

Zeitaufgelöste Untersuchungen der lokalen Protonen-Ströme von Nafion[®] unter Verwendung elektrochemischer Rasterkraftmikroskopie

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Steffen Hink

aus Asperg, Deutschland

Hauptberichter: **Prof. Dr. Emil Roduner**

Mitberichter: **Prof. Dr. Frank Gießelmann**

Vorsitzender des Prüfungsausschusses: **Prof. Dr. Elias Klemm**

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 2012

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart
November 2012

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit unter Anleitung meines wissenschaftlichen Lehrers Prof. Dr. Emil Roduner und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln selbstständig angefertigt habe.

Stuttgart, den 08. November 2012

Steffen Hink

meiner Familie
in tiefer Dankbarkeit

Danksagung

Während der Anfertigung dieser Arbeit wurde mir die Unterstützung vieler Personen zuteil, wofür ich mich im Folgenden herzlichst bedanken möchte.

Mein tiefster Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Emil Roduner für das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie die zu jeder Zeit hervorragende Betreuung. Die mir gegebenen Freiheiten sowie die zahlreichen fachlichen und inspirierenden Diskussionen und Gespräche haben zum Gelingen dieser Arbeit ebenso beigetragen wie die zahlreichen Möglichkeiten mich auf überwiegend internationalen Konferenzen austauschen zu können.

Desweiteren bedanke mich herzlichst bei Herrn Prof. Dr. Frank Gießelmann für die Übernahme des Mitberichts sowie bei Herrn Prof. Dr. Elias Klemm für die Begleitung meiner Promotion als Prüfungsausschussvorsitzender.

Die angenehme Arbeitsatmosphäre und die hohe Hilfsbereitschaft innerhalb der Arbeitsgruppe ermöglichten über all die Jahre ein interessantes, effektives und angenehmes Arbeiten. Hierfür danke ich all meinen gegenwärtigen und ehemaligen Arbeitskollegen. In diesem Zusammenhang besonders erwähnt seien Anette Teifel, Olga Terekhina, Andreas Dreizler, Alexander Kromer, Herbert Dilger, Christopher Jensen, Tobias Kittel und Jesus Zerpa.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen langjährigen Zimmerkollegen Anette Teifel und Tobias Kittel für die unterhaltsame, freundschaftliche und immer hilfsbereite Atmosphäre in 9.556 bedanken.

Finanziell wurde diese Arbeit durch die Bewilligung eines Forschungsaversums von der Brennstoffzellen- und Batterie-Allianz Baden-Württemberg unterstützt. Hierfür bedanke ich mich recht herzlich.

Einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit haben die Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt Walter Ottmüller, Thomas Weigend, Timon Gold und Jochen Graf sowie die Mitarbeiter der Elektronik-Werkstatt Jürgen Hußke und Boris Tschertsche und der Glasbläser Werner Hopf geleistet. Für ihre hervorragende Arbeit möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Die chemotechnischen Assistentinnen Frau Gabriele Bräuning und Frau Beatrice Omiecienski waren bei jeder Frage stets hilfsbereit und motiviert und ihnen gebührt ebenso mein Dank.

Für die administrativen Fragen stand mir die Tür bei Frau Inge Blankenship, Frau Susan Luginsland und Frau Marie-Luise Latteyer immer offen, wofür ich mich ebenfalls bedanken möchte.

Für die fachlichen Diskussionen sowie die gute Zusammenarbeit danke ich Herrn Dr. Norbert Wagner und Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bessler vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt.

Meinem Studienkollegen und sehr guten Freund Matthias Abele danke ich für sein immer offenes Ohr, die aufbauenden Gespräche an schweren Tagen sowie für die Anregungen meine Arbeit betreffend und die Freundschaft über all die Jahre.

Meine Familie, speziell meine Eltern, haben mich während meiner Ausbildung stets begleitet und unterstützt. Ich hätte meine Ziele vermutlich niemals ohne diesen Rückhalt und die mir dadurch verliehene Stärke erreicht, wofür ich meiner Familie von Herzen dankbar bin. Mein Sonnenschein Carina hat mich ebenfalls in diesem nicht immer einfachen Lebensabschnitt begleitet und ich danke ihr für ihre Geduld, das aufgebrachte Verständnis und ihre Fürsorge, die mich über all die Zeit gestärkt und motiviert hat.

Steffen Hink

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	2
Danksagung	4
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	8
1 Einleitung und Zielsetzung	12
2 Hintergrund und Grundlagen	14
2.1 Brennstoffzellen im Überblick	14
2.2 Die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle	16
2.2.1 Funktionsweise der PEFC	16
2.2.2 Sauerstoffreduktionsreaktion	20
2.2.3 Wasserstoffoxidationsreaktion	20
2.2.4 Die Protonen-Austausch-Membran	21
2.3 Das Chronoamperometrische Experiment	24
2.3.1 Allgemeines Prinzip des Experiments	24
2.3.2 Die Bedeutung der Elektrodengröße	26
2.4 Die Fourier-Transformation	27
2.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	28
2.5.1 Allgemeines Messverfahren	28
2.5.2 Impedanz elektrotechnischer Bauteile und Prozesse	29
2.5.3 Berechnung der Impedanzen von Ersatzschaltkreisen	32
2.6 Die Elektrochemische Rasterkraftmikroskopie	33
2.6.1 Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops	33
2.6.2 Die Abstands-Kraftkurve	36
2.6.3 Die mittlere Rauheit	37
2.7 Ortsaufgelöste Untersuchungen an Nafion®	37
3 Experimenteller Teil	42
3.1 Erweiterung der elektrochemischen Rasterkraftmikroskopie	42
3.1.1 Entwicklung der Messzelle	43
3.1.2 Aufbau der Durchflussanlage	45
3.1.3 Datenerfassungssystem	48
3.1.4 AFM Messparameter	49
3.2 Herstellung der beschichteten Membranen	50
3.2.1 Konditionierung der Nafion®-Membran	50

3.2.2	Herstellung der Katalysator-Tinte	50
3.2.3	Sprühbeschichtung der Nafion®-Membran	50
3.3	Software	52
4	Charakterisierung des Systems	53
4.1	Eigenschaften des Potentiostats	53
4.2	Zeitkonstante des Systems	55
4.2.1	Wasserstoffatmosphäre	55
4.2.2	Sauerstoffatmosphäre	58
4.3	Reproduzierbarkeit der Messungen	59
4.4	Einfluss der Spannung auf die Anpresskraft	63
4.5	Linearität des Systems	64
4.5.1	Sauerstoffatmosphäre	64
4.5.2	Wasserstoffatmosphäre und Wasserstoff-Sauerstoff-Zufuhr	65
5	Systematische Untersuchungen	66
5.1	Untersuchungen in der Wasserstoffatmosphäre	66
5.1.1	Diskussion der elektrochemischen Impedanzspektren	69
5.1.2	Der Einfluss der relativen Feuchtigkeit	71
5.2	Untersuchungen in der Sauerstoffatmosphäre	76
5.2.1	Die Diskussion der Strom-Transienten	76
5.2.2	Die elektrochemischen Impedanzspektren der ORR	77
5.2.3	Der Einfluss des Sauerstoffgehalts in der Gasatmosphäre	83
5.3	Untersuchungen eines Brennstoffzellen-ähnlichen Systems	87
5.3.1	Die galvanische Zelle in der EC-AFM	87
5.3.2	Die positionsaufgelöste Untersuchung der Membran	91
5.3.3	Die elektrochemischen Impedanzspektren	93
6	Zusammenfassung	97
7	Abstract	101
A	Anhang	104
A.1	Abbild der Messzelle	104
A.2	Gasflussanlage	105
A.3	LabVIEW Messroutine	106
A.4	Gefittete Parameter	109
	Literaturverzeichnis	119

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (engl.: Alkaline Fuel Cell)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy)
BZ	Brennstoffzelle
C-AFM	Leitende Rasterkraftmikroskopie (engl.: Conductive Atomic Force Microscopy)
CNLS	Methode der komplexen, nicht linearen, kleinsten quadratischen Abweichungen (engl.: Complex Non-Linear Regression Least Square)
EC-AFM	Elektrochemische Rasterkraftmikroskopie (engl.: Electrochemical Atomic Force Microscopy)
EW	Äquivalentgewicht (engl.: Equivalent Weight)
FT	Fourier-Transformation
FFT	Schnelle Fourier-Transformation (engl.: Fast Fourier Transformation)
GDL	Gasdiffusionsschicht (engl.: Gas Diffusion Layer)
Gew. %	Gewichtsprozent
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (engl.: Molten Carbonate Fuel Cell)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl.: Membrane Electrode Assembly)
OCV	Spannung bei offenem Stromkreis (engl.: Open Circuit Voltage)
ORR	Sauerstoff-Reduktions-Reaktion (engl.: Oxygen Reduction Reaction)
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle (engl.: Phosphoric Acid Fuel Cell)
PCCM	Phasen-Strom-Korrelations-Mikroskopie (engl.: Phase Current Correlation Microscopy)
PEFC	Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (engl.: Polymer Electrolyte Fuel Cell)
rds	Geschwindigkeits-bestimmender Schritt (engl.: Rate Determining Step)
RH	Relative Feuchtigkeit (engl.: Relative Humidity)
SAXS	Klein-Winkel-Röntgenstreuung (engl.: Small Angle X-ray Scattering)
SECM	Elektrochemische Rastermikroskopie (engl.: Scanning Electrochemical Microscopy)
SOFC	Oxidkeramische-Brennstoffzelle (engl.: Solid Oxide Fuel Cell)
UME	Ultramikroelektrode

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
α	[-]	Transferkoeffizient
β	[-]	Symmetriekoeffizient
C	[F]	Kapazität
c_0	[mol l ⁻¹]	Ausgangskonzentration
C_{CPE}	[F]	Kapazität des konstanten Phasenelements
C_{dl}	[F]	Elektrochemische Doppelschichtkapazität
C_{gb}	[F]	Interne Membran-Kapazität
d	[m]	Diffusionsschichtdicke
D	[cm ² s ⁻¹]	Diffusionskoeffizient
ε_x	[-]	Relativer Fehler
η	[V]	Überspannung
η_{th}	[-]	Theoretischer Wirkungsgrad
E	[V]	Elektrodenpotenzial
E_R	[V]	Reversibles Redoxpotenzial
$E(t)$	[V]	Spannung als Funktion der Zeit
$E^*(\nu)$	[V]	Fouriertransformiertes Spannungssignal
ϕ	[°]	Phasenverschiebung
F	[C mol ⁻¹]	Faraday-Konstante
F	[N]	Kontaktkraft
γ	[-]	Exponent des konstanten Phasenelements
ρ	[g l ⁻¹]	Dichte
ΔG_{R}	[kJ mol ⁻¹]	Freie Reaktionsenthalpie
ΔG_{R}^0	[kJ mol ⁻¹]	Freie Standard Reaktionsenthalpie
ΔH_{R}	[kJ mol ⁻¹]	Reaktionsenthalpie
ΔH_{R}^0	[kJ mol ⁻¹]	Standard Reaktionsenthalpie
$H(t)$	[-]	Funktion in der Zeitdomäne
$H^*(\nu)$	[-]	Funktion in der Frequenzdomäne
i	[A m ⁻²]	Stromdichte
i	[-]	Imaginäre Einheit
i_0	[A m ⁻²]	Austauschstromdichte
Im	[Ω]	Imaginärteil der Impedanz
I	[A]	Strom
$I(t)$	[A]	Strom als Funktion der Zeit

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Forts.

Symbol	Einheit	Beschreibung
$I^*(\nu)$	[A]	Fouriertransformiertes Stromsignal
k	[-]	Datenpunkt einer Messkurve
k_N	[s ⁻¹]	Nernst-koeffizient
L	[H]	Induktivität
L_{ads}	[H]	Induktivität der adsorbierten Spezies
m	[g]	Masse
\dot{m}	[g h ⁻¹]	Massenfluss
M	[g mol ⁻¹]	Molare Masse
n	[mol]	Molmenge
\dot{n}	[mol h ⁻¹]	Molenfluss
\dot{n}_{Real}	[mol h ⁻¹]	Realer Molenfluss
$\dot{n}_{\text{Verbrauch}}$	[mol h ⁻¹]	Benötigter Molenfluss
N	[-]	Anzahl der Datenpunkte, Nernst-Diffusionselement
\mathbb{N}_0	[-]	Menge der natürlichen Zahlen einschließlich Null
π	[-]	Kreiszahl
Q	[C]	Ladung
r	[m]	Radius
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Universelle Gaskonstante
r_a	[m]	Mittlere Rauheit
R	[Ω]	Ohmscher Widerstand
R_{ct}	[Ω]	Durchtrittswiderstand
Re	[Ω]	Realteil der Impedanz
R_{el}	[Ω]	Elektrolytwiderstand
R_{gb}	[Ω]	Interner Widerstand der Membran
R_S	[Ω]	Elektrolytwiderstand der polarisierbaren Elektrode
S_{H_2}	[-]	Stöchiometrisches Verhältnis für Wasserstoff
S_{O_2}	[-]	Stöchiometrisches Verhältnis für Sauerstoff
τ	[s]	Zeitkonstante
t	[s]	Zeit
T	[K, °C]	Temperatur
U	[V]	Angelegte Spannung
ν	[Hz]	Frequenz
V	[l]	Volumen
\dot{V}_{Real}	[l h ⁻¹]	Realer Volumenstrom

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Forts.

Symbol	Einheit	Beschreibung
$\dot{V}_{\text{Verbrauch}}$	$[\text{l h}^{-1}]$	Benötigter Volumenstrom
ω	$[\text{rad s}^{-1}]$	Winkelgeschwindigkeit
ω_0	$[\text{rad s}^{-1}]$	Normierungswert für das konstante Phasenelement
W	$[\Omega \text{ s}^{-1/2}]$	Warburgparameter
$x(t)$	$[-]$	Datenkurve
$\bar{x}(t)$	$[-]$	Arithmetische Mittelwertkurve
z	$[-]$	Anzahl der transferierten Elektronen
Z_{ges}	$[\Omega]$	Gesamtimpedanz eines Ersatzschaltkreises
$Z^*(\nu)$	$[\Omega]$	Impedanz

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Niedertemperatur-Brennstoffzelle stellt aufgrund der Verknappung fossiler Brennstoffe, eines hohen Wirkungsgrades aufgrund der direkten Wandlung chemischer in elektrische Energie sowie des lokalen emissionsfreien Betriebs eine attraktive Alternative zur Energiewandlung vor allem in mobilen Anwendungen dar. Neben der Systemoptimierung ist auch die Forschung zum besseren Verständnis der Prozesse und Zusammenhänge ein wichtiger Ansatz, die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle (BZ) durch Optimierung der Komponenten zu steigern. Die Niedertemperatur-BZ besitzt im Kern ein ionenleitendes Polymer welches mit Katalysator beschichtet das Herz der BZ bildet.

Mithilfe der elektrochemischen Rasterkraftmikroskopie (EC-AFM) ist eine Untersuchung der Verteilung der lokalen Protonen-Ströme auf einer Polymerelektrolytmembran mit einer Ortsauflösung von 10 nm ermöglicht worden. Es konnten wichtige Ergebnisse über die lokale Protonenleitfähigkeit auf der Oberfläche der Membran gewonnen werden. Diese Untersuchungen haben mit wenigen Ausnahmen alle statischen Charakter und ermöglichen somit keine Aussagen über die Dynamik des Systems.

In der vorliegenden Arbeit soll die Methode der EC-AFM erweitert werden, um aus zeit- und orts aufgelösten Strom-Transienten tiefere Einblicke vor allem in die Dynamik des Systems im Nanometerbereich zu erhalten. Hierzu wird die AFM-Spitze am Ausgang eines protonenleitfähigen Kanals platziert und ein Spannungssprung angelegt. Die daraus resultierende Strom-Antwort spiegelt die Eigenschaften des Systems wider und wird durch elektrochemische Reaktionen, kapazitive Effekte und den Einfluss der Membran bestimmt. Die Interpretation der Strom-Zeit-Kurven soll zunächst in der Zeit-Domäne erfolgen. Mithilfe der Fourier-Transformation können die Strom-Zeit-Kurven und die Spannungs-Zeit-Kurven in die Frequenz-Domäne überführt werden. Hieraus soll anschließend die Möglichkeit untersucht werden, das elektrochemische Impedanzspektrum des Systems zu berechnen, da dies die Differenzierung der verschiedenen Effekte im Frequenzraum ermöglichen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich das Benchmark-Material Nafion® verwendet. Um die gewünschten Messungen sinnvoll durchzuführen ist zunächst eine Erweiterung der Hardware des bestehenden Systems notwendig. Hierzu wird eine Messzelle sowie eine Gasflussanlage und eine elektronische Erweiterung zur Durchführung der Messungen aufgebaut. Im nächsten Schritt ist eine umfangreiche Charakterisierung des Systems notwendig, da nur so die Aussagefähigkeit der Messungen beurteilt werden kann. Vor allem die Zeitauflösung und die Reproduzierbarkeit spielen in diesem Kontext eine wichtige Rolle. Sind die Eigenschaften des Systems bekannt und eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet, so sollen zunächst Messungen in einer jeweils beidseitig identischen Wasserstoff- und Sauerstoffatmosphäre durchgeführt werden. Die Charakteristika der elektrochemischen

Kinetiken sollen hierdurch getrennt voneinander untersucht und der Einfluss auf andere Effekte studiert werden. Nach Abschluss dieser Untersuchungen soll dieses System dem einer realen BZ möglichst weit angenähert werden. Die Anode soll hierzu mit Wasserstoff und die Kathode mit Sauerstoff gespeist werden, wodurch ein der Wasserstoff-Sauerstoff-BZ sehr ähnliches Galvanisches Element entsteht. Ortsaufgelöste Untersuchungen sollen Einsichten in die Inhomogenität der Membran geben und gegebenenfalls die restriktiven Parameter offenlegen.

Neben den oben genannten Untersuchungen soll die Erweiterung dieses Aufbaus und die damit verbundenen Anforderungen auch zu einem erweiterten Verständnis der Messmethodik führen, wobei dies maßgeblich auf die sehr kleine Dimension der AFM-Spitze zurückzuführen ist.

2 Hintergrund und Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen und der Stand der Technik über die in dieser Arbeit relevanten Technologien, Komponenten und Arbeitstechniken erläutert. Da eine vollständige Darstellung aller Teilaspekte den Umfang dieser Arbeit bei Weitem überspannen würde, wird nur auf ausgewählte Aspekte detailliert eingegangen.

2.1 Brennstoffzellen im Überblick

Die Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, welcher sich durch eine kontinuierliche Zuführung der Edukte von einer Batterie unterscheidet. Die grundlegende Funktionsweise der BZ wurde zeitgleich bereits im Jahre 1838 von Christian Friedrich Schönbein und Sir William Robert Grove entdeckt und im Jahre 1839 publiziert [1,2]. In einer späteren Arbeit berichtete Grove über die Reihenschaltung von mehreren Wasserstoff-Sauerstoff-Zellen und stellte somit den ersten BZ-Stack her. Die Leistungsfähigkeit dieses Stacks wurde mit vollem Körpereinsatz unter Beweis gestellt *„A shock was given which could be felt by five persons joining hands, and which when taken by a single person was painful“* [3].

Aufgrund der anfänglich schlechten Effektivität und des damals vergleichsweise komplizierten Aufbaus der BZ konnte sich diese gegenüber den konkurrierenden Stromerzeugungstechnologien (Verbrennungsmotor mit einer Kopplung zu einem Generator) nicht behaupten und fand erst Mitte des vergangenen Jahrhunderts Beachtung. Grund hierfür waren notwendige alternative Energiequellen für den „Wettlauf ins All“. Durch die hohe Effizienz und dem im Vergleich zu Batterien geringen Gewicht und Platzbedarf, war die BZ die attraktivste Alternative unter dem Aspekt von bewerkstellbaren Kosten [4]. Im zivilen Bereich ist die BZ-Forschung erst seit den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts auf dem Vormarsch. Dies liegt an der absehbaren Verknappung fossiler Energieträger sowie dem Klimaschutz, welcher die Verringerung von Treibhausgas-Emissionen, speziell Kohlenstoffdioxid, bedingt. Dies zwingt vor allem die Automobilhersteller zur Erschließung neuer Technologien, wobei hier Akkumulatoren und BZ beiderseits hohe Beachtung finden.

Heutzutage wird die BZ in fünf Haupt-Typen eingeteilt, die für gewöhnlich anhand der Eigenschaften des Elektrolyten (pH-Wert und Aggregatzustand) oder der Arbeitstemperatur unterschieden werden. Eine Übersicht über die Klassifizierung der Brennstoffzellen ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Bei den Hoch-Temperatur-BZ unterscheidet man die Schmelzkarbonat-BZ (MCFC, engl.: Molten Carbonat Fuel Cell) und die Oxidkeramische BZ (SOFC, engl.: Solid Oxide Fuel Cell). Während bei der SOFC eine Yttrium-stabilisierte Zirkoniumdioxid Keramik als Elektrolyt zum Einsatz kommt, erfüllt bei der MCFC eine

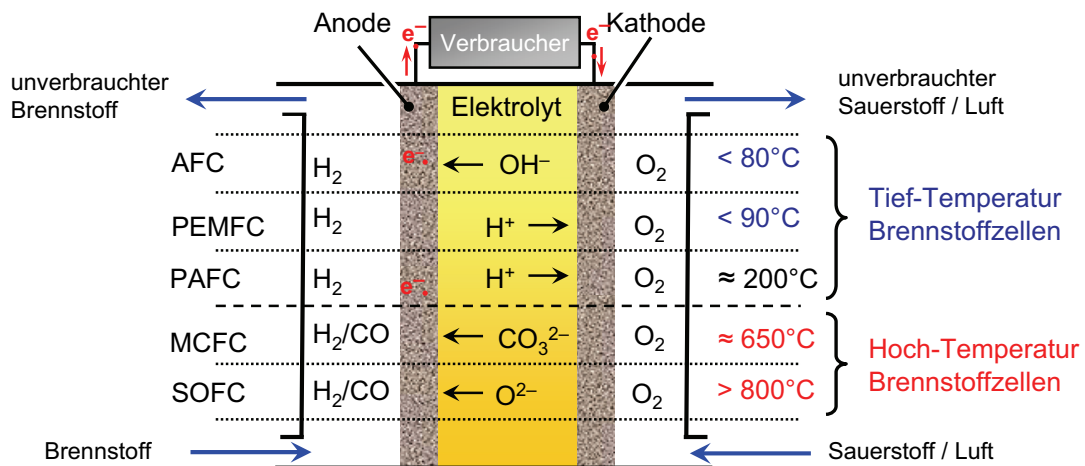


Abbildung 2.1: Schematische Funktionsweise der Brennstoffzellentypen und Klassifizierung anhand der Arbeitstemperatur und des Elektrolyten. Abbildung ähnlich nach [5].

Alkalikarbonat-Schmelze in einer Feststoffmatrix diese Aufgabe. Die Vorteile der Hochtemperatur-Brennstoffzellen liegen in der hohen Toleranz der Katalysatoren gegenüber Verunreinigungen der Edukte (Kohlenstoffmonoxid) sowie in der möglichen Verwendung von Nicht-Edelmetallkatalysatoren, wodurch die Kosteneffizienz deutlich gesteigert wird. Als Katalysatoren werden bei der SOFC Strontium-dotiertes Lanthanmanganat für die Kathode und ein Verbundwerkstoff aus Nickel und dem Elektrolytmaterial für die Anode verwendet. Bei der MCFC finden Nickel-Verbindungen an der Anode und Nickeloxid an der Kathode als Katalysator Verwendung. Im Vergleich zu den anderen Niedertemperatur-BZ besitzt die Phosphorsäure-BZ (PAFC, engl.: Phosphoric Acid Fuel Cell) eine Arbeitstemperatur über $100^\circ C$, da die Protonenleitung bei diesem Elektrolyt nicht durch den Siedepunkt des Wasser limitiert ist. Die PAFC wird daher manchmal auch als Mitteltemperatur-BZ bezeichnet. Wie der Name der PAFC bereits vermuten lässt, dient die Phosphorsäure als Elektrolyt in dieser BZ. Sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite wird Platin als Katalysator eingesetzt. Die Alkalische BZ (AFC, engl.: Alkaline Fuel Cell) kann maximal bei einer Temperatur von $120^\circ C$ arbeiten und kann aufgrund des enthaltenen Kohlenstoffdioxids nicht mit Luft betrieben werden. In der Lauge würden Karbonate ausfallen, welche die Leitfähigkeit des Elektrolyten verschlechtern, aber vor allem die Poren der Elektroden verstopfen würden. Ein starker Leistungsabfall wäre die Folge. Die momentan für portable Anwendungen vielversprechendste BZ ist die Polymer-Elektrolyt-BZ (PEFC, engl.: Polymer Electrolyte Fuel Cell), welche bei einer Temperatur um die $90^\circ C$ betrieben wird. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete System ähnelt sehr stark einer PEFC, weshalb in den folgenden Abschnitten vertieft auf die Funktionsweise, die Komponenten und die elektrochemische Charakteristik eingegangen wird.

2.2 Die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle

Wie bereits oben angeführt handelt es sich bei der PEFC um eine Niedertemperatur BZ. Als Elektrolyt dient ein ionenleitendes Polymer (Benchmark Material: Nafion®), wobei diese Materialklasse allgemein als Ionomer (Zusammensetzung aus Ion und Polymer) bezeichnet wird. Die Membran ist beidseitig mit Elektroden beschichtet und bildet das Herzstück der PEFC, die Membran-Elektroden-Einheit (MEA, engl.: Membrane Electrode Assembly). Bei der normalen Wasserstoff-Sauerstoff-BZ handelt es sich hierbei um Kohlenstoff-geträgertes Platin zusammen mit einer Dispersion des Ionomers. Bei der Direkt-Methanol-BZ, welche Methanol als Oxidans verwendet und ebenfalls im Fokus der Forschung steht, wird den Elektroden Ruthenium zugesetzt, da so eine bessere Weiteroxidation von möglichem Kohlenmonoxid gefördert wird. Mittlerweile werden Katalysatorbeladungen von $0,25 \text{ mg cm}^{-2}$ bei guter Leistung der Zelle erreicht. Da der Edelmetall-Katalysator rund ein Drittel der Gesamtkosten eines PEFC-Stacks ausmacht [6], stellt die Beladung ein wichtiges Kriterium für die Kosteneffizienz dar. Auf beiden Elektroden-Seiten sind Gas-Diffusions-Schichten (GDL, engl.: Gas Diffusion Layer) aufgebracht, welche die gute Edukt-Zuführung und gegebenenfalls die gute Produkt-Abführung gewährleisten. Werden diese Einzelzellen in einem Stack verbaut, so sind diese durch Bipolarplatten zwischen den einzelnen Zellen getrennt und durch Abschlussplatten an den Außenseiten abgeschlossen. Um den Strom niedrig zu halten erfolgt die Verschaltung der einzelnen Zellen in einem Stack für gewöhnlich parallel.

2.2.1 Funktionsweise der PEFC

Die Funktionsweise der PEFC ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Befeuchteter Wasserstoff wird der Anode zugeführt und am Katalysator oxidiert. Die Elektronen werden über das elektrisch-leitende Elektrodenmaterial (Platin/Kohlenstoff) über einen externen Stromkreis mit angeschlossenem Verbraucher zu der Kathode geleitet. Die entstehenden Protonen werden hydratisiert und wandern durch das Ionomer ebenfalls zu der Kathode. Die Protonenleitfähigkeit des Ionomers ist eklatant vom Wassergehalt abhängig [7]. Durch den Protonenfluss von der Anode zur Kathode werden ständig auch Wassermoleküle mitgeführt (Elektro-Osmotischer Drag), sodass auf der Anodenseite ohne kontinuierliche Befeuchtung eine Wasserverarmung resultieren würde. Die Protonen reagieren an der Kathode zusammen mit zugeführtem Sauerstoff (Luft) und den durch den äußeren Stromkreis geflossenen Elektronen unter der Bildung von Wassermolekülen. Die verschiedenen Arbeitsbereiche einer PEFC lassen sich anhand der Polarisationskurve gut unterscheiden und spielen daher auch für die Charakterisierung einer Zelle eine wichtige Rolle. Um eine typische Polarisationskurve wie in Abbildung 2.2 zu erhalten, wird die gemessene Spannung gegen den Strom bzw. den durch die Elektrodenfläche normierten

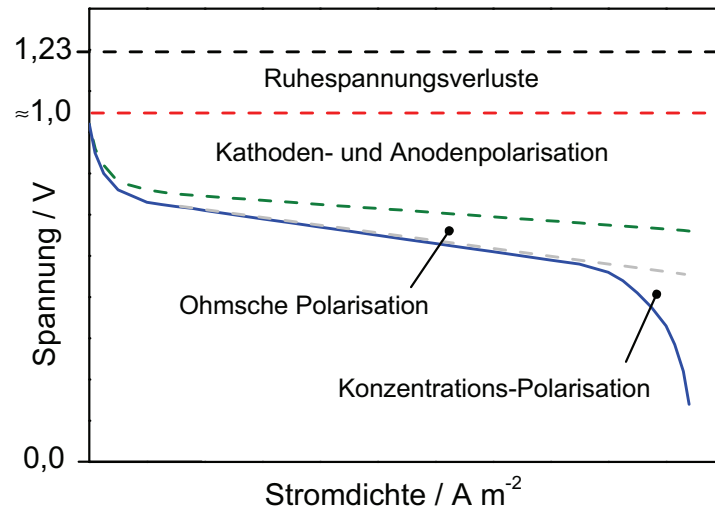


Abbildung 2.2: Exemplarische Polarisationskurve einer PEFC mit den Beiträgen der verschiedenen Polarisierungseffekten.

Strom (Stromdichte) aufgetragen. Die theoretisch zu erreichende Zellspannung ergibt sich aus der freien Standardreaktionsenthalpie für die Bildungsreaktion von gasförmigem Wasser ($\Delta G_R^0 = -237,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) und beträgt 1,23 V. Die Spannung der Brennstoffzelle liegt jedoch bei offenem Stromkreis (OCV, engl.: open circuit voltage) bei einem bereits deutlich niedrigeren Wert von ungefähr 1 V. Die Ruhespannungsverluste sind hauptsächlich auf die Permeation des Wasserstoffs und Sauerstoffs (wesentlich schwächer als Wasserstoff) durch die Membran zurückzuführen. Die Form der gezeigten Polarisationskurve ist durch drei Effekte geprägt. Bei sehr niedriger Überspannung dominiert die Elektrodenpolarisation, bei mittlerer Überspannung dominiert die Ohmsche Polarisation und bei sehr hoher Überspannung dominiert die Konzentrations-Polarisation. Bei sehr niedrigen Stromdichten, ist der Verlauf der Kennlinie durch die Aktivierung der elektrochemischen Reaktion geprägt, was sich durch die starke Elektrodenpolarisation manifestiert. Die Beschreibung der Elektrodenkinetik wird für gewöhnlich mit Hilfe der Butler-Volmer Gleichung durchgeführt. Für den einfachsten Fall, eine Elementarreaktion mit einem transferrierten Elektron, lautet diese wie folgt:

$$i(\eta) = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\beta F (E - E_R)}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \beta) F (E - E_R)}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

In dieser Gleichung repräsentiert i die Stromdichte, i_0 die Austauschstromdichte und F (Faraday-Konstante) die Ladung von einem Mol Elektronen. Üblicherweise wird die allgemeine Gaskonstante mit R und die absolute Temperatur mit T beschrieben. E_R stellt das reversible Redoxpotenzial der jeweiligen Elektrode dar. Der Symmetriefaktor wird zur Unterscheidung von dem Transferkoeffizienten α mit β beschrieben [8]. Eine sehr wichtige

Größe in der Elektrochemie ist die Überspannung η , welche der Differenz des Elektrodenpotenzials E zu ihrem reversiblen Redoxpotenzial E_R entspricht. Folglich ist η mit dem Ausdruck $E - E_R$ identisch.

Gleichung (1) besitzt sowohl für Anoden- als auch für Kathodenreaktionen Gültigkeit, wobei das jeweilige reversible Redoxpotenzial zu berücksichtigen ist. Für die Standard-Wasserstoffelektrode ist dieses definitionsgemäß 0 V und für die Sauerstoffelektrode beträgt es 1,23 V unter Standardbedingungen. Bei hinreichend großer Überspannung bildet sich sowohl für eine Anoden- als auch für eine Kathodenreaktion ein Grenzfall aus. Für die Anodenreaktion ist das Potenzial E größer als das reversible Potenzial E_R ($E > E_R$), sodass der zweite Summand in Gleichung (1) im Vergleich zum ersten Term vernachlässigt werden kann. Es resultiert eine Strom-Spannungscharakteristik welche exponentiell mit der Überspannung ansteigt. Bei der Betrachtung der Kathodenreaktion gilt $E < E_R$ und somit wird der erste Summand vernachlässigt während der zweite exponentielle Term die Strom-Spannungscharakteristik dominiert. Im Bereich hoher positiver oder negativer Überspannung folgt die Strom-Spannungscharakteristik einem exponentiellen Verlauf.

In Abbildung 2.2 ist dieser exponentielle Verlauf (Stromdichte steigt exponentiell mit abfallender Spannung) deutlich bei hoher Spannung, niedriger Stromdichte und für ein galvanisches Element folglich niedriger Überspannung zu erkennen. Dieser Bereich wird im Folgenden als kinetisch dominierter Bereich bezeichnet. Der größte Beitrag zur Polarisationsüberspannung rührt bei der PEFC von der im Vergleich zur Wasserstoffoxidationsreaktion deutlich stärker gehemmten Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR, engl.: Oxygen Reduction Reaction) her [9]. Für sehr kleine Überspannungen ergibt sich für die Strom-Spannungscharakteristik ein linearer Verlauf. Dies wird deutlich, wenn die Exponentialfunktion von Gleichung (1) durch eine Reihenentwicklung dargestellt wird $[\exp(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}]$ [10] und diese aufgrund des kleinen Arguments nach dem zweiten Glied abgebrochen wird. Es resultiert ein linearer Zusammenhang.

$$i(\eta) = i_0 \cdot \left[1 + \frac{\beta F \eta}{RT} - \left(1 - \frac{(1 - \beta)F \eta}{RT} \right) \right] = \frac{i_0 F}{RT} \cdot \eta \quad (2)$$

Betrachtet man die Polarisationskurve bei mittleren Stromdichten, so ist eine lineare Abnahme der Spannung mit zunehmender Stromdichte zu erkennen. Dieses Verhalten deutet auf einen Ohmschen Widerstand hin und lässt sich maßgeblich auf die Ionenleitung im Elektrolyten zurückführen. Es tragen aber auch Kontaktwiderstände zwischen den Komponenten und interne elektrische Widerstände hierzu bei. Im Falle einer PEFC ist dieser Widerstand stark von der relativen Feuchte (RH, engl.: Relative Humidity) abhängig. Bei Temperaturen von über 100 °C verdampft das Wasser, was zu einem dramatischen Leistungseinbruch der PEFC führt und dadurch dem Temperatur-Einsatzbereich

eine Obergrenze auferlegt.

Bei sehr hohen Stromdichten tritt eine Konzentrationspolarisation auf. Sie beruht auf der Verarmung der Edukte an den Elektroden aufgrund des schnellen Stoffumsatzes bei hoher Überspannung. Der Massentransport kann den Bedarf an Edukten nicht mehr decken und alle Reaktanden, welche die Elektrode erreichen, werden unmittelbar umgesetzt. Dies führt dazu, dass der Strom trotz abfallender Spannung einen gewissen Grenzstrom, welcher durch die Eduktzuführung (Diffusion, Konvektion) definiert ist, nicht überschreiten kann. Dieser Wert wird als diffusionslimitierter Grenzstrom bezeichnet und hängt hauptsächlich von dem Partialdruck der Reaktanden und des Diffusionskoeffizienten ab. Je nach Geometrie des Aufbaus und der Elektrodenstruktur müssen noch weitere Faktoren wie z. B. die Porosität oder Verzweigungen berücksichtigt werden. Im einfachsten Fall geschieht dies durch die Verwendung eines effektiven Diffusionskoeffizienten.

Die Polarisationskurve stellt die Umwandlung der chemischen Energie der Reaktanden eines galvanischen Elements in elektrische Energie einschließlich der Überlagerung verschiedener Polarisierungseffekte in Abhängigkeit der Stromdichte dar.

Ein großer Vorteil der Brennstoffzelle ist ihr hoher Wirkungsgrad. Da die chemische Energie der Edukte direkt in elektrische Energie umgewandelt wird, unterliegt sie nicht dem Carnot'schen Wirkungsgrad, welcher für alle Wärmekraftmaschinen Gültigkeit besitzt. Der reversible thermodynamische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist der Quotient von maximaler möglicher Nutzarbeit (die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R) zur maximal verfügbaren Energie (Reaktionsenthalpie ΔH_R) für die betrachtete Reaktion. Für die Wasserstoff-Sauerstoff-BZ ergibt sich der theoretische Wirkungsgrad η_{th} bei der Bildung von flüssigem Wasser unter Standardbedingungen zu

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G_R^0}{\Delta H_R^0} = \frac{237,4 \text{ kJ mol}^{-1}}{286,0 \text{ kJ mol}^{-1}} \approx 0,83 \hat{=} 83\%. \quad (3)$$

Zur Bestimmung des Systemwirkungsgrads in realen Systemen wird der thermodynamische Maximalwert mit weiteren auftretenden Wirkungsgraden multipliziert. Unter anderem werden hierbei die Ruhespannungsverluste und das Auftreten von Nebenreaktionen (nicht bei der Wasserstoff BZ) berücksichtigt. Für den Systemwirkungsgrad einer PEFC wird zusätzlich die Energiebilanz der Peripherie miteinbezogen, sodass dieser Werte zwischen 27% und 40% erreicht [11].

2.2.2 Sauerstoffreduktionsreaktion

Die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) wird oftmals als 4 Elektronen-Übergang dargestellt, allerdings ist die gleichzeitige Übertragung von 4 Elektronen sehr unwahrscheinlich.



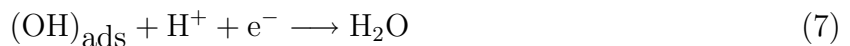
Genauere Untersuchungen favorisieren den Damjanovic Mechanismus [12] welcher mehrstufig (Elektronendurchtritt, chemische Reaktion, Elektronendurchtritt) nach den im Folgenden dargestellten Schritten verläuft. Dieser Mechanismus ist sowohl für makroskopische Platin-Elektroden als auch für Platin-Nanopartikel akzeptiert [13]. Im ersten Schritt wird ein Sauerstoffmolekül an der Elektrodenoberfläche reduziert und bindet ein Proton. Die entstehende Spezies ist an der Elektrodenoberfläche adsorbiert (ads). Dieser Schritt bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion (rds, engl.: rate determining step).



Anschließend erfolgt eine chemische Reaktion mit einem Wassermolekül wobei adsorbierte Hydroxyl-Gruppen gebildet werden.



Der letzte Schritt des Mechanismus umfasst wieder einen Elektronendurchtritt und der Sauerstoff wird ein weiteres Mal reduziert. Mit einem weiteren Proton wird das Endprodukt Wasser gebildet.



Es gibt Hinweise auf weitere Reaktionsmechanismen, welche vor allem über das Zwischenprodukt Wasserstoffperoxid verlaufen. Dieses stellt ein großes Problem für die Langzeitstabilität von PEFCs dar [14].

2.2.3 Wasserstoffoxidationsreaktion

Für die Wasserstoffoxidation an Platinelektroden in einer sauren Umgebung werden verschiedene Teilschritte diskutiert. Nachdem die Wasserstoffmoleküle durch Konvektion und/oder Diffusion an die Platinoberfläche gelangt sind, erfahren sie gemäß der Tafel-Reaktion eine dissoziative Adsorption. Die mit einem Stern * gekennzeichneten Pt-Atome

repräsentieren eine freie Adsorptionsstelle.



Anschließend erfolgt der Elektronendurchtritt gemäß der Volmer-Reaktion unter Freisetzung von Protonen.



Eine weitere Reaktion zur Protonenbildung beschreibt die Heyrovsky-Reaktion [15]. Hierbei findet die dissoziative Adsorption zeitgleich mit dem Ladungsdurchtritt statt. Es bildet sich ein Proton und ein adsorbiertes Wasserstoffatom.



Das gebildete adsorbierte Wasserstoffatom Pt-H_{ads} wird anschließend analog zur Volmer-Reaktion umgesetzt.

Verunreinigungen in dem Wasserstoffgas wie z. B. Kohlenmonoxid gehen sehr starke koordinative Bindungen mit Platin ein und verhindern dadurch die Adsorption der Wasserstoffmoleküle. Bei zu hohem Anteil der Verunreinigungen wird der Katalysator vergiftet und ein starker Leistungseinbruch der PEFC ist die Folge.

2.2.4 Die Protonen-Austausch-Membran

Die Protonen-Austausch-Membran spielt für die PEFC eine sehr wichtige Rolle. Die mit Katalysator beschichtete Membran ist das Kernstück der Zelle, und wie bereits oben erläutert hat die Membran einen entscheidenden direkten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit. Die wichtigsten Anforderungen an die Membran sind im Folgenden aufgeführt.

- ▷ Um eine Nutzung der Ladungstrennung zu ermöglichen, werden die beiden Gasräume durch die Membran räumlich getrennt. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnt, basieren die Ruhespannungsverluste hauptsächlich auf der Permeation von Wasserstoff von der Anode zur Kathode durch die Membran. Eine geringe Durchlässigkeit der Reaktanden spielt daher eine wichtige Rolle.
- ▷ Ein geringer Ohmscher Widerstand der Membran bedeutet eine höhere Leistungsfähigkeit der BZ. Diese wird durch die Membran anhand der hohen Ionenleitfähigkeit und ihrer Dicke beeinflusst. Die spezifische Leitfähigkeit entspricht dem reziproken spezifischen Widerstand, welcher wiederum direkt die Ohmschen Verluste repräsentiert.

