Herstellung und Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten für Niedertemperatur Brennstoffzellen

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

Vorgelegt von

Dipl. Ing. Till Kaz

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr.-Ing. (habil) H. Müller-Steinhagen
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. (habil) Norbert Nicoloso

Tag der mündlichen Prüfung: 22.08.2008

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik

2008

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart und wie so oft bei einer experimentellen Arbeit, wäre trotz aller Ausführlichkeit eine Vertiefung an manchen Stellen wünschenswert. So bleiben manche Fragen unbeantwortet. Sie sollen zum weiteren Nachdenken, oder aber auch als Ansatz für weiterführende Untersuchungen dienen. Insbesondere die Versuche mit der „Zero Gap Zelle“ sind durch ihren unkomplizierten Aufbau leicht nachzuvollziehen und lassen viel Freiraum für weitere Experimente. Wissenschaft muss nicht immer mit komplizierten und teuren Messaufbauten gepaart sein, im Gegenteil, nach meiner persönlichen Auffassung besteht zum großen Teil die wissenschaftliche Aufgabe darin, die Problemstellung zu erkennen und sie soweit aus dem Kontext herauszulösen, dass sie mit einem einfachen und überschaubaren Versuch bearbeitet werden kann.

Zu einem Vorwort einer Doktorarbeit gehört auch eine Danksagung an alle, die die Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Bedanken will ich mich zuerst bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. (habil) Hans Müller-Steinhagen für die Unterstützung und die Möglichkeit die Arbeit durchzuführen. Herzlichen Dank an Herrn Prof. Dr. rer. nat. (habil) Norbert Nicoloso für die inhaltliche Betreuung meiner Arbeit und die Übernahme der Zweitkorrektur. Ebenfalls vielen Dank an Dr. Axel Helmbold, ohne dessen Vorleistung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre und von dem ich gelernt habe experimentell zu arbeiten. Besonderen Dank an Ingeborg Seybold, Dr. Norbert Wagner, Dr. Werner Schnurnberger, Christian Graf und Heinz Sander, ohne deren steten Zuspruch, wissenschaftlichen Rat und Hilfsbereitschaft, ich die Motivation die Arbeit durchzuführen wahrscheinlich verloren hätte. Vielen Dank an Gudrun Steinhilber, Ina Plock, Wolfgang Schröder, Dr. Mathias Schulze, Klaus Lorke und Thomas Kupke und die netten Kolleginnen und Kollegen aus der Verwaltung für die Unterstützung. Vielen Dank auch an die lieben Kolleginnen und Kollegen, zahlreichen Doktoranten, Diplomanden und Studenten für die fruchtbaren Diskussionen und oftmals sehr heiteren Momente. Zum Schluss vielen Dank an meine Vorgesetzten, den Fachgruppenleitern Erich Gülzow und Dr. Johannes Arnold, den Abteilungsleitern Dr. Rudolf Henne und Prof. Dr. rer. nat. Andreas K. Friedrich.

Beenden will ich mein Vorwort mit einem Satz auf meinem Doktorhut, verfasst von einem lieben Kollegen: „Zumindest eines haben die vielen Jahre gebracht, nette Kollegen und viele Freunde“, stimmt und auch ein Dr. -Ing. schmückt nun meinen Namen.

Stuttgart, Oktober 2008 Till Kaz

FANTASIE
IST WICHTIGER
ALS WISSEN,
DENN WISSEN
IST BEGRENZT

Albert Einstein

für meinen Sohn Fynn

Inhaltsverzeichnis

FORMEL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS IV

ABSTRACT VIII

1. EINLEITUNG 1

1.1 Aufgabenstellung 2

2. GRUNDLAGEN DER BRENNSTOFFZELLE 3

2.1 Thermodynamische Grundlagen 4
2.1.1 Aktivierungsenergie 4
2.1.2 Zelle in offener Zellspannung 5
Wirkungsgrad der Brennstoffzelle 6
Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung 7
Druckabhängigkeit der Leerlaufspannung 8
2.1.3 Zelle unter Last 8
Durchtrittsüberspannung 9
Widerstandsüberspannung 13
Diffusions-/ Konzentrationsüberspannung 13
Die Reaktionsüberspannung 15
Potentialverlauf in der MEA 17

2.2 Aufbau der PEFC Brennstoffzelle 18
2.2.1 Die Polymerelektrolyt-Membran 18
Protonenleitmechanismen in der Membran 18
2.2.2 Elektroden 21
2.2.3 Gasdiffusionsschicht / Backing 21
2.2.4 Dreiphasengebiet 21
Gastransport in der Elektrode 22
2.2.5 Wasserhaushalt der PEFC 22

2.3 Elektrische Leitung in der Elektrode 23
2.3.1 Elektronenleitung in der Elektrode 24
Elektronenleitung in Wasser 26
2.3.2 Protonenleitung in der Elektrode 26
Perkolationstheorie 26
Protonenleitung über freie Ionen in Wasser 28
Zweiter Wien Effekt 28

3. HERSTELLUNG VON MEMBRAN-ELEKTRODEN-EINHEITEN 29

3.1 Nassverfahren 29

3.2 Trockene Herstellverfahren 30
3.2.1 DLR Trockensprühverfahren 30

3.3 Herstellung von Modellelektroden 35
3.3.1 Reproduzierbarkeit der Herstellung 37

4. DIAGNOSTIK 39

4.1 Teststandaufbau 39

4.2 Strom-Spannungskennlinie (UI-Kennlinie) 40

4.3 Messung der Kathoden- und Anoden Überspannungen 40

4.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie 41
4.4.1 Porenmodell von Göhr 45

4.5 Zyklische Voltammetrie 46

4.6 Bestimmung der Protonenleitung der Elektrode 47
4.6.1 Protonenleitung der Elektrodenschicht 47
4.6.2 Protonenleitung des Elektrodenmaterials (Gap-Zelle) 47
4.6.3 Potentialabhängige Protonenleitung des Elektrodenmaterials 48

4.7 Bestimmung der Elektronenleitung des Elektrodenmaterials 48

4.8 Weitere Diagnosetools 49

4.9 Fehlerabschätzung 49
4.9.1 Fehlerquellen bei der Charakterisierung elektrochemischer Systeme 49
4.9.2 UI-Kennlinie 49
4.9.3 Überspannungen 50
4.9.4 Impedanzspektroskopie 51
4.9.5 Zyklische Voltammetrie 52
4.9.6 Protonenleitung von Elektrode und Elektrodenmaterial 52

5. MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION 54

5.1 Gemessene Spannungs-Strom Kennlinien 54

5.2 Gemessene Kathoden- und Anoden Überspannungen 56

5.3 Elektrochemischen Impedanzspektroskopie der untersuchten MEAs 60

5.4 Zyklische Voltammetrie der untersuchten MEAs 63

5.5 Gemessene Protonenleitung von Elektrode und Elektrodenmaterial 65
5.5.1 Gemessene Protonenleitung der Elektrodenschicht 65
Impedanzmessungen zur Protonenleitung der Elektrodenschichten 68
5.5.2 Gemessene Protonenleitung des Elektrodenmaterials 69
Gemessene potentialabhängige Protonenleitung des Elektrodenmaterials 71

5.6 Gemessene Elektronenleitung des Elektrodenmaterials 73
5.6.1 Impedanzmessungen zur Bestimmung der Elektronenleitung des Elektrodenmaterials 73

5.6.2 Gemessene Temperaturabhängigkeit der Elektronenleitung des Elektrodenmaterials 74

6. AUSWERTUNG 79

6.1 UI-Kennlinien 79
6.1.1 Bestimmung der Perkolationsgrenze 79

6.2 Überspannungen 85

6.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie 86

6.4 Zyklische Voltammetrie 89

6.5 Protonenleitung der Elektrodenschicht 91

6.6 Auswertung der Protonenleitung der Elektrodenmaterialien 93
6.6.1 Potentialabhängige Protonenleitung 95

6.7 Elektronenwiderstände der Katalysatoren 96
6.7.1 Messung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenwiderstände 99

6.8 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden 102

6.9 Bedeutung der Erkenntnisse für die Struktur der PEFC bei unterschiedlichen Einsatzbedingungen und Anforderungen 103
6.9.1 Zelltemperaturen bis 80°C 104
6.9.2 Degradationsverhalten 104
6.9.3 Flüssigmethanolbetriebene PEFCs (DMFCs) 106
6.9.4 Zelltemperaturen bis 140°C (Midtemperatur PEFC) 107

