalytic Layers of Fuel Cells. *ECS Trans.* 2018, 86 (13), 179–191. <https://doi.org/10.1149/08613.0179ecst>.

(24) Gago, A. S.; Bürkle, J.; Lettenmeier, P.; Morawietz, T.; Handl, M.; Hiesgen, R.; Burggraf, F.; Beltran, P. A. V.; Friedrich, K. A. Degradation of Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolysis: The Influence of Current Density. *ECS Trans.* 2018, 86 (13), 695–700. <https://doi.org/10.1149/08613.0695ecst>.

(25) Garcia-Sanchez, D.; Morawietz, T.; da Rocha, P. G.; Hiesgen, R.; Gazdzicki, P.; Friedrich, K. A. Local Impact of Load Cycling on Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Applied Energy* 2020, 259, 114210. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114210>.

(26) Gazdzicki, P.; Mitzel, J.; Sanchez, D. G.; Aßmann, P.; Sousa, J.; Morawietz, T.; Hiesgen, R.; Häußler, F.; Hunger, J.; Schlumberger, G.; Friedrich, K. A. Operando and Ex-Situ Investigation of PEMFC Degradation. *ECS Trans.* 2019, 92 (8), 261. <https://doi.org/10.1149/09208.0261ecst>.

(27) Talukdar, K.; Ripan, M. A.; Jahnke, T.; Gazdzicki, P.; Morawietz, T.; Friedrich, K. A. Experimental and Numerical Study on Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Prepared with Diverse Drying Methods. *Journal of Power Sources* 2020, 461, 228169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228169>.

Lebenslauf

Name: Tobias Morawietz

Anschrift: Ahornstr. 8, 74670 Forchtenberg

Geburtsdatum: 25.07.1984

Geburtsort: Heilbronn-Neckargartach

Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Berufliche Ausbildung

- 2020– heute: Wissenschaftlicher Mitarbeiter Hochschule Esslingen
- 2019– heute: Wissenschaftlicher Mitarbeiter DLR, Stuttgart
- 2018– 2020: Wissenschaftlicher Mitarbeiter Universität Stuttgart (IGTE);
DLR, Stuttgart (Gastwissenschaftler); Hochschule Esslingen,
Esslingen (Gastwissenschaftler)
- 2011– 2018: Wissenschaftlicher Mitarbeiter Hochschule Esslingen

Ausbildung

- 2013 – 2022: Promotion Universität Stuttgart (Dr.-Ing. Fakultät für Energie-,
Verfahrens- und Biotechnik)
- 2010 – 2011: *Masterstudiengang:* „Angewandte Oberflächen- und Material-
wissenschaften“ HTW Aalen/ HS Esslingen
- 2006 – 2009 Studiengang: „Bio- und Nanotechnologien“
Fachhochschule Südwestfalen, Iserlohn
- 1995 – 2005 Abitur, Schlossgymnasium Künzelsau

In Gedenken an

Renate Hiesgen

†16. 11.18