- ▷ Sowohl in stationären als auch in mobilen Applikationen ist eine gute Langzeitstabilität der BZ mit konstanter Leistung erforderlich. Aus diesem Grund spielt sowohl die mechanische Stabilität, die zur Dichtigkeit des Systems beiträgt, als auch die chemische Stabilität, welche den Abbau der Membran unter den harschen Bedingungen verhindert bzw. verlangsamt, eine sehr wichtige Rolle.
- ▷ Um eine breite Markteinführung zu gewährleisten sind aus ökonomischen Gesichtspunkten niedrige Herstellungskosten erforderlich. Die Edukte für die Herstellung sollten folglich möglichst kostengünstig und leicht verfügbar sein. Ebenfalls wichtig ist eine möglichst umweltfreundliche Herstellung, da ansonsten Kosten für hohen technischen Aufwand und/oder die Nachbereitung des Reaktionsgemischs anfallen.

Nafion[®] wurde bereits 1962 synthetisiert [16] und gilt in der Domäne der Ionomere nach wie vor als state-of-the-art-Material. Das Polymer wird durch Copolymerisation aus einem perfluorierten-Vinylether und Tetrafluorethylen hergestellt und anschließend in eine ionenaustauschende Form überführt. Die molekulare Strukturformel ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Nafion[®] besitzt ein perfluoriertes Kohlenstoff Rückgrat (teflonartig) mit sulfonsäuregruppen-terminierten Seitenketten. Während das perfluorierte Kohlenstoffgerüst die mechanische Stabilität gewährleistet, ermöglichen die stark hydrophilen Sulfonsäuregruppen die gute Protonenleitfähigkeit. Die stabilen Kohlenstoff-Fluor-Bindungen (mittlere Bindungsenergie 498 kJ mol⁻¹) bedingen eine hohe chemische Stabilität.

Nafion[®]-Membranen werden üblicherweise durch Zahlenangaben charakterisiert. Die numerischen Bezeichnungen der Nafion[®]-Membranen geben das Äquivalentgewicht (EW, engl.: equivalent weight) und die Dicke der Membran in Milliinch an. Der EW-Wert gibt die Masse pro enthaltenem Mol Sulfonsäuregruppen des Ionomers an. Mit sinkendem EW-Wert steigt der Anteil der hydrophilen Sulfonsäuregruppen an. Ab einem EW-Wert um 900 g mol⁻¹ und darunter ist die Membran instabil und leicht löslich. Im Rahmen dieser Arbeit werden Nafion[®] 117 und Nafion[®] 212 Membranen verwendet. Beide Membranen haben einen EW-Wert von 1100 g mol⁻¹, was für den Parameter n einem mittleren Wert von 6,5 in Abbildung 2.3 entspricht. Das Molekulargewicht ist aufgrund der schlechten Löslichkeit bei hohem EW-Wert nicht zu ermitteln. Abschätzungen liegen zwischen 10⁵ und 10⁶ u [17], was rechnerisch für den Parameter m bei einem EW-Wert von 1100 g mol⁻¹ Werte zwischen 96 und 958 ergibt. Die Sulfonsäuregruppen besitzen eine hohe intrinsische

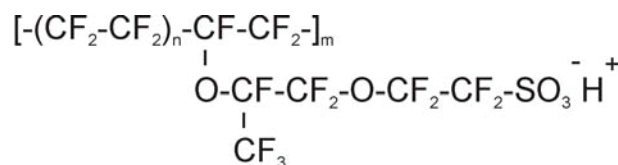


Abbildung 2.3: Molekulare Struktur von Nafion[®].

Acidität welche durch die starke Elektronegativität des benachbarten Fluors zusätzlich erhöht wird. Dies führt zu einem pK_s -Wert von ungefähr -6 [18] was Nafion[®] als eine Supersäure identifiziert. Die spezifische Leitfähigkeit liegt für Nafion[®] in vollständig hydratisiertem Zustand im Bereich von $0,083 \text{ S cm}^{-1}$ bis $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ [19, 20]. Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften von Nafion[®] findet dieses in zahlreichen Bereichen Verwendung. Neben der Funktion als Ionenleiter und Separator in Brennstoffzellen [11] und der Chlor-Alkali-Elektrolyse [21] wird Nafion[®] auch als Katalysator zur Herstellung von Feinchemikalien [22] sowie für Sensoren aufgrund der Ionen- und Molekül-selektiven Eigenschaften [23] verwendet.

Die Morphologie von Nafion[®]

Es gibt zahlreiche Untersuchungen der Morphologie von Nafion[®], welche hauptsächlich auf Klein- und Weitwinkel-Streumethoden (SAXS, engl.: small angle x-ray scattering) basieren. Ein lange Zeit sehr populäres Modell war das Netzwerk-Cluster-Modell von Gierke *et al.* [24]. Dem Modell zufolge bilden inverse Mizellen mit einem Durchmesser von 4 nm durch die Verknüpfung von Kanälen mit einem Durchmesser von $1,4 \text{ nm}$ ein Netzwerk aus. Je nach Wassergehalt in der Membran quellen die Kanäle auf und bilden bei hohem Wassergehalt ein Netzwerk miteinander aus. Dieses Verhalten erklärt die starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Wassergehalts von Nafion[®].

Bei einer Wiederbetrachtung alter Klein-Winkel-Röntgenstreuungs-Spektren verschiedener Modelle mit einem neuartigen Algorithmus, konnten zahlreiche Modelle ausgeschlossen werden [25]. Schmidt-Rohr *et al.* präsentierten das sogenannte parallele Zylinder Modell [26]. Diesem Modell zufolge bilden die Nafion[®]-Moleküle zylinderförmige Strukturen, welche parallel zueinander ausgerichtet sind und Bündel formen. Die hydrophilen Seitenketten ragen in das Innere dieser Zylinder hinein und bilden einen hydrophilen Kern, welcher mit zusätzlichen Wassermolekülen die Protonenleitung ermöglicht. Durch den hydrophilen Kern der Zylinder können die Protonen wandern. Bei einem Wassergehalt von $20 \text{ Vol.}\%$ besitzen die Zylinder Durchmesser von $1,8 \text{ nm}$ bis $3,5 \text{ nm}$. In der Membran sind die Bündel ohne Vorzugsrichtung angeordnet. Das Rückgrat der Membran bildet teilweise kristalline Bereiche, welche die gute mechanische Stabilität der Membran gewährleisten. Die Morphologie von Nafion[®] ist durch eine Mikrophasenseparation geprägt.

2.3 Das Chronoamperometrische Experiment

2.3.1 Allgemeines Prinzip des Experiments

Die Chronoamperometrie ist ein grundlegendes Experiment aus dem Repertoire der Elektrochemie. Bereits aus dem Namen des Experiments lässt sich entnehmen, dass ein Stromsignal zeitaufgelöst detektiert wird. Hierzu wird dem elektrochemischen System ein Spannungssignal aufgezwungen und die resultierende Strom-Antwort erfasst. Das Spannungssignal kann verschiedene Formen aufweisen, typische Verläufe sind z. B. ein Spannungssprung, ein linearer Anstieg oder die Dreiecksspannung wie sie bei der Cyclovoltammetrie Anwendung findet.

In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wird ausschließlich ein Spannungssprung zur Anregung des elektrochemischen Systems verwendet. Zu Beginn des Experiments liegt eine zeitlich konstante Ausgangsspannung an und das System befindet sich im Gleichgewicht. Anschließend wird die Spannung instantan auf einen für gewöhnlich erhöhten Spannungswert gebracht. Der Spannungsverlauf gleicht dem einer Stufe und ist in Abbildung 2.4 zusammen mit der Strom-Antwort exemplarisch gezeigt. Der resultierende Strom-Transient spiegelt die Relaxation des Systems wider und beinhaltet, je nach zeitlicher Auflösung des Systems oder der Eigenschaften der elektrochemischen Zelle, Informationen über die Elektrodenkinetik und/oder die Massentransport-Phänomene. Die Ausgangsspannung wird für gewöhnlich so gewählt, dass keine Faradaysche Umsetzung stattfindet.

Wird das Experiment wie hier von einer Ausgangsspannung ohne Faradaysche Umsetzung gestartet, so beeinflusst der Spannungswert nach dem Spannungssprung die auftretenden Effekte. Für niedrige Überspannungen ist die Strom-Zeit-Charakteristik durch die Elektrodenreaktion geprägt, da die Elektrodenkinetik sehr langsam ist und die Geschwindigkeit des Prozesses bestimmt. Bei hoher Überspannung hingegen verläuft die Reaktion so schnell, dass die Konzentration der elektroaktiven Spezies an der Oberfläche praktisch Null ist und der Massentransport der limitierende Prozess ist [27]. Dieses Verhalten kann man sich zu Nutze machen, indem man den oberen Spannungswert des Experiments in kleinen Schritten variiert. Durch Auftragen der Stromwerte aus der Strom-Zeit-Kurve bei einer bestimmten Zeit gegen die zugehörige Spannung, kann die Polarisationskurve des elektrochemischen Systems extrahiert werden [28].

Betrachtet man die Strom-Zeit-Kurven bei sehr kurzen Zeiten nach dem Spannungspuls, so ist immer ein spitzer kapazitiver Peak zu beobachten. Die Ursachen für diesen Peak liegen in der Natur des Experiments und werden im Folgenden erläutert. Das Potenzial einer Elektrode wird allgemein durch die Ladungsverteilung um die Elektrode bestimmt [27]. Wird das Potenzial einer Elektrode in einer Elektrolytumgebung erhöht oder erniedrigt,

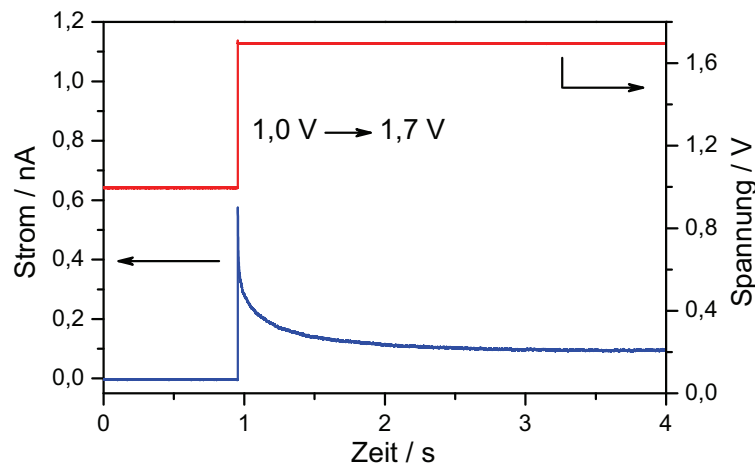


Abbildung 2.4: Chronoamperometrisches Experiment mit dem angelegten Spannungssprung von 1,0 V auf 1,7 V und der Strom-Antwort des Systems. Direkt nach dem Spannungssprung ist ein spitzer kapazitiver Strompeak zu erkennen.

so muss zunächst die elektrochemische Doppelschicht (äußere Ladungsverteilung) daran angepasst werden. Diese Anpassung ist mit einer Verschiebung von Ladungsträgern verbunden und äußert sich als kurzer Stromfluss. Erst nach der Ausbildung der Doppelschicht kann von einem definierten Potenzial der Elektrode ausgegangen und die Daten somit sinnvoll interpretiert werden. Die Dauer der Doppelschichtaufladung bestimmt somit die Zeitaufösung des Experiments. Die Aufladung einer elektrochemischen Doppelschicht lässt sich auf Grundlage des Modells der ideal polarisierbaren Elektrode beschreiben. Diese lässt sich durch einen Ersatzschaltkreis bestehend aus einem Ohmschen Widerstand R_s , welcher den Elektrolytwiderstand repräsentiert, und einem in Reihe geschalteten Kondensator mit der Doppelschichtkapazität C_{dl} (dl, engl.: double layer) beschreiben (Abbildung 2.5).

$$I(t) = \frac{E}{R_s} \exp\left(-\frac{t}{R_s \cdot C_{dl}}\right) \quad (11)$$

Der Strom I fällt exponentiell mit der Zeit t ab (siehe Gleichung 11), wobei die Doppelschicht zum Zeitpunkt Null vollständig entladen ist [27]. In dieser Gleichung beschreibt E die Plateauspannung nach dem Spannungssprung bzw. die Spannungsdifferenz. Der Term $R_s \cdot C_{dl}$ wird auch als Zeitkonstante τ bezeichnet und spielt bei der Charakterisierung des Systems in Kapitel 4.2 eine wichtige Rolle.

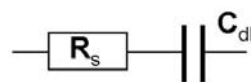


Abbildung 2.5: Ersatzschaltkreis einer ideal polarisierbaren Elektrode.

Für diffusionskontrollierte Experimente folgt die Strom-Zeit-Kurve der sogenannten Cottrell-Gleichung welche auf Grundlage der linearen semi-infiniten Diffusion in Flüssig-elektrolyten hergeleitet wurde. Gemäß dieser Gleichung verläuft der Strom proportional zu $t^{-1/2}$.

2.3.2 Die Bedeutung der Elektrodengröße

Der ursprüngliche Gedanke zur Verwendung der Messspitze des Rasterkraftmikroskops als Miniatur-Elektrode war die dadurch zugängliche hohe Ortsauflösung von wenigen Nanometern. Mit dem Übergang der Elektroden von makroskopischen zu mikroskopischen Dimensionen findet jedoch nicht nur eine quantitative, sondern auch eine qualitative Veränderung der Eigenschaften statt [29]. Zu Beginn der 60er Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts ist es erstmals gelungen, den Einfluss des Radius einer sphärischen Elektrode auf den Diffusionsgrenzstrom experimentell nachzuweisen [30]. Im Laufe der Jahre, vor allem gegen Ende der 70er Jahre, wurde die Forschung mit kleinen Elektroden ständig populärer und es entwickelte sich ein gutes Verständnis [31–33]. Mittlerweile hat sich für Elektroden mit einer charakteristischen Größe kleiner als $20\ \mu\text{m}$ der Begriff Ultramikroelektrode (UME) etabliert. Ab einer Grenze von $1\ \mu\text{m}$ spricht man von Nanoden. Die Spitze des AFMs kann folglich als eine Nanode aufgefasst werden. Der Strom welcher durch solch eine Elektrode gemessen wird ist sehr niedrig und liegt im Bereich von Sub-Piko- bis Nanoampere. Dies hat zur Folge, dass der Ohmsche Spannungs-Abfall (IR-Abfall) innerhalb der elektrochemischen Zelle sehr klein wird und gegebenenfalls ein hoher Elektrolytwiderstand kompensiert werden kann. Durch diesen sehr kleinen IR-Abfall wird die Nutzung eines zwei Elektroden Setups ermöglicht [34].

Durch die kleine Oberfläche der Nanode ist auch die elektrochemische Doppelschichtkapazität sehr klein. Dies wiederum führt nach Gleichung 11 zu einer kleinen Zeitkonstante τ und ermöglicht eine Zeitauflösung, welche mit makroskopischen Elektroden nicht erreichbar ist. Ist die Doppelschichtkapazität klein und der Elektrolytwiderstand eher groß wie dies für organische Lösungsmittel oder für die hier untersuchte Nafion®-Membran der Fall ist, so resultiert eine moderate Zeitkonstante, welche die hier durchgeführten Experimente erst ermöglicht. Eine wichtige Eigenschaft von UMEs ist der Übergang von linearer zu sphärischer Diffusion nach kurzen Messdauern. Die sphärische Diffusion äußert sich zum einen durch eine hohe Stofftransportrate und zum anderen durch die schnelle Einstellung einer stationären Stoffzufuhr. Die gemessene Strom-Zeit-Kurve fällt also nicht auf Null ab wie dies bei großflächigen Elektroden der Fall ist, sondern sie strebt gegen einen konstanten Stromwert. Der analog zur Cottrell-Gleichung für sphärische Elektroden hergeleitete Ausdruck geht für einen großen Radius $r \rightarrow \infty$ in die Cottrell-Gleichung über.

2.4 Die Fourier-Transformation

Die Fourier-Transformation (FT) geht auf den französischen Mathematiker Joseph Fourier zurück. Heutzutage besitzt vor allem die diskrete Fourier-Transformation, welche ein endliches Signal aus der Zeit in die Frequenzdomäne überführt, eine sehr große Anwendungsbreite wie z. B. in der Spektroskopie (Infrarot Spektroskopie, Kernspin-Resonanz-Spektroskopie), in der Akustik und in der Signalverarbeitung. Ein von der FT abgeleiteter Algorithmus ist die schnelle Fourier-Transformation (FFT, engl.: Fast Fourier-Transformation). Dieser greift auf bereits berechnete Zwischenergebnisse zurück und benötigt daher deutlich weniger Rechenoperationen als die normale diskrete FT. Bedingt durch die Ableitung unterliegt die FFT jedoch bestimmten Beschränkungen. Hierunter fällt beispielsweise ein äquidistanter Abstand zwischen den Datenpunkten eines Datensatzes, sowie eine Gesamtzahl von 2^N Datenpunkten wobei $N \in \mathbb{N}_0$ gilt.

Sollen Signale, welche Prozesse aus verschiedenen zeitlichen Größenordnungen enthalten, transformiert werden, so führen diese Beschränkungen der FFT zu einer sehr großen Datenmenge.

Ein weiterer Nachteil wird ersichtlich, wenn man bedenkt, dass im Rahmen dieser Arbeit die FT zur Überführung des Strom- und Spannungssignals des chronoamperometrischen Experiments von der Zeit in die Frequenzdomäne genutzt wird. Anschließend wird das Impedanzspektrum durch komplexe Division berechnet. Um die auftretenden Prozesse gut auflösen zu können, wird bei gewöhnlichen Impedanzmessungen in der Frequenzdomäne eine konstante Anzahl an Messpunkten pro Dekade bestimmt. Durch Verwendung der diskreten FT oder der FFT, erhält man für die Impedanz äquidistante Punkte in Funktion der Frequenz. Wie bereits erwähnt werden Impedanzspektren auf einer logarithmischen Frequenzskala interpretiert, was zu einer Verarmung der Datenpunkte im niederfrequenten Bereich führt. Um eine beliebige Anzahl von nicht äquidistanten Datenpunkten pro Dekade in dem Impedanzspektrum zu berechnen, wurde von Bessler ein Fourier-Transformations Algorithmus abgeleitet [35].

Die FT einer Funktion der Zeitdomäne $H(t)$ in die Frequenzdomäne $H^*(\nu)$ mit der Frequenz ν ist als

$$H^*(\nu) = \int_{-\infty}^{-\infty} H(t) \exp(-i 2\pi\nu t) dt \quad (12)$$

definiert. Hierbei weist der Stern * auf die komplexe Natur der jeweiligen Größe hin und $i = \sqrt{-1}$ beschreibt die imaginäre Einheit. Dieses Integral kann als eine Summe von N nicht äquidistanten Datenpunkten mit den zugehörigen Zeiten $t_n (n = 1 \dots N)$ ausgedrückt werden. Durch anschließende lineare Interpolation zwischen zwei Punkten

des zeitabhängigen Signals kann das Integral analytisch gelöst werden. Es resultiert ein Zusammenhang, welcher die direkte Berechnung des fouriertransformierten Signals für willkürliche Frequenzwerte ermöglicht [35].

$$H^*(\nu) = \frac{i}{(2\pi\nu)^2} \sum_{n=1}^{N-1} [(-ia_n + 2\pi\nu b_n + 2\pi\nu a_n t_{n+1}) \exp(-i2\pi\nu t_{n+1}) - (-ia_n + 2\pi\nu b_n + 2\pi\nu a_n t_n) \exp(-i2\pi\nu t_n)] \quad (13)$$

Für die Parameter a_n und b_n gilt hierbei

$$a_n = \frac{[H(t_{n+1}) - H(t_n)]}{[t_{n+1} - t_n]} \quad \text{und} \quad b_n = H(t_n) - a_n t_n.$$

Durch Gleichung 13 können die geforderten Werte mit einer beliebigen Anzahl pro Dekade berechnet werden. Anschließend kann die Impedanz Z^* durch komplexe Division aus dem fouriertransformierten Spannungs- $E^*(\nu)$ und Stromsignal $I^*(\nu)$ berechnet werden.

$$Z^*(\nu) = \frac{E^*(\nu)}{I^*(\nu)} \quad (14)$$

Die auf diese Weise erhaltenen Impedanzspektren besitzen prinzipiell die gleiche Aussagekraft wie in der Frequenzdomäne gemessene Impedanzspektren und werden analog dazu ausgewertet.

2.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

2.5.1 Allgemeines Messverfahren

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist ein wertvolles Instrument um Einsicht in die Prozesse elektrochemischer Systeme zu erhalten. Speziell für die Brennstoffzellen-Forschung ist diese Technik sehr bedeutend und ermöglicht, limitierende Prozesse anhand ihrer Frequenzabhängigkeit voneinander getrennt zu untersuchen. Für gewöhnlich werden hierfür verschiedene Parameter des Systems variiert und die Abhängigkeit der einzelnen Effekte studiert.

Die Messung der Impedanzspektren erfolgt durch Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung $E(t)$ an das elektrochemische System und die Detektion der Stromantwort $I(t)$. Die Amplitude der Wechselspannung wird dabei möglichst klein gewählt, um eine lineare Beziehung zwischen Spannungs- und Stromsignal in ausreichendem Maße zu gewährleisten. Die Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit der Impedanz wird durch Überlagerung der Wechselspannung mit einer Gleichspannung ermöglicht. Die Impedanz ist analog dem Ohmschen Widerstand für Gleichstrom als Verhältnis der Spannung zu

Strom definiert (Ohmsches Gesetz) und wird üblicherweise als komplexe Funktion der Frequenz angegeben. Die Impedanz wird auch als Wechselstromwiderstand bezeichnet. Um Informationen aus den gemessenen Impedanzspektren zu erhalten, wird das System mithilfe eines elektrotechnischen Ersatzschaltkreises imitiert. Die Parameter des Ersatzschaltkreises werden durch die Methode der komplexen, nicht linearen, kleinsten quadratischen Abweichungen (CNLRS, engl.: Complex Non-Linear Regression Least Square) an die Messdaten angepasst und können anschließend extrahiert werden. Ein großer Nachteil dieses Vorgehens ist die Tatsache, dass für ein bestimmtes Impedanzspektrum oftmals viele verschiedene Ersatzschaltkreise gute simulierte Ergebnisse liefern. Die Impedanz Z wird für gewöhnlich als komplexe Größe beschrieben und kann auf verschiedene Art und Weise dargestellt werden. In kartesischen Koordinaten ergibt sich für die Impedanz:

$$Z = \text{Re} + i \text{Im} \quad (15)$$

Die Impedanz setzt sich aus dem Realteil Re und dem Imaginärteil Im mit der komplexen Einheit $i = \sqrt{-1}$ zusammen. Die Auftragung des Real- gegen den Imaginärteil wird Nyquist Auftragung genannt. In den Polarkoordinaten ergibt sich mit dem Betrag $|Z|$ und dem Argument ϕ folgende Beziehung:

$$Z = |Z| e^{i\phi} = |Z| (\cos \phi + i \sin \phi) \quad (16)$$

Der Zusammenhang zwischen beiden Darstellungsformen ist durch

$$|Z| = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2} \quad \text{und} \quad \phi = \tan^{-1} \left(\frac{\text{Im}}{\text{Re}} \right) \quad (17)$$

gegeben. Die Auftragung von $|Z|$ und ϕ als Funktion der Frequenz wird als Bode-Darstellung bezeichnet.

2.5.2 Impedanz elektrotechnischer Bauteile und Prozesse

Der Ohmsche Widerstand

Das Ohmsche Gesetz beschreibt die Proportionalität zwischen dem Strom I und der Spannung E bei durchfließen eines Ohmschen Widerstands R .

$$E = R \cdot I \quad (18)$$

Der Ohmsche Widerstand ist frequenzunabhängig und bei Anlegen einer Wechselspannung verlaufen Spannung und Strom in Phase. Die Impedanz für einen Ohmschen Widerstand entspricht folglich dem Widerstandswert [36]. In elektrochemischen Systemen sind der

Elektrolytwiderstand und der Durchtrittswiderstand sehr wichtige Ohmsche Widerstände. Um die Impedanz des Durchtrittswiderstands zu bestimmen wird auf die Butler-Volmer Gleichung zurückgegriffen (Gleichung 1). Für eine Anodenreaktion resultiert

$$i(\eta) = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta F \eta}{RT}\right). \quad (19)$$

Umgeformt ergibt sich

$$\eta = \frac{RT}{\beta F} \cdot \ln(i) - \frac{RT}{\beta F} \cdot \ln(i_0). \quad (20)$$

Für sehr kleine Spannungsänderungen kann die Impedanz näherungsweise differentiell betrachtet werden:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad \longrightarrow \quad Z = \frac{dE}{di} \quad (21)$$

Die Änderung der Spannung als Funktion des Stroms ist durch die Polarisationskurve gegeben. In diesem Fall stellt die Impedanz die Steigung der Polarisationskurve dar. Verwendet man Gleichung (20) in Gleichung (21) und ersetzt den Strom durch Gleichung (19) so ergibt sich für die Impedanz der Durchtrittswiderstand R_{ct} [37].

$$Z = \frac{RT}{\beta F} \cdot \frac{1}{i} = \frac{RT}{\beta F i_0} \cdot \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) = R_{ct} \quad (22)$$

R_{ct} enthält keinen komplexen Anteil und ist daher ein reiner Ohmscher Widerstand. Mit zunehmender Überspannung ist eine exponentielle Abnahme von R_{ct} zu beobachten. Für die kathodische Reaktion erfolgt ein analoges Verhalten.

Der Kondensator

Der Kondensator repräsentiert hauptsächlich die elektrochemische Doppelschicht an den Elektrodengrenzflächen. Ein Sonderfall ist die Pseudokapazität, welche ebenfalls mit einem Kondensator beschrieben werden kann. Die Ursache von pseudokapazitivem Verhalten ist eine potenzialabhängige Faradaysche Reaktion, welche zu einem dem Kondensator sehr ähnlichen Verhalten führt [38].

Der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung eines Kondensators mit der Kapazität C ist durch folgende Gleichung gegeben [37].

$$I(t) = C \cdot \frac{dE(t)}{dt} \quad (23)$$

Für gewöhnlich wird eine sinusförmige Wechselspannung $E(t) = E^0 \exp(i\omega t)$ (komplexe Schreibweise) angelegt. Nicht sinusförmige Wechselspannungen müssen als Überlagerung mehrerer sinusförmiger Wechselspannungen mit unterschiedlichen Frequenzen betrachtet werden. Der resultierende zeitabhängige Strom ergibt sich zu

$$I(t) = C \cdot \frac{dE(t)}{dt} = i\omega C E^0 \exp(i\omega t). \quad (24)$$

Die Impedanz des Kondensators folgt anschließend zu

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E^0 \exp(i\omega t)}{i\omega C [E^0 \exp(i\omega t)]} = \frac{1}{i\omega C}. \quad (25)$$

Das konstante Phasenelement

Das konstante Phasenelement besitzt einen Parameter γ , welcher die Abweichung von einem idealen Kondensator beschreibt. Oftmals findet dieses Bauteil bei einer inhomogenen Verteilung von physikalischen Eigenschaften Verwendung. Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie betrifft dies häufig die Kapazität der Elektrode, da diese durch die poröse Struktur nicht einheitlich ist [36]. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Erweiterung des konstanten Phasenelements durch einen Normalisierungsfaktor ω/ω_0 verwendet [39]. Hierdurch besitzt der Parameter C_{CPE} die Einheit Farad und kann somit mit einem Kondensator verglichen werden. Der Parameter ω_0 wird auf 1000 Hz festgesetzt. Der Exponent γ ist dimensionslos und für $\gamma = 1$ geht das konstante Phasenelement in einen normalen Kondensator über.

$$Z(\omega) = \frac{1}{\omega_0 \cdot C_{\text{CPE}} \left(\frac{i\omega}{\omega_0}\right)^\gamma} \xrightarrow{\gamma=1} Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C} \quad (\text{reiner Kondensator}) \quad (26)$$

Die Spule

Vor allem im hochfrequenten Bereich des Impedanzspektrums treten oftmals Induktivitäten auf, welche von der Selbstinduktion der Kabel herrühren. Im niederfrequenten Bereich des Impedanzspektrums treten auch induktive Effekte auf. Diese sind für gewöhnlich auf adsorbierte Spezies zurückzuführen und erlauben bei gezielten Experimenten Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus. Induktivitäten werden mithilfe einer Spule beschrieben [36]. Der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung beim Durchfließen einer Spule der Induktivität L ist

$$E(t) = L \frac{dI(t)}{dt} \quad \longrightarrow \quad \frac{dI(t)}{dt} = \frac{E(t)}{L}. \quad (27)$$

Die auf eine angelegte Wechselspannung $E(t)$ resultierende Stromantwort einer Spule berechnet sich durch Integration zu

$$\frac{dI(t)}{dt} = \frac{E^0 \exp(i\omega t)}{L} \longrightarrow I(t) = (i\omega L)^{-1} E^0 \exp(i\omega t). \quad (28)$$

Die Impedanz der Spule ergibt sich somit zu

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E^0 \exp(i\omega t)}{(i\omega L)^{-1} E^0 \exp(i\omega t)} = i\omega L. \quad (29)$$

Das Warburg- und das Nernst-Diffusionselement

Die Impedanz der Massentransportlimitierung lässt sich auf Grundlage der Diffusion mit Hilfe der Fickschen Gesetze ableiten [40]. Wird eine unendlich lange Diffusionsschichtdicke angenommen, so ergibt sich die Warburg Impedanz mit dem Warburgparameter W .

$$Z_W = \frac{W}{\sqrt{\omega}} \cdot (1 - i) \quad W = \frac{RT}{(zF)^2 c^0 \sqrt{2D}} \quad (30)$$

R repräsentiert hierbei die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. z beschreibt die Anzahl der transferierten Elektronen und F die Faraday-Konstante, c^0 gibt die Anfangskonzentration der elektroaktiven Spezies wieder und D ist der zugehörige Diffusionskoeffizient. Die Einheit des Warburgparameters ist $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$. Da der Real- und Imaginärteil den gleichen Betrag aufweisen, ist die Warburgimpedanz in einem Nyquist-Diagramm durch eine Gerade der Steigung eins gekennzeichnet.

Bei einer endlichen Diffusionsschichtdicke strebt die Impedanz bei sehr niedrigen Frequenzen gegen einen reinen Ohmschen Wert [40]. Dieses Verhalten beschreibt das Nernst-Diffusionselement.

$$Z_N = \frac{W}{\sqrt{\omega}} (1 - i) \cdot \tanh\left(\sqrt{\frac{i\omega d^2}{D}}\right) = \frac{W}{\sqrt{\omega}} (1 - i) \cdot \tanh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{k_N}}\right) \quad (31)$$

Der Nernst Koeffizient k_N ist hierbei als $D \cdot d^{-2}$ definiert.

2.5.3 Berechnung der Impedanzen von Ersatzschaltkreisen

Die im vorherigen Kapitel besprochenen Elemente werden abhängig von dem System zu den Ersatzschaltkreisen zusammengesetzt. Die Verknüpfung kann in Reihe oder parallel erfolgen. Je nach Zusammenschaltung gelten andere Berechnungen für die Gesamtimpedanz Z_{ges} , welche auf den Kirchhoffschen Gesetzen basieren [41]. Für die Gesamtimpedanz

einer Parallelschaltung mehrerer Impedanzen gilt

$$Z_{\text{ges}} = \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{Z_i} \right)^{-1}.$$

Für die Reihenschaltung mehrerer Impedanzen ergibt sich

$$Z_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^N Z_i.$$

Mit diesen Beziehungen und den im vorherigen Abschnitt erläuterten Impedanzen lassen sich die im Rahmen dieser Arbeit wichtigen Ersatzschaltkreise auswerten.

2.6 Die Elektrochemische Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (AFM, engl.: Atomic Force Microscopy) zählt zu der Familie der Rastersondenmikroskope. Diese zeichnen sich durch ein Messverfahren aus, welches auf einer Wechselwirkung zwischen einer sehr feinen Sonde und der Probe beruht. Die Sonde wird hierbei Punkt für Punkt, für gewöhnlich im Nanometerbereich, über die Probe gerastert und die Topographie erfasst. Heutzutage sind die Rastersondenmikroskope aus der modernen Forschung nicht mehr wegzudenken [42] und so hat sich seit der Erfindung des ersten Geräts dieser Klasse, des Rastertunnelmikroskops von Binnig und Rohrer [43] im Jahre 1981, diese Technologie stetig weiterentwickelt. Im Jahre 1986 erhielten Binnig und Rohrer für die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops den Nobelpreis in Physik [44]. Im gleichen Jahr wurde von Binnig, Quate und Gerber auf Grundlage des Rastertunnelmikroskops das AFM entwickelt [45]. Hierbei wird die Probenoberfläche nicht durch den Tunnelstrom mit einem konstanten Abstand zwischen Spitze und Probe charakterisiert, sondern es findet eine direkte Abtastung mit einer feinen Messspitze statt. Heutzutage wird bei AFM-Messungen nicht nur die Topographie sondern für gewöhnlich auch eine weitere Eigenschaft simultan erfasst. Es lassen sich beispielsweise Zusammenhänge zwischen der Topographie und mechanischen, magnetischen oder elektrischen Eigenschaften untersuchen. Im Folgenden wird die Funktionsweise eines AFMs und darauf aufbauend die der elektrochemischen Rasterkraftmikroskopie erläutert.

2.6.1 Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops

Der schematische Aufbau des hier verwendeten AFMs (Veeco, Dimension 3100) ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Prinzipiell unterscheidet sich die Funktionsweise nicht von denen anderer Hersteller. Das AFM besteht aus einem piezoelektrischen Element, welches in alle drei Raumrichtungen gesteuert werden kann und als Scanner bezeichnet wird. Am

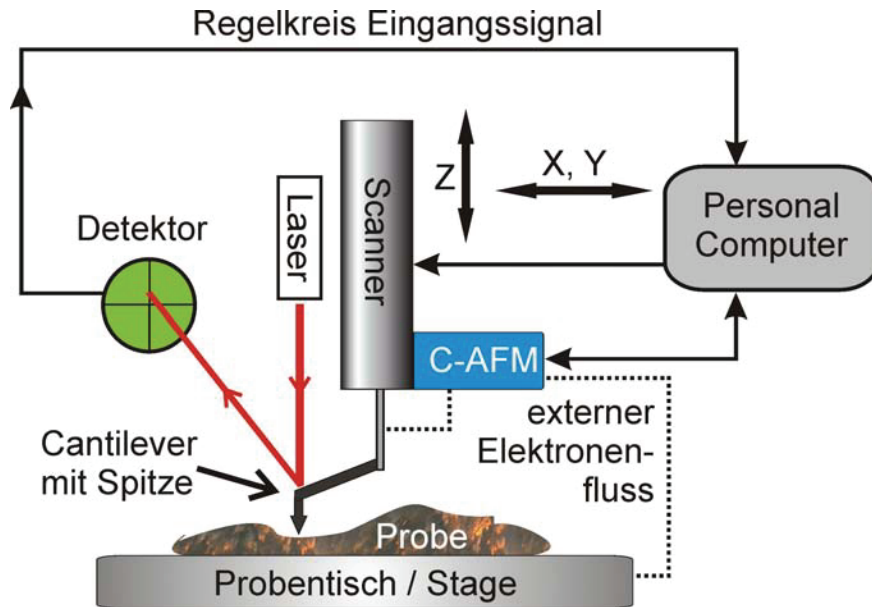


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau des AFMs mit einem zusätzlichen C-AFM Modul, welches die Messung von Strömen im Piko- und Nanoampere-Bereich ermöglicht.

unteren Ende des Scanners ist der Cantilverhalter mit einem auswechselbaren Cantilever angebracht. Die Messspitze ist an der Vorderseite des Cantilevers platziert. Der Cantilever ähnelt einer sehr feinen Blattfeder. Ein Laserstrahl wird auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert und an der verspiegelten Oberfläche reflektiert. Dieses Lichtsignal wird von einer Vierfelddiode positions-sensitiv detektiert. Die Probe wird auf dem Probentisch, der sogenannten Stage, fixiert. Die Bildgebung erfolgt durch vielfaches Abrastern von Linienprofilen, welche aneinander gereiht ein Bild von der Oberfläche der Probe ergeben. Heutzutage finden verschiedene Techniken für die Erfassung der Topographie mit Hilfe eines AFMs Verwendung. Sowohl bei dem Nicht-Kontakt-Modus wie auch dem Intermitierenden Modus wird der Cantilever mittels eines weiteren Piezoelements in Schwingung versetzt. Während die Amplitude der Schwingung als Regelsignal fungiert, lässt sich aus der Phasenverschiebung zwischen Anregungsfrequenz und Schwingungsfrequenz, welche aus der Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze resultiert, zusätzliche Information gewinnen. Die höchste Auflösung wird im Vakuum unter Verwendung des Nicht-Kontakt-Modus erreicht und ermöglicht die Visualisierung von Atomen [46].

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich der Kontakt-Modus verwendet. Hierbei wird die Spitze in direktem Kontakt über die Probe gerastert und der Cantilever erfährt im Fall einer Erhöhung der Probenoberfläche eine Auslenkung nach oben und im Fall einer Vertiefung nach unten. Dies führt dazu, dass das reflektierte Lasersignal an einer anderen Position in der Vierfelddiode auftrifft. Aus den vier Diodensignalen des Detektors wird durch Verhältnisbildung ein Signal berechnet, welches die Bewegung des Cantilevers re-

präsentiert. Anhand einer vorausgehenden Kalibrierung des Systems (hier Siliziumgitter) wird dieses in die Topographie der Probe übersetzt. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, diese Messungen im Kontakt-Modus durchzuführen:

- ▷ Die Höhe des Cantilevers wird während der Messung konstant gehalten. Die Bildgebung erfolgt durch das direkte Auslenken des Cantilevers je nach topographischem Profil.
- ▷ Die Kontaktkraft (Auslenkung des Cantilevers) wird durch Nachregeln der Höhe des Cantilevers (z-Position) konstant gehalten. Hierbei erfolgt die Bildgebung durch das Regelungssignal des Piezoelements.

Im Rahmen dieser Arbeit werden sehr weiche Proben (Ionomere) untersucht. Um diese während der Messung nicht zu schädigen und um die Abnutzung der Spitze zu minimieren ist eine kleine Kontaktkraft erforderlich. Bei der Messung mit konstanter Höhe des Cantilevers variiert die Kontaktkraft und es können durch Erhöhungen auf der Oberfläche kurzzeitig hohe Kontaktkräfte wirken. Ein jedoch wesentlich wichtigerer Punkt in dieser Arbeit ist die Tatsache, dass elektrochemische Untersuchungen durchgeführt werden. Die Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe spielt somit eine eklatant wichtige Rolle und muss konstant sein, um aus den Experimenten aussagekräftige Messungen zu erhalten. Der Einfluss der Kontaktkraft auf die elektrochemischen Messungen wird in Kapitel 4.3 diskutiert. Das Einstellen und Anpassen der Kontaktkraft erfolgt über eine Kraft-Abstandskurve. Dies wird gesondert in Kapitel 2.6.2 erläutert. Technisch wird die Konstanz der Kontaktkraft durch einen Regelkreis gesteuert. Dieser variiert die z-Koordinate des Piezoelements so, dass die Auslenkung des Cantilevers und damit das berechnete Signal der Fotodiode konstant bleibt.

Durch das C-AFM-Modul (engl.: conductive AFM) wird die simultane Messung von Strömen im Pikoampere- und Nanoampere-Bereich ermöglicht. Sowohl die Spitze als auch die Stage sind elektrisch mit dem C-AFM-Modul kontaktiert. Weist die Probe an der Position der Spitze eine elektrische Leitfähigkeit auf, so ist der Stromkreis geschlossen und bei Anlegen einer hinreichend großen Spannung fließt ein Elektronen-Strom, welcher im externen Stromkreis detektiert wird. Da diese Messung gleichzeitig mit der Topographie-Messung erfolgt, wird die Leitfähigkeit orts aufgelöst abgebildet. Die EC-AFM oder auch elektrochemische Rastermikroskopie (SECM, engl.: scanning electrochemical microscopy) genannte Technik unterscheidet sich von C-AFM durch die Untersuchung eines elektrochemischen Systems. In mindestens einem kleinen Bereich der Probe erfolgt der Ladungstransport also über Ionen. In dieser Arbeit werden Elektrolysezellen und ein Galvanisches Element untersucht.

2.6.2 Die Abstands-Kraftkurve

Die Kontaktkraft spielt bei den hier durchgeführten Messungen eine besonders wichtige Rolle. Durch Messung der Abstands-Kraftkurve lässt sich diese bestimmen und anpassen. Um solch eine Kurve zu messen wird der Rastervorgang eingestellt und der Cantilever mit einer konstanten Geschwindigkeit entlang der z-Achse (vertikal) in Richtung der Probe angenähert. Die Abstands-Kraftkurve ergibt sich durch Auftragen der Auslenkung des Cantilevers als Funktion der z-Position. Zwei typische Beispiele, welche auf Nafion® 212 Membranen mit unterschiedlichen Kontaktkräften gemessen wurden, sind in Abbildung 2.7 gezeigt.