7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 108

LITERATURVERZEICHNIS 110

Formel- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

A	[m²]	Oberfläche
a	[-]	durchtrittsteilstromabhängiger Faktor
a_{H_2O}	[mol dm^{-3}]	Aktivität
b	[-]	Steigung
B_{Pt}	[mg cm^{-2}]	Platinbeladung
BE	[kJ]	Bindungsenergie
C	[As V^{-1}]	Kapazität
c	[mol m^{-3}]	Konzentration
D	[cm² s^{-1}]	Diffusionskoeffizient
	[µm]	Durchmesser
d_n	[m]	Diffusionsweg
E	[V m^{-1}]	elektrisches Feld
	[mV]	Überspannung
E_A	[eV]	Aktivierungsenergie
E_{KL}	[V]	Klemmenspannung
E_0	[V]	Offene Zellspannung
F	96487 Cmol^{-1}	Faraday-Konstante
ΔG_0	[kJ mol^{-1}]	freie Reaktionsenthalpie
$\Delta G^{\neq}$	[kJ mol^{-1}]	freie Aktivierungsenergie
ΔH_0	[kJ mol^{-1}]	Standard Reaktionsenthalpie
i	[A m^{-2}]	Stromdichte
i	[A]	Strom
i_{gew}	[-]	Gewichtsanteil
$\hat{I}$	[A]	Stromamplitude
I_w	[A]	Antwortstrom
I_Z	[A]	realer Zellstrom
KE	[kJ]	kinetische Energie
k	[-]	Geschwindigkeitskonstante
k	[1,3806*10^{-23} J k^{-1}]	Bolzmann Konstante
k_{ev}	[8,6173*10^{-5} eV]	Bolzmann Konstante in eV
k_{diss}	[-]	Dissoziationsreaktion
L	[Vs A^{-1}]	Induktivität
L_W	[Ohm^{-1}]	Leitwert
l_{quad}	[µm]	Kantenlänge eines Quadrates
m_k	[-]	Reaktionsordnung der Adsorption
m_{Part}		Gewicht eines Partikels
n	[-]	Anzahl Elektronen je freiwerdendes Molekül Partikelanzahl
n_{krit}	[-]	Anzahl Katalysatoragglomerate zu Nafion®-partikel bei einfacher Bedeckung
$\dot{n}_{Gas}$	[mol s^{-1}]	Stoffstrom
P	[W]	Leistung
p	[Pa]	Partialdruck
Q	[µC m^{-2}]	Ladungsmenge

Q_H	[µC m^{-2}]	Ladungsmenge der Wasserstoff Adsorptionsfläche
R	[Ohm]	Widerstand
	[-]	Rauhigkeitsfaktor
$\Re$	8,314 J mol^{-1} K^{-1}	universelle Gaskonstante
S	[-]	Steigung
ΔS	[kJ mol^{-1}]	stoffmengenspezifische Entropie
T	[°C], [°K]	Temperatur
t	[s]	Zeit
T^0	[°C], [°K]	Standardtemperatur
U	[V]	Spannung, Überspannung
$\hat{U}$	[V]	Spannungsamplitude
ΔU	[V]	Überspannung
U_w	[V]	Ursprungssignal
U_Z	[V]	reale Zellspannung
v	[mm s^{-1}]	Geschwindigkeit
V	[µm³]	Volumen
W	[-]	Warburgfaktor
x	[m]	Abstand
Z	[Ω]	Impedanz
		Leitung

Griechische Formelzeichen

α	[-]	Symmetriefaktor
η	[-]	Wirkungsgrad
	[-]	Nutzungsgrad
	[V]	Überspannung
λ	[-]	Wassergehalt
		Stöchiometrie
ν	[m² s^{-1}]	Stöchiometriefaktor
	[-]	Volumenanteil
π	[3,141]	Pi
ρ	[Ω m]	spezifischer Widerstand
	[%]	Porosität
ρ	[g cm^{-3}]	Dichte
Φ	[V]	Potential
φ	[Grad]	Phasenverschiebung
φ_{Per}	[-]	Perkolationsgrenze
ω	[Hz]	Frequenz
Ω	[Ohm]	Ohmscher Widerstand

Indizes und Abkürzungen

0	Gleichgewicht, Ruhezustand, Standardbedingung
100-x	Modellelektrode mit ungeträgertem Katalysator und X gew.% Anteil Nafion®pulver
20-x	Modellelektrode mit 20 gew.% Platin Katalysator auf Vulcan XC-72 und X gew.% Anteil Nafion®pulver
60-x	Modellelektrode mit 60 gew.% Platin Katalysator auf Vulcan XC-72 und X gew.% Anteil Nafion®pulver
A	Aktivierung, Anode

AFC	Alkalische-Brennstoffzelle
Agg	Agglomerat
Ant	Anteil
APU	Auxillary Power Unit
a	anodisch
ad	adsorbiert
aktiv	elektrochemisch aktive Oberfläche
BET	Oberflächen Gassorption Messung nach Stephen Brunauer
b	Steigung
C	Carnot
	Kapazität
C	Kohlenstoff
$CaCO_3$	Kalziumcarbonat
CH_3OH	Methanol
CH_4	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
D	Diffusion
	Durchtritt
diff	diffusiv
DMFC	Direct-Methanol-Fuel-Cell
demin	demineralisiertes Wasser
DS	Doppelschicht
E	nach Eucken
El, elektrode	Elektrode
e	Elektrolyt
e^-	Elektron
EDX	Energy-Dispersive-X-ray-Analysis (energiedispersive Röntgen-spektroskopie
el	elektrisch
f	Faser
fl	flüssig
frei	freie Katalysatoroberfläche
GDL	Gas-Diffusion-Layer
GM	Geometric Mean
g	gasförmig
ges	gesamt
getr	geträgert
gew	Gewichtsanteil
H^+	Proton
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
H_3O^+	Hydroxilion
H_3PO_4	Phosphorsäure
H_2SO_4	Schwefelsäure
i	Spezie i
Im	Imaginärteil
j	Spezie j
K	Kathode, Kelvin
Kat	Katalysator

KOH	Kalilauge
k	kathodisch
krit	kritisch
L	Induktivität
LOM	Light-Optical-Microscopy, Lichtmikroskop
M	Membran
MEA	Membran-Elektrode-Assembly
MCFC	Molten-Carbonate-Fuel-Cell
m	Matrix, Metall
max	maximal
N	Nernstsche Diffusionsschicht
Naf	Nafion®
NHE	Normal-Wasserstoff-Referenzelektrode (H_2/H^+)
oP	ohne Porosität
ox	Oxidation
P	Leistung
PAFC	Phosphoric-Acid-Fuel-Cell
Part	Partikel
PEFC	Polymer-Electrolyte-Fuel-Cell
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
p	Druck
	parallel
por	Pore
q	Querleitung
quad	Quadrat
Re	Realteil
Reak	Reaktion
Rh	Ruthenium
real	real
red	Reduktion
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
rev	reversibel
S	Substanz, Schwefel
SOFC	Solid-Oxyde-Fuel-Cell
s	Strom, seriell, poröse Schicht
spez	Spezie
T	Temperatur
t	Zeit
th	thermisch, thermoneutral
tr	trocken
v	Verbundmaterial
W	Warburg
w	Antwort, Widerstand
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie,
YSZ	Yttrium-Stabilisiertes-Zirkonoxid
z	real

Abstract

The high cost for a Polymer electrolyte Fuel Cell (PEFC) System is still a barrier for commercial breakthrough, which cannot be compensated by the advantages of being pollution free, or nearly noiseless. The most effective way of saving costs is to reduce expensive materials, because the material costs only for the Membrane Electrode Assemblies (MEAs) is more than 70% of the total costs of a PEFC Stack. Within the MEA a main part of the costs is due to the catalyst. It is one of the main goals to decrease the catalyst loading by simultaneously increasing the performance or keeping it at least constant. Because in most electrodes only 20-50% of the catalyst in the electrodes is used, enlarging the electrochemical active area is one of the key problems of the PEFC. For being electrochemical active, the catalyst must be reachable for the gases, he must have a good ionic conductivity to the membrane and he must be attached to the Gas Diffusion Layer (GDL) by electron conductivity. In literature often an inferior ionic contact of the catalyst to the membrane is responsible for the low catalyst utilization.

In the first part of the work, model electrodes with different kinds of catalysts and different amounts of electrolyte in the electrodes were investigated to explore the interrelationship between platinum and electrolyte content. Three different catalysts, unsupported Pt- black, 60 wt.% Pt carbon-supported and 20 wt.% Pt carbon-supported with an addition of Nafion® powder of 0%, 20%, 40%, 60 wt.%, and 80 wt.% were used. The electrodes were prepared by spraying the electrode material with the DLR dry spray technique directly onto the membrane and then rolling them while hot. Because material solutions were not used, the structure of the electrodes are determinable and predictable. Numerous different in- and ex-situ characterization methods like impedance spectroscopy, U-i characteristic, cylic-voltammetry, proton conductivity measurements, halfcell measurements and REM and EDX investigations were applied. As a result of the investigations, optimum electrolyte content for a specific catalyst was obtained by using a percolation model.

In the second part of the work, the influence of water in the electrode was investigated for the ionic and the electron conductivity. It turned out that the ionic conductivity increased with the amount of water for the supported and unsupported catalyst, whereas the electron conductivity, particularly for the supported catalyst, decreased dramatically by increasing the water content. With the help of electron conductivity models for composite materials, where water is the matrix and the catalyst the filler material, electron conductivity can be described as a parallel circuit of the single conductivities. With this model, the difference in performance between the supported and unsupported catalyst can be explained.

With the results of the work, ideal electrode compositions and structures for different catalysts and applications can be predicted and so the catalyst loading can be decreased. This together with a cost effective MEA production technique is an important step towards fuel cell commercialization.