Die rote Kurve beschreibt die Annäherung des Cantilevers an die Oberfläche der Probe. Der horizontale Verlauf an Punkt [1] zeigt, dass die Auslenkung des Cantilevers mit der z-Position unverändert bleibt. Die Spitze ist noch deutlich von der Oberfläche entfernt und verspürt keinerlei Wechselwirkungen. Erst kurz vor der Oberfläche tritt eine attraktive Wechselwirkung auf und zieht die Spitze an die Probe [2]. Die Spitze ist nun in direktem Kontakt mit der Oberfläche und mit zunehmender Annäherung verbiegt sich der Cantilever stärker, was sich in dem Anstieg der Kurve bemerkbar macht. Der lineare Verlauf des Anstiegs deutet auf eine direkte Proportionalität zwischen Kraft und Weg, analog zu dem Hook'schen Gesetz, hin. An dem Schnittpunkt der Kurve mit dem Setpoint [3] entspricht die Kontaktkraft dem Wert, welcher auch während der Messung anliegt. Der lineare Zusammenhang der Abstands-Kraftkurve ändert sich bei weiterer Annäherung erst,

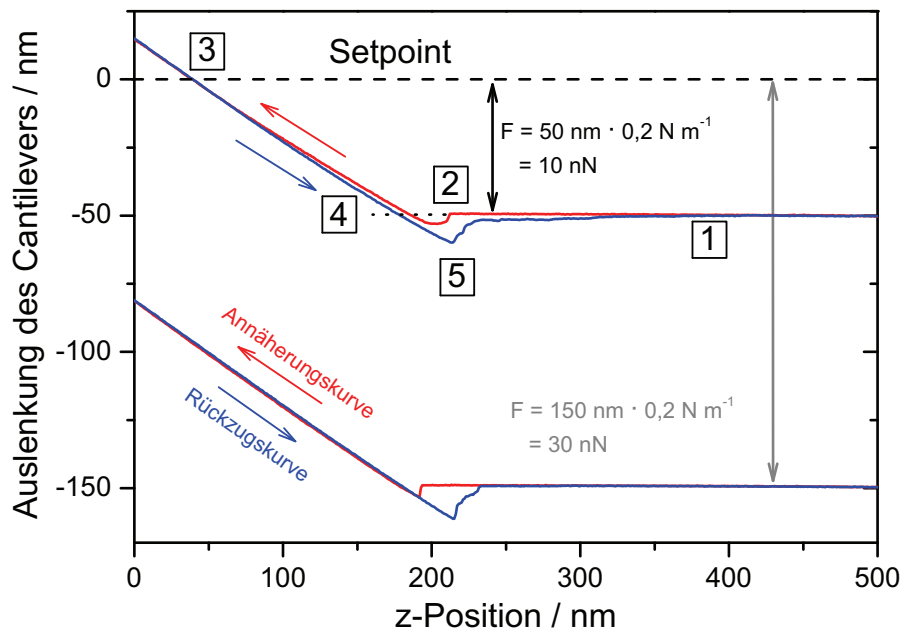


Abbildung 2.7: Abstands-Kraftkurven welche an einer Nafion® 212-Membran mit 10 nN und 30 nN Kontaktkraft gemessen wurden. Die Kraftkonstante des Cantilevers beträgt $0,2 \text{ N m}^{-1}$. Die einzelnen Punkte werden im Text erläutert.

wenn eine irreversible Verformung des Cantilevers einsetzt, jedoch wird die Bewegungsrichtung des Piezoelements vorher umgekehrt und die Verbiegung des Cantilevers nimmt ab (blaue Kurve). Die Kurve folgt dem linearen Verlauf bis der Cantilever an Punkt 4 wieder vollständig entspannt ist. Bei weiterer Entfernung führen Adhäsionskräfte zu einer entgegengesetzten Verbiegung des Cantilevers, was sich in einem ebenfalls linearen Verhalten zeigt. An Punkt 5 überwiegt die Federkraft die attraktiven Kräfte und die Spitze löst sich von der Probe und geht wieder in den wechselwirkungsfreien Anfangszustand 1 über. Bei bekannter Kraftkonstante des Cantilevers kann die Kontaktkraft aus dieser Kurve berechnet werden. Die Kraftkonstanten sind bei kommerziellen Cantilevern angegeben und betragen bei den hier benutzten Cantilevern $0,2 \text{ N m}^{-1}$. Als Grundlage für die Berechnung der Kontaktkraft dient die Auslenkung des Cantilevers zwischen dem Setpoint und dem wechselwirkungsfreien Zustand der Spitze, welcher durch die horizontale Linie bei Punkt 1 definiert ist. Die Adhäsionskräfte werden nicht betrachtet, zumal diese nur bei Entfernen der Spitze zum Tragen kommen und eine starke lokale Abhängigkeit aufweisen. Wie sich aus den Abstands-Kraftkurven erkennen lässt, wird die Kraft durch Multiplikation der Auslenkung mit der Kraftkonstante bestimmt. In Abbildung 2.7 ist dies exemplarisch für die in dieser Arbeit typischen Kontaktkräfte 10 nN und 30 nN gezeigt.

2.6.3 Die mittlere Rauheit

Eine wichtige Größe bei der Diskussion von Oberflächen stellt die mittlere Rauheit r_a dar. Sie gibt das arithmetische Mittel der Abweichung zum Mittelwert aller betrachteten Punkte an. Für den zweidimensionalen Fall ergibt sich der Mittelwert $\langle z \rangle$ mit den Ortskoordinaten x, y und der Höhe z zu:

$$\langle z \rangle = \frac{1}{MN} \cdot \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N z(x_m, y_n)$$

Die mittlere Rauheit berechnet sich dann über

$$r_a = \frac{1}{MN} \cdot \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N |z(x_m, y_n) - \langle z \rangle|.$$

2.7 Ortsaufgelöste Untersuchungen an Nafion®

Die Beschreibung der Morphologie von Nafion® in Kapitel 2.2.4 hat bereits verdeutlicht, dass eine Phasenseparation im Nanometer-Bereich vorliegt. Für solche Strukturen eignen sich AFM-Untersuchungen hervorragend und daher ist es nicht verwunderlich, dass zahlreiche Arbeiten dieser Art durchgeführt wurden. In einer Arbeit von McLean wurden

gezielt die ionischen Bereiche an der Oberfläche von verschiedenen Polymeren, unter anderem auch Nafion[®], mit verschiedenen Arten des Intermittierenden Modus untersucht [47]. Sowohl die kristallinen als auch die ionischen Bereiche wurden nachgewiesen und zeigten eine gute Übereinstimmung mit SAXS-Resultaten. In anderen AFM-Untersuchungen an Nafion[®] in Verbindung mit SAXS und Kontaktwinkel-Messungen wird eine wesentlich flachere Oberflächenstruktur in der Wasserdampfumgebung im Vergleich zu flüssigem Wasser berichtet [48]. Es ist bekannt, dass sich die Eigenschaften von Nafion[®] in flüssigem Wasser deutlich von denen in der reinen Wasserdampfphase unterscheiden. Aus thermodynamischer Sicht ist dies nicht zu begründen und daher ist dieses Phänomen nach dem Entdecker eines ähnlichen Verhaltens für Gelatine, als Schroeders Paradox bekannt [49]. Gut ein Jahrhundert später ist das Paradox gelöst; es wird auf die thermische Vorgeschichte des Materials zurückgeführt [50]. Die ionische Oberflächenaktivität von Nafion[®] wurde erstmals von Fan *et al.* mit SECM untersucht [51, 52]. Kreisförmige Strukturen mit einem leitfähigen Kern und einer weniger leitfähigen Umgebung wurden beobachtet und den inversen Mizellen des Cluster-Modells nach Gierke zugeschrieben [24]. In einer anderen Untersuchung wurde das Oberflächenpotenzial mit Hilfe eines AFMs von Kanamura *et al.* an einem Nafion[®] Film gemessen [53]. Hierbei wurde zunächst die Topographie einer Linie bestimmt und anschließend die Spitze in konstantem Abstand über die identische Linie gerastert und das Oberflächenpotenzial erfasst. Die Untersuchungen wurden bei niedrigem RH-Wert durchgeführt und Bereiche mit großem Dipolmoment den hydrophilen Ionenkanälen zugeordnet. Die Größenordnung dieser Bereiche wurde mit mehreren 10 nm angegeben.

Die ersten elektrochemischen AFM Untersuchungen im Kontaktmodus wurden von Siroma *et al.* im Jahre 2005 durchgeführt [54]. Eine hoch geordnete pyrolytische Graphitplatte wurde hierzu mit Platin (Anode) beschichtet und anschließend mit einem dünnen Nafion[®] Film per Drop Casting überzogen. Die platinbeschichtete Spitze des AFMs diente als Kathode und es wurde eine Spannung von $-1,3$ V zwischen den Elektroden angelegt. Schließt die Spitze während des Messens durch den Kontakt mit einem protonenleitenden Bereich den Stromkreis, so werden an der Anode Protonen erzeugt, welche durch die Membran wandern und an der Kathode reduziert werden. Der Elektronenfluss im externen Stromkreis korreliert folglich direkt mit einem protonenleitenden Bereich. Die ionenleitenden Domänen des Nafion[®]-Films sind nur schlecht aufgelöst und wurden mit einer durchschnittlichen Größe von 50 nm angegeben. Ähnliche Untersuchungen wurden von Nguyen *et al.* durchgeführt [55]. Hierbei wurde eine Nafion[®]-112-Membran bei niedriger (30%) und hoher (80%) relativer Feuchtigkeit der Gasphase untersucht. Wie erwartet steigen die gemessenen Ströme mit höherer Feuchtigkeit an, die Rauheit der Oberfläche hingegen nimmt ab. Eine gute Übereinstimmung zu makroskopischen Stromwerten

wurde durch Verhältnisbildung der maximalen Strompeaks festgestellt. Bei hoher relativer Feuchtigkeit weist nur ein Bruchteil der Oberfläche einen lokalen Protonen-Strom auf. Eine Korrelation der Strompeaks zu der Topographie wurde nicht beobachtet. Weitere Untersuchungen wurden an Nafion[®]-112 und an Nafion[®]-117 durchgeführt [56]. Die Histogramme der gemessenen Stromwerte zeigen näherungsweise die Form einer Gausskurve. Mit steigendem RH-Wert steigt der Gesamtstrom und die Halbwertsbreite der Verteilung an. Eine genauere Betrachtung der Kontaktfläche in Kombination mit feuchtigkeitsabhängigen Untersuchungen ergab einen exponentiellen Anstieg des Peakstroms und der Halbwertsbreite des Peaks [57]. In der Arbeit von Bussian *et al.* [58] wurden mit Hilfe dieser Technik Strom-Spannungs-Kurven an Nafion[®]-117 gemessen. Diese wurden anhand ihrer Eigenschaften drei verschiedenen Ursachen zugeordnet. Neben großen und kleinen Ionenkanälen zählte auch der Wasserfilm an der Oberfläche der Membran dazu. Durch Messungen der Phasenbilder und der Topographie im Intermittierenden Modus sowie die Korrelation der Messungen mit im EC-AFM-Modus gemessenen lokalen Protonen-Strömen wurde eine Korrelation zwischen wässrigen und ionenleitenden Flächen hergestellt (PCCM, engl.: phase current correlation microscopy). Erstaunlicherweise konnte nur ein sehr kleiner Anteil der elektrochemisch aktiven Fläche der wässrigen Phase zugeordnet werden.

Untersuchungen von Aleksandrova *et al.* an Nafion[®]-112 zeigten ebenfalls eine Zunahme der leitfähigen Fläche der Membran mit steigendem RH-Wert und durch Erhöhung der angelegten Spannung [59–61]. Eine lineare Abhängigkeit zwischen dem prozentualen Anteil der leitfähigen Fläche und der relativen Feuchtigkeit wurde beobachtet. Das Histogramm der Stromwerte zeigte eine bimodale Verteilung, welche als möglicher Hinweis auf den Vehikel- und den Grotthuss-Mechanismus diskutiert wurde. Zeitaufgelöste Messungen wurden durch das Positionieren der Spitze auf einem protonenleitenden Punkt ermöglicht. Hierzu wurde ein Spannungspuls angelegt und die Strom-Antwort des Systems zeitaufgelöst detektiert. Kurz nach dem Spannungspuls steigt der Strom bis zu einem Maximalwert an und fällt anschließend bis zu einem Gleichgewichtsstrom monoton ab. Aus der ermittelten Halbwertszeit wird ersichtlich, dass Diffusionsprozesse involviert sind und der Stromverlauf nicht nur auf die elektrische Doppelschicht zurück geführt werden kann. Die berechneten integralen Stromdichten der Flächenmessungen sind fünf bis zehn mal so hoch wie typische makroskopische Stromdichten. Dies lässt sich jedoch anhand der Strom-Zeit-Kurven auf die kurze Kontaktzeit während der Flächenmessung, welche einen Stromwert im Bereich des Maximalstroms bedingt, zurückführen.

Bei einer anderen Art von zeitabhängigen Messungen wurde die gleiche Linie in einem konstanten Zeitintervall wiederholt abgescannt (Single Scan Mapping) [62]. Es konnten Hinweise über die Verknüpfung der Ionenkanäle gewonnen werden und es wurden An-

haltspunkte für eine theoretisch vorhergesagte Maximalstromdichte gefunden.

Die Technik der EC-AFM wurde auch zur Untersuchung von perfluorierten und Kohlenwasserstoff-Ionomeren eingesetzt. Deutliche Unterschiede zwischen den gleichen Materialien, jedoch verschiedener Hersteller, sowie zwischen den verschiedenen Materialien wurden beobachtet [63, 64]. Die Unterschiede lassen sich unter anderem auf das Herstellungsverfahren und die dabei herrschenden Bedingungen zurückführen. Hochauflösende Untersuchungen ermöglichten den Vergleich der beobachteten leitenden Strukturen mit verschiedenen Strukturmodellen von Nafion® [65]. Es konnten nicht alle Befunde erklärt werden, jedoch waren die Beobachtungen in guter Übereinstimmung mit dem Modell von Schmidt-Rohr [26].

He *et al.* berichteten die Untersuchung von Nafion® 212 in Abhängigkeit der Feuchtigkeit wobei die Spitze als Anode geschaltet wurde [66]. Es wurden auch makroskopische Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt und mit den EC-AFM Messungen diskutiert. Die ionische Bulk-Leitfähigkeit ist direkt proportional zur lokalen ionischen Leitfähigkeit, was zu der Annahme führt, dass die limitierenden Mechanismen den gleichen Ursprung haben. Aus den Histogrammen der lokalen Protonen-Ströme wurde ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen dem Anteil der ionisch aktiven Fläche und dem RH-Wert ermittelt. Dies steht im Gegensatz zu der Arbeit von Aleksandrova *et al.* [59], in welcher ein linearer Zusammenhang berichtet wurde, jedoch lässt sich dies möglicherweise durch die verschiedenen Herstellungsverfahren der Membranen erklären.

Der Einfluss der Alterung wurde an frischen und drei Jahre alten Nafion®-212-Membranen untersucht. Signifikante Unterschiede in der Agglomeration und der Leitfähigkeit der ionenleitenden Kanäle wurden beobachtet, wobei die gealterten Membranen eine um dreißig Prozent reduzierte Leitfähigkeit aufwiesen [67, 68]. In weiteren Untersuchungen wurden Nafion®-212-Membranen unterschiedlich lange erhitzt. Dies führte zu einer Veränderung der Mikromorphologie, die von einem Anstieg der Leitfähigkeit begleitet wurde [69, 70]. Eine andere Arbeit berichtet von der Verwendung einer Wechselstrom-Technik an Nafion®-1135 und es wurde eine Korrelation des Phasenbildes mit den detektierten Strömen und der Topographie beobachtet [71]. Mit der gleichen Technik wurden auch Kohlenwasserstoff-Membranen [72] und Block-Copolymere [73] untersucht.

Lokale AFM-Impedanzmessungen wurden durch die Erweiterung des AFMs mit einem Impedanz-Messungssystem unter anderem an Nafion®-117 durchgeführt [74]. Durch Messung mit einer einzigen Frequenz wurde eine Impedanz-Bildgebung ermöglicht. Die hieraus resultierende Größe der hydrophilen Bereiche wurde zu mehreren hundert Nanometer bestimmt. Die Ortsauflösung der Messung leidet stark unter der von der Frequenz abhängigen langen Messdauer. Gründe hierfür sind Temperaturschwankungen sowie die Drift der Probe und, im Fall von Nafion®, der starke Einfluss des Wasserhaushalts auf

die Morphologie und die damit verbundenen Effekte wie z. B. Quellung. In einer weiteren Arbeit wurde ein Zusammenhang zwischen der Kontaktkraft des Cantilevers und der Probe mit der Kontaktfläche hergestellt [75]. Hierdurch werden quantitative lokale Impedanzmessungen im Bereich von wenigen Nanometern ermöglicht.

3 Experimenteller Teil

Das vorhandene EC-AFM System ist in seiner ursprünglichen Form nur partiell für die hier gewünschten Experimente nutzbar. Durch die zum Teil neuen oder erhöhten Anforderungen ist eine Neukonzeption und Erweiterung der Hard- und Software des bestehenden Systems [64] erforderlich. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Anforderungen an die Komponenten des Systems einschließlich der Umsetzung erläutert. Es wird zwischen der Messzelle, der Gasflussanlage und dem Datenerfassungssystem differenziert. Anschließend wird das Herstellungsverfahren der hier untersuchten Proben erläutert. Zunächst werden die Membranen konditioniert und anschließend unter Verwendung eines Nass-Sprühverfahrens beschichtet. Im letzten Teil des Kapitels wird die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Software beschrieben.

3.1 Erweiterung der elektrochemischen Rasterkraftmikroskopie

Das verwendete AFM (Veeco, Dimension 3100) besteht aus einem Hauptgerät mit abnehmbarem Messkopf und einer in der Ebene beweglichen Stage. In den Messkopf sind die Piezoelemente zur Abtastung und Abrasterung, die Aufnahme für den Cantileverhalter sowie der Laser und der Detektor integriert. Der im Messkopf zur Bestimmung der Auslenkung des Cantilevers enthaltene Laser erzeugt Photonen mit einer Wellenlänge von 690 nm. Das Hauptgerät ist mit der Kontroll-Einheit verbunden, die wiederum über einen Computer angesteuert wird. Zur Fokussierung des Cantilevers und der Probe ist eine Kamera im System integriert.

Um die hier gewünschten Experimente durchzuführen, ist eine umfassende Erweiterung und Charakterisierung des AFM-Systems erforderlich. Die Charakterisierung wird in Kapitel 4 separat diskutiert. Die Erweiterung umfasst sowohl eine neue, den Anforderungen angepasste Messzelle samt Gaszuleitungen sowie die Erfassung und Einspeisung der Signale des chronoamperometrischen Experiments.

Die vorhandene AFM-Software (Digital Instruments, Nanoscope V5.31 R1) verfügt über keine Applikation, welche für die hier gewünschten Messungen verwendet werden kann. Ein Update des Systems mit einer neueren Software könnte solch eine Möglichkeit bieten, jedoch scheiterte dies an der Inkompatibilität des AFM-Systems. Es ist daher notwendig die Signale extern zu erzeugen, einzuspeisen und die Antwort des Systems auszulesen. Der Zugang zu den Signalen wird mit Hilfe eines Signal-Zugangs-Moduls (Veeco, SAM III) ermöglicht.

Zahlreiche Anforderungen werden an die Erweiterung des Setups gestellt, welche bei den verschiedenen Komponenten gesondert aufgeführt sind. Diese Anforderungen führten zu dem im Folgenden beschriebenen System, welches sich aus der handgefertigten Messzelle,

dem modifizierten Cantileverhalter, der abgestimmten Durchflussanlage und der Hard- und Software der Datenerfassung zusammensetzt.

3.1.1 Entwicklung der Messzelle

Folgende Anforderungen werden an die Messzelle gestellt:

- ▷ Um eine Drift während des Messvorgangs zu vermeiden bzw. zu minimieren muss die Messzelle eine gute Aufnahme für die Membran besitzen.
- ▷ Die Messzelle muss getrennte Gasräume für die Anoden- und die Kathodenseite aufweisen, um Messungen mit einer Wasserstoffatmosphäre an der Anode und Sauerstoffatmosphäre an der Kathode analog einer Brennstoffzelle zu ermöglichen.
- ▷ Die Messung des RH-Werts soll möglichst nahe an der AFM-Spitze erfolgen.
- ▷ Der Ein- und Ausbau der Messzelle und der Membran soll mit geringem Aufwand möglich sein.
- ▷ Der EC-AFM Stromkreis muss isoliert sein.

Die Messzelle wird aus Edelstahl gefertigt und besteht aus zwei Teilen, dem Korpus und dem Aufsatz, zwischen denen die beschichtete Membran eingespannt wird. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Ein Abbild der Messzelle ist in Anhang A.1 gezeigt. Der Gasraum für die großflächige Elektrode auf der Unterseite der Membran ist in den stabilen Korpus der Messzelle integriert. Durch eine Gaszu- und eine Gasabführung kann dieser Gasraum durchflossen werden, wobei die Anschlüsse an der Seite des Korpus angebracht sind. Um eine stabile Lage der Membran zu gewährleisten, wird innerhalb dieses Gasraums zwischen der Gaszu- und -abführung ein Edelstahl-Stempel eingebracht. An der Oberseite besitzt dieser eine kleine kreisförmige Aufnahme (\varnothing 4,0 mm), in die eine Toray paper-Schicht (Gasdiffusionsschicht) eingebettet wird. Ist die Membran in die Messzelle eingebaut, so liegt die großflächige Elektrode auf dem Toray paper auf und wird elektronisch kontaktiert. Gleichzeitig wird die Eduktzuführung und ggf. die Produktabführung durch die hoch-poröse Struktur des Toray papers ermöglicht.

Bei ersten Probemessungen hat sich gezeigt, dass gute Messungen ohne weitere Fixierung der Membran in der Stage nahezu unmöglich sind. Dies hängt mit den extrem starken Quellungseigenschaften von Nafion[®] zusammen und führt zu starken Bewegungen und/oder Wellungen auf Grund des sich verändernden Wasserhaushalts der Membran während der Messung. Es ist daher notwendig, die Membran stärker zu fixieren und nur eine möglichst kleine Messfläche unbedeckt zu lassen. Mit Hilfe einer dünnen Edstahlscheibe, welche in der Mitte eine Bohrung (\varnothing 6,0 mm) besitzt und zentriert über die Membran gelegt wird, erfolgt eine gute Fixierung der Membran an den Korpus. Der Stempel

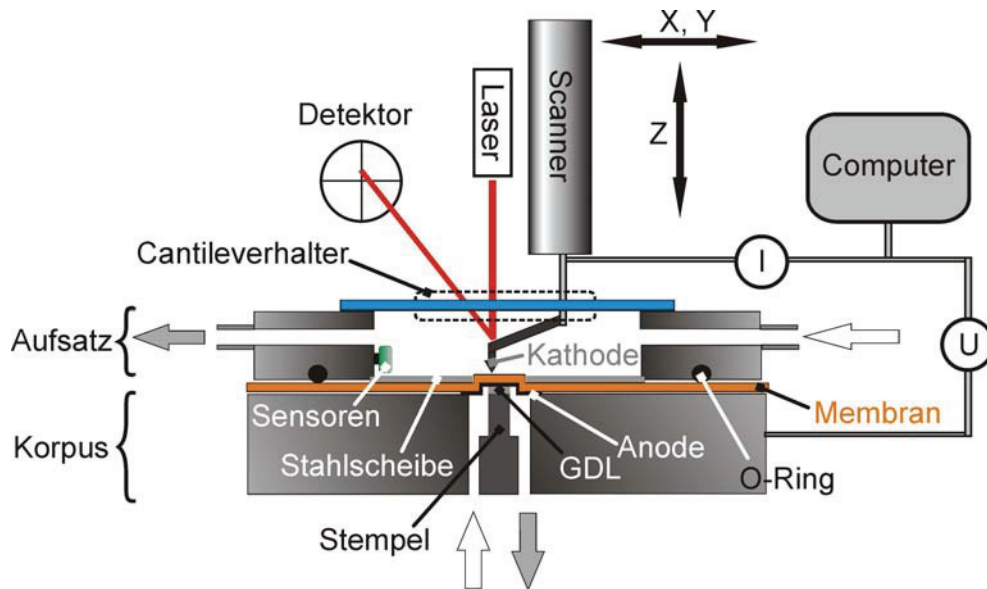


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Messzelle mit dem AFM. Der untere Gasraum ist im Korpus der Messzelle integriert, wohingegen die Form des Aufsatzes den oberen Gasraum erzeugt. Der in eine perfluorierte Silikonscheibe (blau) eingelassene Cantileverhalter (gestrichelt) schließt den oberen Gasraum ab.

ist etwas höher (0,7 mm) als die Oberfläche des Korpus und ragt folglich durch die Bohrung in der Mitte der Edstahlscheibe leicht über diese hinaus. Diese Haltevorrichtung führt zu einer erhöhten, und somit für die Spitze hervorragend zugänglichen Messfläche mit einem Durchmesser von $\varnothing 4,0$ mm.

Der obere Teil der Stage, der Aufsatz, besitzt in der Mitte eine breite Bohrung ($\varnothing 35,0$ mm) und wird mit dem Korpus verschraubt, wodurch die Edstahlscheibe fixiert wird. Durch die Höhe des Aufsatzes (7 mm) entsteht der obere Gasraum, welcher sowohl eine Zu- als auch eine Abführung des Gases parallel zur Oberfläche besitzt. An der Unterseite ist eine Nut für einen O-Ring eingebracht und dichtet den oberen Gasraum an dieser Kontaktstelle zur Membran hin ab. Am Rand innerhalb des Aufsatzes ist ein kapazitiver Feuchtesensor zusammen mit einem Temperatursensor befestigt (Hygrosens, Hygro-Thermometer Hytelog). Hierdurch ist die relative Feuchtigkeit möglichst nahe an der Spitze zugänglich. Der Gasraum wird durch den Cantileverhalter und eine daran angebrachte perfluorierte Silikon-Abdeckung nach oben hin abgeschlossen. Die Außenseite des modifizierten Cantileverhalters ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Der Cantileverhalter hat eine runde Form mit einer Öffnung in der Mitte, wodurch die vertikale Auslenkung des Cantilevers mittels des Laserstrahls bestimmt wird. Um einen geschlossenen oberen Gasraum zu erzeugen, wird dieses Loch mit Hilfe einer dünnen Glasscheibe bedeckt und am Rand mit Zwei-Komponenten-Kleber versiegelt. Das empfangene Signal des Detektors verliert durch die Reflexion des Laserstrahls an der aufgebracht Glasscheibe leicht an Intensität. Die

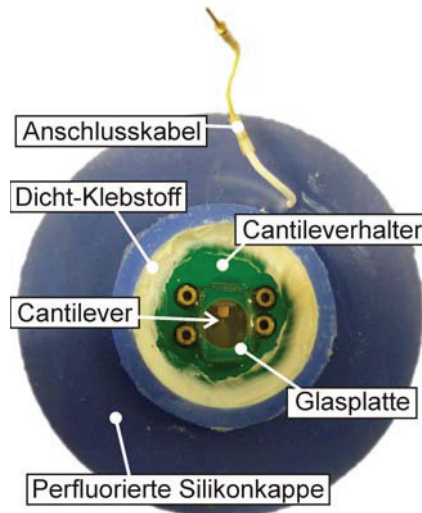


Abbildung 3.2: Oberseite des modifizierten Cantileverhalters. Durch die Glasplatte lässt sich der Cantilever erkennen. Die perfluorierte Silikonkappe dichtet den oberen Gasraum ab.

Intensität ist dabei noch immer hoch genug, um eine hervorragende Topographie-Messung durchzuführen.

Weiterhin ist es nötig, an der Außenseite des Cantileverhalters eine Abdeckung zu dem Aufsatz der Messzelle herzustellen. Hierzu wird der runde Cantileverhalter in eine aus perfluoriertem Silikon gefertigte Kappe eingebettet und mit einem Dicht-Klebstoff hermetisch abgedichtet. Um den für die EC-AFM notwendigen Stromkreis zu schließen, wird das Stromkabel durch eine kleine Öffnung in der Silikon-Kappe geführt. Diese verschließt sich durch die Flexibilität des Materials nahezu vollständig. Damit Messungen möglich sind, ist eine Isolation des EC-AFM Stromkreises gegenüber der Peripherie erforderlich. Hierzu werden die zwei Rohrleitungen, welche die Gaszuführung gewährleisten, auf einer Länge von 5 cm durch isolierende Teflonleitungen ersetzt. Alle anderen Rohrleitungen sind Edelstahl-Rohrleitungen mit einem Außendurchmesser von 3 mm.

Der schnelle Ein- und Ausbau der Messzelle mit geringem Aufwand wird durch die Verwendung von Schnellkupplungen für die Gasanschlüsse (Swagelok) ermöglicht.

3.1.2 Aufbau der Durchflussanlage

Folgende Anforderungen werden an die Durchflussanlage gestellt:

- ▷ Die verschiedenen Gase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff sollen in reiner Form, aber auch in verschiedenen Mischungsverhältnissen, zugeführt werden können.
- ▷ Die relative Feuchtigkeit der Gase oder Gasmischungen soll in einem möglichst breiten Bereich definiert variierbar sein.

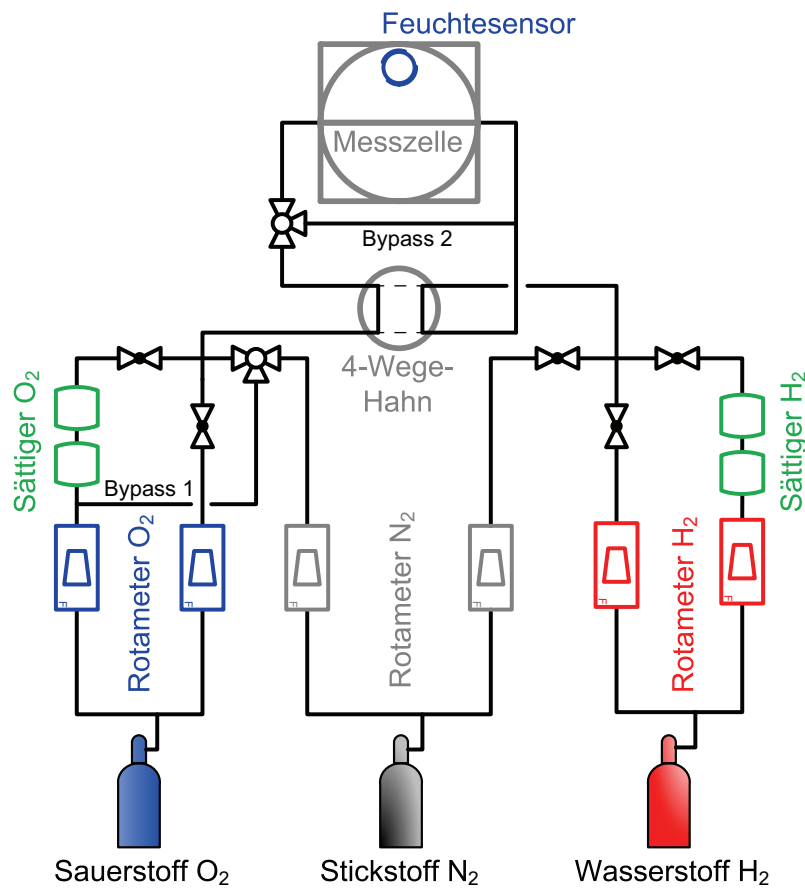


Abbildung 3.3: Flussdiagramm der Gaszuführung zur Messzelle. Die Befeuchtung der drei verschiedenen Gase erfolgt durch die in Reihe geschalteten Gasblasensättiger.

Der schematische Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Wie im vorherigen Kapitel erläutert, besitzt die Messzelle für jeden Elektrodenraum einen Gasanschluss. Die Durchflussanlage soll die Zuführung von definiert befeuchteten Gasen oder Gasmischungen ermöglichen. Die Anforderungen bestehen hierbei in reinem befeuchteten Sauerstoff oder Wasserstoff für die elektrochemischen Reaktionen und Stickstoff zum Spülen und/oder zum Verdünnen der Reaktionsgase. Insgesamt besteht das System aus sechs Rotametern (Vögtlin, V-100) wobei für jedes der drei genannten Gase zwei Rotameter Verwendung finden. Der maximal erreichbare Volumenstrom pro Rotameter ist von dem jeweiligen Gas abhängig und beträgt für Sauerstoff $1,4 \text{ l h}^{-1}$, für Stickstoff $1,5 \text{ l h}^{-1}$ und für Wasserstoff $3,5 \text{ l h}^{-1}$. Zur Befeuchtung der Reaktionsgase werden diese jeweils durch zwei in Reihe geschaltete Gasblasensättiger geleitet. Diese sind mit bidestilliertem Wasser gefüllt und durch die Reihenschaltung erfolgt eine sehr gute Befeuchtung. Die relative Feuchtigkeit wird durch das Zuleiten des gleichen trockenen Gases kontrolliert, wobei der Gesamtvolumenstrom konstant gehalten wird. Die Leitungen für den oberen und unteren Gasraum

können über einen Vier-Wege-Hahn jeweils auf die andere Anschlussseite der Messzelle geleitet werden. Durch den in Abbildung 3.3 gekennzeichneten Bypass 2 werden Messungen entweder in reiner Sauerstoff- oder in reiner Wasserstoffatmosphäre in beiden Elektroden-gasräumen ermöglicht.

In Kapitel 5.2.3 wird der Einfluss der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase untersucht. Hierzu ist es notwendig, den RH-Wert konstant zu halten und das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff zu variieren. Bei einem niedrigen Sauerstoffgehalt der Gasmischung wurde der Sauerstoff in trockenem Zustand zugemischt und der Stickstoff über den Bypass 1 befeuchtet. In Anhang A.2 ist die Rückansicht der Gasflussanlage abgebildet.

Anhand des Stöchiometriekoeffizienten S lässt sich leicht beurteilen, ob der Durchfluss der Reaktanden für die Funktion der elektrochemischen Zelle ausreichend ist. Der Stöchiometriekoeffizient ist als Verhältnis des realen und des für die Reaktion notwendigen Gasflusses der Reaktanden definiert. Um die ausreichende Auslegung des Systems zu demonstrieren wird dieser nachfolgend berechnet.

Aus dem ersten Faradayschen Gesetz [40] folgt mit dem Strom I , der Faraday-Konstante F , der Zeit t und der Molmenge n der Zusammenhang

$$I = z \cdot F \cdot \frac{n}{t} \quad \longrightarrow \quad \dot{n} = \frac{n}{t} = \frac{I}{z \cdot F}. \quad (32)$$

Der Punkt über einer physikalischen Größe symbolisiert hierbei deren Fluss, welcher in diesem Fall nicht auf die Fläche normiert ist. Die Molzahl n ist durch das Verhältnis der Masse m zu der molaren Masse M gegeben $\dot{n} = \dot{m} \cdot M^{-1}$. Die Masse wiederum kann als Produkt von Volumen V und Dichte ρ ausgedrückt werden: $\dot{m} = \dot{V} \cdot \rho$. Ersetzt man diese Zusammenhänge in Gleichung (32) so ergibt sich

$$\dot{V} = \frac{I}{z \cdot F} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{I}{z \cdot F} \cdot v_m. \quad (33)$$

Das Verhältnis $M \cdot \rho^{-1}$ entspricht dem Molvolumen v_m . Bei einer Temperatur von 298 K und einem Druck von 1 atm beträgt es 24,45 l mol⁻¹. Wird ein typischer Maximalstrom von 10 nA der Rechnung zugrunde gelegt und die Aufnahme von vier Elektronen für ein Sauerstoffmolekül berücksichtigt, so ergibt sich ein benötigter Volumenstrom von

$$\begin{aligned} \dot{V}_{\text{O}_2} &= \frac{10 \cdot 10^{-9} \text{ C s}^{-1}}{4 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot 24,45 \text{ l mol}^{-1} = 6,34 \cdot 10^{-13} \text{ l s}^{-1} \\ &\equiv 2,28 \cdot 10^{-9} \text{ l h}^{-1}. \end{aligned}$$

Im Vergleich zur realen Durchflussmenge von $\approx 1,05 \text{ l h}^{-1}$ ist dieser Wert nahezu neun Größenordnungen kleiner. Das stöchiometrische Verhältnis für Sauerstoff S_{O_2} spiegelt diese

Tatsache wider.

$$S_{\text{O}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{Real}}}{\dot{n}_{\text{Verbrauch}}} = \frac{\dot{V}_{\text{Real}}}{\dot{V}_{\text{Verbrauch}}} \approx 0,46 \cdot 10^9 \quad (34)$$

Für Wasserstoff ergibt sich mit einer Aufnahme von zwei Elektronen pro Wasserstoffmolekül ein benötigter Durchfluss von $\dot{V}_{\text{H}_2} = 4,56 \cdot 10^{-9} \text{ l h}^{-1}$ und das stöchiometrische Verhältnis zu

$$S_{\text{H}_2} = \frac{\dot{V}_{\text{Real}}}{\dot{V}_{\text{Verbrauch}}} \approx 0,23 \cdot 10^9. \quad (35)$$

Die großen stöchiometrischen Verhältnisse lassen deutlich erkennen, dass die Bemessung der Durchflussanlage absolut ausreichend ist. Hinzu kommt ein für spätere Untersuchungen sehr wichtiger Punkt, dass durch den Durchfluss zumindest in der oberen Kammer eine Konvektion einsetzt und eine Verarmung der Edukte an der AFM-Spitze in der Gasphase ausgeschlossen werden kann.

3.1.3 Datenerfassungssystem

Der Zugang zu den Signalen wird mittels des Signal-Zugangs-Moduls (Digital Instruments, SAM III) ermöglicht. Zur Datenerfassung und Erzeugung wird eine Messkarte (National Instruments, PCIe-6361) benutzt, welche mittels einer Breakout-Box (National Instruments, BNC-2110) an das Signal-Zugangs-Modul angeschlossen wird. Für die Verbindungen werden möglichst kurze und ausschließlich abgeschirmte Kabel verwendet.

Die Steuerung der Experimente wird durch eine mittels des grafischen Programmiersystems LabVIEW erstellte Messroutine durchgeführt. Folgende Anforderungen wurden speziell berücksichtigt und werden von dieser Messroutine erfüllt:

- ▷ Echtzeit-Ansicht des Spannungs- und Stromsignals vor der Messung zur Kontrolle des Systems.
- ▷ Erzeugung eines definierten Spannungssignals, welches in die elektrochemische Zelle eingespeist werden kann, um einen Strom-Transienten zu erzeugen.
- ▷ Variierbare möglichst hohe Datenerfassungsrate, mit welcher die Strom-Transienten detektiert werden.
- ▷ Simultane Erfassung (mit identischer zeitlicher Auflösung wie die Strom-Transienten) des eingespeisten Spannungssignals.
- ▷ Variierbare Dauer der Messung.

- ▷ Fortschrittsanzeige der Messung.
- ▷ Speichern der Messdaten in einer möglichst einfach formatierten Datei.

Die offensichtlichen Hauptanforderungen an die Messroutine sind die Erzeugung eines Spannungspulses und die Detektion des resultierenden Stromsignals, sowie die variierbare Dauer der Messung und das Abspeichern der Daten in einer Datei. Es gibt jedoch weitere Anforderungen, die nicht auf den ersten Blick relevant erscheinen. Die variierbare Datenerfassungsrate ist notwendig, um zum einen dem Abtasttheorem gerecht zu werden und zum anderen unnötig große Datenmengen zu vermeiden. Die höchste vollständig charakterisierte Frequenzkomponente (Amplitude und Phase) ist durch das Abtasttheorem vorgegeben [76]. Sie ist kleiner als die Hälfte der Abtast-Frequenz, welche somit das hochfrequente Limit definiert. Beispielsweise ist bei der Untersuchung des Spannungssignals in Kapitel 4.2 eine sehr große Datenerfassungsrate von bis zu $500\,000\text{ S s}^{-1}$ (Signale pro Sekunde) nötig. Für später folgende Messungen ist dies jedoch aufgrund der beschränkten Zeitauflösung unnötig und zudem nur schwer von Datenverarbeitungs-Programmen zu bewerkstelligen.

Mithilfe der Echtzeit-Ansicht lässt sich sicherstellen, dass sich das System vor der Messung im Gleichgewicht befindet. Da auch Messreihen mit unterschiedlich langen Pausen innerhalb der einzelnen Messungen durchgeführt werden, ist eine Fortschrittsanzeige der jeweiligen Messung für eine gut definierte Pause erforderlich. Diese wurde als Prozentbalken realisiert.

Alle diese Punkte wurden bei der Erstellung der Routine berücksichtigt und ermöglichen somit sehr gut definierte Messungen. Die Struktur (LabVIEW Quellcode) der Messroutine ist in Anhang A.3 gezeigt.

3.1.4 AFM Messparameter

Für die AFM-Flächenmessungen wird eine Anpresskraft von 10 nN angelegt. Obwohl diese Kraft sehr klein ist, ermöglicht sie einen guten Kontakt für reproduzierbare Messungen. Die geringen Kräfte verhindern eine schnelle Abnutzung der katalytisch aktiven Beschichtung der Spitze und vermeiden Beschädigungen an der Membran. Die Rastergeschwindigkeit liegt im Bereich von 1 Hz bis 2 Hz bei typischen Flächengrößen von $1\text{ }\mu\text{m}^2$ bis $25\text{ }\mu\text{m}^2$.

Für die chronoamperometrischen Messungen mit ortsfester (stationärer) Spitze wird eine umfassende Charakterisierung durchgeführt, aus welcher sich eine optimale Kontaktkraft von 30 nN ergibt. Die Charakterisierung wird in Kapitel 4.3 diskutiert. Der RH-Wert aller Messungen wird zwischen $30\%\text{ RH}$ und $90\%\text{ RH}$ variiert. Alle Messungen werden bei

Raumtemperatur und Umgebungsdruck durchgeführt. Die exakten Parameter sind bei den jeweiligen Messungen im Text angegeben.

Die hier verwendeten AFM-Spitzen besitzen eine Kraftkonstante von $0,2 \text{ N m}^{-1}$ und sind mit einer Legierung aus Platin und einem geringen Anteil Iridium (PtIr5) überzogen.

3.2 Herstellung der beschichteten Membranen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Nafion[®]-212 und Nafion[®]-117 Membranen der Firma Dupont verwendet. Die Membranen wurden nach einem Standardverfahren konditioniert und anschließend mit einem Nass-Sprühverfahren einseitig mit Katalysator beschichtet.