1 Einleitung

Schon Anfang des 20. Jahrhunderts hatte die Energie einen ähnlichen Stellenwert in der Gesellschaft wie heute. Damals orientierte sich die Preisgestaltung allein an der zu beziehenden Energiemenge. „Eine hervorragende Rolle im Leben des Menschen spielt die Energie. Werden Lebensmittel oder Kohlen gehandelt, so hat der Käufer das wesentlichste Interesse an den Energiemengen, die er erhält. Auch bei der Abgabe von elektrischem Strom kommt es in erster Linie dem Abnehmer auf die Menge elektrischer Energie an, die er erhalten soll, und danach bemisst sich der Preis, den er zu zahlen hat.“ (Zitat, Lehrbuch der Elektrochemie, Dr. Max Le Blanc, siebte Auflage 1920). Diese Preisgestaltung hatte Bestand bis zur Energiekrise in den 70er Jahren, als zum ersten Mal eine Verknappung der Ressourcen zu spüren war. Zusätzlich wurde mit in Kraft treten des Kyoto-Protokolls 2005 die Basis einer neuen Preisgestaltung geschaffen, die sich neben der Energiemenge auch an der ökologischen Auswirkung der Energiequelle orientiert. Deutschland hat sich im Rahmen des Protokolls verpflichtet, unter anderem die CO_2 Emissionen bis zum Jahr 2012 um 21% zu senken [1]. Zur Vermeidung von Versorgungsengpässen und schwerwiegenden Klimaveränderungen ist es deshalb notwendig, dass die vorhandenen fossilen Energieträger effizienter genutzt werden und die Einführung erneuerbarer Energien beschleunigt wird [2]. Will man diesen Anforderungen gerecht werden, muss langfristig nach einem Energieträger gesucht werden, der lokal und zeitlich begrenzt auftretende regenerative Energiequellen zwischenspeichert und effizient in elektrischen Strom umwandelt. Hierfür bietet sich Wasserstoff als Energieträger der Zukunft an. Er kann aus regenerativen Energiequellen wie Solarstrahlung, Biomasse, Wind- und Wasserkraft hergestellt werden und kann auf verschiedene Arten in Nutz- bzw. Sekundärenergie gewandelt werden. Einzig Transport und Lagerung sind beim heutigen Stand der Technik für eine flächendeckende Versorgung nicht ausgereift. Den größten Vorteil bietet Wasserstoff bei der direkten Verstromung in Brennstoffzellen, wobei im Gegensatz zur konventionellen Stromerzeugung über Wärme-Kraftprozesse, die chemisch gebundene Energie des Wasserstoffes direkt und mit hoher Effizienz in elektrische Energie umgewandelt wird. Als „Abgas“ entsteht bei diesem Prozess nur Wasser.

Das Prinzip der Brennstoffzelle ist seit Beginn des 19. Jahrhunderts durch Christian Friedrich Schönbein und Sir William Grove bekannt. Sie demonstrierten als erste das Prinzip aus Wasserstoff und Sauerstoff über eine katalytische Reaktion direkt elektrische Energie herzustellen. Mangelnde Verfügbarkeit von Technik und Materialien versagten der Brennstoffzelle zum damaligen Zeitpunkt den Durchbruch. Heute werden verschiedene Arten von Brennstoffzellen in Nischenmärkten bereits eingesetzt [3]. Die meisten Typen fristen jedoch ein Schattendasein im Versuchsstadium, wobei zwar beachtliche Fortschritte in Bezug auf Leistung und Langzeitstabilität erzielt werden, ein kommerzieller Durchbruch jedoch bislang ausblieb. Ein Grund hierfür ist der enorme Kostendruck auf ein Brennstoffzellensystem. Die Gesellschaft verlangt nach einem technisch und kostenmäßig adäquaten Ersatz für bislang eingesetzte Technologien. Ein ökologisch sinnvoller Prozess bringt, wenn er nicht in einem absehbaren Zeitraum die Mehrkosten für die Anschaffung durch Brennstoffeinsparung deckt, dem Endnutzer keinen direkten Vorteil und somit auch keinen Anschaffungsreiz. Es sei denn, in Zukunft werden finanzielle Anreize für solche Systeme von staatlicher Seite geschaffen. Grundstein für dieses Vorgehen ist mit dem Handel von CO_2, ebenfalls festgeschrieben im Kyoto-Protokoll, gelegt worden.

Die hohen Kosten für Brennstoffzellensysteme werden hauptsächlich durch teure Materialien, aber auch durch niedrige Stückzahlen und dem daraus resultierenden niedrigen Automatisierungsgrad der Herstellung verursacht. Die Kostenziele liegen für den Automobilsektor bei 30 €/kW und im Kleinverbraucherbereich bei mehreren 100 €/kW installierter Leistung. Für diese Leistungsklasse zwischen einigen Watt bis zu mehreren hundert Kilowatt eignet sich die Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle (PEFC) am besten. Bei diesem Brennstoffzellentyp liegen momentan die Kosten alleine für die Materialien bei 200 €/kW [4]. Daraus wird deutlich, dass für die Herstellung der Brennstoffzelle selbst keine zusätzlichen Kosten entstehen dürfen und dass insbesondere die verwendeten Materialien hocheffizient eingesetzt werden müssen.

1.1 Aufgabenstellung

Für die Leistungsfähigkeit einer katalytischen Reaktion, wie in der Brennstoffzelle, ist die für die Reaktanden frei zugängliche katalytische Oberfläche maßgeblich. Für die PEFC-Elektroden bedeutet dies, dass neben der Zuführung der Reaktionsgase an die Katalysatoroberfläche und der Abfuhr von entstehendem Produktwasser vor allem die elektrische Leitung der Elektrode gegeben sein muss. Unter dem Begriff „elektrische Leitung“ wird der Transport von Elektronen und Ionen (Protonen) in der Elektrode zusammengefasst. Da die Reaktionen in der PEFC bereits bei Umgebungstemperaturen ablaufen sollen, müssen teure Edelmetallkatalysatoren eingesetzt werden, die die für die Teilreaktionen nötigen Aktivierungsenergien herabsetzen. Eine möglichst effiziente Struktur bei gleichzeitig niedrigem Katalysatoreinsatz in der Elektrode ist daher Grundvoraussetzung für die Wirtschaftlichkeit der PEFC.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, basierend auf einem am DLR entwickelten Herstellprozess [5] für Membran-Elektroden-Einheiten (MEA), Modellelektroden mit verschiedener Elektrodenzusammensetzung herzustellen und diese bezüglich ihrer Eigenschaften zu charakterisieren. Im Mittelpunkt der Arbeit steht neben der Herstelltechnik die Untersuchung der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Katalysatorpulver mit dem Schwerpunkt elektrischer Leiteigenschaften der Elektroden bezüglich Ionen- und Elektronentransport. Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen sollen dazu führen, Voraussagen hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften auf Grund der Struktur der Elektrode treffen zu können und bezogen auf die Herstellung der Elektroden optimale Zusammensetzungen zu identifizieren. Auf dem Gebiet der Untersuchung und Optimierung von Elektroden wurden bereits mehrere Arbeiten durchgeführt [6-14]. Die Betrachtung der Elektronen- und Protonenleitfähigkeit der Elektroden in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt wurde bisher nur in einer Arbeit [15] betrachtet, mit der Einschränkung, dass nur mit flüssigem Elektrolyt hergestellte Elektroden verwendet wurden und dass die Elektronen- und Protonenleitfähigkeit nicht getrennt voneinander untersucht wurde. Im Unterschied zu dieser Untersuchung wurde in der vorliegenden Arbeit neben der integralen Charakterisierung von Elektroden, das Elektrodenmaterial selbst charakterisiert und die unterschiedlichen Leitfähigkeiten in getrennten Messverfahren bestimmt.

Im Rahmen der Arbeit wurden neben einer Anpassung des Herstellverfahrens an die verschiedenen Elektrodenmaterialien verschiedene Testzellen entwickelt, mit denen es zusätzlich zu derzeit etablierten elektrochemischen Untersuchungsmethoden möglich ist, Messungen der elektrischen Eigenschaften unter möglichst realem Brennstoffzellenbetrieb durchzuführen.

2 Grundlagen der Brennstoffzelle

In diesem Kapitel werden die thermodynamischen und physikalischen Grundlagen sowie der Aufbau und die Herstellung der PEFC erläutert.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellentypen, gegliedert nach ihrer Betriebstemperatur wieder [16].

Tabelle 1.1: Brennstoffzellentypen

Brennstoffzellentyp	Betriebs-temperatur [C]	Elektrolyt	Brennstoff	Wirkungsgrad [%]	Anwendung
Alkalische Brennstoffzelle AFC	80 bis 90	KOH	H_2	50 bis 65	mobile- und stationäre Strom-versorgung
Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle PEFC	80 bis 90	Polymer-membran	H_2 reform. Kohlen-wasserstoffe	50 bis 60	mobile- und stationäre Strom-versorgung
Phosphorsaure Brennstoffzelle PAFC	200	H_3PO_4	H_2 reform. Kohlen-wasserstoffe	35 bis 45	Kraftwerke mit Kraft-Wärme Kopplung
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle MCFC	650	$CaCO_3$	H_2 CH_4	45 bis 60	Kraftwerke mit Kraft-Wärme Kopplung
Festkeramik Brennstoffzelle SOFC	800-1000	YSZ	H_2 reform. Kohlen-wasserstoffe	45 bis 60	Kraftwerke mit Kraft-Wärme Kopplung

Die PEFC gilt mit einem möglichen Betriebstemperaturbereich von 0-130°C neben der alkalischen Brennstoffzelle als Niedertemperaturbrennstoffzelle. In Abbildung 1 ist das Funktionsprinzip der PEFC schematisch anhand eines Schnittbilds durch eine PEFC MEA dargestellt.