3.2.1 Konditionierung der Nafion[®]-Membran

Die Nafion[®]-Membran wird in $10 \times 10 \text{ cm}^2$ große Stücke geschnitten, so dass sie die gesamte Fläche der Sprühvorrichtung abdeckt. Um eine gute Fixierung der Membran während des Sprühvorgangs zu gewährleisten, werden am Rand der Membran acht kleine Löcher eingestanz. Dadurch kann die Membran während des Sprühvorgangs mit dem Rahmen verschraubt werden (siehe Kapitel 3.2.3). Die Konditionierung der Membran erfolgt in mehreren Schritten. Um mögliche Verunreinigungen zu oxidieren wird zunächst die Membran in einer 3 Gew.% Wasserstoffperoxid-Lösung bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde erhitzt. Nachdem die Membran sehr gründlich mit bidestilliertem Wasser abgespült wurde, wird sie für eine Stunde in 0,5 molarer Schwefelsäure bei $85 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt um eine vollständige Protonierung der Sulfonsäuregruppen zu gewährleisten. Gefolgt von einer weiteren gründlichen Spülung mit bidestilliertem Wasser wird die Membran an der Luft getrocknet und anschließend in die Sprühvorrichtung eingespannt.

3.2.2 Herstellung der Katalysator-Tinte

Zur Herstellung der Katalysator-Tinte wird reines Platin (Hispec 1000, Johnson Matthey) mit bidestilliertem Wasser und einer Nafion[®]-Dispersion (10 Gew.%, Aldrich) vermischt und für mindestens zwölf Stunden gerührt. Die Menge an Platin beträgt 64 mg mit 192 mg Nafion[®]-Dispersion und 15-20 ml bidestilliertem Wasser. Die Menge an Platin wird so gewählt, dass bei einer gleichmäßigen Besprühung eine Beladung von 1 mg cm^{-2} Platin resultiert. Die Menge der Nafion[®]-Dispersion orientiert sich hierbei an einem berichteten Optimum für einen Anteil von 30 Gew.% in der Elektrode [77].

3.2.3 Sprühbeschichtung der Nafion[®]-Membran

Um die vorhandene Beschichtungs-Anlage [14] für die Herstellung der in dieser Arbeit erforderlichen Proben nutzen zu können, wird eine spezielle Teflon-Schablone angefertigt.

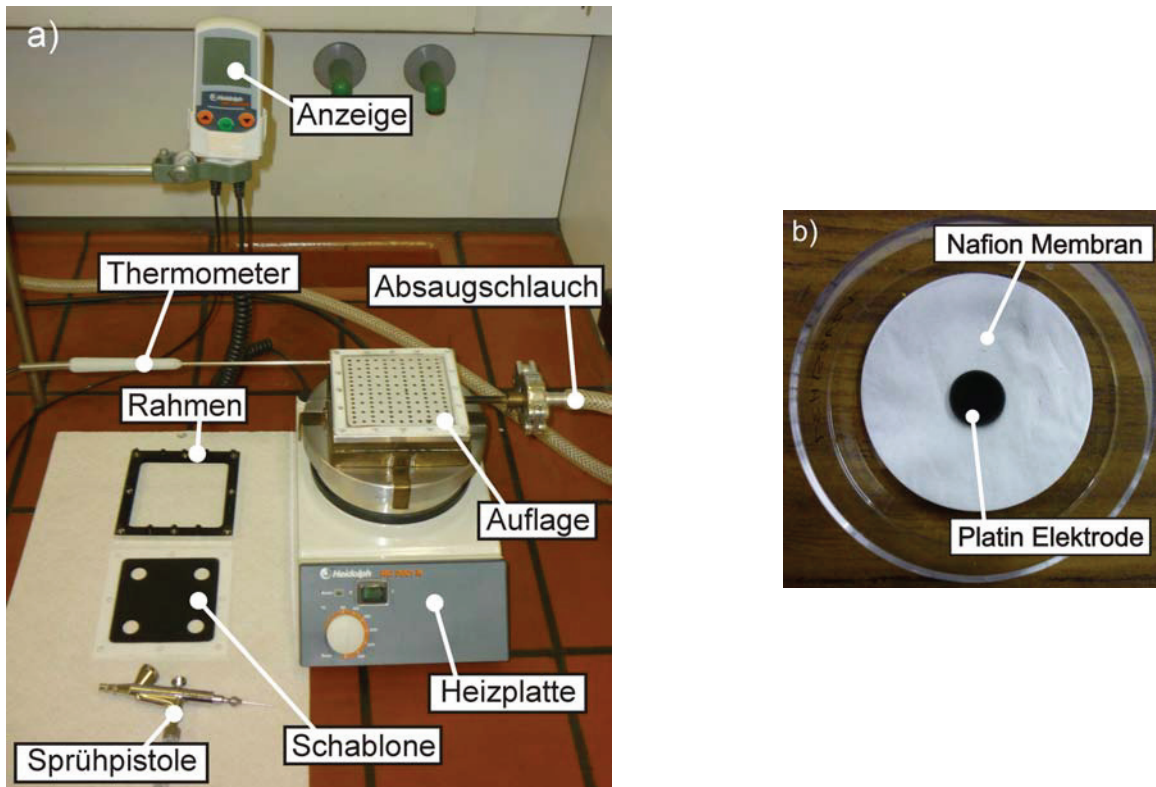


Abbildung 3.4: a) Heizplatte mit Haltevorrichtung für die Membran, Absaugschlauch und Sprühpistole. Die Löcher in der speziell gefertigten Teflon-Schablone definieren die Elektrode der späteren Proben. b) zeigt eine fertige Probe mit einem Gesamtdurchmesser von \varnothing 5,0 cm.

Die Sprühhvorrichtung zur Beschichtung der Membran ist in Abbildung 3.4 a) abgebildet. Sie besteht aus einer Heizplatte mit einem Aufbau aus Messing, welcher mit Löchern versehen ist und hierdurch die Absaugung von Flüssigkeit und die Fixierung der Membran durch leichten Unterdruck ermöglicht. Die intrinsische hohe Wärmeleitfähigkeit von Messing sorgt für eine gleichmäßige Temperatur während des Besprühens für die gesamte Membranfläche. Auf dem Messingblock ist eine ebenfalls mit Löchern versehene Teflonplatte aufgelegt, welche die Membran vor Verunreinigungen schützt. Der Absaugschlauch führt über eine Reinigungsstufe zur Absaugpumpe. Die Membran wird auf die Teflonschicht gelegt, mit der Schablone bedeckt und durch den Rahmen mit dem Messingblock verschraubt. Anschließend wird die eingespannte Membran auf 85 °C erhitzt und die Pumpe eingeschaltet. Die wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben hergestellte Katalysator-Tinte wird durch gleichmäßiges Sprühen mit einer Druckluft-Sprühpistole durch Längs- und Querbewegungen aufgetragen. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Membran nicht zu nass wird und zwischen den Sprühgängen genug Zeit zum Trocknen hat. Es wird die gesamte Tintenmenge aufgebracht. Anschließend wird die Heizplatte und die Pumpe abgeschaltet und nach dem Abkühlen wird die Membran entnommen. Jedes der vier beschichteten

Areale wird ausgestanzt, sodass eine kreisrunde Membran mit einem Durchmesser von \varnothing 5,0 cm und einer zentrierten kreisförmigen Katalysatorschicht mit einem Durchmesser von \varnothing 1,2 cm entsteht. Eine dieser beschichteten Membranen ist rechts in Abbildung 3.4 b) gezeigt. Die Platinbeschichtung zeigt nach oben. Auf der unbeschichteten Unterseite ist die Membran mit einem Präzisionswischtuch bedeckt um Verunreinigungen zu vermeiden, die bei den AFM Messungen eklatant stören würden. Vor der experimentellen Verwendung der beschichteten Membranen wird das Tuch entfernt und die Membran mindestens 24 Stunden in bidestilliertem Wasser äquilibriert.

3.3 Software

Die Steuerung des AFMs wird unter Verwendung des Nanoscope Programms Version V5.31 R1 von Digital Instruments realisiert. Die Ansteuerung der Datenerfassungskarte zur Durchführung der chronoamperometrischen Experimente erfolgt mithilfe des graphischen Programmiersystems LabView 2009 V9.0 von National Instruments. Die Datenbearbeitung der AFM-Messungen wird mit WSxM 4.0 von Nanotec Electronica durchgeführt [78]. Die Auswertungen der chronoamperometrischen Experimente erfolgten mit Origin 8.0 von OriginLab. Zur Simulation der Impedanzspektren auf Grundlage verschiedener Ersatzschaltkreise wird das Thales-Software Paket von Zahner verwendet. Zur Berechnung der Impedanzspektren aus den Daten der chronoamperometrischen Experimente wird ein von W. G. Bessler zur Verfügung gestelltes Programm verwendet [35].

4 Charakterisierung des Systems

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Strom- und Spannungssignale werden mit Hilfe der Fourier-Transformation in die Frequenzdomäne überführt, um anschließend die Impedanzspektren des Systems berechnen zu können. Um aus den chronoamperometrischen Experimenten aussagekräftige Impedanzspektren zu erhalten, müssen die zeitliche Auflösung des Systems und die Grenzen der Linearität bekannt sein. Zunächst muss hierzu der limitierende Effekt identifiziert und anschließend quantifiziert werden.

Eine weitere wichtige Information stellt die Variationsbreite von Parametern an verschiedenen Positionen aufgrund der hohen Ortsauflösung, sowie der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Reproduzierbarkeit der chronoamperometrischen Experimente dar. Prinzipiell wird während einer Messung die angelegte Spannung an der Spitze variiert. Aus diesem Grund ist es notwendig den Einfluss der angelegten Spannung auf die Kontaktkraft und somit indirekt die Kontaktfläche zu untersuchen.

In diesem Kapitel wird eine die oben genannten Punkte betreffende umfangreiche Charakterisierung erläutert. Diese Untersuchungen bilden das Fundament für die Interpretation der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente.

4.1 Eigenschaften des Potentiostats

Zur Charakterisierung des Potentiostats werden verschiedene Spannungssprung-Experimente durchgeführt. Als Probe dient eine einseitig mit 1 mg cm^{-2} Platin beschichtete Nafion[®]-212 Membran in einer Sauerstoffatmosphäre. Ausschnitte nahe des Spannungspulses verschiedener Experimente sind in Abbildung 4.1 gezeigt. In Abbildung a) wird die Spannung (rot) von 0 Volt auf 1,8 Volt erhöht. Im Anschluss an den Anstieg des Span-

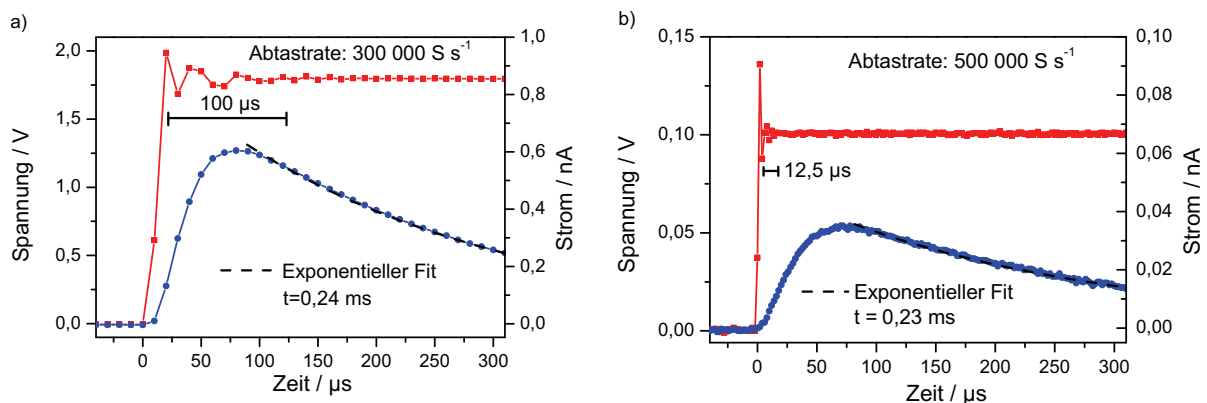


Abbildung 4.1: a) Spannungssprung von 0 V auf 1,8 V mit Strom-Signal. b) Spannungssprung von 0 V auf 0,1 V mit Strom-Signal. Die Dauer der gedämpften Oszillation um die geforderte Spannung ist eine Funktion der Höhe des Spannungssprungs.

nungssignals folgt dieses einer gedämpften Oszillation bis die geforderte Spannung erreicht ist. Um diese Oszillationen deutlich sichtbar zu machen, sind hohe Datenerfassungsraten von $300\,000\text{ Ss}^{-1}$ (Signale pro Sekunde) notwendig. Die Zeitdauer der Einstellung der geforderten Spannung liegt in der Größenordnung von $100\ \mu\text{s}$ und wird durch den schwarzen Balken verdeutlicht, welcher eben dieser Zeit entspricht. Das beobachtete Verhalten ist typisch für einen realen Potentiostaten [76], wobei auch die endliche Anstiegszeit der Spannung zu den Charakteristika zählt. Die Untersuchung von sehr schnellen Prozessen kann durch diese Effekte negativ beeinflusst werden, da das System erst nach Abklingen der gedämpften Oszillationen unter strenger potentiostatischer Kontrolle steht [76].

Um den Einfluss der Höhe des Spannungssprungs zu untersuchen, wird das identische Experiment mit einem Anstieg von 0 Volt auf $0,1\text{ Volt}$ durchgeführt (Abbildung 4.1 b). Auch hier tritt eine gedämpfte Oszillation der Spannung auf, jedoch fällt diese wesentlich schneller auf den geforderten Spannungswert ab. Dieser schnelle Effekt erfordert eine noch höhere Datenerfassungsrate von $500\,000\text{ Ss}^{-1}$. Die Zeitdauer der gedämpften Oszillation hat sich auf $10\ \mu\text{s}$ verkürzt und wird durch den schwarzen Balken angedeutet, welcher einer Dauer von $12,5\ \mu\text{s}$ entspricht. Für die folgenden chronoamperometrischen Experimente werden keine Spannungssprünge mit einer Spannungs-Differenz größer als $1,8\text{ V}$ durchgeführt. Daher wird die Abklingzeit von $100\ \mu\text{s}$ zunächst als untere Grenze der Zeitauflösung betrachtet.

Bei beiden Spannungssprung-Experimenten wird ein kurzer Stromfluss detektiert. Dieser ist in Abbildung 4.1 jeweils blau dargestellt. Durch einen exponentiell abklingenden Fit lassen sich diese hervorragend beschreiben und weisen Zeitkonstanten von $0,23\text{ ms}$ und $0,24\text{ ms}$ auf. Die auftretenden Ströme sind kapazitiv und führen wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben zu der limitierenden Zeitauflösung des Systems. Der kapazitive Strom ist eine Folge des Spannungssprungs und der damit verbundenen Potentialeinstellung. Es erscheint daher logisch, dass dieser und nicht das vom Potentiostaten erzeugte Spannungssignal die Zeitauflösung definiert. Früher war es jedoch möglich, dass die Oszillationen nicht minimiert werden konnten und diese länger als das Abfallen des Strom-Transienten andauerten und die Zeitauflösung maßgeblich beeinflussen konnten [76]. Durch den Fortschritt der Technik sind die Potentiostaten heutzutage jedoch wesentlich schneller und leistungsfähiger und der Potentiostat spielt bei der hier untersuchten Zeitspanne keine Rolle.

Bei beiden Messungen aus Abbildung 4.1 lässt sich kein oszillierendes Verhalten des Stroms im zeitlichen Bereich der Spannungs-Oszillationen erkennen. Dies hat vermutlich mehrere Gründe: Zum einen ist die Datenerfassungsrate während den Messungen nicht hoch genug, was sich z. B. durch die großen Abstände zwischen den Messpunkten in Abbildung 4.1 a) zeigt, und zum anderen ist das System zu träge, um den sehr schnellen

Oszillationen folgen zu können. Da diese Thematik für die hier angestellten Experimente keine Relevanz besitzt, werden diesbezüglich keine weiteren Untersuchungen angestellt.

4.2 Zeitkonstante des Systems

Aus dem vorherigen Abschnitt ist klar geworden, dass die Zeitkonstante des kapazitiven Stroms die zeitliche Auflösung des Systems bestimmt. Bereits in Kapitel 2.3 wurde für den zeitlichen Stromverlauf bei einem Spannungspuls ein exponentieller Zusammenhang für die ideal polarisierbare Elektrode abgeleitet. Es resultierte Gleichung (11).

$$I(t) = \frac{E}{R_s} \exp\left(-\frac{t}{R_s \cdot C_{dl}}\right) \quad (11)$$

Dieses Modell repräsentiert nur den Grenzfall, welcher für eine reale Elektrode niemals über den gesamten Potenzialbereich zutreffend ist. Die wichtigste Eigenschaft der ideal polarisierbaren Elektrode ist die Abwesenheit einer Elektronen-Durchtrittsreaktion über den gesamten Potenzialbereich. Bei dem hier untersuchten System ist dies prinzipiell auf zwei Arten zu erreichen. Einerseits könnte sich die Elektrode innerhalb eines kleinen Potenzialbereichs der Elektrode auf einer protonenleitenden Domäne als ideal polarisierbar verhalten, andererseits würde dieses Verhalten auch durch Platzierung der Spitze auf einem nicht protonenleitenden Ort (Teflongerüst) in einem wesentlich größeren Potenzialbereich realisiert. Wie sich herausstellt ist in der Wasserstoffatmosphäre auf einer protonenleitenden Stelle bereits bei sehr niedriger angelegter Spannung ($<0,1$ V) eine Faradaysche Reaktion zu beobachten (Kapitel 5.1). Die Untersuchungen zur Bestimmung der Zeitkonstante werden daher auf einer nicht protonenleitenden Stelle durchgeführt.

4.2.1 Wasserstoffatmosphäre

Anhand einer Messreihe auf einer Nafion[®]-212 Membran wird die Zeitkonstante für verschiedene Spannungssprünge bestimmt. Die Gasphase besteht aus Wasserstoff mit einem RH-Wert von 78%. Der erste Spannungssprung erfolgt von 0 V auf 0,1 V. Für die darauffolgenden Messungen wird der Plateauwert um jeweils 100 mV erhöht. Der höchste Spannungssprung findet von 0 V auf 1,5 Volt statt. Wie in Kapitel 4.3 gezeigt werden wird, spielt die Relaxationszeit zwischen den aufeinander folgenden Messungen ebenfalls eine bedeutsame Rolle. Bei der hier durchgeführten Messreihe beträgt die Pause zwischen den einzelnen Messungen mehrere Sekunden. Um eine gute Auflösung der Stromsignale zu gewährleisten, wird eine Datenerfassungsrate von $100\,000\text{ Ss}^{-1}$ gewählt. Die Dauer einer einzelnen Messung beträgt 5 s, wobei in Abbildung 4.2 a) jeweils nur ein Ausschnitt des Stromsignals direkt nach dem Spannungssprung gezeigt ist. Die Spitze des AFMs ist auf

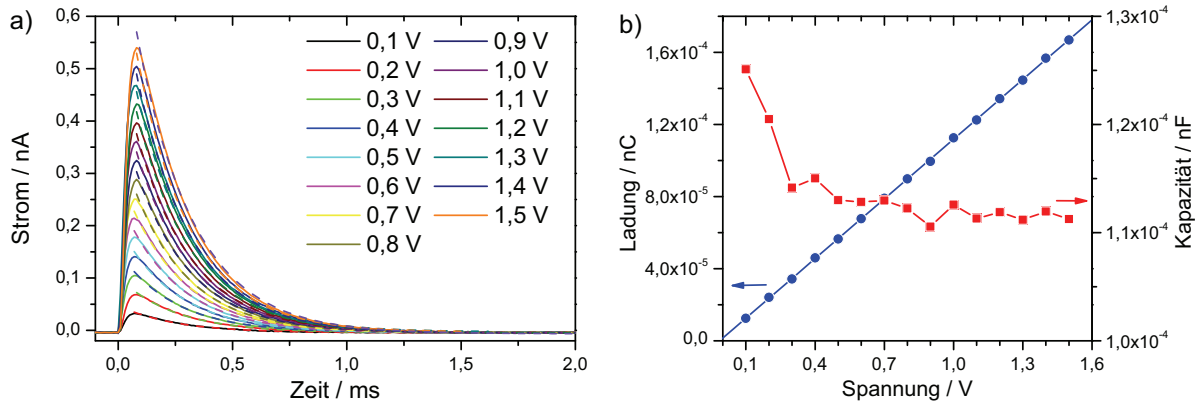


Abbildung 4.2: a) Resultierende Strom-Transienten von Spannungssprüngen ausgehend bei 0 Volt zu dem jeweils in der Grafik angegebenen Wert. Die Experimente wurden an der identischen Position in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem RH-Wert von 76% durchgeführt. Die gestrichelten Linien zeigen die zugehörigen exponentiellen Fits, von welchen die Zeitkonstanten extrahiert wurden. b) geflossene Ladung aus a) mit der daraus berechneten Kapazität als Funktion der Spannung

einer nicht protonenleitenden Position platziert. Dies lässt sich anhand des trotz hinreichend großer angelegter Spannung auf die Nulllinie abklingenden Stroms erkennen. Wie in Kapitel 5.1 ausführlich diskutiert wird, ist auf einer gut protonenleitenden Position der Membran in einer Wasserstoffatmosphäre bereits bei 0,2 V ein deutlicher Stromfluss zu erkennen, welcher bei höherer Spannung in der Größenordnung von Nanoampere liegt.

Die gestrichelten Linien in Abbildung 4.2 a) sind gefittete Exponentialfunktionen, welche den Verlauf nach Gleichung (11) widerspiegeln und eine Bestimmung der Zeitkonstante $\tau = R_s \cdot C_{dl}$ ermöglichen. τ ist für diese Kurven nahezu konstant und besitzt einen Wert im Bereich von 0,23 ms bis 0,25 ms. Der kapazitive Strom ist bereits nach einer Zeit von $t = 4\tau$ auf 1,8% des Anfangswertes (E/R_s) gesunken und spielt daher ab diesem Zeitpunkt keine signifikante Rolle mehr. Mit dem hier bestimmten Mittelwert von 0,24 ms für die Zeitkonstante ergibt sich somit eine Dauer von 1 ms bis aussagekräftige Informationen aus einem chronoamperometrischen Experiment gewonnen werden können. Für die aus den chronoamperometrischen Experimenten berechneten Impedanzspektren bedeutet dies ein hochfrequentes Limit bei 1 kHz, welches als obere Grenze bei der Berechnung der Impedanzspektren verwendet wird.

Aus der Definition des Stroms I geht hervor, dass die Fläche unter den Strom-Zeit-Kurven aus Abbildung 4.2 a) der geflossenen Ladung Q entspricht.

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad \rightarrow \quad Q = \int dQ = \int I \cdot dt \quad (36)$$

In Abbildung 4.2 b) ist die Ladung als Funktion der angelegten Spannung blau aufge-

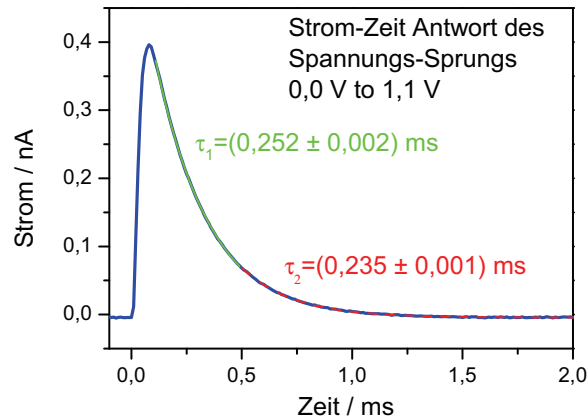


Abbildung 4.3: Abschnittsweise gefittete Strom-Zeit-Kurve des Spannungs-sprungs von 0 V auf 1,1 V.

tragen. In sehr guter Näherung zeigt sich ein linearer Zusammenhang, welcher durch einen linearen Fit verdeutlicht wird. Die aus diesen Werten durch Quotientenbildung der Ladung und der jeweiligen angelegten Spannung berechneten Kapazitäten sind ebenfalls gegen die Spannung aufgetragen (rot). Bei kleinen Spannungen $< 0,3$ V zeigt sich ein leicht abfallendes Verhalten, bei höheren Spannungssprüngen hingegen ist die Kapazität nahezu konstant. Obwohl die Kapazität prinzipiell eine Funktion der angelegten Spannung ist, deutet auch diese Konstanz auf die Abwesenheit einer Faradayschen Umsetzung hin. Die durch eine Faradaysche Umsetzung geflossene Ladung ist dem kapazitiven Peak überlagert und führt bei nicht gesonderter Berücksichtigung zu einer erhöhten integralen Ladung, was sich wiederum in einer erhöhten Kapazität widerspiegelt. Auf dieses Verhalten wird im folgenden Kapitel bei Untersuchungen in einer Sauerstoffatmosphäre näher eingegangen. Der arithmetische Mittelwert der Kapazität dieser Messreihe beträgt $1,13 \times 10^{-4}$ nF. In saurer Umgebung weist Platin typische Kapazitäten von $30 \mu\text{F cm}^{-2}$ auf. Die hieraus berechnete Kontaktfläche beträgt $0,37 \mu\text{m}^2$. Legt man eine kreisförmige Kontaktfläche zu Grunde, so ergibt sich für diese ein Kontaktradius von 346 nm. Da der Krümmungsradius der Spitze im Bereich von 10 nm liegt [79], erscheint dieser Wert zu groß um ausschließlich durch eine Doppelschichtkapazität zustande zu kommen. Die gemessenen Werte könnten durch zusätzliche Effekte, wie z. B. eine Pseudokapazität durch Wasserstoffadsorption, erhöht sein.

Eine Überlagerung verschiedener Kapazitäten manifestiert sich bei einer gemessenen Strom-Zeit-Kurve durch unterschiedliche Zeitkonstanten und folglich in einem biexponentiellen Verhalten. Zur Überprüfung eines biexponentiellen Zerfalls wird der Strom-Zeit-Transient in zwei verschiedene Abschnitte unterteilt und getrennt voneinander mit einer exponentiellen Abnahme gefittet. In Abbildung 4.3 sind diese zwei verschiedenen Fits in

die Strom-Zeit-Kurve eingezeichnet. Bei der Messzeit von 0,5 ms wird die Strom-Zeit-Kurve unterteilt. Die resultierenden Zeitkonstanten $\tau_1 = 0,252$ ms und $\tau_2 = 0,235$ ms sind nahezu identisch und liegen exakt im Bereich von den aus Abbildung 4.2 a) bestimmten Zeitkonstanten. Es deutet nichts auf eine Überlagerung verschiedener Effekte in diesem Zeitintervall hin.

4.2.2 Sauerstoffatmosphäre

Im Vergleich zur Wasserstoffatmosphäre verhält sich die Platinelektrode in der Sauerstoffatmosphäre in einem wesentlich breiteren Spannungsbereich als ideal polarisierbar. Dies lässt sich anhand der in Abbildung 4.4 a) gezeigten Messreihe erkennen. Alle Messungen wurden bei einem RH-Wert von 60% in einer Sauerstoffatmosphäre an der identischen Position einer Nafion®-212-Membran durchgeführt. Die Datenerfassungsrate beträgt $100\,000\text{ Ss}^{-1}$ bei einer Messdauer von jeweils 3 s. Zwischen den einzelnen Messungen beträgt die Pause mehrere Sekunden. Erst ab einer angelegten Spannung von 1,1 V - 1,2 V ist eine Faradaysche Umsetzung auf einer protonenleitenden Position in einer Sauerstoffatmosphäre zu beobachten. Dass es sich hier um eine protonenleitende Position handelt, zeigt sich durch den nach 2 ms noch immer nicht auf die Nulllinie abgeklungenen Strom für z. B. 1,5 V. Dieser konstante Stromwert deutet auf eine Faradaysche Umsetzung hin, welche nur bei einem geschlossenen Stromkreis (protonenleitende Position) auftreten kann. Solange kein Faradayscher Umsatz stattfindet ($U < 1,1$ V), kann analog zu Kapitel 4.2.1 die Zeitkonstante τ aus den Strom-Zeit-Transienten extrahiert werden. τ weist für diese Mes-

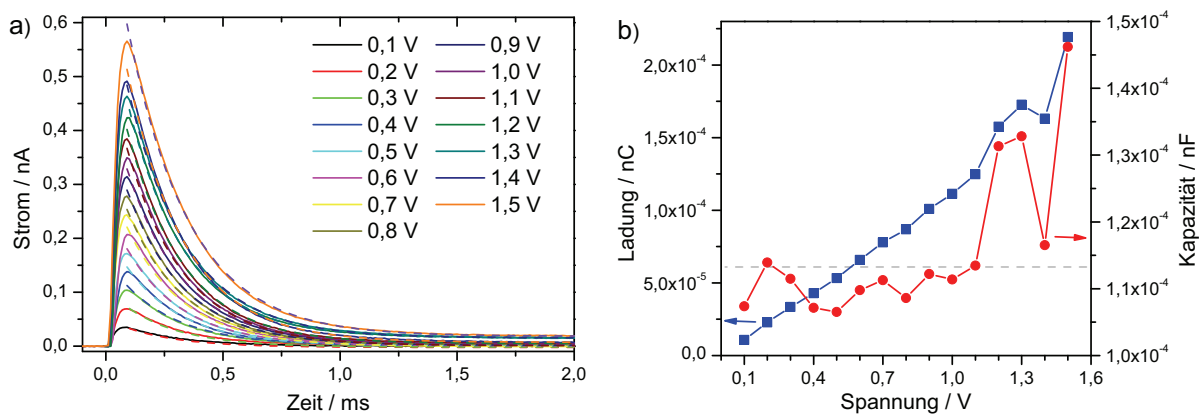


Abbildung 4.4: a) Resultierende Strom-Transienten von Spannungssprüngen ausgehend bei 0 Volt zu dem jeweils angegebenen Wert in der Grafik. Die Messungen wurden alle an der identischen protonenleitenden Position in einer Sauerstoffatmosphäre mit einem RH-Wert von 60% gemessen. Die gestrichelten Linien zeigen die zugehörigen exponentiellen Fits. b) Die in dem in a) gezeigten Bereich geflossenen Ladungen und die daraus berechneten Kapazitäten sind als Funktion der Spannung aufgetragen. Die gestrichelte Linie markiert die in der Wasserstoffatmosphäre (Kapitel 4.2.1) bestimmte mittlere Kapazität zum Vergleich.

sungen Werte von 0,23 ms bis 0,24 ms auf und ist mit denen der Wasserstoffatmosphäre nahezu identisch.

In Abbildung 4.4 b) sind die geflossenen Ladungen und die entsprechenden Kapazitäten als Funktion der Spannung von dem in Abbildung 4.4 a) gezeigten Ausschnitt dargestellt. Da sich beide Skalen von denen aus Abbildung 4.2 b) unterscheiden, ist der arithmetische Mittelwert der Kapazität der Wasserstoffatmosphäre zum Vergleich als graue gestrichelte Linie eingezeichnet. Bei einem Spannungssprung $U \leq 1,1$ V steigt die geflossene Ladung linear als Funktion der Spannung an. In diesem Bereich ist die Kapazität somit nahezu konstant, wie es an der nicht protonenleitenden Position in der Wasserstoffatmosphäre beobachtet wurde. Die gestrichelte graue Linie weist eine gute Übereinstimmung mit den Werten der Sauerstoffatmosphäre bis 1,1 V auf. Bei einer einsetzenden Faradayschen Reaktion steigt die geflossene Ladung in dem Intervall stark an, und die aus diesen Messungen berechnete Kapazität scheint deutlich erhöht. In Abbildung 4.4 b) ist dies bei Spannungswerten von über 1,1 V deutlich zu erkennen. Ein Vergleich mit dem Mittelwert der Kapazität der nicht protonenleitenden Position verdeutlicht den starken Anstieg in diesem Bereich.

4.3 Reproduzierbarkeit der Messungen

Neben der Zeitaufösung des Systems ist natürlich die Reproduzierbarkeit und die damit verbundenen optimalen Parametereinstellungen von entscheidender Bedeutung. Um die Reproduzierbarkeit des chronoamperometrischen Experiments anhand dieses Systems zu verifizieren werden zahlreiche Messreihen durchgeführt. Neben der Anpresskraft zwischen Spitze und Probe, der relativen Feuchtigkeit der Gasatmosphäre und verschiedener Positionen auf der Membran wird auch die Zeit zwischen den einzelnen Messungen der Messreihe variiert.

Alle diese Messreihen werden in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Spannungssprung von 0,4 V auf 0,5 V durchgeführt. Die Dauer einer einzelnen Messung ist 10,5 s, wobei während der ersten halben Sekunde der untere Spannungswert von 0,4 V angelegt ist. Für jede Konstellation der Parameter wird eine Serie mit jeweils fünf Messungen aufgenommen. Die relative Feuchte wird hierbei zu 47%, 67% und 80% variiert. Für jede eingestellte Feuchtigkeit werden die Messreihen an zwei Positionen durchgeführt, sodass insgesamt sechs verschiedene Positionen untersucht werden. Auf jeder dieser sechs Positionen wird die Anpresskraft wiederum zu 10 nN, 30 nN und 50 nN variiert. Die Zeit zwischen den aufeinander folgenden Messungen wird mit 10 s, 30 s und 180 s variiert. Durch die unterschiedlich langen Pausen zwischen den Messungen wird die Relaxationszeit der Membran durch die Störung des Wasserhaushalts der vorhergehenden Messung variiert. Insgesamt werden für die Evaluation der Reproduzierbarkeit 270 Messungen durchgeführt.

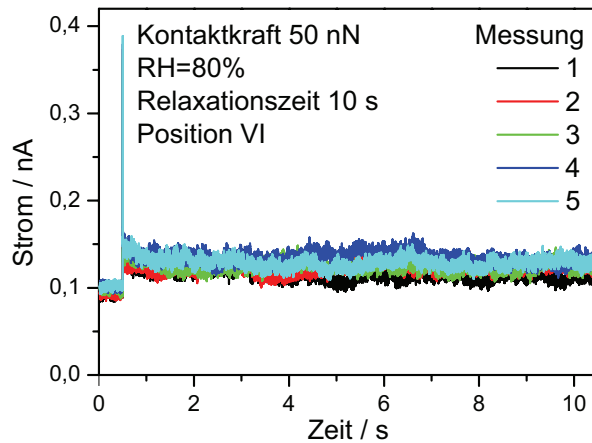


Abbildung 4.5: Messreihe zur Bestimmung des relativen Fehlers.

Die Datenerfassung erfolgt mit einer Rate von $10\,000\text{ S s}^{-1}$. Eine der Messreihen ist exemplarisch in Abbildung 4.5 gezeigt. Hierbei handelt es sich um die fünf Messungen mit einer Anpresskraft von 50 nN und einer Relaxationszeit von 10 s bei hohem RH-Wert auf Position VI. Zu Beginn der Messung fließt bereits ein Strom von $0,1\text{ nA}$, was auf die anfangs angelegte Spannung $0,4\text{ V}$ und eine protonenleitende Position zurückzuführen ist.

Wie sich aus Abbildung 4.5 erkennen lässt, ist ein quantitativer Vergleich der Messungen nicht ohne Weiteres möglich. Um die Messungen sinnvoll interpretieren zu können, wird für jede einzelne Messung der relative Fehler berechnet. Zunächst wird mit Hilfe von Gleichung 37 eine arithmetische Mittelwertkurve $\bar{x}(t)$ berechnet. Für jeden Datenpunkt zum Zeitpunkt t wird von allen fünf Messungen der Messreihe der arithmetische Mittelwert berechnet, woraus sich $\bar{x}(t)$ wiederum zusammensetzt. Die Variable i beschreibt die Nummer der Messung innerhalb der Reihe ($N = 5$).

$$\bar{x}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(t) \quad (37)$$

Im nachfolgenden Schritt wird der relative Fehler ε_x auf Basis der arithmetischen Mittelwertkurve für jede einzelne Messkurve berechnet. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe von Gleichung 38. Die Variable k beschreibt den Datenpunkt der jeweiligen Kurve und N stellt die Gesamtzahl der Punkte dar.

$$\varepsilon_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N \frac{(\bar{x}_k(t) - x_k(t))^2}{(\bar{x}_k(t))^2}} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N \left(1 - \frac{x_k(t)}{\bar{x}_k(t)}\right)^2} \quad (38)$$

Die berechneten relativen Fehler sind in Abbildung 4.6 als gefüllte Symbole zusammen mit den arithmetischen Mittelwerten der relativen Fehler als leere Symbole dargestellt.

Die aus Abbildung 4.5 erhaltenen relativen Fehler sind durch eine gepunktete Ellipse gekennzeichnet.

Es ist offensichtlich, dass die relativen Fehler bei einer Kontaktkraft von 10 nN (blaue Dreiecke) nahezu immer den höchsten Wert aufweisen. Weder die Relaxationszeit noch die relative Feuchte spielen hierbei eine signifikante Rolle. Zwischen den Kontaktkräften von 30 nN und 50 nN hingegen gibt es keine ausgeprägten Unterschiede. Starke Kontaktkräfte können die Membran während der Messungen beschädigen und die Abnutzung der Katalysator-Schicht auf der Spitze beschleunigen. Für die weiteren chronoamperometrischen Experimente wird daher eine Kontaktkraft von 30 nN verwendet.

Mit ansteigendem RH-Wert steigen auch die relativen Fehler. Bei 47% RH sind die Werte deutlich kleiner als 0,1, wohingegen bereits bei 61% RH eine wesentlich stärkere Streuung über 0,1 hinaus beobachtet wird. Wie bereits in Kapitel 2.2.4 erwähnt, steigen der Wassergehalt und die Protonenleitfähigkeit in Nafion® mit steigendem RH-Wert an [20]. Bei höherer relativer Feuchtigkeit werden daher höhere Ströme bei gleichem Spannungssprung erwartet. Dieses Verhalten wird anhand der hier gemessenen Strom-Transienten beobachtet. Bei weiterer Erhöhung des RH-Wertes auf 80% ist keine signifikante Veränderung der relativen Fehler zu beobachten.

Die Strom-Zeit-Signale an Position V sind um einen Faktor zwei- bis dreimal größer als diejenigen von Position VI. Dies bedeutet, dass auch die lokale Protonenleitfähigkeit an Position V deutlich größer als an Position VI ist. Zum einen lässt sich hieraus schon die Aussage treffen, dass diese Technik zur Durchführung orts aufgelöster Messungen geeignet ist, und zum anderen müssen die zum relativen Fehler beitragenden Abweichungen ebenfalls mit dem lokalen Protonenstrom skalieren. Dies lässt sich an den relativen Fehlern, welche für Position V und VI keine allzu großen Unterschiede aufweisen, erkennen. Um diese ähnlichen Werte bei deutlich größerem Stromfluss zu erhalten, muss auch die Abweichung deutlich größer sein und folglich mit dem lokalen Protonenstrom skalieren.

Während des Stromflusses führen die Protonen Wassermoleküle mit sich (elektroosmotischer Drag). Je stärker der Stromfluss, desto mehr Wassermoleküle werden mitgezogen und die Wasserverteilung in der Nafion®-Membran wird stärker beeinflusst. Die Störung des Wasserhaushalts der Membran mit zunehmendem Stromfluss könnte daher die Ursache für den ansteigenden relativen Fehler sein. Experimentell lässt sich der Einfluss der Störung des Wasserhaushalts auf die Relaxation der Membran durch die Variation der Relaxationszeit zwischen aufeinanderfolgenden Messungen untersuchen.

Werden die Messungen mit einer Kontaktkraft von 30 nN und 50 nN betrachtet, so zeichnet sich ein höherer Wert des relativen Fehlers bei einer Relaxationszeit von 180 s ab. Im weiteren Verlauf der Arbeit stellt sich heraus, dass die besten Ergebnisse bei Relaxationszeiten von 30 s und 60 s erzielt werden.

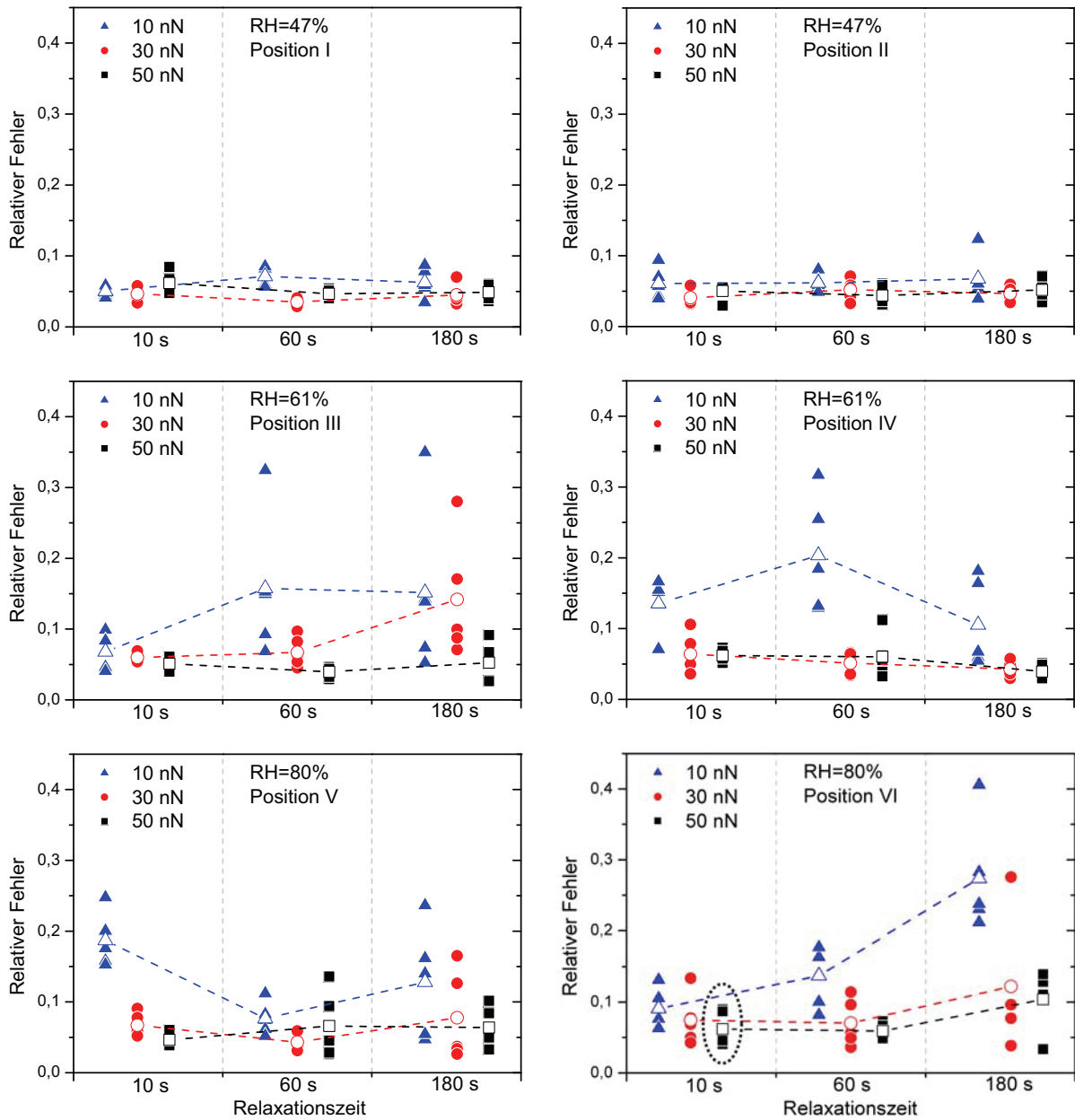


Abbildung 4.6: Gegenüberstellung der relativen Fehler von verschiedenen systematischen Messreihen. Die gepunktete Ellipse markiert die aus Abbildung 4.5 berechneten Werte. Die gefüllten Symbole zeigen hierbei die relativen Fehler einzelner Messungen an und die leeren Symbole repräsentieren den jeweiligen arithmetischen Mittelwert einer Messreihe. Eine ausführliche Beschreibung ist im Text gegeben.