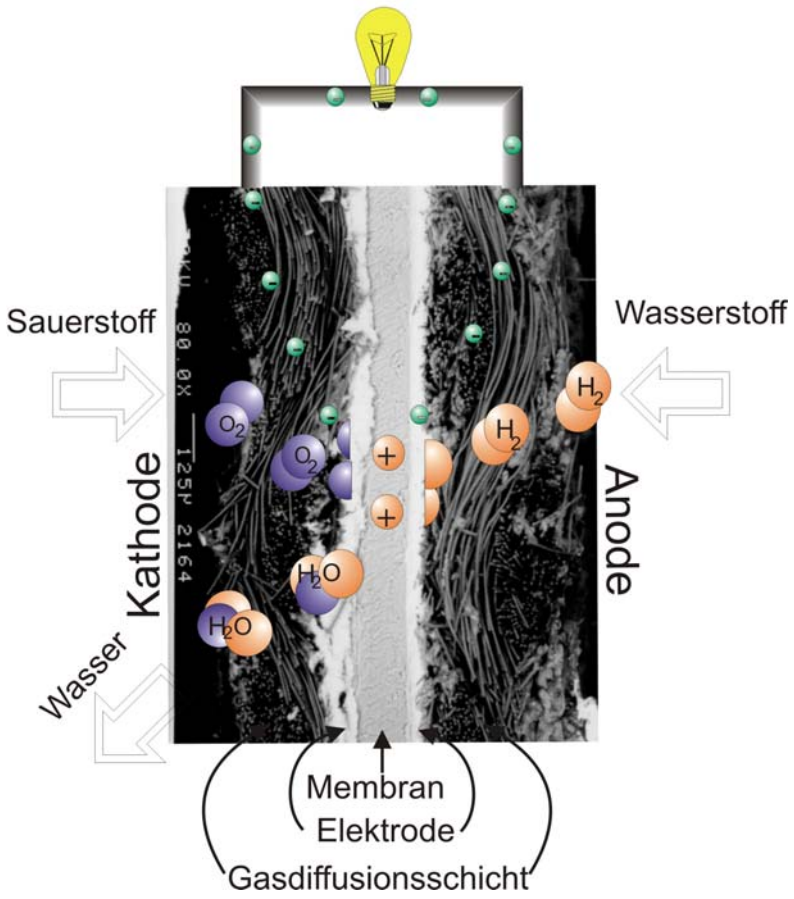

Abbildung 2.1: Funktionsprinzip der PEFC

Eine MEA ist aus zwei Elektroden mit Gasdiffusionsschichten und einer dazwischen liegenden protonenleitenden Polymermembran dem Elektrolyten aufgebaut. An der anodenseitigen Elektrode wird molekularer Wasserstoff unter Abgabe von Elektronen zu Protonen dissoziiert. Da die Membran nur für Protonen durchlässig ist, müssen die Elektronen über einen äußeren Stromkreis, in dem ein elektrischer Verbraucher angeschlossen werden kann, zur Gegenelektrode (der Kathode) fließen, um hier zusammen mit Sauerstoff und den Protonen zu Wasser abzureagieren. Durch ihre niedrige Betriebstemperatur und ihren einfachen Aufbau ist die PEFC besonders für den mobilen Einsatz geeignet. Stationär wird sie vorwiegend in Hausenergiesystemen kleiner Leistungsklassen eingesetzt. Das Leistungsspektrum der PEFC reicht von wenigen Milliwatt bis zu mehreren hundert Kilowatt in modularen Systemen.

2.1 Thermodynamische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit notwendigen Grundlagen der Elektrochemie der Brennstoffzelle am Beispiel einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle dargestellt. Zunächst wird allgemein auf die Aktivierungsenergie chemischer Prozesse eingegangen, anschließend werden die Brennstoffzellen-reaktionen im Strom-unbelastetem und –belastetem Betrieb betrachtet.

2.1.1 Aktivierungsenergie

Für alle Reaktionen zweier oder mehrerer Spezies untereinander ist eine Anfangs- bzw. Aktivierungsenergie notwendig. Die Aktivierungsenergie ist definiert als die Energie, die benötigt wird, um ein Teilchen (Molekül, Atom, Elektron,…) von einem

Energieniveau auf ein höheres Niveau zu überführen, in dem es eine zuvor nicht gegebene Aktivität erhält. [17].

Für chemische Reaktionen bedeutet die Aktivierungsenergie die benötigte Energie die Teilchen haben müssen, um bei einer Kollision miteinander zu reagieren. Das bedeutet, dass auch bei exothermen Reaktionen die bei Raumtemperatur ablaufen zunächst Energie von außen zugeführt werden muss, um die Reaktion zu starten.

Aus elektrochemischer Sicht bedeutet die Aktivierung die Energie, die ein Ion benötigt, um sich aus einer entgegengesetzt geladenen umgebenden Ionenwolke zu befreien, um z.B. auf einer Elektrode abzureagieren. Das bedeutet das Ion ist in Bezug auf die Umsetzung weniger reaktiv als ein isoliertes Ion [18]. Dies gilt auch für die im nächsten Kapitel beschriebene Gesamtreaktion (Gl. 2.3) der PEFC. In Abbildung 2.2 ist der Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und exothermer Reaktion für die PEFC dargestellt. Um die Teilreaktionen bei Umgebungstemperatur ablaufen zu lassen, muss die Aktivierungsenergie aufgebracht bzw. erniedrigt werden. Eine direkte Herabsetzung der Aktivierungsenergie kann z.B. durch eine Temperaturerhöhung erfolgen. Indirekt kann die Aktivierungsenergie durch den Einsatz von Katalysatoren herab bzw. herauf gesetzt werden indem die Reaktion über z.B. niedriger aktivierte Prozesse als Umweg abläuft. Da nur die Oberflächeneigenschaft des Katalysators und nicht das Bulkmaterial eine Rolle spielt, wird der Katalysator während der Reaktion nicht verbraucht. Die freie Enthalpie bzw. Gibbs Energie ändert sich durch den Einsatz von Katalysatoren nicht.

Die Aktivierungsenergie kann über einen Arrheniusplot bestimmt werden und wird in Joule/mol oder eV angegeben.

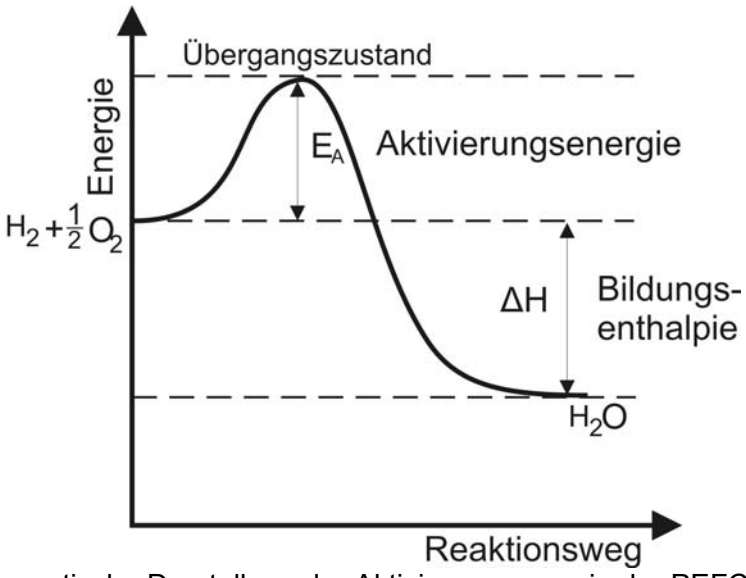

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Aktivierungsenergie der PEFC Gesamtreaktion

2.1.2 Zelle in offener Zellspannung

Die Zellspannung bildet sich aus den an beiden Elektroden ablaufenden chemischen Reaktionen und den daraus resultierenden unterschiedlichen Galvanopotentialen. Entsprechend den chemischen Teilreaktionen von Reduktion und Oxidation werden die Elektroden in Kathode und Anode aufgeteilt. In den Gleichungen (2.1 – 2.3) sind die Elektrodenreaktionen sowie die Gesamtreaktion der Zelle dargestellt.

$$\text{Kathode:} \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \tag{2.1}$$

Anode: $$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad (2.2)$$

Zelle: $$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + \Delta H \quad (2.3)$$

Läuft die in Gleichung (2.3) beschriebene Gesamtreaktion der Brennstoffzelle einmal ab, wird an den Stromklemmen die elektrische Arbeit W_{el}

$$W_{el} = -nFE_{KL} \quad (2.4)$$

frei, dabei ist *n* die Anzahl der freiwerdenden Elektronen je Molekül, *F* die Faraday-Konstante (F = 96487 C mol^{-1}) [19] und E_{KL} die Klemmenspannung. Im stromlosen Zustand, fällt die maximale nutzbare Energie $W_{el,0}$ an.

$$W_{el,0} = -nFE_0 \quad (2.5)$$

E_0 wird als elektomotorische Kraft EMK, oder im Falle der Brennstoffzelle als reversible Zellspannung U_{rev} bezeichnet. Die elektrische Arbeit entspricht in der Thermodynamik der freien Reaktionsenthalpie ΔG. Sie stellt die auf den molaren Umsatz bezogene maximale Nutzarbeit dar.