4.4 Einfluss der Spannung auf die Anpresskraft

Wie bereits ausführlich erläutert, spielt die Kontaktkraft eine entscheidende Rolle, da sie die Kontaktfläche definiert. Im Rahmen dieser Arbeit werden Messungen mit angelegten Spannungen im Bereich 0 V bis 1,5 V durchgeführt. Es ist daher essentiell, das Verhalten der Kontaktkraft bei Veränderung der Spannung zu kennen und ggf. zu korrigieren. Um den Einfluss der Spannung auf die Kontaktkraft zu untersuchen, werden Kraftkurven mit 10 nN, 20 nN und 30 nN bei verschiedenen Spannungen gemessen. Alle diese Messungen werden in einer Wasserstoffatmosphäre bei einem RH-Wert von 80% an der identischen Position hintereinander durchgeführt. Die resultierenden Kraftkurven sind in Abbildung 4.7 gegenübergestellt.

Zunächst wurde jeweils die Kraft eingestellt und anschließend die angelegte Spannung von 0 V über 0,5 V, 1,0 V und schließlich 1,5 V variiert. Anschließend wurde die Kraft erhöht und die Spannung erneut in den genannten Intervallen eingestellt. Ein geringer Einfluss ist ausschließlich im adhäsiven Bereich zu erkennen, wobei die Tendenz der Adhäsion mit ansteigender Spannung abnehmend ist. Die Grundlinien, welche die Kontaktkraft wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben als Abstand zum Setpoint festlegen, sind von der angelegten Spannung unbeeinflusst. Im Folgenden wird daher die Kontaktfläche als spannungsunabhängig und nur von der angelegten Kraft und ggf. anderen Bedingungen abhängig betrachtet.

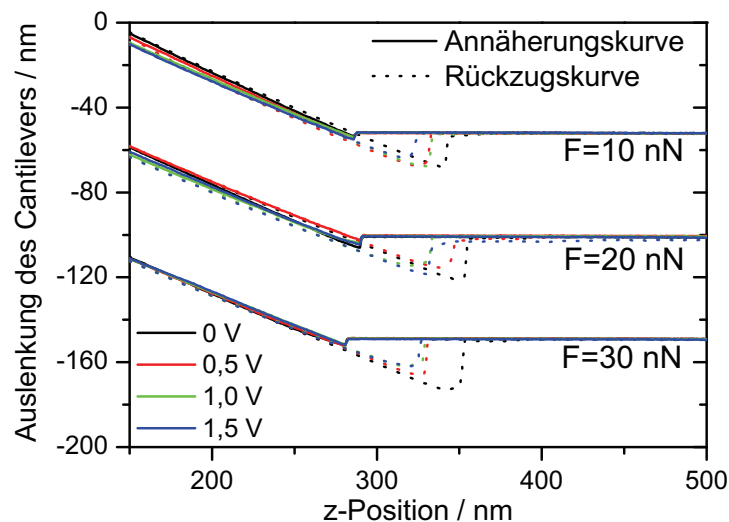


Abbildung 4.7: Einfluss der angelegten Spannung auf die Kraftkurve. Kraftkurven mit einer Kontaktkraft von 10 nN, 20 nN und 30 nN wurden mit jeweils 0 V, 0,5 V, 1,0 V und 1,5 V angelegter Spannung gemessen. Es ist kein signifikanter Einfluss der angelegten Spannung auf die Form der Kraftkurve zu erkennen.

4.5 Linearität des Systems

Die Linearität des Systems spielt für die elektrochemische Impedanzspektroskopie eine sehr wichtige Rolle. Für gewöhnlich sind elektrochemische Systeme nicht-linear, was sich beispielsweise anhand der Butler-Volmer-Kinetik verifizieren lässt, welche einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung beschreibt. Dies bedeutet, dass bei Vorliegen einer Nicht-Linearität die Antwort auf die Störungsfunktion verzerrt ist [80].

Bei der üblichen elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird die Linearität durch die Wahl einer sehr kleinen Amplitude des zeitabhängigen Störungssignals gewährleistet. Üblicherweise liegt diese im Bereich von 1 mV bis 30 mV. Dies lässt sich so verstehen, dass der durch die Störungsfunktion beeinflusste Abschnitt der Polarisationskurve des Systems in guter Näherung als linear betrachtet werden kann und eine direkte Proportionalität zwischen der Antwortfunktion und der Störungsfunktion resultiert. Ist diese Bedingung erfüllt, so wird das System als pseudo-linear oder quasi-linear bezeichnet.

4.5.1 Sauerstoffatmosphäre

Im Rahmen dieser Arbeit werden Spannungssprünge mit einer Amplitude von 100 mV zur Untersuchung der ORR durchgeführt. Wie bereits gezeigt (Kapitel 4.2.2) tritt erst bei einer Spannung im Bereich von 1,1 V - 1,2 V eine Faradaysche Umsetzung in der Sauerstoffatmosphäre auf. Zur Untersuchung der ORR werden daher Spannungssprünge von 1,2 V auf 1,3 V durchgeführt.

Das pseudo-lineare Verhalten in diesem Intervall wird durch Spannungssprünge mit entgegengesetztem Vorzeichen aber gleicher Schritthöhe überprüft. Zwei Messungen von

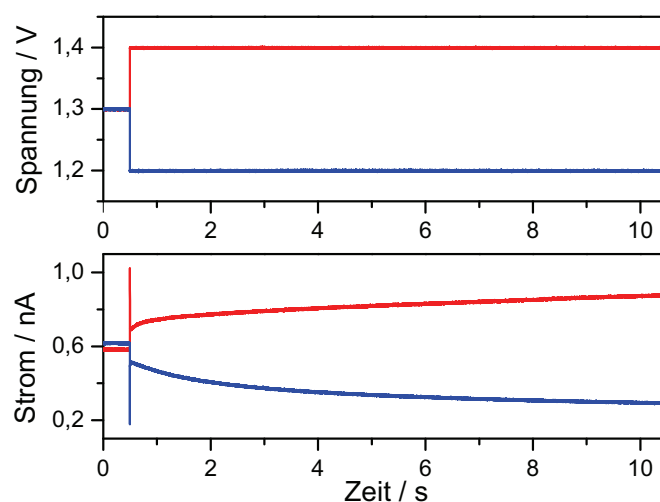


Abbildung 4.8: Spannungssignale und resultierende Stromsignale zweier entgegengesetzter Spannungssprünge ausgehend von 1,3 V mit einer Amplitude von 100 mV.

1,3 V zu 1,4 V (rot) und 1,3 V zu 1,2 V (blau) sind in Abbildung 4.8 gezeigt. Aufgrund der verschiedenen Vorzeichen der Spannungssprünge weisen die resultierenden Strom-Zeit-Kurven ein entgegengesetztes Vorzeichen auf. Die Charakteristik beider Kurven ist jedoch identisch und deutet auf ein pseudo-lineares Verhalten in diesem Spannungs-Intervall hin. Die Form der Strom-Zeit-Kurve spielt für die hier angestellten Betrachtungen keine Rolle und wird in Kapitel 5.2 ausführlich diskutiert. Diese Messungen entsprechen der Betrachtung eines Intervalls mit einer Amplitude von 200 mV (1,2 V - 1,4 V). Da die im Folgenden durchgeführten Experimente eine Amplitude von 100 mV aufweisen, ist bei diesem halb so großen Wert eine Pseudo-Linearität noch stärker ausgeprägt. Die in diesem Spannungs-Intervall bestimmten Impedanzspektren sind also durch nicht-lineare Effekte nur sehr gering beeinflusst und können analog zu üblichen elektrochemischen Impedanzspektren interpretiert werden.

4.5.2 Wasserstoffatmosphäre und Wasserstoff-Sauerstoff-Zufuhr

Für die Messungen in der Wasserstoffatmosphäre und mit Wasserstoff-Sauerstoff-Zufuhr ist die Situation eine andere. Zunächst werden verschiedene Messreihen mit unterschiedlichen Spannungsschritten durchgeführt, welche sich anhand der Theorie des chronoamperometrischen Experiments auswerten lassen. Hieraus ergibt sich in sehr guter Übereinstimmung mit den Besonderheiten der EC-AFM ein klares Bild der Charakteristika des elektrochemischen Systems. Die ersten beiden Spannungsschritte der Messreihe von 0 V zu 0,1 V und 0 V zu 0,2 V können, analog zu den im vorherigen Kapitel für die ORR aufgrund der kleinen Amplitude gemachten Überlegungen, als pseudo-linear betrachtet werden. Werden von diesen Transienten die Impedanzspektren berechnet, so spiegeln diese das identische Verhalten der Zeitdomäne wider. Werden die Impedanzspektren der Experimente mit höherer Amplitude betrachtet, so ist ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den aus der Zeitdomäne gewonnenen Charakteristika vorhanden. Es gibt keinen Hinweis darauf, dass die Aussagefähigkeit der Spektren durch eine Nicht-Linearität signifikant verzerrt wird. Desweiteren besitzen die hier durchgeführten impedanzspektroskopischen Untersuchungen ausschließlich qualitativen Charakter und dem Effekt der Nicht-Linearität wird unter diesen Bedingungen eine vernachlässigbare Rolle zugeschrieben.

5 Systematische Untersuchungen

Die Charakterisierung des Systems ist abgeschlossen und mithilfe der daraus bestimmten optimalen Messparameter können aussagekräftige Messungen durchgeführt werden. Zur Untersuchung der Membran und des Einflusses der elektrochemischen Reaktionen werden systematische Messreihen durchgeführt. Ziel ist es, das untersuchte System einer realen Wasserstoff-Sauerstoff-BZ möglichst weit anzunähern, um die Aussagefähigkeit der Experimente für die BZ zu bekräftigen. Als erstes werden Untersuchungen in der Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Im Anschluss daran werden Experimente der ORR mit der EC-AFM untersucht und abschließend wird das System von einer Elektrolysezelle in ein Galvanisches Element überführt, indem befeuchteter Wasserstoff an der Anode und befeuchteter Sauerstoff an der Kathode zugeführt wird.

5.1 Untersuchungen in der Wasserstoffatmosphäre

Die elektrochemische Reaktion von Wasserstoff und Protonen an Platin-Elektroden ist sehr gut untersucht und im Vergleich zu der Sauerstoff-Reduktionsreaktion nur mit einem Elektronen-Durchtritt verknüpft. Es werden daher zunächst Untersuchungen in der Wasserstoffatmosphäre durchgeführt.

Zahlreiche Messungen werden in einer beidseitigen Wasserstoffatmosphäre mit einem RH-Wert von 71% an einer Nafion®-117 Membran durchgeführt. Die Messungen starten immer ausgehend von 0 V. Der Spannungssprung findet bei dem Zeitnullpunkt auf 0,1 V für die erste Messung statt. Die Dauer der Messung beträgt 20 s. Für jede weitere Messung wird der obere Spannungswert jeweils um 100 mV erhöht. Die Messreihe umfasst insgesamt 11 Messungen, was zu einer maximalen oberen Spannung von 1,1 V führt. Die verschiedenen Strom-Transienten dieser Messreihe sind in Abbildung 5.1 versetzt aufgetragen. Die angegebenen Spannungen repräsentieren den Wert nach den Spannungssprüngen. Die Relaxationszeit und die Kontaktkraft sind zu 30 s und 30 nN festgelegt, da dies den in Kapitel 4.3 als optimal bestimmten Parametern entspricht. Direkt nach dem Spannungssprung wird ein starker Stromanstieg für jede dieser Messungen beobachtet. Dieser Peak basiert hauptsächlich auf dem kapazitiven Strom (siehe Kapitel 4.2) und dem durch die Faradaysche Umsetzung überlagerten Strom. Für die ersten sieben Messungen dieser Reihe steigt der Strom über die gesamte Messdauer kontinuierlich an. Dieses Verhalten lässt sich anhand der extrahierten Polarisationskurven [28] wesentlich besser erkennen. In Abbildung 5.2 a) sind daher für drei verschiedene Zeiten der Messreihe, und zwar bei 1,25 s, 10 s und 20 s, diese Kurven gezeigt. Zur Verdeutlichung der Extraktion sind die Querschnitte parallel zur Spannungs-Achse in Abbildung 5.1 als gepunktete Linien eingezeichnet. Im Bereich von 0,1 V bis 0,4 V weisen alle drei Polarisationskurven einen

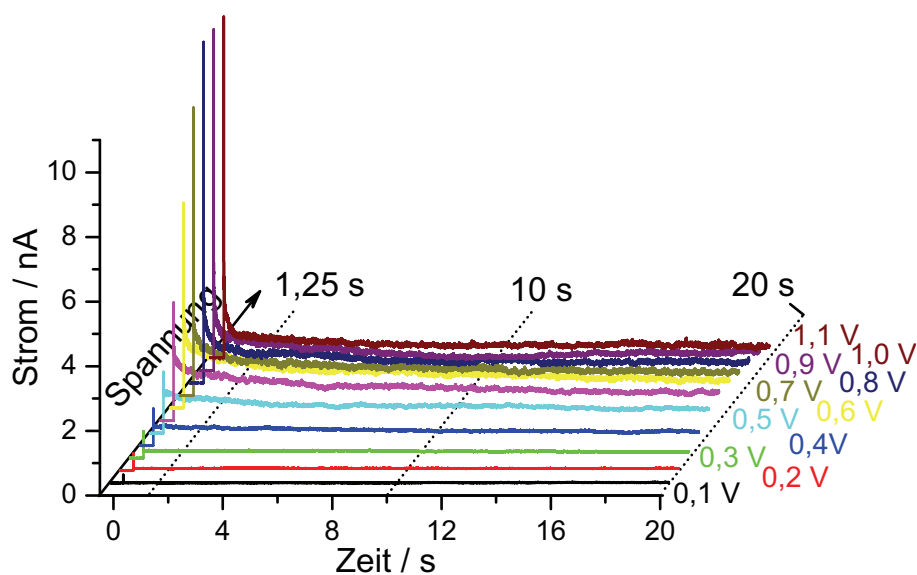


Abbildung 5.1: Verschiedene Spannungssprünge werden ausgehend von 0 V auf einer Nafion®-117 Membran bei einem RH-Wert von 71% durchgeführt. Die resultierenden Strom-Transienten sind in Abhängigkeit des oberen Spannungswerts aufgetragen. Der Zeitnullpunkt entspricht dem Zeitpunkt des Spannungssprungs.

exponentiellen Anstieg auf. Aus der Theorie des chronoamperometrischen Experiments geht hervor, dass dieses Verhalten auf die in diesem Bereich dominierende Reaktionskinetik zurückzuführen ist [27]. In diesem Bereich kann die Butler-Volmer-Kinetik (Formel 1) zur Beschreibung verwendet werden.

In Abbildung 5.2 b) ist der Bereich dieser Kurven als Tafel-Auftragung dargestellt. Bei der niedrigen Überspannung von 0,1 V ist die Abweichung des Tafel-Verhaltens analog zu Gleichung (2) als linearer Strom-Spannungsverlauf gut zu erkennen (durchgezogene Linien). Aus der Tafel-Auftragung lässt sich die logarithmische Austauschstromdichte als Ordinatenabschnitt ablesen (gepunktete Linien). Für die Austauschstromdichte ergeben sich Werte zwischen $6,5 \times 10^{-3}$ nA und $10,5 \times 10^{-3}$ nA. Aufgrund der Abweichung vom linearen Tafel-Verhalten wird der Punkt bei einer angelegten Spannung von 0,1 V nicht bei dem Fit der Tafel-Gerade berücksichtigt. Die Austauschstromdichte für die Elektrodenreaktion von Wasserstoff an Platin beträgt in 1 M Schwefelsäure 10^{-3} A cm⁻² [40]. Da die bei 20 s extrahierte Polarisationskurve einem Gleichgewichtszustand am nächsten kommt, wird die Kontaktfläche aus der Austauschstromdichte dieser Kurve zu $1,05 \mu\text{m}^2$ bestimmt. Unter Annahme einer kreisförmigen Kontaktfläche entspricht dies einem Radius von $0,578 \mu\text{m}$. Dieser Wert ist deutlich größer als die Dimension der Spitze (Radius 10 nm).

Ein Grund für diese Abweichung ist die geringe Anzahl an Messpunkten, die aufgrund

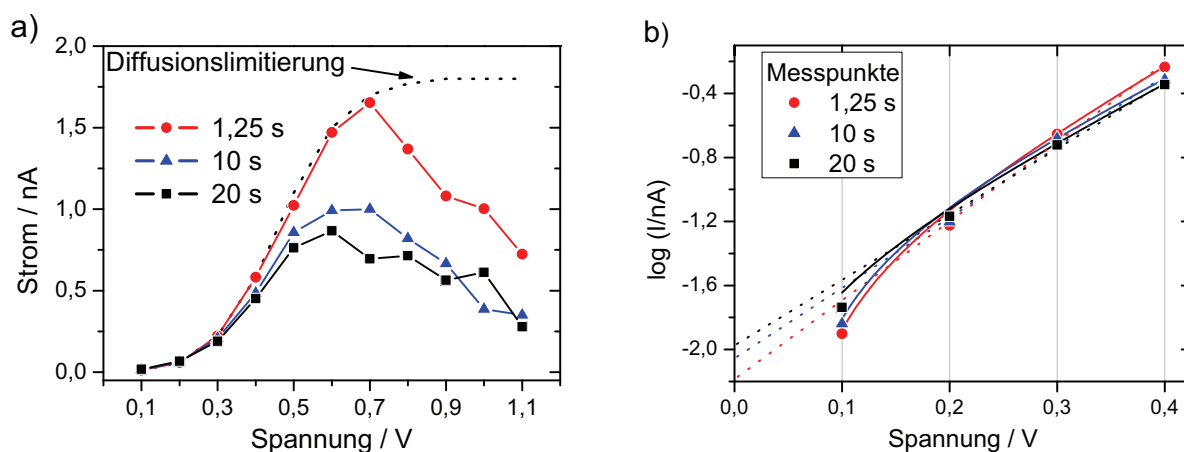


Abbildung 5.2: a) Strom-Spannungs-Polarisationskurve nach drei verschiedenen Zeiten aus Abbildung 5.1. Ein Strom-Maximum wird im Bereich von 0,6 V bis 0,7 V beobachtet. b) Tafel-Auftragung der Werte von 0,1 V bis 0,4 V aus a). Das lineare Verhalten bei sehr kleinen Überspannungen (durchgezogene Linie), wie durch Gleichung (2) beschrieben, ist deutlich zu erkennen. Die gestrichelten Linien repräsentieren die gefitteten Tafel-Geraden.

der nur in einem Abstand von 100 mV detektierten Strom-Zeit-Kurven zustande kommt. Desweiteren ist die Annahme, dass die in der Schwefelsäure bestimmte Austauschstromdichte hier als Vergleich herangezogen werden kann nicht zwingend gerechtfertigt, da die AFM-Spitze neben Platin auch einen geringen Anteil an Iridium enthält. Zur Durchführung sinnvoller Interpretationen der Tafel-Gerade ist ein drei-Elektroden-Aufbau erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Untersuchungen nicht weiter verfolgt.

Die gepunktete Linie in Abbildung 5.2 a) deutet den Stromverlauf für eine Massentransport-Limitierung in einem chronoamperometrischen Experiment bei Verwendung eines wässrigen Elektrolyten an. Bei hinreichend großer Überspannung, wenn also die elektrochemisch aktive Spezies an der Elektrode sofort umgesetzt wird und die Konzentration praktisch Null ist, wird der elektrochemische Umsatz durch den Massentransport bestimmt. Da dieser unabhängig von der Spannung ist (Migration wird nicht berücksichtigt), resultiert ein konstanter Diffusionsgrenzstrom.

Bei den hier extrahierten Polarisationkurven ist jedoch oberhalb von 0,7 V ein Abfallen des Stromwerts mit steigender Überspannung zu beobachten und es resultiert ein Strom-Maximum im Bereich von 0,6 V bis 0,7 V. Diese Beobachtung deckt sich nicht mit der Theorie des chronoamperometrischen Experiments.

Obwohl ein solches Verhalten für eine elektrochemische Zelle sehr ungewöhnlich ist, wurde es bereits bei den Gleichgewichts-Polarisationskurven einer PEFC unter bestimmten Bedingungen beobachtet. Untersuchungen ermöglichten es, diesen Effekt der Potenzialabhängigkeit der Leitfähigkeit der Nafion®-Membran zuzuordnen [81, 82]. Das Auftreten

dieses Verhaltens bei den hier durchgeführten Untersuchungen an einer Wasserstoffpumpe schließt die ORR als alleinigen Ursprung dieses Effekts aus. Wie auch in [81] berichtet ist es vielmehr wahrscheinlicher, dass der Elektrolyt die Ursache für diesen Effekt ist.

5.1.1 Diskussion der elektrochemischen Impedanzspektren

Aus den Strom-Zeit-Kurven aus Abbildung 5.1 und den daraus extrahierten Polarisationskurven in Abbildung 5.2 a) lassen sich nur wenige Informationen gewinnen. Aus diesem Grund werden die elektrochemischen Impedanzspektren aus den Strom- und Spannungs-Zeit-Signalen berechnet. In Kapitel 4.2 wird das zeitliche Limit des Systems zu einer Millisekunde bestimmt. In der Frequenzdomäne entspricht dies 1 kHz. Die Dauer der Messung beträgt 20 s, was einem theoretischen unteren Grenzwert von 0,05 Hz gleich kommt. Während der Datenanalyse stellt sich jedoch heraus, dass nur bis zu einer Frequenz von 0,2 Hz sinnvolle Spektren erhalten werden. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in der Transformation der diskreten Datenpakete.

Die Impedanzspektren der Messreihe aus Abbildung 5.1 werden im Bereich von 0,2 Hz bis 1 kHz berechnet und sind in Abbildung 5.3 für die Spannungssprünge zu 0,3 V, 0,7 V und 1,0 V gezeigt. Wie sich anhand Abbildung 5.2 a) leicht nachvollziehen lässt, sind exemplarisch drei Impedanzspektren aus verschiedenen Spannungsbereichen und dadurch mit verschiedenen Charakteristika gezeigt. In Abbildung 5.3 ist der Real- und Imaginärteil der Impedanz logarithmisch als Funktion der Frequenz aufgetragen (Punkte). Zusätzlich

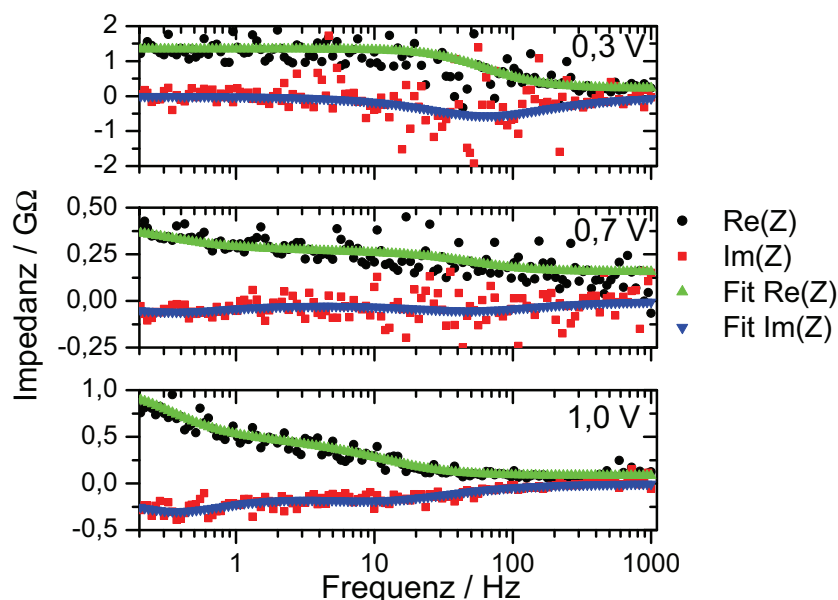


Abbildung 5.3: Aus den Messungen aus Abbildung 5.1 berechneter Real- und Imaginärteil der Impedanz mit Spannungssprüngen zu 0,3 V, 0,7 V und 1,0 V. Die anhand der Ersatzschaltkreise aus Abbildung 5.5 simulierten Spektren sind ebenfalls eingezeichnet.

sind auch die simulierten Impedanzspektren abgebildet (Linien). Es ist zu beachten, dass die y-Achsen der gezeigten Spektren unterschiedlich skaliert sind. Die Streuung der berechneten Impedanzspektren nimmt mit steigender angelegter Spannung ab, was auf das bei höherer Spannung verbesserte Signal-Rausch-Verhältnis zurückzuführen ist. Dieses Verhalten wird auch in anderen Gasatmosphären beobachtet.

Das Impedanzspektrum der Messung mit einer angelegten Spannung von 0,3 V zeigt das typische Verhalten für einen parallelen RC-Ersatzschaltkreis (Abbildung 5.5 a). Dieses Verhalten ist für alle Messungen mit einer angelegten Spannung im Bereich von 0,1 V bis 0,4 V repräsentativ. Für einen parallelen RC-Ersatzschaltkreis resultiert in der Nyquist-Darstellung ein Halbkreis, dessen Radius für eine Faradaysche Reaktion mit steigender Überspannung abnimmt. In Abbildung 5.4 sind die Nyquist-Darstellungen der vier Impedanzspektren gezeigt. Eine gute Übereinstimmung der gefitteten Spektren mit den aus den gemessenen Daten berechneten ist in der frequenzabhängigen Auftragung (Abbildung 5.3) zu beobachten. In der Nyquist-Darstellung ist die Streuung jedoch deutlich größer. Dies resultiert aus der Überlagerung der Streuung des Real- und des Imaginärteils der Impedanz. Für eine gute übersichtliche Darstellung ist in Abbildung 5.4 nur ein Ausschnitt des Datensatzes gezeigt. Ein geringer Teil der Punkte liegt außerhalb des gezeigten Bereichs.

Im hohen Spannungsbereich (0,8 V bis 1,1 V) ist eine deutliche Veränderung der Impedanzspektren zu beobachten. Im niederfrequenten Bereich des Spektrums ist ein starker

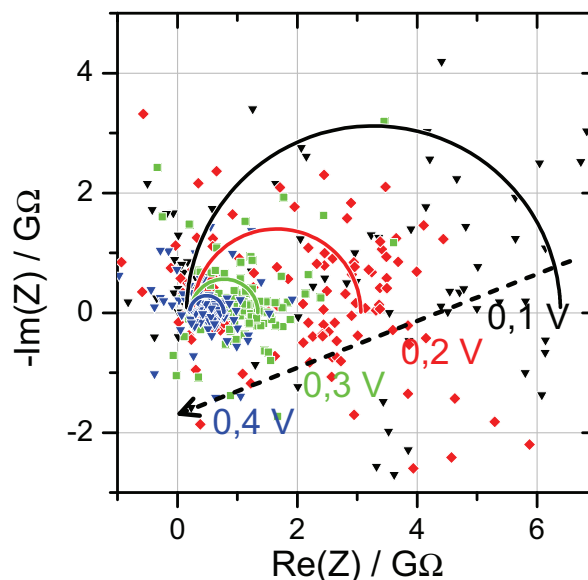


Abbildung 5.4: Nyquist-Darstellung der Messungen mit einer angelegten Spannung im Bereich von 0,1 V bis 0,4 V. Das charakteristische Abnehmen des Radius mit steigender Spannung ist klar zu erkennen und wird durch den gestrichelten Pfeil angedeutet.

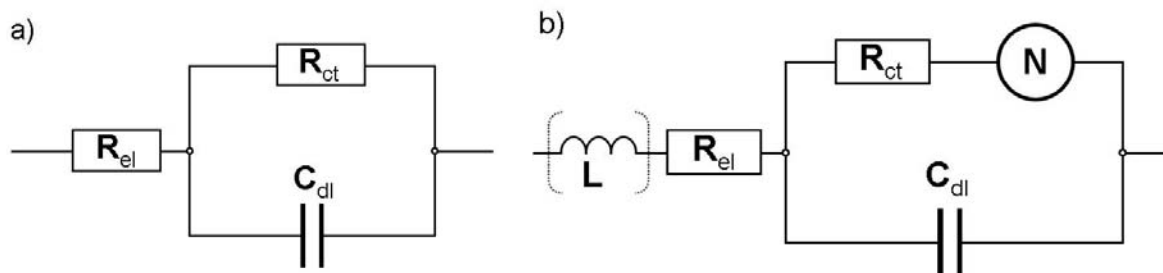


Abbildung 5.5: Für die Simulation der Impedanzspektren aus Abbildung 5.3 und 5.4 verwendete Ersatzschaltkreise.

Anstieg der Impedanz zu verzeichnen, was sich anhand Abbildung 5.3 bei einer Spannung von 1,0 V verifizieren lässt. Dieser Anstieg deutet auf eine Diffusionslimitierung hin.

Die Impedanzspektren bei niedriger Überspannung (0,1 V bis 0,4 V) werden mit einem parallel geschalteten RC-Glied in Reihe mit einem Ohmschen Widerstand simuliert. Dieser Ersatzschaltkreis ist in Abbildung 5.5 a) gezeigt. Der Ohmsche Widerstand R_{el} repräsentiert den Elektrolytwiderstand und R_{ct} den Durchtrittswiderstand der elektrochemischen Reaktion. Der Kondensator C_{dl} beschreibt die elektrochemische Doppelschicht.

Im mittleren und hohen Überspannungsbereich wird ein modifizierter Randles-Ersatzschaltkreis verwendet. Dieser ist in Abbildung 5.5 b) gezeigt. Der Ohmsche Durchtrittswiderstand R_{ct} ist mit einem Nernst-Diffusions-Element N in Reihe und der Kondensator C_{dl} parallel dazu geschaltet. Das Nernst-Diffusions-Element beschreibt im Gegensatz zu der Warburg-Impedanz eine Diffusionslimitierung mit einer endlichen Diffusionsschichtdicke (siehe Gleichung 31). Dieser Teil des Ersatzschaltkreises ist mit dem Elektrolytwiderstand und einer Spule in Reihe geschaltet, welche zur Beschreibung der teilweise beobachteten Induktion im hochfrequenten Bereich des Spektrums dient. Tritt keine Diffusionslimitierung auf, so geht dieser Ersatzschaltkreis unter Vernachlässigung der hochfrequenten Induktivitäten in den Ersatzschaltkreis aus Abbildung 5.5 a) über.

5.1.2 Der Einfluss der relativen Feuchtigkeit

Die in Abbildung 5.1 gezeigten Messungen werden für die relativen Feuchtigkeiten 47% und 89% wiederholt. Die daraus berechneten Impedanzspektren werden mit den in Abbildung 5.5 gezeigten Ersatzschaltkreisen simuliert. Die gefitteten Parameter sind in den Tabellen 4, 5 und 6 in Kapitel A.4 aufgelistet. Vereinzelt war es notwendig, den Elektrolytwiderstand während des Fittens konstant zu halten. In Abbildung 5.6 ist der Durchtrittswiderstand aller drei Messreihen als Funktion der angelegten Spannung aufgetragen.

Aufgrund der Limitierung durch den Verstärker des C-AFM Moduls konnten bei einem RH-Wert von 89% nur Messungen bis zu einem Spannungssprung von 1,0 V ausgewertet

werden. Im kinetisch dominierten Bereich wird der Theorie der elektrochemischen Impedanzspektroskopie zufolge eine starke Abhängigkeit des Durchtrittswiderstands von der Spannung erwartet (siehe Kapitel 2.5.2). Im Bereich von 0,1 V bis 0,5 V ist eine starke Abnahme von R_{ct} für jeden der drei RH-Werte zu beobachten, wodurch die Kinetik als dominierender Prozess in diesem Bereich identifiziert wird. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus Abbildung 5.2.

Über den gesamten untersuchten Spannungsbereich ist ein Einfluss der relativen Feuchtigkeit zu beobachten. Mit ansteigendem RH-Wert sinkt der Durchtrittswiderstand ab. In temperaturabhängigen Untersuchungen an einer PEFC wird die Beeinträchtigung der ORR berichtet [83]. Hierbei wurde der Anstieg des Durchtrittswiderstands an der Kathode mit ansteigender Temperatur beobachtet. Neben anderen Gründen wurde die Verarmung des Wassergehalts in der Katalysator-Schicht, speziell in dem enthaltenen Nafion®-Ionomer, als Ursache diskutiert. Diese Wasserverarmung führt zu einer unzureichenden Bereitstellung von Protonen und damit zu einer langsameren Reaktionskinetik.

In der hier durchgeführten Untersuchung wird der Wassergehalt direkt über die relative Feuchtigkeit variiert und die identische Abhängigkeit des Durchtrittswiderstands beobachtet. Der Gasfluss wird bei allen Messreihen konstant gehalten, durch Differenzen des Wasserstoffpartialdrucks kann ein leichter Einfluss jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

In dem niedrigen Überspannungsbereich beträgt die simulierte Kapazität nur ein paar Pikofarad und ist nahezu unabhängig von der angelegten Spannung. Bei hoher Überspannung hingegen ($>0,5$ V) steigt die Kapazität für 89% RH auf bis zu 208 pF an.

In Abbildung 5.7 ist der simulierte Elektrolytwiderstand für die verschiedenen Feuchtigkeiten als Funktion der angelegten Spannung gezeigt. Wie erwartet nimmt der Elektrolytwiderstand mit ansteigendem RH-Wert aufgrund der höheren Protonen-Leitfähigkeit in der Membran ab. Des Weiteren ist eine Abnahme von R_{el} mit ansteigendem Spannungssprung zu erkennen. Für gewöhnlich beobachtet man für Nafion® in einer BZ einen Anstieg des Elektrolytwiderstands mit steigender Stromstärke [84]. Dieses Verhalten wird einer Wasser-Verarmung an der Anode zugeschrieben. In den hier durchgeführten Experimenten liegt der durch die Zelle fließende Strom jedoch in der Größenordnung von Nanoampere. Für die Kathode (Spitze) bedeutet dies eine sehr hohe Stromdichte, für die großflächige Anode ist die Stromdichte allerdings sehr klein. Folglich ist nur eine geringe Änderung der Wasserverteilung an der Anode zu erwarten.

Obwohl die Membranen vor ihrer Verwendung in einem Standard-Verfahren konditioniert werden (siehe Kapitel 3.2), kann eine interne Umorientierung der lokalen Membranstruktur aufgrund des Protonenflusses stattfinden. Hieraus kann sich eine günstigere Wasserverteilung innerhalb der Membran ausbilden und letztlich ein niedrigerer Elektro-

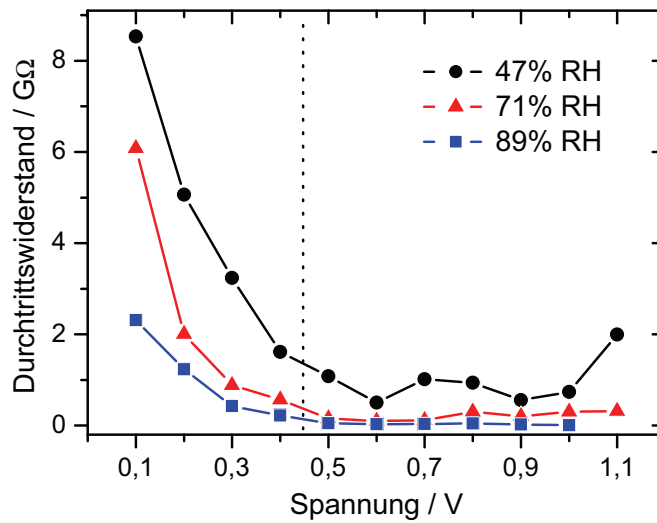


Abbildung 5.6: Eine starke Spannungsabhängigkeit im Bereich von 0,1 V bis 0,5 V wird für die simulierten Durchtrittswiderstände R_{ct} bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten beobachtet. Mit höherer relativer Feuchtigkeit sinkt der Durchtrittswiderstand. Die gepunktete Linie markiert den Übergang von dem Ersatzschaltkreis a) zu b) in Abbildung 5.5.

lytwiderstand resultieren. Bei der hohen relativen Feuchtigkeit von 89% ist R_{el} im hohen Spannungsbereich nahezu konstant und liegt um die 75 MΩ. Dieser Wert wird auch bei den anderen Feuchtigkeiten erreicht, allerdings nur für sehr hohe Spannungen. Bei einer relativen Feuchtigkeit von 71% ist dies bei 0,8 V und bei 47% RH ist dies bei 1,1 V der Fall (siehe Abbildung 5.7). Unter diesen Bedingungen stellt dieser Widerstandswert die untere Grenze dar.

Abbildung 5.8 zeigt die gefitteten Warburg-Koeffizienten (Formel 31) als Funktion der angelegten Spannung in einer semi-logarithmischen Auftragung für die verschiedenen relativen Feuchtigkeiten. Es ist offensichtlich, dass die Diffusionslimitierung mit steigender Spannung zunimmt.

Der Warburg-Koeffizient sinkt mit steigender relativer Feuchtigkeit, was eine Abnahme der Diffusionslimitierung bei höherem RH-Wert impliziert. Diskutiert man dieses Verhalten im Kontext des Modells von Schmidt-Rohr [26] (Kapitel 2.2.4), so führen bessere Verbindungen der parallelen wassergefüllten Zylinder innerhalb der Membran zu effektiveren Diffusionspfaden für die Protonen. Aus theoretischer Sicht ist dieses Verhalten durch einen starken Anstieg der Protonen-Leitfähigkeit mit steigender Wasseraktivität zu begründen [85]. Der Stromverlauf bei einem typischen auf den Fickschen-Gesetzen beruhenden Diffusionsansatz ist in Abbildung 5.2 eingezeichnet. Wie klar ersichtlich ist, kann das beobachtete abnehmende Verhalten des Stroms nicht auf der Basis der Fickschen-Gesetze erklärt werden.

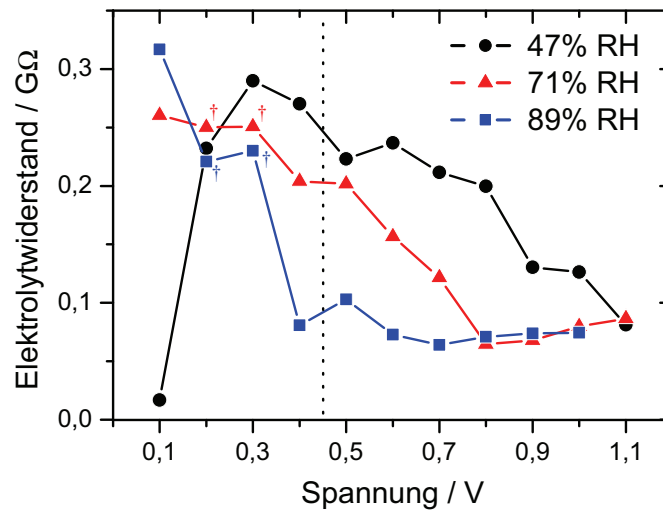


Abbildung 5.7: Simulierter Elektrolytwiderstand für verschiedene RH-Werte als Funktion der Spannung. †Parameter wird während dem Fitten konstant gehalten.

Solch eine Charakteristik wurde wie bereits erwähnt für eine PEFC beobachtet und mithilfe eines potenzialabhängigen Membranwiderstands beschrieben. Als Ursache für dieses Verhalten wurde der Protonen-Übergang zwischen benachbarten Sulfonsäuregruppen der Membran diskutiert [81]. Die Autoren berichteten einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Spannung und des Polarisationswiderstands, welcher mit der Membranleitfähigkeit verknüpft werden konnte. Neben der Gültigkeit dieser Zusammenhänge für Polarisationskurven mit einem Strom-Maximum konnte gezeigt werden, dass diese ebenfalls für Polarisationskurven ohne Maximum Gültigkeit besitzen. Im Bereich hoher Polarisation ($U < 0,6$ V) galt für die dort untersuchte PEFC, dass je höher die Elektrodenpolarisation war, desto niedriger war die Leitfähigkeit.

Dieses Verhalten ist der hier beobachteten Zunahme des Warburg-Parameters in Abbildung 5.8 sehr ähnlich. Mit zunehmender Polarisation steigt die Diffusionslimitierung in sehr guter Näherung exponentiell an. Dies wird durch die gestrichelten, in dieser Auftragung linear erscheinenden exponentiellen Fits angedeutet. Diese gute Übereinstimmung ist bemerkenswert, da das Nernst-Diffusionselement auf Grundlage homogener Bulk-Diffusion abgeleitet wird [40], die aber hier offensichtlich auch bei extremer Ortsauflösung gefunden wird. Es ist naheliegend, dass in diesem diffusionslimitierten Spannungsbereich der potenzialabhängige Transport von Protonen die Ursache des limitierenden Prozesses ist.