Im stromlosen Gleichgewichtszustand ergibt sich bei Standardbedingungen (T_0=298,15°K, p_0=1,013 bar) damit folgender Zusammenhang für die Brennstoffzelle:

$$\Delta G_0 = -nF\, U_{rev} \quad (2.6)$$

Bzw.:

$$U_{rev} = -\frac{\Delta G_0}{nF} \quad (2.7)$$

Für eine Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle ergibt sich mit ΔG_0 = -237 kJ mol^{-1} für die freie Reaktionsenthalpie, eine reversible Zellspannung von:

$$U_{rev} = -\frac{\Delta G_0}{nF} = 1{,}228V \quad (2.8)$$

Wirkungsgrad der Brennstoffzelle

Setzt man in Gleichung (2.8) statt der freien Reaktionsenthalpie ΔG_0, die Standard-Reaktionsenthalpie ΔH_0 ein bei der die Bildungsenthalpien der Produkte und Edukte der ablaufenden Reaktion komplett in Arbeit umgewandelt werden könnten, erhält man die so genannte thermoneutrale Spannung U_{th} ,.

$$U_{th} = -\frac{\Delta H_0}{nF} \quad (2.9)$$

Mit ΔH_0 = *-285,83* kJ mol^{-1} eingesetzt in Gleichung (2.9) ergibt sich eine thermoneutrale Spannung von U_{th} = 1,481 mV. Der Wirkungsgrad der Zelle wäre dann 100%. Da eine vollständige Umwandlung der Enthalpie in Exergie nach dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht möglich ist [19], muss zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpie ΔG_0 der Entropie Anteil $T\Delta S$ von der Standard-Reaktionsenthalpie ΔH_0 abgezogen werden (siehe Gleichung 2.10).

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \tag{2.10}$$

Der Anteil $T\Delta S$ fällt im Prozess als Wärme an. Werte von ΔH_0 und ΔS_0 liegen für eine Vielzahl von Stoffen und Verbindungen tabelliert vor [20]. Für die reversible Zellspannung U_{rev} ergibt sich dann folgender Zusammenhang:

$$U_{rev} = -\frac{\Delta G_0}{nF} = -\frac{\Delta H_0 - T\Delta S_0}{nF} = U_{th} + \frac{T\Delta S}{nF} \tag{2.11}$$

Der maximal erreichbare elektrische Wirkungsgrad η_{max} berechnet sich als Quotient von freier Reaktionsenthalpie und Standard-Reaktionsenthalpie, bzw. als Quotient von reversibler und thermoneutraler Zellspannung.

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta G_0}{\Delta H_0} = \frac{U_{rev}}{U_{th}} \tag{2.12}$$

In Tabelle 2.2 sind für verschiedene Brennstoffe, zusammen mit Sauerstoff als Oxidant, Zahlenwerte für die reversiblen Zellspannungen U_{rev} und die maximal erreichbaren Wirkungsgrade η_{max} zusammengefasst [20].

Tabelle 2.2: Reversible Zellspannungen und maximale Wirkungsgrade für unterschiedliche Brennstoffe.

Brennstoff	Reaktion	U_{rev} [V]	$\eta_{\max}$ [%]
Wasserstoff	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O_{fl}$	1,228	82,9
Methan	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{fl}$	1,060	91,8
Kohlenmonoxid	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	1,066	90,8

Die angegebenen Zahlenwerte gelten für die Oxidation von 1 mol Brennstoff im Standardzustand. Das Reaktionswasser liegt in flüssiger Form vor.

Zu Beachten ist, dass häufig der Brennstoffzellenwirkungsgrad im Betrieb als Quotient aus gemessener Klemmenspannung U_{KL} und reversibler Zellspannung U_{rev} statt der thermoneutralen Spannung U_{th} gebildet wird.

Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung

Bei Abweichung der Temperatur von den Standardbedingungen erhält man die temperaturabhängige reversible Zellspannung U_{rev} aus Gleichung (2.11) bei konstantem Druck p:

$$U_{rev(T)} = U_{rev(T_0)} + \frac{\Delta S}{nF}(T - T_0) \tag{2.13}$$

Da die Reaktionsentropie ΔS bei der H_2/O_2 Brennstoffzellen mit –163,34 J mol^{-1} K^{-1} negativ ist, ergibt sich bei Temperaturzunahme gegenüber T_0 eine Erniedrigung der reversiblen Zellspannung. Damit zeigen Brennstoffzellen in Bezug auf den thermodynamischen Wirkungsgrad einen umgekehrten Effekt wie Kraft-Wärme-Prozesse [21]. Im Bereich der typischen Einsatztemperatur der PEFC zwischen 60

und 100°C, kann die Temperaturabhängigkeit der reversiblen Zellspannung nahezu vernachlässigt werden [22].

Druckabhängigkeit der Leerlaufspannung

Leitet man die freie Reaktionsenthalpie ΔG bei konstanter Temperatur und konstanten Molmengen (d.h. ohne Bruttostoffumsatz, zulässige Annahme für den Ruhezustand) in Gleichung (2.11) partiell nach dem Druck ab, lässt sich die Volumenänderung ΔV nach der Gibbsschen Fundamentalgleichung berechnen [23].

$$\left(\frac{\partial \Delta U_{rev}}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{nF}\left(\frac{\partial \Delta G_0}{\partial \Delta p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF} \tag{2.14}$$

Unter Voraussetzung idealer Gase lässt sich die Volumenänderung ΔV nach Gleichung (2.15) mit Hilfe der idealen Gasgleichung bestimmen.

$$\Delta V = \sum_j \nu_j \frac{\Re T}{p_j} \tag{2.15}$$

Wobei $\Re$ die universelle Gaskonstante und ν_j als Stöchiometriefaktor der gasförmigen Edukte und Produkte definiert ist. Durch Einsetzen von Gleichung (2.15) in (2.14) erhält man die Druckabhängigkeit der reversiblen Zellspannung:

$$U_{rev(p_i \ldots p_j)} = U_{rev(p_i^0 \ldots p_j^o)} - \frac{\Re T}{nF}\sum_j \nu_j \ln\left(\frac{p_j}{p_j^0}\right) \tag{2.16}$$

Aus der Gleichung (2.16) kann man erkennen, dass bei Zunahme der Gasdrücke die reversible Spannung steigt.

2.1.3 Zelle unter Last

Im Vorausgegangenen wurde die Zelle in offener Zellspannung d.h. ohne Elektronenfluß von Anode zur Kathode betrachtet. Werden Anode und Kathode über eine elektrische Last kontaktiert und Elektronen fließen, ergibt sich ein für die Brennstoffzelle charakteristischer Zusammenhang von Spannung und Strom (UI-Kennlinie). Der Verlauf der UI-Kennlinie setzt sich aus verschiedenen Verlustbeiträgen, so genannten Überspannungen, zusammen. Sie können in die Beiträge der Komponenten wie Anode, Kathode, Membran und in ihre chemischen und physikalischen Ursachen aufgeteilt werden. Im Experiment bestimmt, können aus den Überspannungen gezielt Rückschlüsse auf die verschiedenen Verlustmechanismen der Brennstoffzelle gezogen werden. In Abbildung 2.3 ist eine UI-Kennlinie einer PEFC mit eingezeichneter Ruheüberspannung, Gesamtüberspannung und Wirkungsgradachse wiedergegeben. Die Spannungsachse kann mit der thermoneutralen Spannung U_{th} als 100 % als direktes Maß für den Wirkungsgrad im Betrieb angesehen werden.

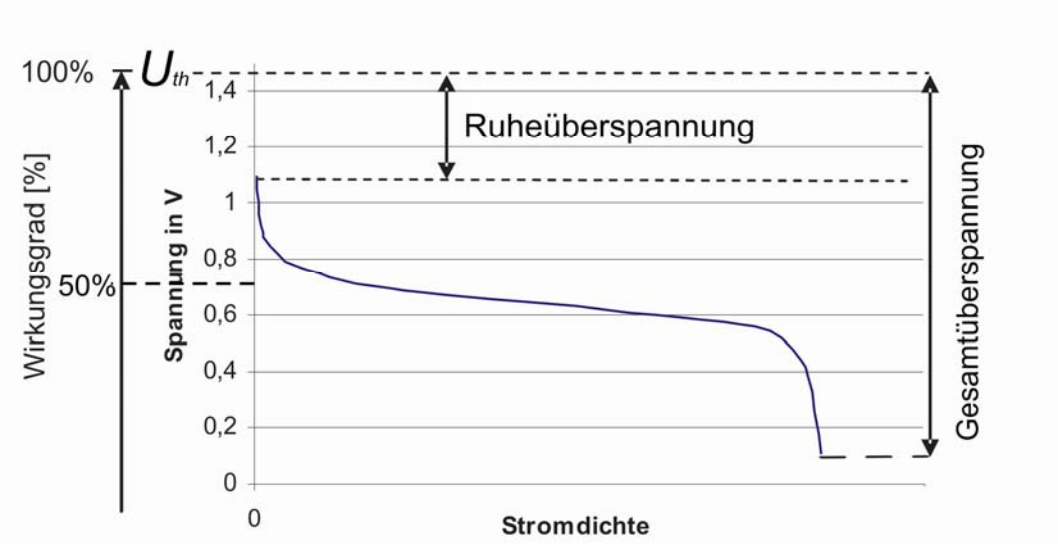

Abbildung 2.3: UI-Kennlinie mit eingezeichneter Gesamtüberspannung

Im Folgenden werden die Überspannungen nach ihren Ursachen betrachtet. Die Gesamtüberspannung $\Delta\eta_{ges}$ setzt sich aus den in Gleichung (2.17) aufgeführten Einzelüberspannungen zusammen. Die einzelnen Überspannungen dominieren in bestimmten Bereichen den Verlauf der Kennlinie, treten aber über den gesamten Verlauf auf.

$$\Delta\eta_{ges} = \Delta\eta_0 + \Delta\eta_A + \Delta\eta_D + \Delta\eta_W + \eta_{Diff} + \eta_{Reak} \tag{2.17}$$