Der Nernst-Koeffizient weist Werte im Bereich von $0,2 \text{ s}^{-1}$ bis $3,2 \text{ s}^{-1}$ für alle RH-Werte auf. Der Nernst-Parameter k_N hängt quadratisch von der reziproken Diffusionsschichtdicke ab (Kapitel 2.5.2) und ist direkt proportional zum Diffusionskoeffizient. Aus der Definition von k_N lässt sich bei bekannter Diffusionsschichtdicke ein Diffusionskoeffizient berechnen. Unter Verwendung der Dicke von Nafion®-117 als Diffusionsschichtdicke

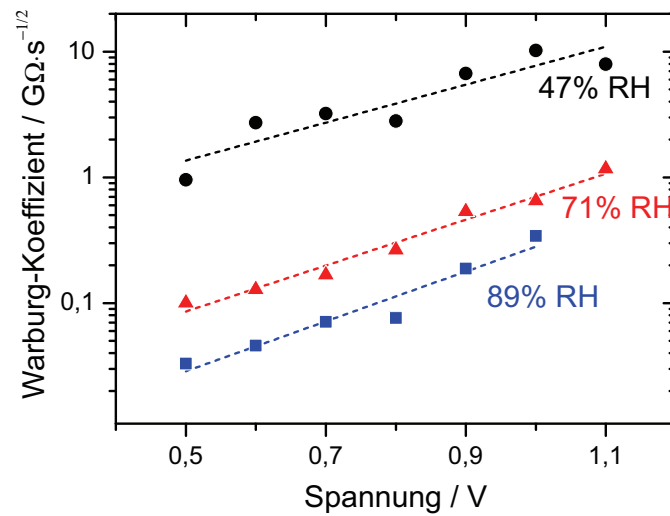


Abbildung 5.8: Die Warburg-Koeffizienten sind für verschiedene RH-Werte gegen die angelegte Spannung semi-logarithmisch aufgetragen. Mit ansteigender relativer Feuchtigkeit nimmt die Diffusionslimitierung ab. Die gestrichelten Linien deuten den exponentiellen Anstieg mit der angelegten Spannung an.

(175 μm) folgt für $k_N = 0,2 \text{ s}^{-1}$ ein Diffusionskoeffizient von $6,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der für Wasser in vollständig befeuchtetem Nafion® ($\approx 0,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [7]. Die gute Übereinstimmung deutet auf eine sinnvolle Verwendung des Nernst-Diffusionselements zur Beschreibung der Limitierung des Protonen-Transports innerhalb der Membran hin.

5.2 Untersuchungen in der Sauerstoffatmosphäre

5.2.1 Die Diskussion der Strom-Transienten

In der beidseitig identischen Sauerstoffatmosphäre wird bei Anlegen einer hinreichend hohen Spannung Wasser unter Sauerstoff-Freisetzung an der Anode oxidiert. An der Kathode findet durch die Reduktion von Sauerstoff Wasserbildung statt. Die freie Standard-Reaktionsenthalpie der hier ablaufenden Gesamtreaktion ist Null. Dies bedeutet, dass die angelegte Spannung ausschließlich zur Aktivierung der Reaktion, sowie zur Überwindung interner Widerstände, notwendig ist. Zur Induktion einer elektrochemischen Reaktion muss der Spannungssprung wie in Kapitel 4.2.2 erörtert, auf eine notwendige Minimal-Spannung im Bereich von 1,1 V bis 1,2 V stattfinden. Dieser Wert liegt wesentlich höher als für die Wasserstoffatmosphäre bei der bereits bei 0,1 V ein Strom detektiert werden kann.

Die Untersuchungen in der Sauerstoffatmosphäre werden bei einem RH-Wert von 68% bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierzu wird eine Messreihe von neun aufeinanderfolgenden Messungen mit einem Spannungssprung von 1,2 V auf 1,3 V und einer Datenerfassungsrate von $10\,000\text{ S s}^{-1}$ aufgenommen. Die resultierenden Strom-Zeit-Kurven sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Für die gesamte Messreihe ist eine konstante Hintergrundspannung von 1,2 V angelegt. Am Zeitnullpunkt einer Messung wird die Spannung auf 1,3 V erhöht und für 10 s auf diesem Spannungswert gehalten. Anschließend wird die Spannung auf 1,2 V zurückgesetzt und nach einer Pause von 30 s (Kapitel 4.3) die nächste, identische Messung gestartet.

Die aufeinanderfolgenden Strom-Zeit-Kurven weisen einen ansteigenden Stromwert auf. Diese Hysterese wird ausschließlich in der Sauerstoffatmosphäre beobachtet und daher ist es naheliegend, dass ein Zusammenhang zwischen der elektrochemischen Reaktion und diesem Stromverhalten besteht. Die höhere Aktivierungsenergie der ORR ist der Grund für die im Vergleich zur Wasserstoffatmosphäre wesentlich höhere angelegte Spannung in der Sauerstoffatmosphäre. Es ist allerdings nicht anzunehmen, dass diese Spannung einen direkten Einfluss auf das Hysterese-Verhalten hat. Der kontinuierliche Anstieg der Strom-Transienten wird bei jeder folgenden Messung beobachtet und ist in Abbildung 5.9 durch den gestrichelten Pfeil verdeutlicht.

Der Ohmsche Widerstand des Systems kann durch Division des Spannungsinkrements und des Strominkrements direkt nach dem Spannungssprung extrahiert werden [86]. Der Widerstand weist Werte unterhalb eines Gigaohms auf. Der beobachtete Anstieg des Stromsignals entspricht einem abnehmenden Ohmschen Widerstand, welcher maßgeblich der Nafion[®]-Membran zugeschrieben wird.

Kurz nach dem typischen kapazitiven Spitzenstrom durchläuft die Strom-Zeit-Kurve

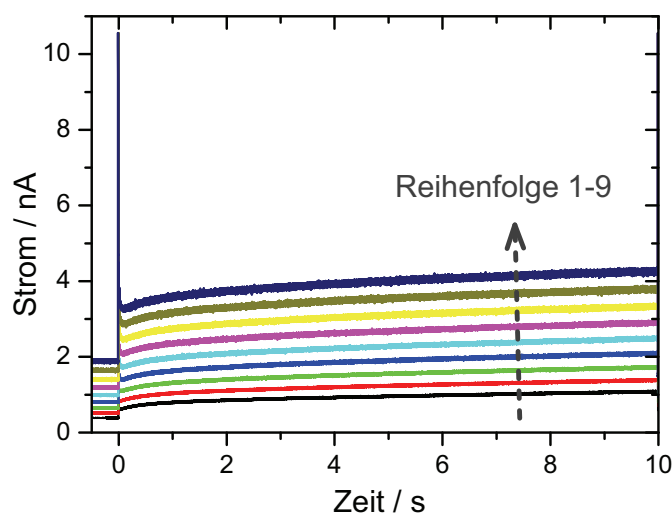


Abbildung 5.9: Strom-Zeit-Kurven von aufeinanderfolgenden Messungen an der identischen Position in einer beidseitigen Sauerstoffatmosphäre bei 68% RH. Der Strom steigt mit jeder nachfolgenden Messung weiter an. Der Spannungssprung erfolgt am Zeitnullpunkt von 1,2 V auf 1,3 V.

ein Minimum. Wie in Kapitel 5.2.2 gezeigt wird, basiert die Form der Strom-Zeit-Kurve auf dem Mechanismus der ORR. Durch die an der Kathode (AFM-Spitze) adsorbieren Zwischenstufen entsteht ein induktiver Effekt, welcher für den Stromanstieg nach Durchlaufen des Minimums verantwortlich ist. Ein diffusionskontrollierter Strom zeigt ein zeitlich monoton abfallendes Verhalten analog zu den Strom-Transienten bei Spannungssprüngen $> 0,7$ V in Abbildung 5.1. Im Rahmen einer anderen Arbeit wurden diffusionskontrollierte Strom-Zeit-Kurven in einer befeuchteten Sauerstoffatmosphäre beobachtet. Der experimentelle Aufbau unterschied sich allerdings deutlich von dem hier verwendeten, wodurch ein höherer Wassergehalt in der Membran wahrscheinlich ist. Durch diesen unterschiedlichen Wassergehalt sind die verschiedenen beobachteten Strom-Zeit-Kurven zu erklären [59].

5.2.2 Die elektrochemischen Impedanzspektren der ORR

Bei den hier durchgeführten Messungen wird im kinetisch dominierten Bereich maßgeblich die Reaktion der Kathode (AFM-Spitze) untersucht. Dies ist eine Folge der unterschiedlichen Elektrodengrößen. Der Stromfluss durch beide Elektroden ist identisch und kann im kinetisch dominierten Bereich durch die Butler-Volmer Gleichung als exponentieller Zusammenhang zwischen Strom und Überspannung (siehe Gleichung (1)) beschrieben werden. Die aus der Butler-Volmer Gleichung für die jeweiligen Elektroden resultierenden Teilströme müssen identisch sein. Beide Teilströme werden stark von dem flächen-

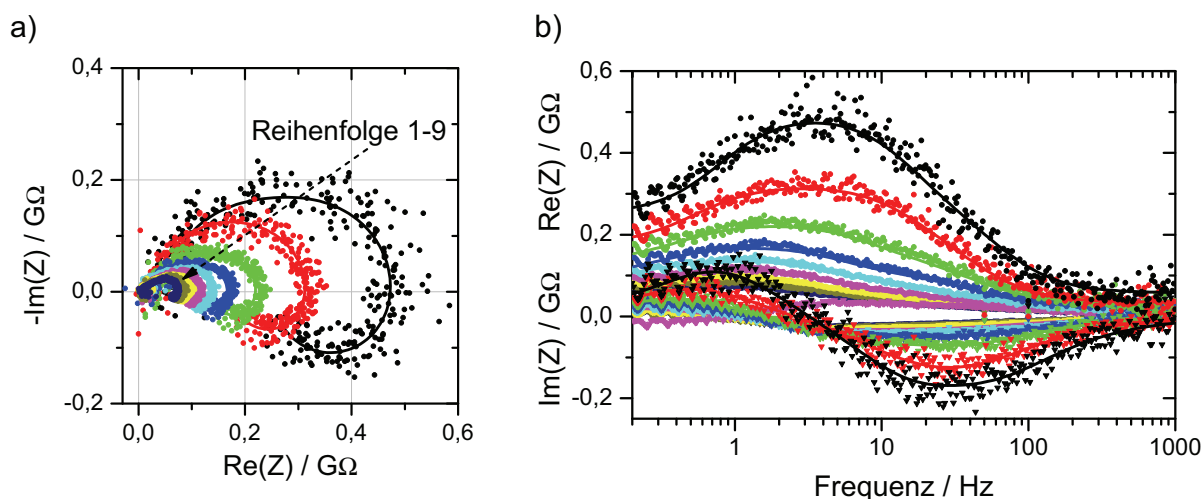


Abbildung 5.10: a) Darstellung der aus den in Abbildung 5.9 gezeigten Strom-Zeit-Kurven berechneten Impedanzspektren als Nyquist-Diagramm im Frequenzbereich von 0,2 Hz bis 1000 Hz. b) Darstellung der Impedanzspektren aus a) durch eine Auftragung des Real- und Imaginärteils als Funktion der Frequenz. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die simulierten Impedanzspektren.

abhängigen Austauschstrom i_0 bestimmt. Da die Kathode in diesem System um sechs Größenordnungen kleiner als die Anode ist, wird für die Kathode eine wesentlich höhere Überspannung benötigt um einen identischen Teilstrom wie an der Anode zu erreichen. Der Potentiostat kontrolliert die Überspannung durch die relative Änderung der Spannung zwischen den beiden Elektroden. Die höhere Überspannung an der Kathode entspricht einer höheren Impedanz und da die Kathode sechs Größenordnungen kleiner als die Anode ist, kann der Beitrag der Impedanz von der Anode vernachlässigt werden.

In Abbildung 5.10 a) sind die aus den in Abbildung 5.9 gezeigten Strom-Zeit-Kurven und den dazugehörigen Spannungssignalen im Bereich von 0,2 Hz bis 1000 Hz berechneten Impedanzspektren als Nyquist-Darstellung gezeigt. In b) sind die Real- und Imaginärteile der Impedanz als Funktion der Frequenz aufgetragen. Die simulierten Impedanzspektren sind als durchgezogene Linien in die Grafiken eingezeichnet. Das Nyquist-Diagramm zeigt zwei miteinander verschmolzene kapazitive Bögen und einen induktiven Bogen im niederfrequenten Bereich. Die zwei kapazitiven Bögen lassen sich bei späteren Messungen dieser Messreihe deutlich besser erkennen. Anhand von Abbildung 5.11, welche die letzte der Messung aus Abbildung 5.10 vergrößert zeigt, kann dies leicht verifiziert werden.

Im niederfrequenten Bereich (< 1 Hz) treten sowohl für den Real- als auch für den Imaginärteil der Impedanz Oszillationen auf. Im Nyquist-Diagramm äußern sich diese als kleine Spiralen, die in Abbildung 5.11 a) gut zu erkennen sind. In Abbildung 5.11 b) ist der Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 0,8 Hz des schwarz gezeichneten Impedanzspektrums

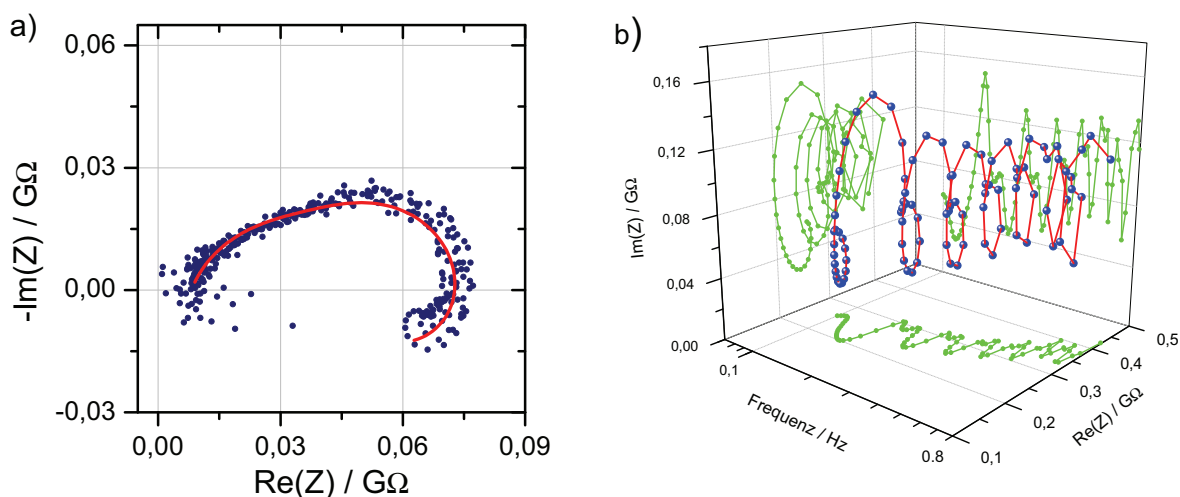


Abbildung 5.11: a) Vergrößerte Nyquist-Darstellung des letzten Impedanzspektrums aus Abbildung 5.10. b) Dreidimensionale Darstellung des niederfrequenten Bereichs des ersten Impedanzspektrums aus Abbildung 5.10.

aus Abbildung 5.10 dreidimensional dargestellt, wofür der Frequenzbereich hierfür erweitert wurde. Die Spiralen verlaufen von hoher zu niedriger Frequenz betrachtet gegen den Uhrzeigersinn. Der genaue Ursprung dieser Oszillationen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Dieses Verhalten tritt in allen Experimenten auf und daher ist es denkbar, dass es sich um einen Artefakt von der diskreten Fourier-Transformation handelt. Es ist aber auch möglich, dass nicht-lineare Effekte während der Messungen diese Oszillationen hervorrufen. Beispielsweise könnten elektrochemische oszillierende Reaktionen dafür verantwortlich sein. Eine weitere Erklärung lässt sich anhand anderer elektrochemischer Studien der ORR vermuten. Hierbei wurden zwei induktive Bögen bei Frequenzen bis zu 10 mHz beobachtet, die sich in manchen Fällen beim Übergang von dem einen zum anderen Bogen überschneiden [87]. Die hier berechneten Impedanzspektren sind auf eine Frequenz $> 0,1$ Hz beschränkt. Es ist daher denkbar, dass die Spiralen durch den Übergang von dem ersten zum zweiten induktiven Bogen hervorgerufen werden und diese gerade das Ende der hier bestimmten Spektren bilden.

Ähnliche Untersuchungen der ORR an Nafion[®] wurden unter Verwendung einer Mikroelektrode mit einem Durchmesser von 100 μm durchgeführt [88]. In dem kinetisch dominierten Bereich wurden im Impedanzspektrum zwei kapazitive Bögen beobachtet. Aufgrund einer Potenzialabhängigkeit des niederfrequenten Bogens wurde dieser der Faradayschen Reaktion zugeschrieben. Der hochfrequente kapazitive Bogen wies eine leicht abgeflachte Form auf und wurde der Membran zugeschrieben. Dieser Effekt lässt sich mithilfe eines konstanten Phasenelements (CPE) und eines parallel dazu geschalteten Ohmschen Widerstands beschreiben. Das CPE dient in diesem Fall zur Beschreibung der

kapazitiven Beiträge der Cluster in der Nafion®-Membran [88].

Eine andere Gruppe untersuchte die ORR auf Platin-Nanopartikeln in der aktiven Schicht der Elektrode [13]. Die gemessenen Impedanzspektren zeigten ebenfalls zwei kapazitive Bögen und zusätzlich einen niederfrequenten induktiven Bogen. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde der Damjanovic-Mechanismus für die ORR unter Wasserbildung durch experimentelle und theoretische Methoden nachgewiesen [13]. Durch die speziell gefertigten Proben war eine Untersuchung der Kinetik mit oder ohne Korrekturmöglichkeiten der Diffusionslimitierung möglich. Dies hatte zur Folge, dass die Impedanzspektren im niederfrequenten diffusionskontrollierten Bereich nicht maskiert waren und der durch die Relaxationen der adsorbierten Spezies bewirkte induktive Bogen im Nyquist-Diagramm zu beobachten war. Bei Veränderung der Parameter fand keine Veränderung des hochfrequenten kapazitiven Bogens statt und dieser wurde durch eine Parallelschaltung eines Ohmschen Kontaktwiderstandes mit einer Kontaktkapazität beschrieben. Der zweite kapazitive Bogen schrumpfte mit zunehmender Stromdichte, ansteigendem Partialdruck von Sauerstoff und zunehmender Aktivität der Protonen innerhalb der Membran und wurde auf Grund dessen der Faradayschen Reaktion zugeordnet [13].

Ortsaufgelöste elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde an einer segmentierten BZ durchgeführt [87]. Die beobachtete Leistungssteigerung vom Eingang zum Ausgang der Gase wurde einem Anstieg der relativen Feuchtigkeit aufgrund von Wasserbildung entlang der Gaskanäle zugeschrieben. Ein und in manchen Fällen zwei induktive Bögen wurden im niederfrequenten Bereich des elektrochemischen Impedanzspektrums für die ORR an der Kathode bei niedriger Feuchtigkeit und niedriger Stromdichte in einer reinen Sauerstoffatmosphäre beobachtet.

Aus diesen Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass die induktiven Bögen nur bei Abwesenheit der Diffusionslimitierung beobachtet wurden. In der Arbeit von Schneider *et al.* [87], wurde die Diffusionslimitierung durch das Austrocknen der Katalysatorschicht und den geringen Bedarf an Reagenzien (niedrige Stromdichte) gehemmt. Wird von einer Sauerstoff- zu einer Luftatmosphäre gewechselt, so verschwinden die induktiven Bögen, da die Diffusionshemmung wieder zunimmt.

Die AFM-Spitze kann aufgrund ihrer Größe als Nanode aufgefasst werden [31]. Durch die kleine Dimension lässt sie sich auch als Punktelektrode verstehen, welche nicht durch umgebendes Elektrodenmaterial oder Gasdiffusionsschichten wie bei einer typischen BZ beeinflusst ist. Diese Eigenschaften versprechen eine deutlich verbesserte Ortsauflösung, allerdings bringen solche Verbesserungen auch oftmals Nachteile mit sich, wie z. B. die schlecht definierte Kontaktfläche zwischen der Spitze und der Probe.

Für Ultramikroelektroden und Nanoden unterscheidet sich die Diffusion von der Gasphase zur Elektrode deutlich von der üblicherweise anwendbaren linearen Diffusion. In

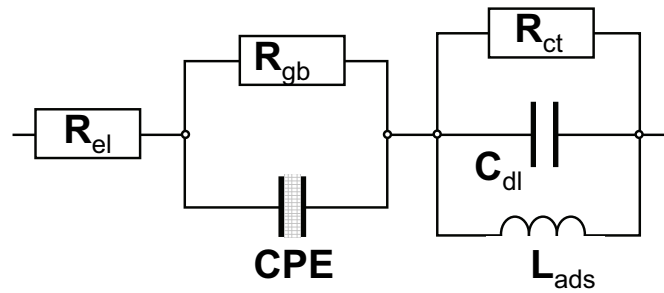


Abbildung 5.12: Ersatzschaltkreis zur Simulation der Impedanzspektren aus Abbildung 5.10

dem hier verwendeten Aufbau ist die Diffusion als Mischung aus zylindrischer und sphärischer Diffusion aufgrund des Kontakts der Elektrodenspitze mit der Membran zu betrachten. Die Transportgeschwindigkeit der elektrochemisch aktiven Spezies ist bei der zylindrischen und der (semi-)sphärischen Diffusion an Ultramikroelektroden sehr hoch. Dies führt zu einem Übergang vom diffusions-kontrollierten zum kinetisch-kontrollierten Prozess [32]. Diese im Vergleich zu makroskopischen Elektroden veränderte Diffusion bestätigt den hier beobachteten kinetisch dominierten Prozess. Es soll jedoch auch auf die Durchflussmenge von $17,5 \text{ ml min}^{-1}$ sowohl für die Kathode, als auch für die Anode hingewiesen werden. Zumindest in dem oberen Gasraum, welcher ausschließlich den Cantilever mit der Spitze in zentraler Lage enthält (siehe Abbildung 3.1), wird durch diesen Gasfluss eine Konvektion erzeugt, welche die Ausbildung einer ausgeprägten Diffusionsschicht verhindert. Durch die Überlagerung der zylindrischen/semi-sphärischen Diffusion mit dieser Konvektion kann die Diffusionslimitierung der elektroaktiven Spezies (Sauerstoff) in der Gasphase vernachlässigt werden. Der stöchiometrische Koeffizient S_{O_2} beträgt $0,46 \cdot 10^9$ (Formel (34)), was eine Verarmung des Sauerstoffs an der Elektrode praktisch ausschließt. Im Kapitel 5.2.3 wird gezeigt, dass dies für die hier relevanten Untersuchungen auch experimentell bestätigt werden kann.

Die elektrochemischen Impedanzspektren aus Abbildung 5.10 werden unter Verwendung des in Abbildung 5.12 gezeigten Ersatzschaltkreises simuliert. Wie sich anhand von Abbildung 5.10 und 5.11 a) verifizieren lässt, stimmen die gefitteten Impedanzspektren sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Der hochfrequente kapazitive Bogen wird mit einem Ohmschen Widerstand R_{gb} (gb, engl.: grain boundary) dargestellt, welcher parallel mit einem CPE geschaltet ist. Hierdurch wird die Relaxation der Nafion®-Membran analog zur Referenz [88] beschrieben. Im Kontext des Modells von Schmidt-Rohr beschreibt der Ohmsche Widerstand R_{gb} den Beitrag der Verbindungen zwischen den verschiedenen parallelen hydrophilen Bündeln sowie innerhalb einzelner hydrophiler Bündel, der stark vom Wassergehalt abhängig ist. Das Anschwellen der Bündel bei erhöhtem Wassergehalt

Tabelle 2: Übersicht der gefitteten Parameter für die Impedanzspektren aus Abbildung 5.10

Messung	$R_{ct}/M\Omega$	C_{dl}/pF	L_{ads}/MH	$R_{el}/M\Omega$	$R_{gb}/M\Omega$	CPE	
						C_{gb}/pF	γ
1	222	43	47	58	194	13	1,0 [†]
2	137	66	42	35	142	24	1,0 [†]
3	85	211	35	34	101	36	1,0 [†]
4	68	402	37	25	74	48	1,0 [†]
5	54	577	37	12	71	30	0,82
6	40	984	27	13	61	52	0,84
7	36	1222	31	9	51	53	0,80
8	32	1068	37	11	40	99	0,77 [†]
9	27	1793	24	8	39	77	0,76

[†] Während des Fitvorgangs wurde dieser Parameter konstant gehalten.

führt zu verbesserten Diffusionspfaden der Protonen und somit zu einem Absinken des R_{gb} . Tabelle 2 stellt alle gefitteten Parameter der Impedanzspektren aus Abbildung 5.10 gegenüber. Aus ihr lässt sich entnehmen, dass der Wert von R_{gb} während der Messreihe kontinuierlich abnimmt. Durch die Anreicherung von Produktwasser an der Kathodenseite steigt der Wassergehalt in der Membran und R_{gb} sinkt. Das CPE beschreibt die Verteilung der verschiedenen Kapazitäten aufgrund der verschiedenen internen Grenzflächen, zeigt aber während der Messreihe nur einen leichten Anstieg. Es wurde auch versucht, den hochfrequenten Bogen mit einem typischen Kondensator anstatt des CPEs zu fitten ($\gamma = 1$, siehe Gleichung 26), allerdings war dies ausschließlich für die ersten vier Messungen der Messreihe möglich, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Für die anderen Spektren ist der hochfrequente kapazitive Bogen abgeflacht, was sich in den Werten von $\gamma < 1$ widerspiegelt. Diese Verzerrung ist für die späteren Messungen der Messreihe am stärksten ausgeprägt (siehe Abbildung 5.11 a). Es ist möglich, dass dieser Effekt bereits bei den ersten Messungen der Serie auftritt, aber durch den zweiten kapazitiven Bogen maskiert oder durch das eher schlechte Signal-Rausch-Verhältnis für die ersten Messungen verschleiert wird.

Der zweite kapazitive Bogen und der induktive Bogen, welche die ORR-Kinetik repräsentieren, werden durch die Doppelschichtkapazität, welche durch den Kondensator C_{dl} beschrieben wird, parallel zum Ohmschen Durchtrittswiderstand R_{ct} und der Spule L_{ads} , welche die Relaxation der Zwischenstufen-Spezies an der Elektrode repräsentiert, dargestellt. Im Gegensatz zur Beschreibung der Membranphänomene wird für die Doppelschichtkapazität kein CPE benötigt. Ein einfacher Kondensator beschreibt die Spektren

sehr gut, was vermutlich mit den Eigenschaften der Grenzfläche zwischen der Spitze und der Membran zusammenhängt. Diese ist sehr klein, sodass lokale Inhomogenitäten der Doppelschichtkapazität die beobachtete Kapazität nur marginal beeinflussen.

Der Elektrolytwiderstand wird durch den Ohmschen Widerstand R_{el} repräsentiert. Während der Messreihe sinkt der Elektrolytwiderstand R_{el} von 58 M Ω auf 8 M Ω ab. Dieses Verhalten ist bereits aus der Diskussion der Strom-Zeit-Kurven in Abbildung 5.9 hervorgegangen und wird durch diese Werte bestätigt. Vermutlich rührt dieser Effekt von einem höheren Wassergehalt, aufgrund der Anreicherung von Produktwasser auf der Kathodenseite, innerhalb der Membran her. Der Durchtrittswiderstand sinkt ebenfalls innerhalb der Messreihe, was auf einen höheren Wassergehalt an der Elektrodenspitze zurückzuführen sein könnte. Dieser Zusammenhang des Wassergehalts und des Durchtrittswiderstands wurde in einer temperaturabhängigen Studie berichtet [83] und wird in Kapitel 5.1 für die Wasserstoffbildungsreaktion direkt beobachtet.

Die Doppelschichtkapazität weist einen starken Anstieg von 43 pF auf fast 1800 pF auf. Da die Kathode sehr klein ist, kann der starke Anstieg nicht ausschließlich durch eine stärkere Ausbildung oder bessere Umorientierung der Doppelschicht erklärt werden. Die exakte Größe der Kontaktfläche zwischen der Spitze und der Nafion[®]-Oberfläche ist in diesem Experiment unbekannt. Daraus folgt, dass die angegebenen Werte in Tabelle 2 absolut und nicht auf die Fläche normiert sind und ein Anstieg der Kontaktfläche die starke Zunahme der Doppelschichtkapazität C_{dl} während der Messreihe erklären könnte. Die Zunahme der Kontaktfläche kann durch zwei Effekte zustande kommen. Erstens wird die Membran durch den zunehmenden Wassergehalt weicher. Da die Kontaktkraft für alle Messungen konstant gehalten wird, taucht die Elektrode tiefer in die Membran ein. Zweitens kann sich ein Wassertropfen ansammeln und an der Elektrode anlagern, wodurch die Fläche der Doppelschicht vergrößert wird. Des Weiteren kann der Anstieg der Kontaktfläche durch eine Pseudokapazität begleitet werden, womit sich diese hohen Kapazitäten erklären ließen [38]. Die Induktivität L_{ads} bleibt während der Messreihe nahezu konstant, was auf eine Unabhängigkeit der Relaxation der adsorbierten Spezies von der variierenden Wasserverteilung hindeutet.

5.2.3 Der Einfluss des Sauerstoffgehalts in der Gasatmosphäre

In Kapitel 5.2.2 wird die Irrelevanz einer durch die Verarmung der Edukte in der Gasphase hervorgerufene Diffusionshemmung für dieses System bereits im Hinblick auf das experimentelle Setup und das veränderte Diffusionsfeld der AFM-Spitze diskutiert. In diesem Kapitel wird hierfür der experimentelle Beweis erbracht, indem der Sauerstoffgehalt systematisch variiert wird. Der Gesamtvolumenstrom wird konstant gehalten und durch Erhöhen des Stickstoffflusses und Erniedrigen des Sauerstoffflusses wird der Sauerstoffge-

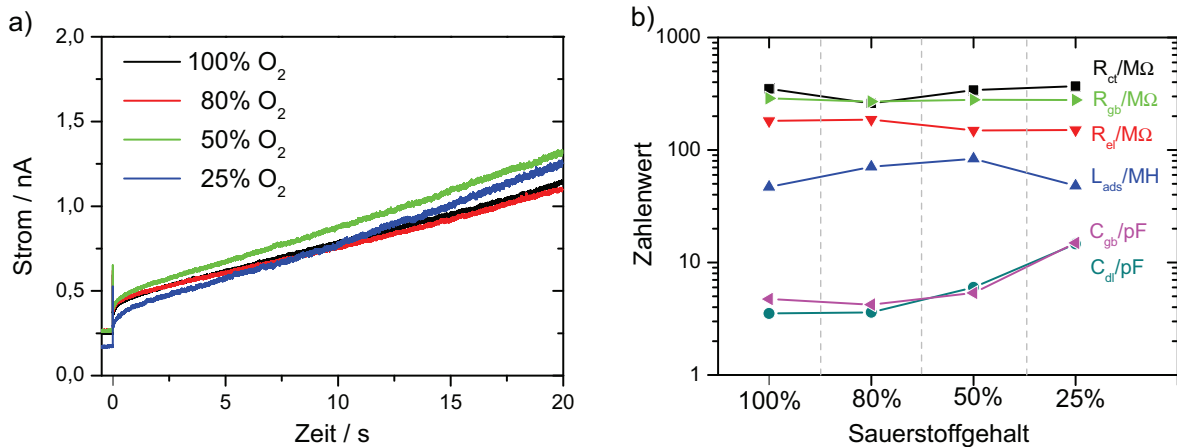


Abbildung 5.13: a) Die Strom-Zeit-Kurven werden bei jeweils unterschiedlichem Sauerstoffgehalt als Antwort auf einen Spannungssprung von 1,3 V auf 1,4 V gemessen. Es ist kein signifikanter Unterschied zu beobachten. b) Simulierte Parameter der aus den Transienten aus a) berechneten Impedanzspektren.

halt eingestellt.

Für diese Untersuchungen werden mehrere Messreihen ähnlich zu denen aus Abbildung 5.9 durchgeführt. Aufgrund der bereits beschriebenen Hysterese für die Strom-Zeit-Kurven ist ein direkter Vergleich der Messreihen nicht zu realisieren. Es werden daher einzelne Strom-Zeit-Kurven miteinander verglichen, die vergleichbare Ströme aufweisen. In Abbildung 5.13 a) sind vier Strom-Zeit-Kurven von jeweils verschiedenen allerdings nacheinander auf einer Nafion®-212-Membran gemessenen Messreihen gezeigt. Der Sauerstoffgehalt wird durch Einstellen von vier verschiedenen Volumenstromanteilen variiert: 25%, 50%, 80% und 100%. Die Messreihen werden mit einem Spannungssprung von 1,3 V zu 1,4 V durchgeführt, was auch den im Vergleich zu Abbildung 5.9 unterschiedlichen Stromverlauf bedingt. Da die Messungen jedoch direkt miteinander verglichen werden, spielt dies hier keine Rolle. Die relative Feuchtigkeit beträgt für alle Messungen zwischen 69% und 70% bei konstantem Gesamtvolumenstrom. Die gezeigten Kurven weisen geringe Unterschiede in der Steigung des Stromanstiegs und in dem Stromwert vor dem Spannungspuls auf. Es ist jedoch kein signifikanter Unterschied zu erkennen.

Um dies zu verdeutlichen, werden für alle gezeigten vier Messungen die Impedanzspektren im Frequenzbereich von 0,2 Hz bis 1000 Hz berechnet und unter Verwendung des in Abbildung 5.12 gezeigten Ersatzschaltkreises simuliert. Die erhaltenen Parameter sind in Abbildung 5.13 b) der besseren Übersichtlichkeit wegen logarithmisch als Funktion des Sauerstoffgehalts aufgetragen und im Anhang in Tabelle 7 aufgelistet. Für keinen der simulierten Parameter ist eine signifikante Abweichung zu beobachten. Die auftretenden Schwankungen sind den Abweichungen durch die verschiedenen lokalen Bedingungen an den unterschiedlichen Positionen zuzuschreiben, da nicht davon ausgegangen werden

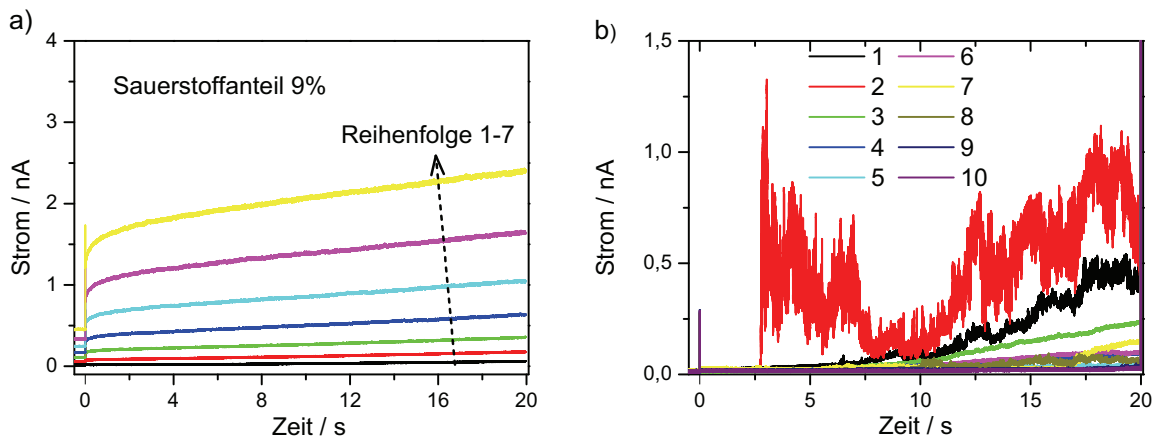


Abbildung 5.14: a) Resultierende Strom-Zeit-Kurven eines Spannungssprungs von 1,2 V auf 1,3 V mit einem Sauerstoffanteil von 9% in der Gasphase. b) Resultierende Strom-Zeit-Signale eines Spannungssprungs von 1,2 V auf 1,3 V in einer reinen Stickstoffatmosphäre mit einer relativen Feuchtigkeit von 89%.

kann, dass die Messungen exakt an der gleichen Position durchgeführt werden konnten. Dies wird zwar durch die aufeinanderfolgenden Messreihen versucht, allerdings ist es sehr wahrscheinlich, dass während der Einstellung des Sauerstoffgehalts zwischen den Messreihen Schwankungen der Feuchtigkeit auftreten, welche zu einer Unschärfe der Ortsstabilität führen.

Vermutlich ist der Sauerstoffgehalt, der bei all diesen Messreihen über dem der Luft liegt noch zu hoch um einen sichtbaren Effekt hervorzurufen. Der Sauerstoffanteil wird daher weiter auf einen Volumenflussanteil von 9% gesenkt und es werden weitere Messungen durchgeführt. Eine dieser Messreihen ist in Abbildung 5.14 a) gezeigt. Die relative Feuchtigkeit beträgt während dieser Messungen 72% und der Spannungssprung wird von 1,2 V auf 1,3 V ausgeführt. Die Ströme erreichen Werte in der Größenordnung von Nanoampere, was in guter Übereinstimmung mit den Messungen aus Abbildung 5.9 bei einem ähnlichen RH-Wert und gleichem Spannungssprung ist. Auffällig ist der kleine Kapazitätspeak, welcher allerdings auch für andere Messreihen nicht immer so deutlich ausgeprägt ist wie in Abbildung 5.9 und diese Beobachtung daher nicht der Gasatmosphäre zugeschrieben wird. Auch bei einem Sauerstoffanteil von 9% ist kein Einfluss der Diffusionshemmung aufgrund der Gasphase zu erkennen.

Um zu untersuchen, wie das System auf die Abwesenheit von Sauerstoff reagiert, wird wiederum eine Messreihe in einer reinen Stickstoffatmosphäre bei einer sehr hohen Feuchtigkeit von 89% RH durchgeführt. Die resultierenden Strom-Zeit-Signale sind in Abbildung 5.14 b) gezeigt. Die Nummern repräsentieren die Reihenfolge der Messungen. Es ist offensichtlich, dass kein den zuvor für die Sauerstoffatmosphäre beobachteten Strom-Zeit-Kurven ähnliches Signal beobachtet wird. Für die erste Messung wird zwar ein ansteigen-

der Strom detektiert, allerdings kollabiert dieses Strom-Zeit-Signal bereits während der zweiten Messung. Für die nachfolgenden Messungen nimmt der Strom sukzessive ab. Der Grund für den beobachteten Stromfluss könnte auf noch im Wasser gelösten Sauerstoff zurückzuführen sein.

Aus diesen Messungen wird klar, dass für dieses System die Diffusionshemmung in der Gasphase erst unterhalb von einem Volumenstromanteil von 9% auftritt. Aufgrund der Diskussion in Kapitel 5.2.2 ist sogar anzunehmen, dass die Diffusionshemmung in der Gasphase erst bei sehr kleinen Sauerstoffanteilen zu beobachten sein wird.

5.3 Untersuchungen eines Brennstoffzellen-ähnlichen Systems

5.3.1 Die galvanische Zelle in der elektrochemischen Rasterkraftmikroskopie

Nachdem verschiedene Messungen in der Wasserstoffatmosphäre und in der Sauerstoffatmosphäre erfolgreich durchgeführt und gut verstanden sind, wird ein großer Schritt hin zu einer realen BZ gemacht. Der Anode wird befeuchteter Wasserstoff und der Kathode (AFM-Spitze) befeuchteter Sauerstoff zugeführt. Es entsteht ein Galvanisches Element, welches sich eklatant von den zuvor untersuchten Elektrolyse-Systemen unterscheidet.

Wird die Spitze des AFMs (Kathode) in solch einer Konfiguration auf einer protonenleitenden Position platziert, so sollte aufgrund des durch die Gase entstehenden Galvanischen Elements ein Stromfluss im äußeren Stromkreis ohne Anlegen einer zusätzlichen Spannung detektiert werden. Allerdings stellt sich bei ersten Messungen heraus, dass zumindest eine kleine Spannung angelegt werden muss, um einen externen Strom zu detektieren. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit berichteten lokalen Flächenmessungen mittels AFM an einem Wasserstoff-Luft-System [58]. Den Autoren zufolge ist eine zusätzliche angelegte Spannung von 0,5 V erforderlich, um die Aktivierungsenergie der Faradayschen Elektrodenreaktion und den Diffusionswiderstand der Protonen durch die hydrophilen Kanäle der Membran zu überwinden [58].

Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, werden Flächenmessungen mit befeuchtetem Wasserstoff an der Anode und befeuchtetem Sauerstoff an der Kathode bei einer relativen Feuchtigkeit von 77% durchgeführt. Es wird die identische Fläche von $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ einer Nafion®-212-Membran mehrfach mit unterschiedlichen angelegten Spannungen vermessen. Die linke Spalte von Abbildung 5.15 zeigt die mit einer Kontaktkraft von 10 nN gemessenen Topographien. Anhand dieser vier Messungen ist leicht zu verifizieren, dass die identische Fläche vermessen wird. Während dieser Messreihe findet eine leichte Änderung der Topographie statt. Diese führt zu einer minimalen Erhöhung der maximalen Höhe und zu einem geringen Anstieg der mittleren Rauheit von $r_a=2,9 \text{ nm}$ auf $r_a=3,5 \text{ nm}$. Die Hauptmerkmale der Topographie bleiben jedoch über die gesamte Messreihe erhalten und es kann von einer sehr guten Reproduzierbarkeit gesprochen werden.

Die orts aufgelösten und simultan gemessenen lokalen Protonen-Ströme sind in der rechten Spalte von Abbildung 5.15 gezeigt. In der ersten Messung mit einer angelegten Spannung von 0,0 V sind nur sehr kleine Stromsignale zu erkennen. Mit zunehmender angelegter Spannung steigt der Strom deutlich an, wie anhand der elektrochemischen Kinetik zu erwarten ist. Hierbei ist es wichtig, dass die externe angelegte Spannung seriell mit der Zelle geschaltet ist und sich die externe Spannung und die durch das elektrochemische Potenzial der Zelle erzeugte Spannung addieren.