Die Abweichung gegenüber der thermoneutralen Spannung und der gemessenen Zellspannung wird als Ruheüberspannung $\Delta\eta_0$ bezeichnet. Sie tritt aufgrund der zuvor beschriebenen thermodynamischen Zusammenhänge und von Mischpotentialbildung, verursacht durch geringen Gasdurchtritt von Wasserstoff auf die Kathode und Sauerstoff auf die Anode, auf. Darüber hinaus ist im Experiment eine absolut stromfreie Spannungsmessung nur sehr schwer möglich und besonders im Bereich hoher Spannungen der Kennlinie fällt die Spannung schon bei geringen Strömen stark ab. Dieser starke Abfall im Anschluss an die offene Zellspannung wird in erster Linie durch die Aktivierungsüberspannung $\Delta\eta_A$ und die Durchtrittsüberspannung $\Delta\eta_D$ verursacht. Im mittleren Bereich der Kennlinie, der durch einen nahezu linearen Verlauf gekennzeichnet ist, dominieren elektrische Widerstände zusammengefasst in der Widerstandsüberspannung $\Delta\eta_W$, Sie setzt sich aus allen Widerständen von Ionen- und Elektronenleitung zusammen. Die Diffusionsüberspannung $\Delta\eta_{Diff}$ tritt meist im Bereich hoher Ströme auf, wo die Leistung der Zelle durch Stofftransportvorgänge der Reaktanden mit endlicher Geschwindigkeit limitiert wird. Zusätzlich zu den allgemein in elektrochemischen Systemen auftretenden Überspannungen kommen für die Brennstoffzellen spezifische Reaktionsüberspannungen zusammengefasst als $\Delta\eta_{Reak}$ hinzu. Die einzelnen Überspannungen werden in folgenden Unterkapiteln genauer betrachtet.

Durchtrittsüberspannung

Allgemein gilt für den Ladungsdurchtritt einer elektrochemischen Reaktion folgende Beziehung:

$$S_{ox} + ne^- \Leftrightarrow S_{red} \tag{2.18}$$

Wobei die Substanz S_{ox} zu S_{red} reduziert wird. Der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist der Ladungsdurchtritt von n Elektronen. Im Elektrodengleichgewicht $\varphi = \varphi_0$ sind die kathodischen ($S_{ox}+ne^- \rightarrow S_{red}$) wie anodischen ($S_{red} \rightarrow S_{ox}+ne^-$) Reaktionen gleich groß. Es handelt sich dabei um ein dynamisches Gleichgewicht, bei dem die Austauschstromdichte i_0 umgesetzt wird. Bei Verschiebung des Gleichgewichts zu anodischem oder kathodischem Potential beschleunigt sich die Durchtrittsreaktion von Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion bei gleichzeitig zunehmender Hemmung der Rückreaktion. Die entsprechenden von der Austauschstromdichte abweichenden Durchtrittsstromdichten i_{ox}^D und i_{red}^D lassen sich ausgehend von einem Arrheniusansatz unter Einbezug der Aktivierung beschreiben:

$$i_{ox}^D(\Delta\Phi) = nFk_{ox}c_{red}\exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^{\neq}(\Delta\Phi)}{\Re T}\right) \tag{2.19}$$

$$i_{red}^D(\Delta\Phi) = -nFk_{red}c_{ox}\exp\left(\frac{-\Delta G_{red}^{\neq}(\Delta\Phi)}{\Re T}\right) \tag{2.20}$$

Dabei sind k_{ox} und k_{red} die Geschwindigkeitskonstanten der Oxidations- und Reduktionsreaktion, c_{red} *und* c_{ox} die Konzentrationen der reduzierten und oxidierten Spezies, und $\Delta G_{ox}^{\neq}$ und $\Delta G_{red}^{\neq}$ die freien Aktivierungsenergien der Durchtrittsreaktionen. Die Stromdichte der Reduktionsreaktion wird negativ definiert. Die sich als Galvani-Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ der Elektrode Φ_{e^-} und dem Elektrolyten Φ_{el} ergebene Potentialdifferenz stellt sich wie folgt dar:

$$\Delta\Phi = \Phi_{e^-} - \Phi_{el} \tag{2.21}$$

Um die Lage des Übergangszustandes in der Doppelschicht zwischen Elektrolyt und Elektrode zu beschreiben, wird ein Symmetriefaktor α eingeführt der zwischen 0 und 1 liegt. Er kann als Maß für die Verteilung der beiden Teilstromdichten genommen werden. Für die freien Aktivierungsenergien ergeben sich:

$$\Delta G_{ox}^{\neq}(\Delta\Phi) = \Delta G_{ox}^{\neq}(0) - (1-\alpha)nF\Delta\Phi \tag{2.22}$$

Und:

$$\Delta G_{red}^{\neq}(\Delta\Phi) = \Delta G_{red}^{\neq}(0) + \alpha nF\Delta\Phi \tag{2.23}$$

Durch Einführung der Durchtrittsüberspannung η_D in Abhängigkeit der Abweichung der Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ vom Gleichgewichtswert $\Delta\Phi_0$

$$\eta_D = \Delta\Phi - \Delta\Phi_0 \tag{2.24}$$

lassen sich die Teilstromdichten durch Einsetzen der Gleichungen (2.22-2.24) in (2.19) und (2.20) wie folgt darstellen:

$$i_{ox}^D(\Delta\Phi) = nFk_{ox}c_{red}\exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^{\neq}(0)}{\Re T}\right)\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{\Re T}\Delta\Phi_0\right)\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{\Re T}\eta_D\right) \tag{2.25}$$

$$i_{red}^{D}(\Delta\Phi) = -nFk_{red}c_{ox}\exp\left(\frac{-\Delta G_{red}^{\neq}(0)}{\Re T}\right)\exp\left(\frac{-\alpha nF}{\Re T}\Delta\Phi_0\right)\exp\left(\frac{-\alpha nF}{\Re T}\eta_D\right) \tag{2.26}$$

Für den unbelasteten Zustand $\eta_D = 0$ sind beide Austauschstromdichten gleich groß und es fließt die Austauschstromdichte i_0

$$i_{ox}^{D} = i_{red}^{D} = i_0 = nFk_{ox}c_{red}\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{\Re T}\Delta\Phi_0\right) = -nFk_{red}c_{ox}\exp\left(\frac{-\alpha nF}{\Re T}\Delta\Phi_0\right) \tag{2.27}$$

Die Abhängigkeit der Gesamtstromdichte von der Überspannung erhält man durch Addition der beiden Teilstromdichten aus Gleichungen (2.25) und (2.26) unter Einbezug der Austauschstromdichte in Gleichung (2.27), sie wird als Butler-Volmer Gleichung bezeichnet [18].

$$i^{D} = i_{ox}^{D} + i_{red}^{D} = i_0\left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{\Re T}\eta_D\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF}{\Re T}\eta_D\right)\right] \tag{2.28}$$

Abbildung 2.4 gibt den Zusammenhang von Teilstromdichte, Austauschstromdichte und Potential bei unterschiedlichen Symmetriefaktoren wieder. Zu erkennen ist, dass die Steilheit der Kurven von der Austauschstromdichte i_0 und dem Symmetriefaktor α abhängig ist.

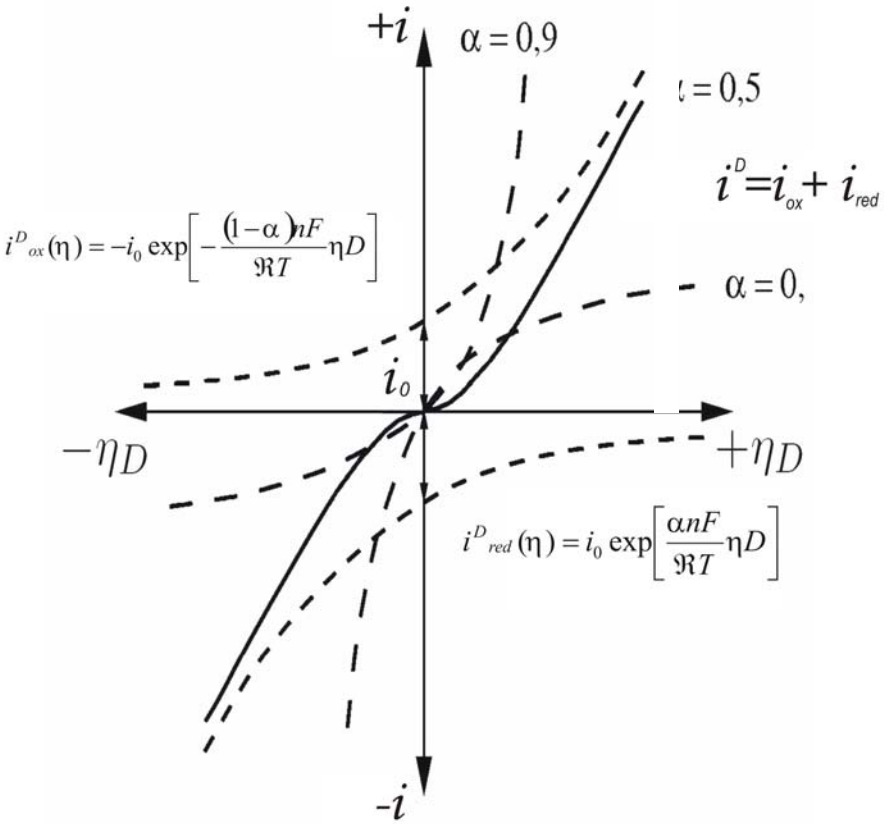

Abbildung 2.4: Darstellung von Teilstromdichte und Austauschstromdichte [18]