Bei einer angelegten Spannung von 100 mV treten deutliche ortsabhängige Stromsignale

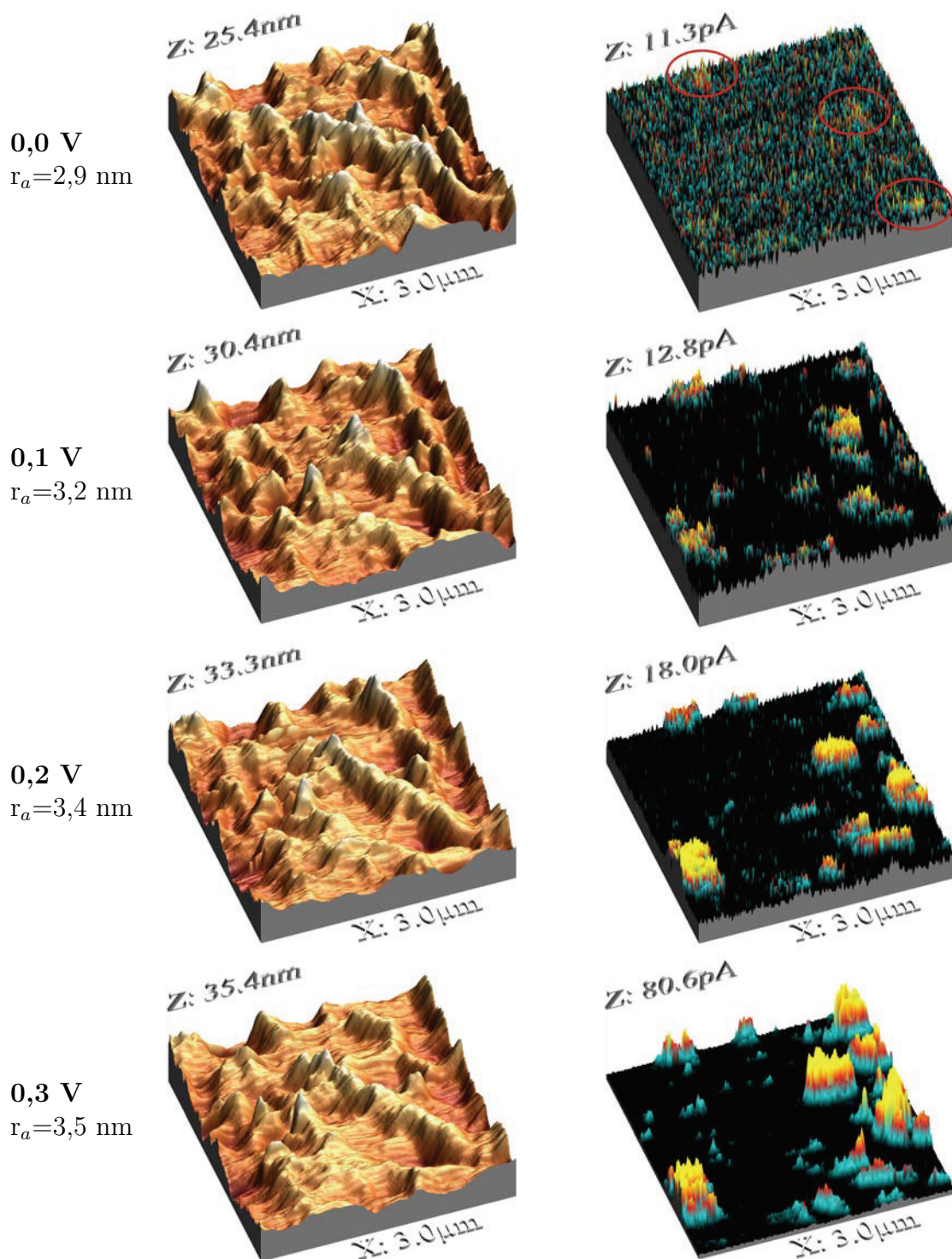


Abbildung 5.15: Flächenmessungen einer Nafion®-212 Membran in einer BZ-ähnlichen Konfiguration. Die linke Spalte zeigt die gemessenen Topographien für verschiedene angelegte Spannungen. Die rechte Spalte stellt die simultan detektierten lokalen Protonen-Ströme dar. Die roten Markierungen weisen auf sehr niedrige lokale Protonen-Ströme hin.

auf, welche mit zunehmender Spannung weiter ansteigen. Dieses BZ-ähnliche System funktioniert also prinzipiell, wenn die Spitze den Stromkreis schließt, allerdings ist der Strom sehr klein und kann nicht ohne zusätzliche angelegte Spannung aufgelöst werden. Aus Flächenmessungen ohne externe angelegte Spannung in einer befeuchteten Wasserstoff- und Sauerstoffatmosphäre wird das Rauschen des Stromsignals auf einen Bereich von 3 bis 4 pA bestimmt. Um bei den Flächenmessungen einen signifikanten Strom zu detektieren, muss der Strom pro Pixel diesen Wert überschreiten.

In Abbildung 5.16 a) ist eine schematische Skizze der AFM-Datenerfassung für Flächenmessungen gezeigt. Während einer solchen Messung können mit dem hier verwendeten AFM maximal 512 Punkte in einer Linie gemessen werden. Um eine quadratische Fläche zu vermessen werden 512 Linien abgerastert, woraus sich eine Gesamtzahl der Datenpunkte von 262 144 Punkten ergibt. Die Größe einer solchen Messfläche wird durch die Variation der Abstände zwischen den Punkten und den Reihen eingestellt, die gemessene Datenpunktzahl bleibt dabei jedoch konstant.

Für eine makroskopische BZ ist 1 A cm^{-2} eine typische Stromdichte [11]. Dies entspricht $10 \text{ nA } \mu\text{m}^{-2}$. Wird angenommen, dass diese Stromdichte durch identische Beiträge der 262 144 Datenpunkte einer vermessenen Fläche von $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ zustande kommt, so resultiert daraus ein Strom pro Pixel von 0,038 pA. Dieser Wert liegt zwei Größenordnungen unter der Nachweisgrenze und könnte daher mit dem hier verwendeten Setup nicht gemessen werden. Aus Abbildung 5.15 und aus anderen Untersuchungen [59, 60] geht her-

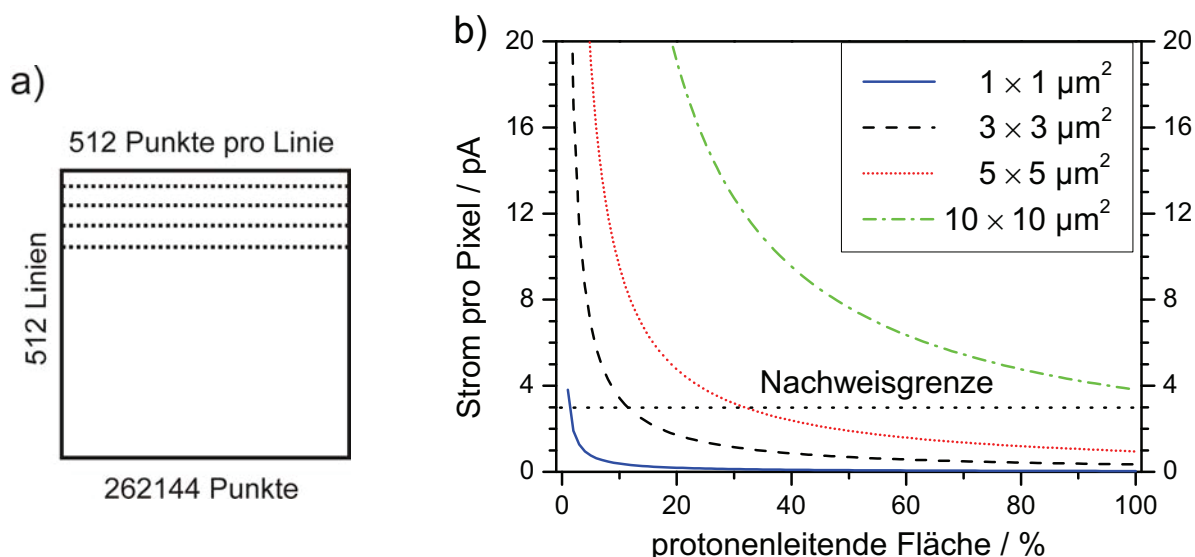


Abbildung 5.16: a) Schematische Darstellung der Datenerfassung bei einer Flächenmessung des hier verwendeten AFMs. b) Darstellung des Strom-pro-Pixel-Werts als Funktion der aktiven Oberfläche für verschiedene typische Messflächen. Der Strom-pro-Pixel-Wert kann unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

vor, dass eine inhomogene Verteilung der aktiven Bereiche auf der Nafion[®]-Oberfläche vorliegt und nur ein Teil der Oberfläche zu der makroskopischen Stromdichte beiträgt. Trägt beispielsweise nur ein Fünftel der Datenpunkte zu der makroskopischen Stromdichte bei, so erhöht sich der Stromwert pro Pixel auf 0,19 pA. Der funktionale Zusammenhang des Stroms pro Pixel gegen den Anteil der Fläche, der zur Stromdichte beiträgt, ist in Abbildung 5.16 b) als blaue Linie eingezeichnet. Bei der Berechnung wird für alle protonenleitenden Bereiche der identische Wert angenommen. Wird die vermessene Fläche bei gleichbleibender makroskopischer Stromdichte vergrößert, so führt dies zu einer Erhöhung des Strom-pro-Pixel Wertes und kann zur Überschreitung der Nachweisgrenze führen.

Die Nachweisgrenze ist in Abbildung 5.16 b) als gepunktete Linie bei 3 pA eingezeichnet. Für einen niedrigen Anteil der leitenden Fläche ist es förderlich die Messfläche zu erhöhen, um die Nachweisgrenze zu überschreiten. Zur Verifikation dieses Verhaltens wird in der Messung der lokalen Protonen-Ströme mit einer angelegten Spannung von 0,1 V ein Grenzwert bei 3 pA knapp über dem Rauschen gewählt. Der daraus resultierende Anteil der protonenleitenden Fläche beträgt 5%. Bei höherer angelegter Spannung variiert dieser Wert für die gezeigten Messungen kaum und kann daher zum Vergleich herangezogen werden. Aus Abbildung 5.16 b) folgt für diesen Flächenanteil bei einer Messfläche von $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ein Strom-pro-Pixel Wert von 6,9 pA, der knapp über der Nachweisgrenze liegt. Dieser Befund ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Messung ohne angelegte Spannung aus Abbildung 5.15, da die detektierten Stromsignale um diesen Wert liegen und gerade noch von dem Rauschen unterschieden werden können. Drei dieser Bereiche sind in Abbildung 5.15 durch eine rote Umrandung markiert.

Das hier entwickelte Konzept besitzt nur Gültigkeit, solange der Abstand zwischen zwei Messpunkten kleiner als der doppelte Radius der vermuteten kreisförmigen Kontaktfläche zwischen der Membran und der Spitze ist. Überlappen zwei benachbarte Kontaktflächen aufgrund der größeren Messfläche und des somit größeren interzirkulären Abstands nicht mehr, so ist der Strom pro Pixel unabhängig von dem diskutierten Größeneffekt und ausschließlich durch die Verteilung der aktiven Flächen auf der Membranoberfläche bestimmt. Wird ein Kontaktradius von 10 nm angenommen, wird dieses Limit bei einer Linienlänge von 10,24 μm erreicht.

Das hier entwickelte Konzept basiert auf sehr einfachen Annahmen, wie z. B. des konstanten lokalen Protonen-Stroms pro Messpunkt und der kreisförmigen Kontaktfläche. Die gute Beschreibung der experimentellen Befunde ist daher umso bemerkenswerter. Des Weiteren erklärt es zumindest qualitativ die Notwendigkeit einer externen angelegten Spannung für dieses Galvanische Element und zeigt, dass der BZ-ähnliche Aufbau prinzipiell funktioniert und eine spontane elektrochemische Umsetzung bei geschlossenem Stromkreis stattfindet.

5.3.2 Die positionsaufgelöste Untersuchung der Membran

Auf einer Nafion®-117-Membran werden chronoamperometrische Experimente mit unterschiedlichen Spannungssprüngen auf verschiedenen Positionen durchgeführt, welche im Folgenden Position 1 und Position 2 genannt werden. Der Kathode wird befeuchteter Sauerstoff und der Anode befeuchteter Wasserstoff mit einem RH-Wert von jeweils 62% zugeführt. An beiden untersuchten Positionen wird jeweils die identische Messreihe durchgeführt. Alle Messungen werden ohne angelegte Spannung gestartet und erreichen obere Spannungswerte zwischen 0,1 V und 1,0 V, wobei die Amplitude jeder folgenden Messung um 100 mV erhöht wird. Alle Strom-Transienten der Messreihe von Position 2 sind in Abbildung 5.17 a) gezeigt. Die angegebene Spannung gibt jeweils den Wert nach dem Spannungssprung an. Wie bereits für die Wasserstoffatmosphäre gezeigt, können die Polarisationskurven aus den Messreihen extrahiert werden [28]. Die gepunktete Linie nach 20 s in Abbildung 5.17 a) gibt die Stelle an, an welcher die Kurve für Position 2 extrahiert wurde. Nach dieser Zeit ist der Strom nahezu konstant und die extrahierte Polarisationskurve stellt einen Gleichgewichtszustand dar. Die Polarisationskurven von Position 1 und Position 2 sind in Abbildung 5.17 b) gegenübergestellt. Diese Kurven unterscheiden sich deutlich von denen einer typischen Wasserstoff-Sauerstoff-BZ (siehe Abbildung 2.2). Bei einer PEFC dominiert die elektrochemische Kinetik die Form der Polarisationskurve bei niedriger Stromdichte, wohingegen die Diffusionslimitierung bei hoher Stromdichte auftritt. Zwischen diesen beiden Bereichen fällt die Kurve durch den Ohmschen Widerstand der Zelle nahezu linear ab. Der Elektrolyt liefert hierbei den größten Ohmschen Beitrag.

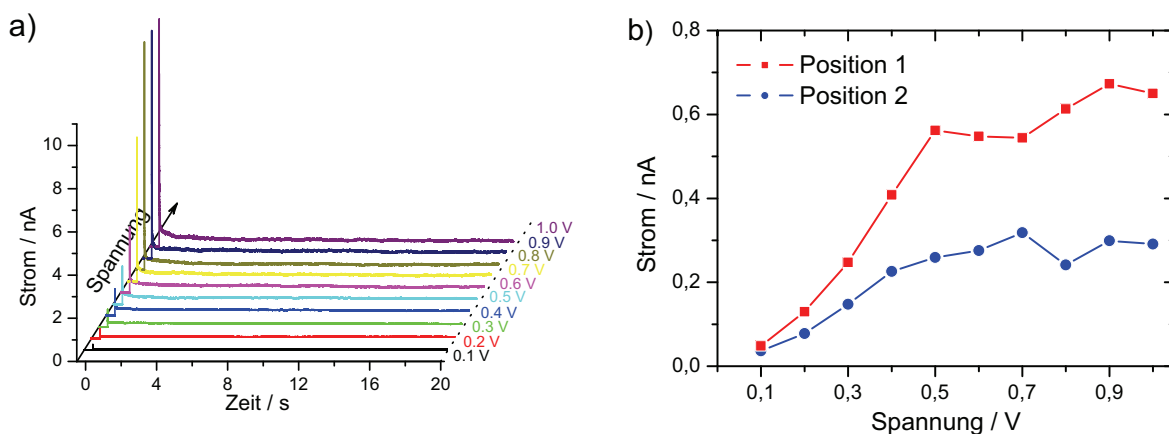


Abbildung 5.17: a) Strom-Zeit-Kurven, welche als Antwort auf verschiedene Spannungssprünge, ausgehend von 0 V zu den in der Grafik angegebenen Spannungswerten in einem BZ-ähnlichen Aufbau detektiert werden (Position 2). b) Aus der Messreihe in a) bei 20 s extrahierte Polarisationskurve zusammen mit der Polarisationskurve einer identischen Messreihe von Position 1 ebenfalls nach 20 s Messdauer.

In den Polarisationskurven in Abbildung 5.17 b) ist der typische Verlauf der Diffusionslimitierung für hohe Überspannungen ($U > 0,7$ V) jeweils deutlich zu erkennen. Ein exponentiell ansteigender kinetisch dominierter Bereich bei niedriger Überspannung wie z. B. in der Wasserstoffatmosphäre (siehe Abbildung 5.2) ist nicht zu beobachten. Vermutlich wird die Aktivierungsenergie der Elektrodenkinetik bereits durch das elektrochemische Potenzial des Galvanischen Elements aufgebracht. Des Weiteren zeigt eine genauere Analyse der Strom-Transienten mit niedriger Überspannung, dass das für die ORR charakteristische Minimum (siehe Abbildung 5.9) kurz nach der kapazitiven Stromspitze nicht auftritt. Es wird also ausschließlich der Ohmsche Bereich und der diffusionskontrollierte Bereich in der Polarisationskurve beobachtet, worauf auch die Abwesenheit des niederfrequenten induktiven Bogens der ORR im Nyquist-Diagramm hindeutet (siehe Abbildung 5.19).

Aus den Polarisationskurven in Abbildung 5.17 b) ist offensichtlich, dass der lokale Protonen-Strom an Position 1 wesentlich größer als an Position 2 ist. Dies gilt nicht nur für eine Messzeit von 20 s, sondern für die gesamte Messdauer, wie sich anhand des Vergleichs von ausgewählten Kurven mit Spannungssprüngen zu 0,2 V, 0,5 V und 0,8 V in Abbildung 5.18 leicht erkennen lässt. Der unterschiedliche lokale Protonen-Strom spiegelt die Inhomogenität der protonenleitenden Bereiche von Nafion® auf dieser Längenskala wider. Beide Messreihen wurden mit der identischen Kontaktkraft unter den gleichen Bedingungen nur an verschiedenen Positionen der Membran gemessen. Daher wird diese unterschiedliche Aktivität der lokalen Morphologie der Nafion®-Membran zugeschrie-

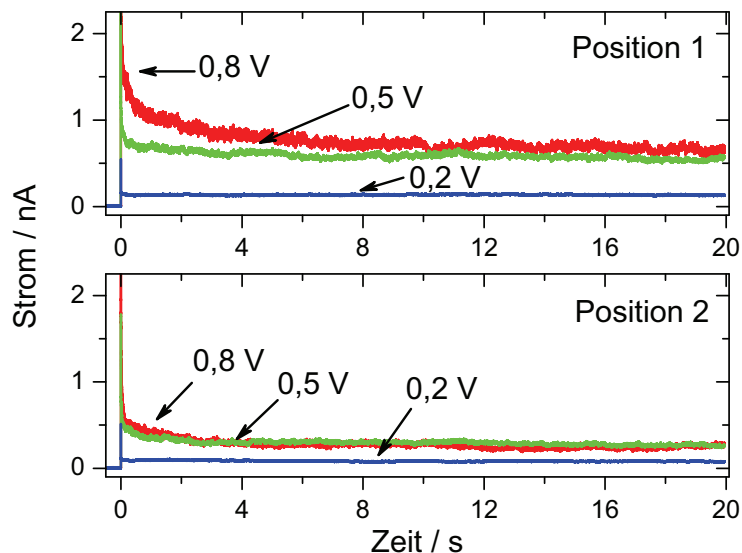


Abbildung 5.18: Strom-Transienten als Antwort auf verschiedene Spannungssprünge in Abhängigkeit der Position. An Position 1 ist der lokale Protonen-Strom deutlich höher als an Position 2, was die Inhomogenität der protonenleitenden Bereiche von Nafion® widerspiegelt.

ben. Natürlich ist anzunehmen, dass nach dem Positionswechsel kleine Veränderungen der Kontaktfläche zwischen der Spitze und der Membran aufgrund des nicht ideal elastischen Verhaltens von Nafion® entstehen, aber aufgrund der in Kapitel 4.3 bestimmten guten Reproduzierbarkeit der relativen Fehler verschiedener Positionen, können diese Effekte vernachlässigt werden.

5.3.3 Die elektrochemischen Impedanzspektren

Von den Strom-Zeit-Kurven bei 0,5 V und 0,8 V aus Abbildung 5.18 und den zugehörigen Spannungssignalen werden die Impedanzspektren im Bereich von 0,2 Hz bis 1000 Hz berechnet. Die Real- und Imaginärteile der Impedanz sind in Abbildung 5.19 als Funktion der Frequenz und als Nyquist-Diagramm aufgetragen.

Die gefitteten Impedanzspektren, welche als Linien in Abbildung 5.19 eingezeichnet sind, werden anhand des in Abbildung 5.20 gezeigten Ersatzschaltkreises simuliert. In diesem Ersatzschaltkreis repräsentiert R_{el} den Ohmschen Elektrolytwiderstand und R_{ct} stellt den Durchtrittswiderstand dar. Die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht wird mithilfe eines Kondensators C_{dl} beschrieben. N repräsentiert ein Nernst-Diffusionselement und hochfrequente Induktivitäten werden durch die Spule L beschrieben. Der Ersatzschaltkreis ist prinzipiell mit dem für die Wasserstoffmessungen bei moderater und hoher Überspannung identisch, außer dass die Induktivitäten auch bei einem Spannungssprung von 0,5 V trotz eher niedriger relativer Feuchtigkeit auftreten. Die gefitteten Parameter sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Bei Messungen mit identischem Spannungssprung ist zu erwarten, dass die Durchtrittswiderstände nahezu identisch sind. Die Änderungen des Durchtrittswiderstands als Funktion der angelegten Spannung weisen in der Wasserstoffatmosphäre außerhalb des kinetisch dominierten Bereichs ebenfalls nur kleine Veränderungen auf (siehe Abbildung 5.6). Wie anhand Tabelle 3 verifiziert werden kann, weisen die zwei Durchtrittswiderstände von 233 M Ω und 277 M Ω keine allzugroße Differenz auf. Die geringe Abweichung kann auf verschiedene Effekte zurückgeführt werden. Zum einen können die Größen der Kontaktflächen trotz konstanter Kontaktkraft leicht voneinander abweichen und zum anderen kann auch die unterschiedliche lokale Feuchtigkeit der Membran [83] eine Abweichung hervorrufen. Das Verhältnis beider Durchtrittswiderstände der Messungen liegt jedoch sehr nahe bei 1.

Die elektrochemische Doppelschichtkapazität ist stark von der lokalen Umgebung der Spitze des AFMs abhängig. Daher wird für die Doppelschichtkapazität eine starke Ortsabhängigkeit auf dieser Längenskala erwartet. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Kontaktfläche sehr klein ist und dass sich diese Änderung nur in kleinen absoluten Werten auswirkt. Aus Tabelle 3 geht hervor, dass die Kapazität Werte zwischen 15 pF und

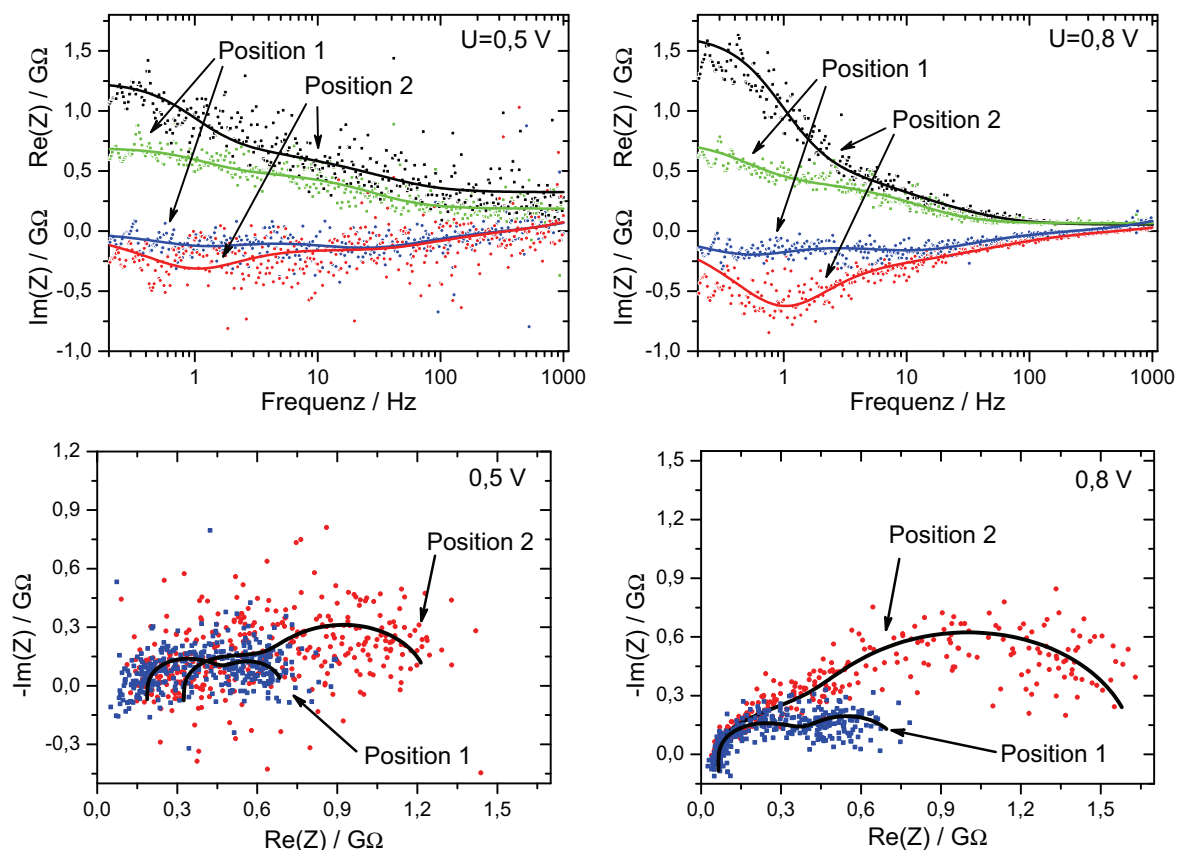


Abbildung 5.19: Der Real- und Imaginärteil der aus Abbildung 5.18 für Spannungssprünge zu 0,5 V (links) und 0,8 V (rechts) berechneten Impedanzspektren sind als Funktion der Frequenz und als Nyquist-Diagramm aufgetragen. Die mithilfe des Ersatzschaltkreises aus Abbildung 5.20 simulierten Impedanzspektren sind als Linien eingezeichnet.

37 pF aufweist. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit denen der Wasserstoffatmosphäre. Für die relativen Feuchtigkeiten von 47% und 71% werden Werte von 5 pF bis 20 pF für die gleichen Spannungssprünge erhalten (siehe Anhang A.4). Für den Spannungssprung zu 0,8 V ist das Verhältnis beider Kapazitäten mit 2,3 eher hoch. Dies folgt aus dem starken Einfluss der Änderung der kleinen Kapazitätswerte auf das Verhältnis, es spielt hier jedoch keine wichtige Rolle.

Der Realteil der Impedanz an Position 2 mit einem Spannungssprung von 0,5 V ist zu höheren Werten verschoben. Dies entspricht der Verschiebung des Schnittpunkts des Spektrums mit der x-Achse von Position 2 gegenüber Position 1 in Abbildung 5.19 zu höheren Impedanzwerten. Diese Verschiebung ist das Ergebnis eines fast doppelt so großen Elektrolytwiderstands an Position 2. Die Elektrolytwiderstände für die Spannungssprünge zu 0,8 V sind an beiden Positionen deutlich kleiner als die der Spannungssprünge zu 0,5 V. Das abnehmende Verhalten des Elektrolytwiderstands mit zunehmendem Spannungssprung wurde bereits für die Wasserstoffatmosphäre diskutiert und auf einen po-

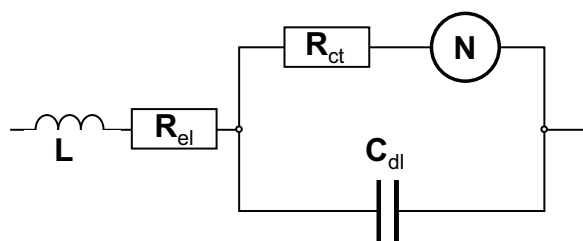


Abbildung 5.20: Ersatzschaltkreis zum Fitten der Spektren aus Abbildung 5.19.

tenzialabhängigen Elektrolytwiderstand bei niedriger relativer Feuchtigkeit ($RH < 89\%$) zurückgeführt (siehe Kapitel 5.1.2). Die in der Wasserstoffatmosphäre bestimmten Elektrolytwiderstände stimmen sehr gut mit den hier bestimmten Werten überein ($202\text{ M}\Omega$ für den Spannungssprung zu $0,5\text{ V}$ und $85\text{ M}\Omega$ für den Spannungssprung zu $0,8\text{ V}$), wodurch die erwartete Unabhängigkeit des Elektrolytwiderstands von der Gasatmosphäre bestätigt wird.

Einen weiteren Aspekt der geringeren Aktivität an Position 2 beschreibt das Nernst-Diffusionselement, welches die Impedanz hauptsächlich im niederfrequenten Bereich beeinflusst. Die Verhältnisse der limitierenden Parameter sind deutlich kleiner als eins und in Tabelle 3 durch fettgeschriebene Werte hervorgehoben. Für die Spannungssprünge auf $0,5\text{ V}$ wird die geringere Aktivität auf Position 2 im Vergleich zu Position 1 durch den Elektrolytwiderstand und die Diffusionslimitierung zurückgeführt. Bei höheren Spannungssprüngen auf $0,8\text{ V}$ ist die Diffusionslimitierung der einzige signifikante Hemmungsprozess. Der Warburgparameter sinkt auf Position 1 auf nahezu ein Fünftel des Werts von Position 2 ab. Wie bereits in Kapitel 5.2.2 und 5.2.3 diskutiert wurde, hat die Diffusion der elektroaktiven Spezies in der Gasphase keinen limitierenden Effekt auf dieses System. Die beobachtete Diffusionslimitierung wird daher auf den Transport innerhalb der Membran zurückgeführt. Während des Herstellungsprozesses der Membran können sich unterschiedliche morphologische Charakteristika innerhalb der Membran ausbilden. Diese unterschiedlichen Strukturelemente beeinflussen den Protonentransport innerhalb der Membran und führen letztlich zu einer inhomogenen Aktivität an der Membranoberfläche.

Wie bereits in Kapitel 5.1.2 gezeigt, führt die Abschätzung der Diffusionsschichtdicke mithilfe der Membrandicke zu sinnvollen Werten des Diffusionskoeffizienten, welche in der gleichen Größenordnung wie die makroskopisch bestimmten Diffusionskoeffizienten liegen. Da sich die Werte von k hier nur unwesentlich von denen der in Kapitel 5.1.2 bestimmten Werte unterscheiden, spiegeln auch diese einen sinnvollen Zusammenhang zu makroskopischen Werten wider.

Formal würde man zunächst annehmen, dass der Mittelwert der Ergebnisse aus vielen

Tabelle 3: Übersicht über die gefitteten Parameter der Impedanzspektren aus Abbildung 5.19. Die Verhältnisse der gefitteten Parameter von verschiedenen Positionen zeigen den lokalen Einfluss an.

		$R_{\text{el}}/\text{M}\Omega$	$R_{\text{ct}}/\text{M}\Omega$	$W/\text{G}\Omega \text{ s}^{-1/2}$	$k_{\text{N}}/\text{s}^{-1}$	L/kH	C_{dl}/pF
0,5 V	Position 1	187	255	0,43	3,04	12,3	20
	Position 2	324	233	1,12	2,70	13,6	15
	Verhältnis P1/P2	0,58	1,09	0,38	1,13	0,90	1,3
0,8 V	Position 1	65,1	277	0,47	1,34	13,9	37
	Position 2	54,7	238	2,25	2,84	6,2	16
	Verhältnis P1/P2	1,19	1,16	0,21	0,47	2,24	2,3

Punktkontakt-Messungen ein identisches Ergebnis wie makroskopische Messungen liefert. Da die Protonenkonzentration und die Verarmung der Wassermoleküle jedoch durch die näherungsweise semi-sphärische Diffusion geprägt werden, ist dies nicht der Fall. Dieses System unterscheidet sich durch die Elektrodengeometrie und die daraus resultierende Abweichung des nicht mehr linearen Protonentransports durch die Membran maßgeblich von einer typischen BZ.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung der EC-AFM unter Anwendung orts aufgelöster chronoamperometrischer Experimente auf einer Nafion[®]-Membran in verschiedenen Gasatmosphären. Durch Fourier-Transformation der erhaltenen Transienten sollen orts aufgelöste elektrochemische Impedanzspektren berechnet und anhand verschiedener Ersatzschaltkreise interpretiert werden.

Der experimentelle Aufbau erfüllt in seiner ursprünglichen Form nur partiell die für diese Messungen notwendigen Anforderungen. Eine speziell angefertigte Messzelle mit zwei getrennten Gasräumen und einer angepassten Aufnahme, die eine hervorragende Fixierung der Membran gewährleistet, bildet den Grundstein für die Experimente in hoher Qualität. Mithilfe einer ebenfalls speziell angefertigten Gasflussanlage wird die Regelung der relativen Feuchtigkeit sowie der Art und Stärke des Gasflusses ermöglicht. Die Erzeugung und Erfassung der Daten wird über ein zusätzliches System gesteuert, welches aus einem Computer, einer Datenerfassungskarte und einer Anschlussbox besteht. Eine selbst erstellte LabVIEW-Messroutine wird zur Durchführung der Messungen verwendet.

Um das Potenzial des neuen Aufbaus zu bestimmen und möglichst ausreizen zu können, wird eine umfangreiche Charakterisierung durchgeführt. Zunächst wird gezeigt, dass die Zeitkonstante der Messzelle und nicht die Leistungsfähigkeit des Potentiostaten die Zeitauflösung des Systems definiert.

Durch Messungen des kapazitiven Stromverlaufs auf einer nicht protonenleitenden Position der Nafion[®]-Membran wird die Zeitkonstante in der Wasserstoff- und in der Sauerstoffatmosphäre zu 0,24 ms bestimmt. Für das obere Frequenzlimit der elektrochemischen Impedanzspektren folgt daraus ein Wert von 1000 Hz. Die untere Grenze zur Gewinnung aussagekräftiger Informationen ergibt sich zu 0,2 Hz. Untersuchungen der Kraftkurven mit unterschiedlichen Anpresskräften als Funktion der angelegten Spannung zeigen keine signifikante Abhängigkeit. Während den Messreihen wird folglich von einer nicht durch die angelegte Spannung beeinflusste Kontaktfläche ausgegangen. Die Reproduzierbarkeit der chronoamperometrischen Experimente wird durch zahlreiche Messreihen (270 Messungen) in einer beidseitigen Wasserstoffatmosphäre untersucht. Hierbei werden Parameter wie die Kontaktkraft, die relative Feuchtigkeit, die Zeit zwischen den einzelnen Messreihen (Relaxationszeit) und die Position auf der Membran variiert. Als optimale Messparameter wird eine Kontaktkraft von 30 nN für die chronoamperometrischen Experimente (10 nN für Flächenmessungen) und eine Relaxationszeit von 30 s bis 60 s bestimmt. Es stellt sich heraus, dass der relative Fehler bei einer Messung mit erhöhter relativer Feuchtigkeit (>61% RH) im Vergleich zu 47% RH größer ist. Die ortsabhängigen Untersuchungen zeigen keinen signifikanten Einfluss auf die Reproduzierbarkeit. Für niedrige Spannungssprünge <200 mV liegt ein pseudo-lineares System vor.

Die ersten systematischen Untersuchungen werden in einer beidseitig identischen Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. In der Zeitdomäne wird ein grundlegendes Verständnis des Systems anhand der gemessenen Strom-Zeit-Kurven gewonnen, welches durch die berechneten und anschließend simulierten elektrochemischen Impedanzspektren vertieft wird. Die Spektren werden unter Verwendung eines Randles-ähnlichen Ersatzschaltkreises simuliert. Bei niedriger angelegter Spannung ($<0,5$ V) unterliegt das Elektrolyse-System einer kinetischen Kontrolle, wohingegen bei hoher Überspannung eine Limitierung durch Diffusionseffekte innerhalb der Membran auftritt. Die extrahierte Polarisationskurve weist einen Maximalstrom auf, welcher nicht mithilfe eines Diffusionsansatzes auf Basis der Fickschen Gesetze erklärt werden kann.

Der Einfluss der relativen Feuchtigkeit wird im Bereich von 47% bis 89% RH anhand verschiedener Messreihen untersucht. Um ein besseres Verständnis zu erlangen, werden die elektrochemischen Impedanzspektren berechnet und simuliert. Eine geringe Abnahme des Durchtrittswiderstands sowie eine starke Abnahme des Elektrolytwiderstands wird mit zunehmendem RH-Wert beobachtet. Desweiteren zeigt der Elektrolytwiderstand ein spannungsabhängiges Verhalten, welches bei hohen Spannungen (1,1 V) unabhängig von der relativen Feuchtigkeit zu einem Grenzwert von 75 M Ω führt. Der Durchtrittswiderstand fällt im Bereich von 0,1 V bis 0,5 V exponentiell ab und weist somit auf den kinetisch dominierten Bereich hin. Die Diffusionslimitierung, die durch den Warburg-Parameter repräsentiert wird, nimmt mit steigender Spannung im Bereich von 0,5 V bis 1,1 V exponentiell zu, wobei der Warburg-Parameter prinzipiell mit steigender relativer Feuchtigkeit abnimmt, was in guter Übereinstimmung mit dem Modell nach Schmidt-Rohr [26] steht. Ein berichteter exponentieller Zusammenhang zwischen der Elektrodenpolarisation und der Leitfähigkeit der Nafion[®]-Membran in einer PEFC [81] steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem exponentiellen Anstieg des Warburg-Parameters als Funktion der Spannung. Es zeigt sich, dass die Nernst-Impedanz bei dieser Technik sinnvolle Ergebnisse liefert, obwohl diese für homogene lineare Bulk-Diffusion und somit abweichend von dem hier gegebenen Diffusionsfeld abgeleitet wurde.

Untersuchungen in der beidseitig identischen Sauerstoffatmosphäre zeigen ein stark unterschiedliches Verhalten im Vergleich zur Wasserstoffatmosphäre. Neben der stark abweichenden Form der Strom-Zeit-Kurven aufgrund des Auftretens eines Minimums, welches auf den Reaktionsmechanismus der ORR zurückzuführen ist, tritt eine starke Hysterese während der Messreihe auf. Bei jeder darauf folgenden Messung ist eine Zunahme des Stromverlaufs zu beobachten. Dies ist hauptsächlich auf eine Abnahme des Elektrolytwiderstands zurückzuführen, was sich durch Wasserbildung an der Kathodenseite erklären lässt. Durch die Simulation der berechneten Impedanzspektren mit einem angepassten Ersatzschaltkreis, welcher die internen Eigenschaften der Membran berücksichtigt, lässt sich

dies bestätigen. Bei den elektrochemischen Impedanzspektren wird ein niederfrequenter induktiver Bogen beobachtet, welcher aufgrund der Relaxation der adsorbierten Reaktions-Zwischenstufen auftritt. Eine detaillierte Betrachtung zeigt, dass dieser Bogen aufgrund des speziellen Aufbaus der EC-AFM und der dadurch abwesenden Diffusionslimitierung in der Gasphase beobachtet werden kann. Die Abwesenheit der Diffusionslimitierung in der Gasphase wird durch konzentrationsabhängige Untersuchungen experimentell bestätigt.

Der wichtigste Teil dieser Arbeit ist der Übergang von einer Elektrolyse-Zelle zu einem Galvanischen Element, um möglichst aussagekräftige Untersuchungen für reale BZ durchzuführen. Dies wird durch die Speisung der Anode mit befeuchtetem Wasserstoff und der Kathode mit befeuchtetem Sauerstoff realisiert. Es entsteht ein Galvanisches Element, welches allerdings ohne zusätzliche extern angelegte Spannung keine signifikanten Ströme liefert. Anhand von spannungsabhängigen Flächenmessungen wird ein Modell entwickelt, welches einen Größeneffekt als Ursache für dieses Verhalten identifiziert. Die durch das Galvanische Element erzeugten Ströme überschreiten nur bei größeren Messflächen und niedrigem aktiven Anteil der Nafion®-Oberfläche die Nachweisgrenze des Systems. Die externe Spannung ist notwendig, um die Ströme zu erhöhen und die Nachweisgrenze zu überschreiten. Um die Strom-Spannungscharakteristik dieses Systems zu verstehen, muss die extern angelegte Spannung berücksichtigt werden.

Die Inhomogenität der Nafion®-Membran wird durch den Vergleich zweier lokaler Messreihen auf einer Größenskala von 10 nm untersucht. Die Messreihen werden unter identischen Bedingungen an unterschiedlichen Positionen gemessen. Die Inhomogenität des lokalen Protonen-Stroms der zwei verschiedenen Positionen lässt sich bereits anhand der extrahierten Polarisationskurven erkennen, da der Stromwert an Position 1 nahezu doppelt so groß wie an Position 2 ist. Im Vergleich zur Wasserstoffatmosphäre führt die Triebkraft des durch die zugeführten Gase erzeugten Galvanischen Elements zu einer starken Veränderung der extrahierten Polarisationskurven. Ein kinetisch dominierter Bereich tritt nicht auf, da die Aktivierungsenergie der ORR bereits aufgebracht ist. Durch die Simulation der berechneten Impedanzspektren sind die restriktiven Parameter an den verschiedenen Positionen zugänglich. Bei moderater Spannung (0,5 V) haben sowohl der Elektrolytwiderstand als auch der Warburgparameter einen starken Einfluss auf die ortsabhängige Leistungsfähigkeit. Bei hoher Überspannung (0,8 V) hingegen stellt sich ausschließlich die Diffusion als limitierender Parameter heraus und weist aufgrund der Abwesenheit der Diffusionslimitierung in der Gasphase auf eine unterschiedliche Morphologie innerhalb der Membran hin. Es wird somit gezeigt, dass die morphologischen Gegebenheiten einen sehr starken Einfluss auf den lokalen Protonen-Strom haben.