Die Austauschstromdichte hängt nach Gleichung (2.27) von der Konzentration der beteiligten Spezies an den Elektroden und der Temperatur ab. Bezieht man die

Austauschstromdichte auf einen Referenzzustand in Bezug auf Temperatur und Konzentrationen ergibt sich folgende geänderte Strom-Spannungs Beziehung

$$i^D = i_0^{ref} \exp\left[\frac{-\Delta G_0^{\neq}}{\Re}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^{ref}}\right)\right]\left[\frac{c_{red}}{c_{red}^{ref}}\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{\Re T}\eta_D^{ref}\right)-\frac{c_{ox}}{c_{ox}^{rev}}\exp\left(\frac{-\alpha nF}{\Re T}\eta_D^{ref}\right)\right] \quad (2.29)$$

Für den Fall, dass die Reaktionen zu großen anodischen und kathodischen Überspannungen verschoben werden, kann in Gleichung 2.29 die Gegenreaktion vernachlässigt werden. Bei Betrachtung des Grenzfalls $\eta_D >> \left|\frac{\Re T}{nF}\right|$ erhält man den Zusammenhang für große anodische Überspannung:

$$\ln i_a = \ln i_0 + \frac{(1-\alpha)nF}{\Re T}\eta \quad (2.30)$$

und für große kathodische Überspannungen

$$\ln i_k = \ln i_0 - \frac{\alpha nF}{\Re T}\eta \quad (2.31)$$

Die Gleichungen werden als Tafel-Gleichungen bezeichnet und stellen im logarithmischen Stromdichte-Spannungs Diagramm die Tafel-Geraden dar. Die Austauschstromdichte ergibt sich als Y-Achsenabschnitt und der Symmetriefaktor bzw. Durchtrittsfaktor ergibt sich aus der Steigung der Geraden. Die Tafel-Steigung erhält man durch logarithmische Auftragung der Stromdichte über den Spannungsverlust. Sie berechnet sich für die Anode mit Gleichung 2.32:

$$b_a = \frac{\Re T \ln(10)}{(1-\alpha)nF} \quad (2.32)$$

Und für die Kathode mit Gleichung 2.33

$$b_k = \frac{\Re T \ln(10)}{\alpha nF} \quad (2.33)$$

Abbildung 2.5 [18] zeigt die Tafelsteigung des anodischen und kathodischen Asts.

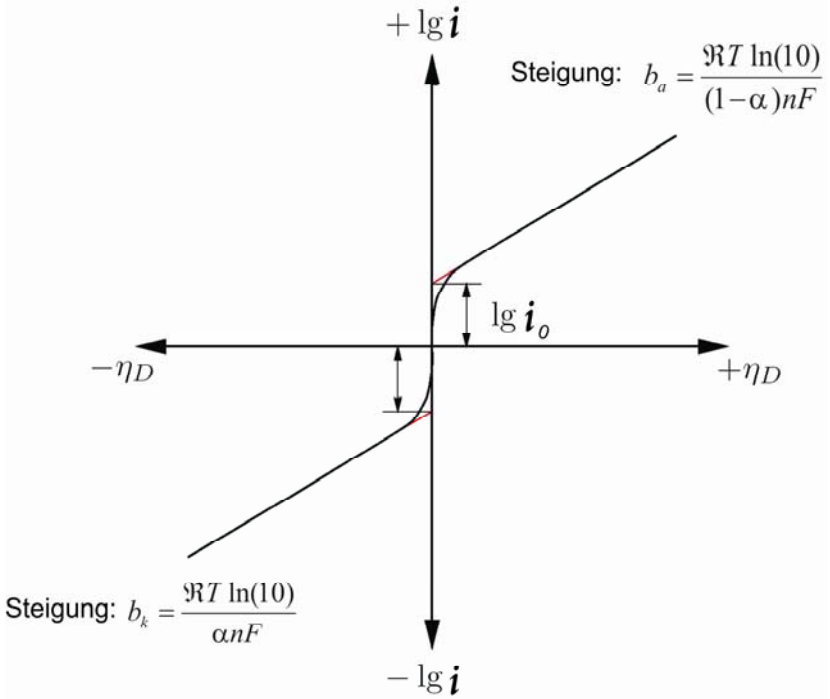

Abbildung 2.5: Tafelsteigungen mit eingezeichneter Austauschstromdichte i_0

Die Tafel-Steigung ist ein direktes Maß für die Spannungsverluste aufgrund kinetischer Hemmungen beim Ladungsdurchtritt. Es gilt, je höher die Steigung, desto größer sind die Überspannungen aufgrund des Ladungsdurchtritts.

Widerstandsüberspannung

Über den gesamten Verlauf der Strom-Spannungskennlinie treten Verluste aufgrund von Ladungstransport der elektrisch geladenen Teilchen Ionen und Elektronen auf. Die Verluste setzen sich aus Leitungswiderständen in der Polymermembran, der Elektrode, Gasdiffusionsschicht (GDL) sowie Kontaktwiderständen an deren Übergängen zusammen. Die Ionen-, und Elektronenleitwiderstände treten als ohmsche Widerstände und als Widerstände mit kapazitivem Anteil auf. Sie ergeben zusammen die Widerstandsüberspannung η_w.

$$\eta_w = iR_{spez} \tag{2.34}$$

In Kapitel 2.2 wird auf die Ionenleitung in der Membran im Besonderen eingegangen und in Kapitel 2.3 wird auf die Ionen- und Elektronen- Leiteigenschaften der Elektrode eingegangen.

Diffusions-/ Konzentrationsüberspannung

Wird eine elektrochemische Reaktion mit einem Diffusionsvorgang verknüpft, ergibt sich eine zusätzlich Überspannung η_{Diff}. Die Diffusionsüberspannung ergibt sich aus der Konzentration der einzelnen Spezies am katalytisch aktiven Element. Abbildung 2.6 zeigt den Konzentrationsverlauf eines elektrochemisch aktiven Stoffes über die Elektrode, wobei die Reaktionszone auf der X-Achse bei Null angenommen wird [18].

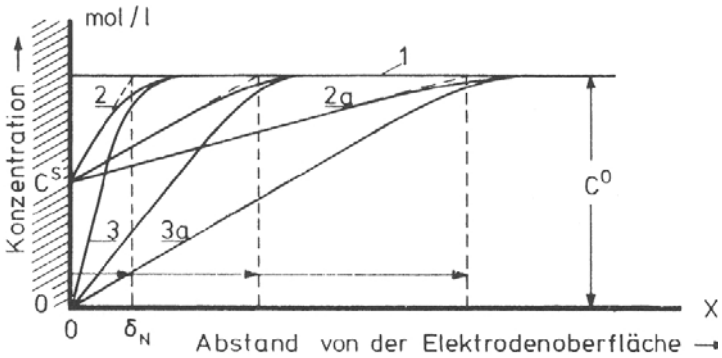

Abbildung 2.6: Konzentrationsverlauf in der Elektrode

Im stationären Zustand (1) ohne Stoffumsatz ist hat der elektrochemisch aktive Stoff eine Ausgangskonzentration c^0. Bei konstanter Belastung (2) fällt die Konzentration des Stoffes auf einen Wert c^S, abhängig von der Höhe des belasteten Stromes. Mit zunehmender Belastungszeit (2a) wandert die Abreicherung des Stoffes von der Elektrodenoberfläche mit dem Abstand ∂_N in die Elektrode bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat.

Der Zusammenhang von Stromdichte und Konzentration kann über das 1. Fick`sche Gesetz beschrieben werden.

$$i = nFD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = nFD\frac{c^0 - c^s}{\partial_N} \tag{2.35}$$

Wobei ∂_N als Nernst`sche Diffusionsschicht bezeichnet wird und D der Diffusionskoeffizient ist. Bei weiterer Stromerhöhung (3-3a) fällt die Konzentration an der Reaktionsoberfläche im Grenzfall $c^S \to 0$ auf Null ab und der Grenzstrom $i_{\lim_{c^s \to 0}}$ ist erreicht. Der Grenzstrom berechnet sich nach (2.35):

$$i_{\lim_{c^s \to 0}} = nFD\frac{c^0}{\partial_N} \tag{2.36}$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials von Metallionen gilt

$$\varphi_0(c^0) = \varphi_{00} + \frac{\Re T}{nF}\ln c^0 \tag{2.37}$$

und für den belasteten Fall

$$\varphi_0(c^s) = \varphi_{00} + \frac{\Re T}{nF}\ln c^s \tag{2.38}$$

Daraus folgt für die Überspannung η_{Diff}

$$\eta_{Diff} = \varphi_0(c^s) - \varphi_0(c^0) \to \eta_{Diff} = \frac{\Re T}{nF}\ln\frac{c^s}{c^0} \tag{2.39}$$

Da die Diffusion bei kleinen Überspannungen schnell genug ist um $c^s \approx c^0$ aufrecht zu halten, kann die Diffusionsüberspannung gegenüber der Durchtrittsüberspannung

vernachlässigt werden. Im Bereich des Grenzstromes ist hingegen durch die hohe Potentialdifferenz die Durchtrittsüberspannung vernachlässigbar klein und die Kennlinie ist durch die Diffusionsüberspannung bestimmt.