Die in der vorliegenden Arbeit abgehandelte systematische Weiterentwicklung der EC-AFM trägt zu einem tieferen Verständnis der Methodik bei, welche für die Interpretation

der Messungen unabdingbar ist, da sich diese signifikant von denen makroskopischer Messungen unterscheiden. Des Weiteren werden hoch orts aufgelöste Messungen in der Zeitdomäne sowie der Zugang zu hoch orts aufgelösten elektrochemischen Impedanzspektren ermöglicht, welche unter Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften der EC-AFM analog zu makroskopischen elektrochemischen Impedanzspektren simuliert und interpretiert werden können. Die hohe Aussagefähigkeit der Daten ermöglicht eine tiefgehende Interpretation mit einer Ortsauflösung von 10 nm. Diese weiterentwickelte Technik stellt ein leistungsfähiges Werkzeug zum besseren Verständnis der Nafion[®]-Membran dar. Da die EC-AFM ebenfalls bei der Untersuchung anderer Ionomere erfolgreich eingesetzt werden konnte [64], ist auch eine Nutzung dieser Technik zur Untersuchung anderer ionenleitender Materialien naheliegend.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse sind in zwei wissenschaftlichen Aufsätzen publiziert [89, 90] und wurden der Forschungsgemeinschaft zugänglich gemacht. Desweiteren sind Teilergebnisse dieser Arbeit in andere Publikationen eingeflossen [62, 64].

7 Abstract

The aim of this work was the extension of electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM) by conducting spatially resolved chronoamperometric experiments on a Nafion[®] membrane in different gas atmospheres. Applying a Fourier-transformation to the obtained transients should permit the access to spatially resolved electrochemical impedance spectra. The feasibility of this technique is presented in this work based on a thorough characterization. Investigations of an electrolysis system in both a humidified hydrogen and a humidified oxygen atmosphere are discussed. Additionally, the system was extended to a galvanic cell formed by a hydrogen and an oxygen electrode.

The experimental setup was extended to permit the desired experiments. A customized measurement cell provides a well suited socket for the membrane and two independent environmental chambers to investigate different electrochemical reactions. The relative humidity and the type of gas were controlled by a connected gas flow system. The generation of the output signal and the detection of the resulting data was realized by an additional system consisting of a computer, a data acquisition card and a breakout box. The measurements were conducted with an in-house written LabVIEW programm.

A substantial characterization is required to evaluate the system and to estimate the limiting parameters. It turned out that the time constant of the measurement cell and not the properties of the potentiostat restricts the temporal resolution of the system.

Measurements of the capacitive current transient on a non-proton-conductive position in a hydrogen and in an oxygen atmosphere reveal a time constant of 0.24 ms. This value corresponds to the high frequency limit of 1000 Hz in the frequency domain. Significant information was only revealed to the lower frequency limit of 0.2 Hz. No distinct influence of the applied voltage on force curves with different applied forces were observed during these systematic investigations. As a consequence, the contact area was regarded as an independent parameter concerning the applied voltage during the experiments.

The reproducibility of the chronoamperometric experiments was investigated by numerous measurement series (270 measurements) in a hydrogen atmosphere. The influence on the relative error was investigated as a function of the contact force, the relative humidity, the time between subsequent measurements (relaxation time) and different positions. A contact force of 30 nN for the chronoamperometric experiments (10 nN for area scans) and a relaxation time of 30 s to 60 s were obtained as optimal parameters. An increase of the relative error was observed for higher relative humidity (>61% RH). The position-sensitive investigations showed no significant influence on the relative error. For experiments with a low voltage amplitude (<200 mV) a pseudo-linear system was identified.

After having completed the characterization of the system systematic investigations were conducted in an identical hydrogen atmosphere at both electrodes. In the time domain

insights about the characteristics of the system are obtained, which are extended by the calculated and subsequently simulated electrochemical impedance spectra. A Randles-like equivalent circuit was used for the simulation. In the low overvoltage regime (<0.5 V) the electrolysis system is kinetically controlled. A diffusion limitation due to the membrane is observed for high applied voltage. The extracted polarisation curves reveal a maximum current which could not be explained by a typical diffusion approach based on Fickian laws.

The influence of the relative humidity is investigated in the range of 47% RH to 89% RH. Deeper insights are attained by the simulation of the calculated electrochemical impedance spectra. The charge transfer resistance decreases slightly with increasing RH and shows a strong exponential decrease as function of potential in the voltage range from 0.1 V to 0.5 V. This indicates a kinetically controlled regime. The electrolyte resistance decreases strongly with increasing RH and furthermore reveals a potential dependent behavior. A lower limit of 75 M Ω was observed at an applied voltage of 1.1 V independently of RH. The limitation by diffusion is represented by the Warburg parameter, which increases exponentially in the voltage range from 0.5 V to 1.1 V. Additionally, the Warburg parameter decreases with increasing RH, which is in good agreement with the model of Schmidt-Rohr [26]. An exponential dependence of the electrode polarisation and the conductivity of the Nafion[®] membrane has been reported in a polymer electrolyte fuel cell [81] and is in good agreement with the observed behavior of the Warburg parameter in the present work. It is shown that the Nernst-impedance gives meaningful results, although it is deduced based on a linear bulk diffusion, which strongly differs from the present diffusion.

A different behavior was observed from experiments of an identical oxygen atmosphere on both electrodes compared to the hydrogen atmosphere. The current time curves revealed a minimum, which is based on the reaction mechanism of the oxygen reduction reaction. Additionally, a hysteresis behavior between the different curves of a measurement series was observed. The current increases for each subsequent measurement, which is explained by water formation at the cathode. The simulation of the electrochemical impedance spectra was based on a customized equivalent circuit which also takes into account the internal properties of the membrane. A low frequency inductive loop was observed in the electrochemical impedance spectra, which is based on the relaxation of the adsorbed intermediates. From detailed considerations it is clear that this loop is observed due to the special experimental setup avoiding diffusion limitation within the gas phase. The absence of the diffusion limitation in the gas phase is proved by concentration-dependent experiments.

The most important part of this work is the transition from an electrolysis cell to a

much more realistic Galvanic cell. A fuel cell-like system is obtained providing humidified hydrogen and humidified oxygen to the anode and to the cathode, respectively. The fuel cell-like system provides no significant current signals without applying an external voltage. A model based on a size effect was developed and verified by voltage dependent area scans. The currents provided by the galvanic cell are too small to overcome the detection limit. From this model it turned out that big areas with a low active fraction of the Nafion[®]-surface are much more favourable to overcome the detection limit. The external applied voltage is necessary to push the current above the detection limit and has to be taken into account to understand the current voltage characteristics.

The inhomogeneity of the Nafion[®] membrane was investigated on a length scale of 10 nm by comparison of the measurements conducted at two different positions. The conditions during the measurements were identical except for the different positions. The inhomogeneity of the Nafion[®] membrane was obvious comparing the extracted polarisation curves. The current at position 1 is almost twice as high as the current at position 2. The driving force of the galvanic cell leads to a strong change of the polarisation curves compared to a hydrogen atmosphere. As the activation energy has already been overcome, the kinetically dominated regime is not observed. Simulating the calculated electrochemical impedance spectra revealed the restrictive parameters. A strong influence from the electrolyte resistance as well as from the Warburg parameter is observed in the moderate voltage regime (0.5 V). However, the diffusion limitation is the only restrictive parameter in the high voltage regime (0.8 V). Due to the absence of the diffusion limitation in the gas phase, a different morphology within the membrane is discussed as origin. It is shown that the morphology has a strong influence on the lokal proton conductivity.

In this work a deep understanding about the technique of the EC-AFM has been worked out. As the measurements of the EC-AFM significantly differ from macroscopic measurements this knowledge is the basis of the correct interpretation of such measurements. Highly spatially resolved measurements in the time domain as well as in the frequency domain can be observed with this extension of EC-AFM. Meaningful electrochemical impedance spectra which can be similarly discussed as macroscopic measurements regarding the special properties of EC-AFM are accessible. The high quality of the data allows deep insights to the system with high spatial resolution. It is therefore a powerful tool to promote the understanding of the Nafion[®] membrane. The EC-AFM has been proven to be suitable for the investigation of other polymer electrolyte membranes [64], which includes the extended method given in this work.

The results of the present work are published in two publications [89,90] and are accessible to the scientific community. Parts of this work have also appeared in other publications [62,64].

A Anhang

A.1 Abbild der Messzelle

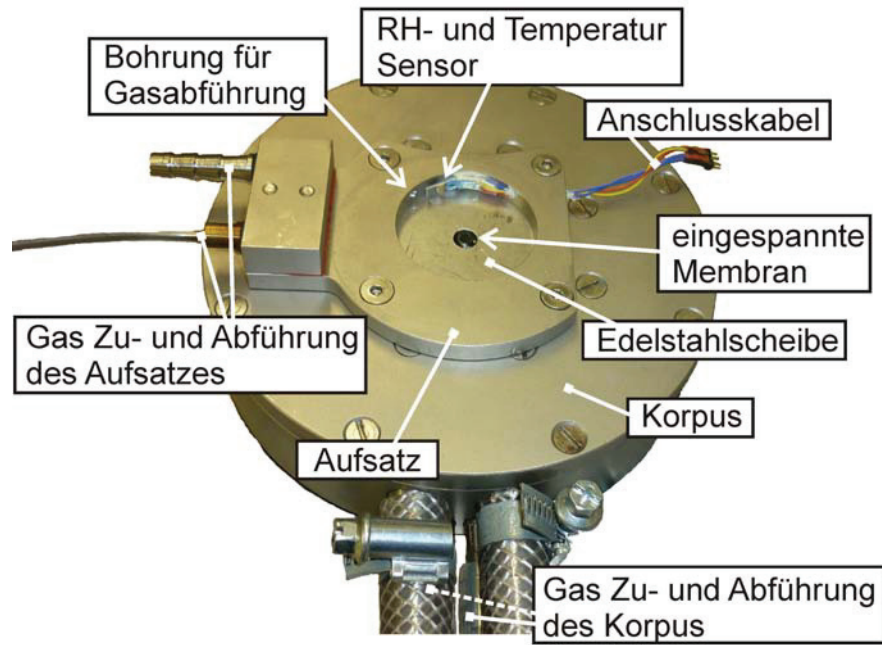


Abbildung 1.1: Beschriftetes Abbild der handgefertigten Messzelle mit eingebauter Membran. Der gestrichelte Verweis deutet auf den darunterliegenden Anschluss hin.

A.2 Gasflussanlage

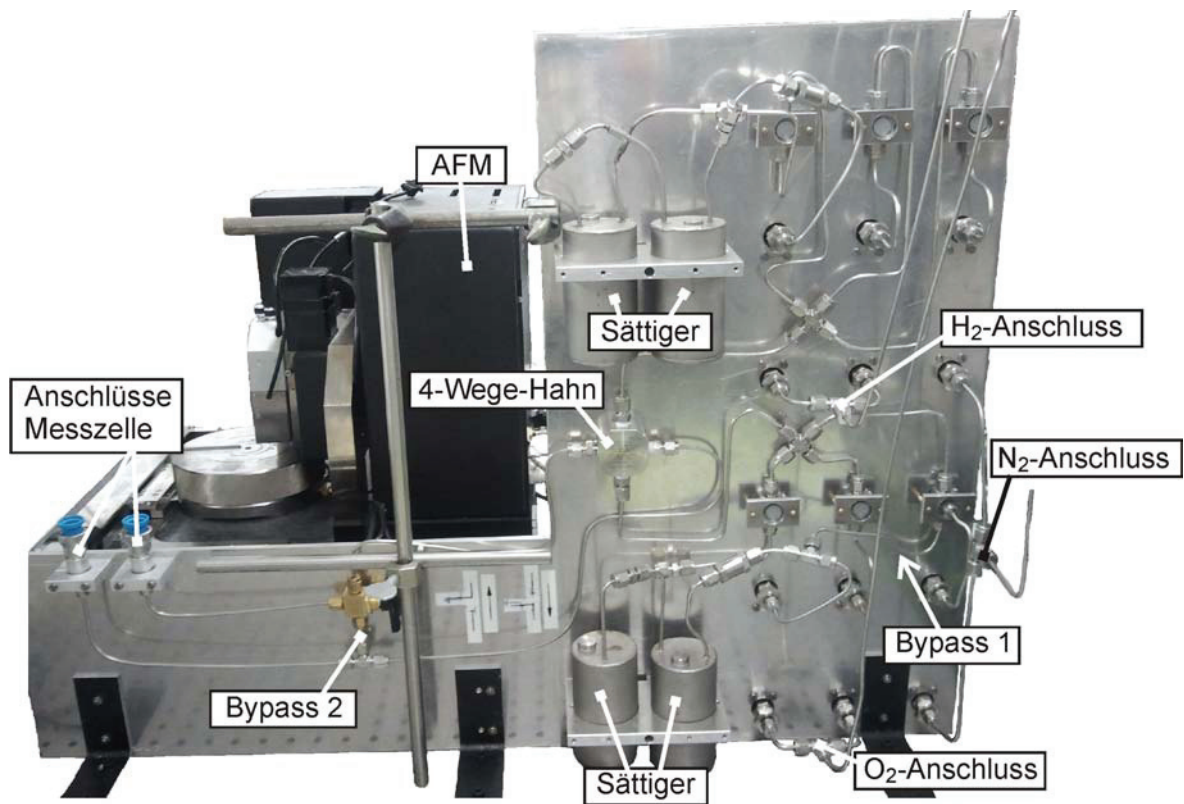


Abbildung 1.2: Rückansicht der Gasflussanlage.

A.3 LabVIEW Messroutine

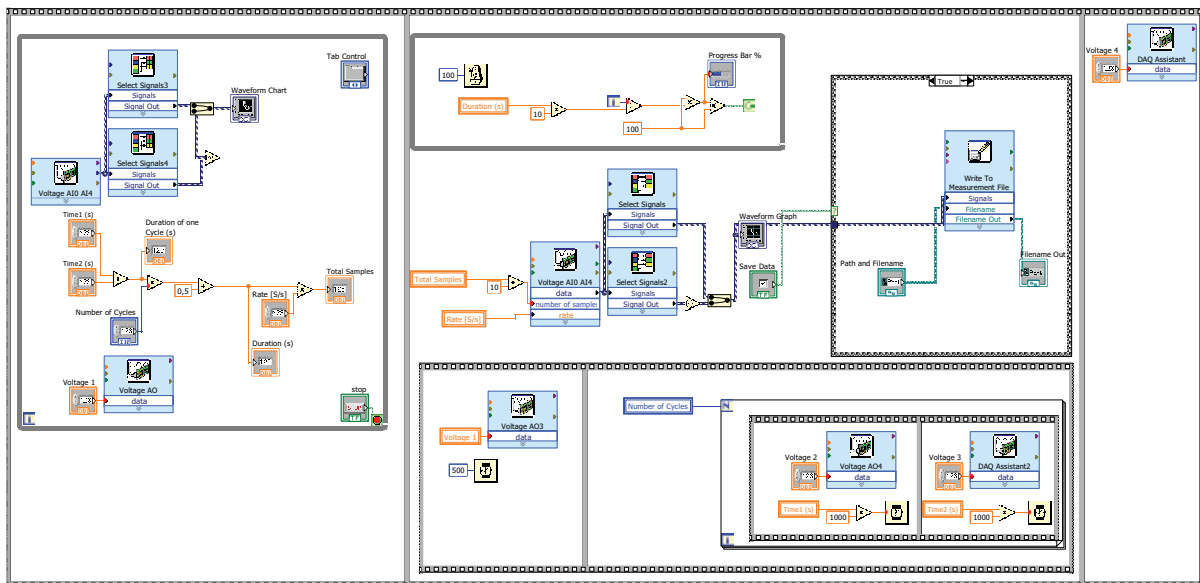


Abbildung 1.3: Struktur der mit LabVIEW erstellten Messroutine im Überblick. Von der Fallunterscheidung im zweiten Segment der Sequenz ist nur der „true“ Fall gezeigt, weil der „false“ Fall keine Funktion beinhaltet.

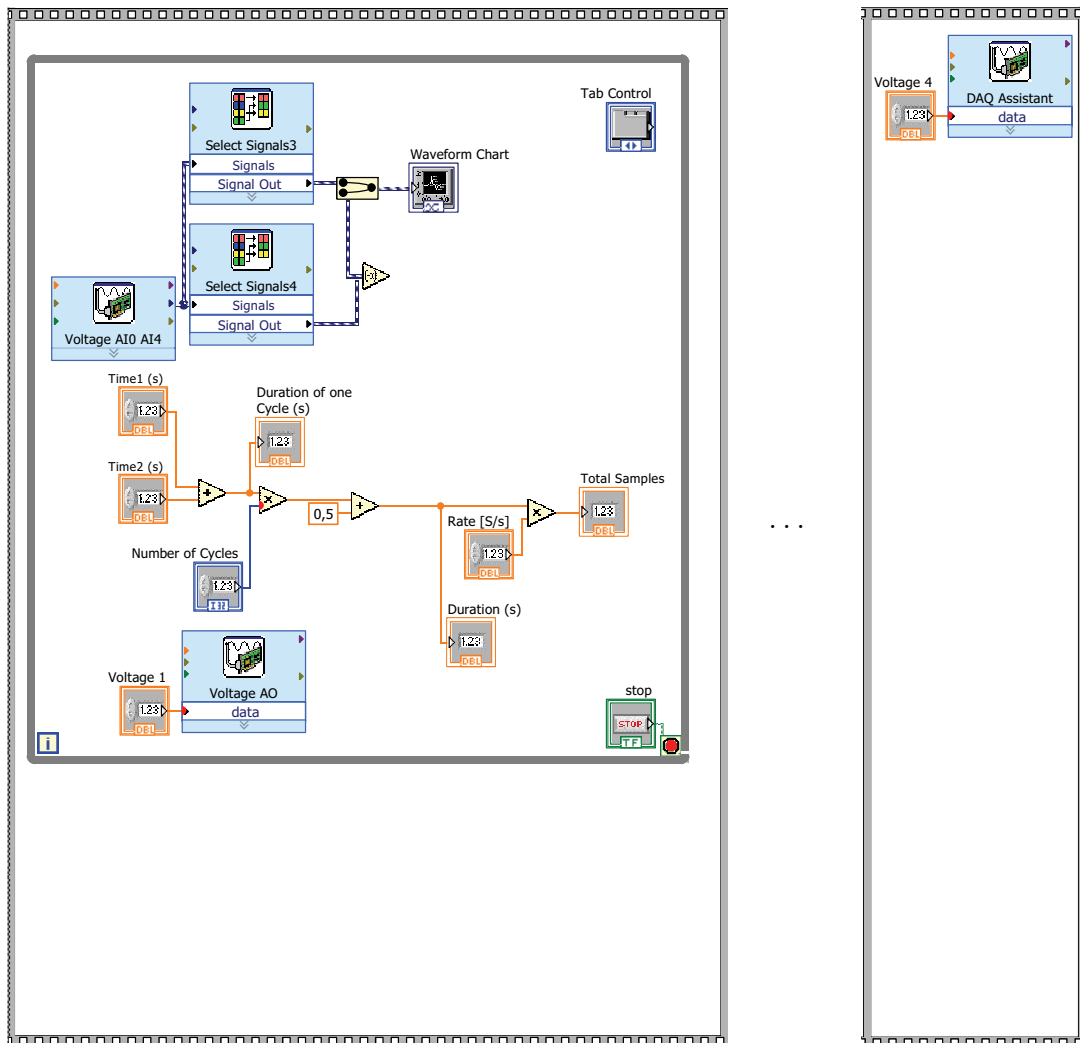


Abbildung 1.4: Vergrößerte Darstellung des ersten und dritten Segments der Messroutine aus Abbildung 1.3.

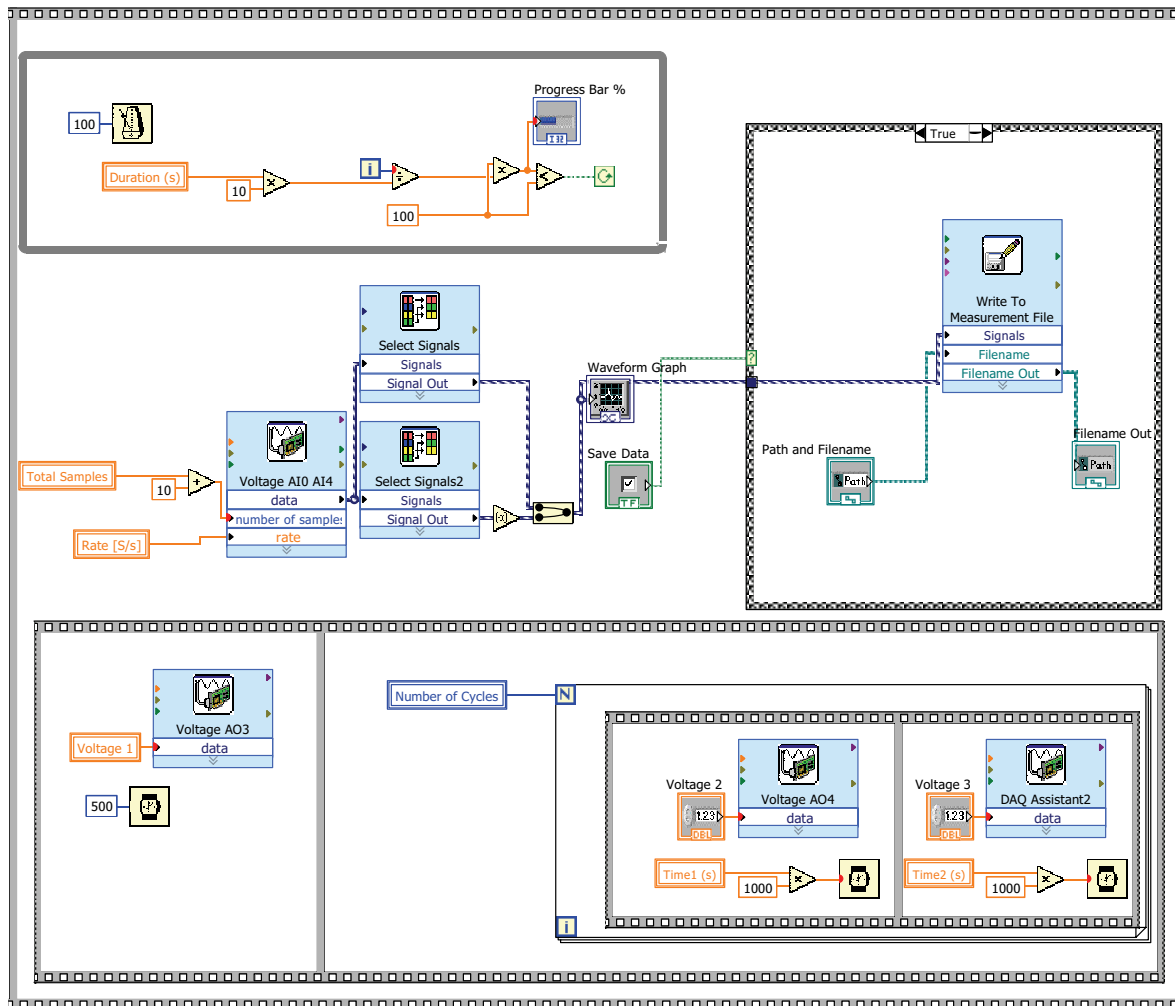


Abbildung 1.5: Vergrößerte Darstellung des zweiten Segments der in Abbildung 1.3 gezeigten Messroutine.

A.4 Gefittete Parameter

Tabelle 4: Übersicht der gefitteten Parameter der Impedanzspektren der Messreihe in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem RH-Wert von 47%. Die Parameter sind auf Grundlage der Ersatzschaltkreise aus Abbildung 5.5 a) und b) gefittet.

Spannung	$R_{el}/M\Omega$	$R_{ct}/M\Omega$	C_{dl}/pF	$W/G\Omega s^{-1/2}$	k_N/s^{-1}	L_{ads}/MH
0,1	16,9	8,5	1	-	-	-
0,2	232	5,1	1	-	-	-
0,3	290	3,2	1	-	-	-
0,4	270	1,6	1	-	-	-
0,5	223	1,1	2	0,95	1,31	-*
0,6	237	0,5	3	2,72	2,51	-*
0,7	212	1,0	4	3,22	2,07	-*
0,8	200	0,9	6	2,80	1,50	8,7
0,9	131	0,6	4	6,71	1,36	10,6
1,0	126	0,7	5	10,2	1,60	9,5
1,1	81,2	2,0	11	7,94	0,89	10,7

* Es treten keine Induktivitäten im Impedanzspektrum auf.

Tabelle 5: Übersicht der gefitteten Parameter der Impedanzspektren der Messreihe in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem RH-Wert von 71%. Die Parameter sind auf Grundlage der Ersatzschaltkreise aus Abbildung 5.5 a) und b) gefittet.

Spannung	$R_{el}/M\Omega$	$R_{ct}/M\Omega$	C_{dl}/pF	$W/G\Omega s^{-1/2}$	k_N/s^{-1}	L_{ads}/MH
0,1	261	6,1	2	-	-	-
0,2	250 [†]	2,0	1	-	-	-
0,3	251 [†]	0,88	2	-	-	-
0,4	204	0,57	3	-	-	-
0,5	202	0,15	6	0,10	1,13	-*
0,6	157	0,10	29	0,13	0,87	-*
0,7	122	0,12	32	0,17	1,49	-*
0,8	64,6	0,30	14	0,26	0,26	12,6
0,9	67,9	0,20	15	0,53	0,89	11,8
1,0	79,7	0,30	30	0,65	0,96	5,6
1,1	86,5	0,32	36	1,17	0,93	6,8

[†] Parameter werden während dem Fitten konstant gehalten
* Es treten keine Induktivitäten im Impedanzspektrum auf.

Tabelle 6: Übersicht der gefitteten Parameter der Impedanzspektren der Messreihe in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem RH-Wert von 89%. Die Parameter sind auf Grundlage der Ersatzschaltkreise aus Abbildung 5.5 a) und b) gefittet.

Spannung	$R_{el}/M\Omega$	$R_{ct}/M\Omega$	C_{dl}/pF	$W/G\Omega s^{-1/2}$	k_N/s^{-1}	L_{ads}/MH
0,1	317	2,3	2	-	-	-
0,2	221 [†]	1,2	1	-	-	-
0,3	230 [†]	0,43	3	-	-	-
0,4	80,7	0,22	1	-	-	30,3*
0,5	103	0,05	21	0,03	0,34	26,9
0,6	72,8	0,03	39	0,05	0,22	11,2
0,7	64,1	0,03	102	0,07	1,73	4,79
0,8	71,0	0,04	208	0,08	0,49	0,37
0,9	73,8	0,03	159	0,19	1,68	12,9
1,0	74,5	0,01	0,3	0,34	3,21	11,5

[†] Parameter werden während dem Fitten konstant gehalten
* Aufgrund der auftretenden Induktivität wird eine Spule seriell zum Elektrolytwiderstand während des Fittens berücksichtigt.

Tabelle 7: Übersicht der gefitteten Parameter der Impedanzspektren aus den in Abbildung 5.13 a) gezeigten Strom-Zeit-Kurven. Die Parameter sind auf Grundlage des Ersatzschaltkreises aus Abbildung 5.12 gefittet.

O ₂ -Anteil/%	$R_{ct}/M\Omega$	C_{dl}/pF	L_{ads}/MH	$R_{el}/M\Omega$	C_{gb}/pF	$R_{gb}/M\Omega$
100	349	4	47	181	5	288
80	260	4	71	187	4	270
50	341	6	84	149	5	279
25	370	15	48	150	15	279

Literaturverzeichnis

- [1] C. F. Schoenbein, On the Voltaic Polarization of certain Solid and Fluid Substances, *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* **1839**, 14(LXXXV), 43–45.
- [2] W. R. Grove, On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum, *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* **1838**, 14(LXXXVI), 127–130.
- [3] W. R. Grove, On a Gaseous Voltaic Battery, *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1842**, 21(CXL), 417–420.
- [4] M. L. Perry, T. F. Fuller, A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century, *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, 149(7), S59–S67.
- [5] F. Barbir, *PEM Fuel Cells Theorie and Practice*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, **2005**.
- [6] D. Address, S. Das, F. Joseck, T. D. Nguyen, Status of advanced light-duty transportation technologies in the US, *Energy Policy* **2012**, 41, 348–364.
- [7] T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, S. Gottesfeld, Determination of Water Diffusion-Coefficients in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes, *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95(15), 6040–6044.
- [8] J. O. Bockris, Z. Nagy, Symmetry Factor and Transfer Coefficient - Source of Confusion in Electrode Kinetics, *Journal of Chemical Education* **1973**, 50(12), 839–843.
- [9] N. Wagner, Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy, *Journal of Applied Electrochemistry* **2002**, 32(8), 859–863.
- [10] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, **2001**.
- [11] W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New York, **2003**.
- [12] A. Damjanovic, V. Brusic, Electrode Kinetics of Oxygen Reduction on Oxide-Free Platinum Electrodes, *Electrochimica Acta* **1967**, 12(6), 615–628.

- [13] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion (R), *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 499(1), 85–94.
- [14] B. Vogel, Zersetzungsmechanismen von Polymerelektrolytmembranen für Brennstoffzellenanwendungen, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2010**, <http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2010/5895/>.
- [15] J. Heyrovsky, A theory of overpotential, *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas* **1927**, 46, 582–585.
- [16] W. G. Grot, Perfluorinated Ion-Exchange Polymers and Their Use in Research and Industry, *Macromolecular Symposia* **1994**, 82, 161–172.
- [17] K. A. Mauritz, R. B. Moore, State of understanding of Nafion, *Chemical Reviews* **2004**, 104(10), 4535–4585.
- [18] K. D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* **2001**, 185(1), 29–39.
- [19] DuPont, Angaben aus der Produktbeschreibung des Herstellers.
- [20] T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, A Comparative-Study of Water-Uptake by and Transport through Ionomeric Fuel-Cell Membranes, *Journal of the Electrochemical Society* **1993**, 140(7), 1981–1985.
- [21] K. H. Simmrock, E. Griesenbeck, J. Jorissen, R. Rodermund, Use of Perfluorinated Cation Exchanger Membranes in Electrolysis Processes, Particularly in Alkali Chloride Electrolysis, *Chemie Ingenieur Technik* **1981**, 53(1), 10–25.
- [22] G. A. Olah, P. S. Iyer, G. K. S. Prakash, Perfluorinated Resinsulfonic Acid (Nafion-H) Catalysis in Synthesis, *Synthesis-Stuttgart* **1986**, (7), 513–531.
- [23] C. HeitnerWirguin, Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: Structure, properties and applications, *Journal of Membrane Science* **1996**, 120(1), 1–33.
- [24] T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson, The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide-Angle and Small-Angle X-Ray Studies, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1981**, 19(11), 1687–1704.
- [25] O. Diat, G. Gebel, Proton channels, *Nature Materials* **2008**, 7(1), 13–14.

- [26] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes, *Nature Materials* **2008**, 7(1), 75–83.
- [27] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamental and Applications*, John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [28] W. H. Reinmuth, 3-Dimensional Representation of Voltammetric Processes, *Analytical Chemistry* **1960**, 32(11), 1509–1512.
- [29] J. Heinze, Ultramicroelectrodes - a New Dimension in Electrochemistry, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1991**, 30(2), 170–171.
- [30] I. Shain, K. J. Martin, Electrolysis with Constant Potential - Reversible Processes at a Hanging Mercury Drop Electrode, *Journal of Physical Chemistry* **1961**, 65(2), 254–258.
- [31] J. Heinze, Elektrochemie mit Ultramikroelektroden, *Angewandte Chemie* **1993**, 105(9), 1327–1349.
- [32] R. M. Wightman, D. O. Wipf, Voltammetry at Ultramicroelectrodes, *Electroanalytical Chemistry* **1989**, 15, 267–353.
- [33] K. Aoki, Theory of Ultramicroelectrodes, *Electroanalysis* **1993**, 5(8), 627–639.
- [34] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier B.V., Amsterdam, **2007**.
- [35] W. G. Bessler, Rapid impedance modeling via potential step and current relaxation simulations, *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, 154(11), B1186–B1191.
- [36] X.-Z. Yuan, C. Song, W. Haijiang, J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*, Springer-Verlag, London, **2012**.
- [37] R. P. O’Hayre, S. W. Cha, W. G. Colella, F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, New York, **2009**.
- [38] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, **1999**.
- [39] C. A. Schiller, W. Strunz, The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models, *Electrochimica Acta* **2001**, 46(24-25), 3619–3625.
- [40] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley VCH, Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto, **1998**.

- [41] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer, Berlin Heidelberg New York, **2006**.
- [42] J. Loos, The art of SPM: Scanning probe microscopy in materials science, *Advanced Materials* **2005**, *17*(15), 1821–1833.
- [43] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters* **1982**, *49*(1), 57–61.
- [44] The Official Web Site of the Nobel Prize, <http://www.nobelprize.org>.
- [45] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* **1986**, *56*(9), 930–933.
- [46] F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, J. Mannhart, Subatomic features on the silicon (111)-(7x7) surface observed by atomic force microscopy, *Science* **2000**, *289*(5478), 422–425.
- [47] R. S. McLean, M. Doyle, B. B. Sauer, High-resolution imaging of ionic domains and crystal morphology in ionomers using AFM techniques, *Macromolecules* **2000**, *33*(17), 6541–6550.
- [48] M. Bass, A. Berman, A. Singh, O. Konovalov, V. Freger, Surface Structure of Nafion in Vapor and Liquid, *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*(11), 3784–3790.
- [49] P. von Schroeder, Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie–Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre* **1903**, *45*(1), 75–117.
- [50] L. M. Onishi, J. M. Prausnitz, J. Newman, Water-Nafion equilibria. Absence of Schroeder’s paradox, *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*(34), 10166–10173.
- [51] F. R. F. Fan, A. J. Bard, STM on Wet Insulators - Electrochemistry or Tunneling, *Science* **1995**, *270*(5243), 1849–1851.
- [52] A. J. Bard, M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, New York, **2001**.
- [53] K. Kanamura, H. Morikawa, T. Umegaki, Observation of interface between Pt electrode and Nafion membrane, *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, *150*(2), A193–A198.
- [54] Z. Siroma, Y. Kazuaki, Imaging of Ion Channels on the Surface of Recast Nafion Film by Current-Sensing Atomic Force Microscopy, *ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine* **2005**, *6*(3), 16–18.

- [55] T. Van Nguyen, M. V. Nguyen, G. Y. Lin, N. X. Rao, X. Xie, D. M. Zhu, Characterization of surface ionic activity of proton conductive membranes by conductive atomic force microscopy, *Electrochemical and Solid State Letters* **2006**, *9*(2), A88–A91.
- [56] X. Xie, O. Kwon, D. M. Zhu, T. Van Nguyen, G. Y. Lin, Local probe and conduction distribution of proton exchange membranes, *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*(22), 6134–6140.
- [57] Y. H. Kang, O. Kwon, X. Xie, D. M. Zhu, Conductance Mapping of Proton Exchange Membranes by Current Sensing Atomic Force Microscopy, *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*(45), 15040–15046.
- [58] D. A. Bussian, J. R. O’Dea, H. Metiu, S. K. Buratto, Nanoscale current imaging of the conducting channels in proton exchange membrane fuel cells, *Nano Letters* **2007**, *7*(2), 227–232.
- [59] E. Aleksandrova, R. Hiesgen, K. A. Friedrich, E. Roduner, Electrochemical atomic force microscopy study of proton conductivity in a Nafion membrane, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*(21), 2735–2743.
- [60] E. Aleksandrova, R. Hiesgen, D. Eberhard, K. A. Friedrich, T. Kaz, E. Roduner, Proton conductivity study of a fuel cell membrane with nanoscale resolution, *Chemphyschem* **2007**, *8*(4), 519–522.
- [61] E. Aleksandrova, R. Hiesgen, E. Roduner, Proton conductivity and micro-morphology of Nafion fuel cell membranes determined by Electrochemical Atomic Force Microscopy, *ECS Transactions* **2008**, *11*(13), 1–9.
- [62] E. Aleksandrova, S. Hink, R. Hiesgen, E. Roduner, Spatial distribution and dynamics of proton conductivity in fuel cell membranes: potential and limitations of electrochemical atomic force microscopy measurements, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2011**, *23*(23), 234109.
- [63] S. Hink, Elektrochemische AFM-Messungen an Polymer-Elektrolytmembranen für Brennstoffzellen, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, **2008**.
- [64] S. Hink, E. Aleksandrova, E. Roduner, Electrochemical AFM investigations of proton conducting membranes., *ECS Transactions (2010)* **2010**, *33*(1), 57–70.
- [65] R. Hiesgen, E. Aleksandrova, G. Meichsner, I. Wehl, E. Roduner, K. A. Friedrich, High-resolution imaging of ion conductivity of Nafion (R) membranes with electrochemical atomic force microscopy, *Electrochimica Acta* **2009**, *55*(2), 423–429.

- [66] Q. He, A. Kusoglu, I. T. Lucas, K. Clark, A. Z. Weber, R. Kostecki, Correlating Humidity-Dependent Ionically Conductive Surface Area with Transport Phenomena in Proton-Exchange Membranes, *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*(40), 11650–11657.
- [67] O. Kwon, Y. Kang, S. Wu, D.-M. Zhu, Characteristics of Microscopic Proton Current Flow Distributions in Fresh and Aged Nafion Membranes (vol 114, pg 5365, 2010), *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*(47), 15721–15721.
- [68] O. Kwon, Y. H. Kang, S. J. Wu, D. M. Zhu, Characteristics of Microscopic Proton Current Flow Distributions in Fresh and Aged Nafion Membranes, *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*(16), 5365–5370.
- [69] O. Kwon, S. Wu, D.-M. Zhu, Configuration Changes of Conducting Channel Network in Nafion Membranes due to Thermal Annealing, *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*(46), 14989–14994.
- [70] O. Kwon, S. Wu, D. M. Zhu, Characterization of Proton Conduction in Nafion Membranes Using Current Sensing Atomic Force Microscopy, *ECS Transactions* (2010) **2010**, *33*(1), 1035–1044.
- [71] N. Takimoto, A. Ohira, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Surface morphology and proton conduction imaging of nafion membrane, *Chemistry Letters* **2008**, *37*(2), 164–165.
- [72] N. Takimoto, S. Takamuku, M. Abe, A. Ohira, H. S. Lee, J. E. McGrath, Conductive area ratio of multiblock copolymer electrolyte membranes evaluated by e-AFM and its impact on fuel cell performance, *Journal of Power Sources* **2009**, *194*(2), 662–667.
- [73] N. Takimoto, L. Wu, A. Ohira, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Hydration behavior of perfluorinated and hydrocarbon-type proton exchange membranes: Relationship between morphology and proton conduction, *Polymer* **2009**, *50*(2), 534–540.
- [74] R. O’Hayre, M. Lee, F. B. Prinz, Ionic and electronic impedance imaging using atomic force microscopy, *Journal of Applied Physics* **2004**, *95*(12), 8382–8392.
- [75] R. O’Hayre, G. Feng, W. D. Nix, F. B. Prinz, Quantitative impedance measurement using atomic force microscopy, *Journal of Applied Physics* **2004**, *96*(6), 3540–3549.
- [76] D. D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, **1977**.

- [77] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, J. L. Castillo, Electrospray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cells cathodes, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*(9), 2443–2449.
- [78] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78*(1), 013705.
- [79] Herstellerangaben, <http://www.nanoworld.com/contact-mode-platinum-coated-afm-tip-arrow-contpt>.
- [80] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy - Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2012**.
- [81] A. Katsaounis, S. P. Balomenou, D. Tsiplakides, M. Tsampas, C. G. Vayenas, The role of potential-dependent electrolyte resistance in the performance, steady-state multiplicities and oscillations of PEM fuel cells: Experimental investigation and macroscopic modelling, *Electrochimica Acta* **2005**, *50*(25-26), 5132–5143.
- [82] A. Katsaounis, M. Tsampas, S. P. Balomenou, D. Tsiplakides, C. G. Vayenas, Potential-dependent electrolyte resistance and steady-state multiplicities of PEM fuel cells, *Solid State Ionics* **2006**, *177*(26-32), 2397–2401.
- [83] Y. Tang, J. Zhang, C. Song, H. Liu, J. Zhang, H. Wang, S. Mackinnon, T. Peckham, J. Li, S. McDermid, P. Kozak, Temperature dependent performance and in situ AC impedance of high-temperature PEM fuel cells using the nafion-112 membrane, *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *153*(11), A2036–A2043.
- [84] F. N. Büchi, G. G. Scherer, Investigation of the transversal water profile in nafion membranes in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*(3), A183–A188.
- [85] P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and proton transport in Nafion - I. Membrane swelling, sorption, and ion-exchange equilibrium, *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, *152*(3), E84–E89.
- [86] F. N. Büchi, G. G. Scherer, In-situ resistance measurements of Nafion(R) 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *404*(1), 37–43.
- [87] I. A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, G. G. Scherer, Fast locally resolved electrochemical impedance spectroscopy in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, *152*(10), A2092–A2103.

- [88] A. Parthasarathy, B. Dave, S. Srinivasan, A. J. Appleby, C. R. Martin, The Platinum Microelectrode Nafion Interface - an Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Oxygen Reduction Kinetics and Nafion Characteristics, *Journal of the Electrochemical Society* **1992**, *139*(6), 1634–1641.
- [89] S. Hink, N. Wagner, W. G. Bessler, E. Roduner, Impedance Spectroscopic Investigation of Proton Conductivity in Nafion Using Transient Electrochemical Atomic Force Microscopy (AFM), *Membranes* **2012**, *2*, 237–252.
- [90] S. Hink, E. Roduner, Application of a contact mode AFM for spatially resolved electrochemical impedance spectroscopy measurements of a Nafion membrane electrode assembly, *PCCP* **2012**, DOI: [10.1039/C2CP42843A](https://doi.org/10.1039/C2CP42843A).