Die Reaktionsüberspannung

Neben den zuvor aufgeführten allgemein in elektrochemischen Reaktionen auftretenden Überspannungen, treten in der Brennstoffzelle reaktionsspezifische Überspannungen auf. Im Folgenden werden die Reaktionen an Anode und Kathode für den Fall einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle betrachtet.

Die Anoden-/ Wasserstoffreaktion

Für die PEFC Brennstoffzelle läuft die Wasserstoffreaktion auf der Anode im sauren Milieu, pH<7 nach folgender Bruttoreaktion ab.

$$H_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2H_3O^+ + 2e^- \tag{2.40}$$

Untersuchungen haben folgende, nacheinander ablaufende Teilreaktionsschritte aufgezeigt [24].

- Zunächst wird der gasförmige Wasserstoff durch Diffusion oder Konvektion an die katalytische Oberfläche transportiert und adsorbiert.

$$H_{2g} \rightarrow H_{2ad} \tag{2.41}$$

- Anschließend spaltet sich das Wasserstoff-Molekül auf der Katalysatoroberfläche in die einzelnen Atome, in der so genannten Tafel-Reaktion, auf.

$$H_{2ad} \rightarrow 2H_{ad} \tag{2.42}$$

- Im Folgenden Ionisations- und Hydratations-Schritt läuft die Reaktion, je nachdem ob die Oxidation am adsorbierten Wasserstoffmolekül H_{2ad} oder an den adsorbierten Wasserstoffatomen H_{ad} abläuft, in zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen ab.

1. Reaktion nach Volmer

$$H_{ad} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + e^- \tag{2.43}$$

oder
2. Reaktion nach Heyrowski

$$H_{2ad} + 2H_2O \rightarrow [H_{ad} \cdot H_3O]^+ + e^- \rightarrow H_{ad} + H_3O^+ + e^- \tag{2.44}$$

Im letzten Schritt müssen die H_3O^+ Ionen aus der Doppelschicht über Konvektion oder Diffusion abtransportiert werden.

Kathoden-/ Sauerstoffreaktion

Grundsätzlich läuft die Sauerstoffreduktion nach zwei Reaktionswegen ab [18].
Der erste Pfad ist die direkte Reduktion des Sauerstoffs über den 4 Elektronenpfad

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \ (\Phi_0 = 1{,}229 \text{ V NHE}) \tag{2.45}$$

Der zweite indirekte Pfad läuft über die Bildung von Wasserstoffperoxid H_2O_2

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \ (\Phi_0 = 0{,}682 \text{ V NHE}) \tag{2.46}$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \ (\Phi_0 = 1{,}77 \text{ V NHE}) \tag{2.47}$$

Eine Aufteilung der Reaktionen am Gesamtumsatz ist abhängig von den Reaktionsbedingungen. In saurem Milieu, wie in der PEFC, überwiegt an Platin bei Potentialen über 0,3 V NHE die direkte Reduktion über den 4 Elektronenpfad. Die Bildung von Wasserstoffperoxid konnte nachgewiesen werden [25], findet aber nur in einem für die Bruttoreaktion unbedeutsamen Maße statt.

Analog zur Anodenreaktion, läuft die Kathodenreaktion in aufeinander folgenden Reaktionsschritte ab.

- Antransport von molekularem Sauerstoff an die Katalysatoroberfläche über Konvektion und Diffusion und anschließender Adsorption.

$$O_2 \rightarrow O_{2ad} \tag{2.48}$$

- Elektronendurchtrittsreaktion

$$O_{2ad} + H^+ + e^- \rightarrow (O_2H)_{ad} \tag{2.49}$$

- Vollständige Reduktion

$$(O_2H)_{ad} + 3H^+ \rightarrow 2H_2O \tag{2.50}$$

Die Gesamtreaktion ist durch die Elektronendurchtrittsreaktion (2.49) bestimmt. Die Kinetik der Reaktion kann über die Tafelsteigung aus (2.33) bestimmt werden. Betrachtet man den Spannungsbereich < 1 V Zellspannung, ist die Sauerstoffreaktion gegenüber der Gleichgewichtsreaktion bei 1,29 V deutlich zum kathodischen Ast verschoben, womit die anodische Teilstromdichte vernachlässigt werden kann. Angemerkt werden muss, dass bei der Bestimmung der Tafelsteigung nach (2.33) nur der 1 Elektronenübergang betrachtet wird. Für die Tafelsteigung ergibt sich mit T=298 K und α = 0,5 und *n*=1, eine Steigung von etwa 120 mV/Decade, dieser Wert konnte experimentell validiert werden [26, 27].

$$b_k = \frac{\Re 298 \ln(10)}{0{,}5F} \approx 120 mV / Dekade \tag{2.51}$$

Zu beachten ist, dass die Reaktionskinetik an reinen Platinoberflächen bestimmt wurde. Weitere Untersuchungen [28, 29] haben gezeigt, dass Platinoberflächen bei Potentialen über 0,75-0,8 V NHE im oxidierten Zustand vorliegen, was die Sauerstoffreduktion zusätzlich hemmt. Experimentell [26, 27] wurden Tafelsteigungen um 60 mV/Dekade bestimmt. Eingesetzt in 2.33 ergibt sich für den Symmetriefaktor bzw. Durchtrittsfaktor bei *n=1*:

$$\alpha = \frac{\Re 298 \ln(10)}{0{,}06F} \approx 1 \tag{2.52}$$

Ob der Durchtrittswiderstand mit der Gleichung (2.33) bestimmt werden kann ist nicht sicher, da der Reaktionsablauf der Sauerstoffreduktion in diesem Bereich unbekannt ist.

Potentialverlauf in der MEA

Zusammengefasst aus den im Vorausgehenden dargestellten Verlustspannungen ergibt sich schematisch der in Abbildung 2.7 dargestellte Potentialverlauf in den Elektroden und der Membran. Dargestellt ist der Verlauf in offener Zellspannung (U_0 gepunktete Linie) und unter Last ($U_{ZelleLast}$, gestrichelte Linie). Der Bereich des Potentialverlusts durch die Protonenleitung ist schräg schraffiert, der Bereich durch Elektronenleitung ist vertikal schraffiert. In der Zeichnung findet die elektrochemische Reaktion zur Vereinfachung direkt am Übergang Membran-Elektrode statt. In Realität verläuft der Potentialsprung über den gesamten aktiven Bereich der Elektrode.

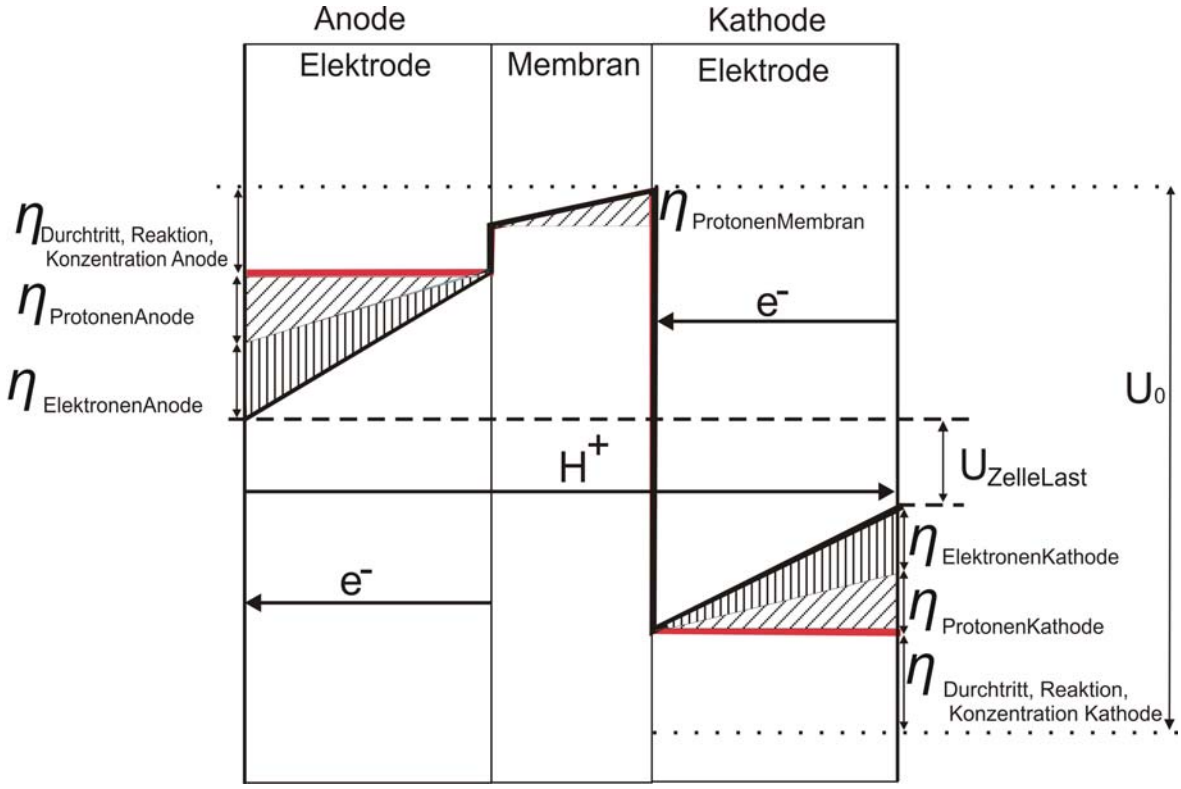

Abbildung 2.7: Vereinfachter Potentialverlauf in der MEA

2.2 Aufbau der PEFC Brennstoffzelle

In diesem Kapitel werden die Komponenten der PEFC kurz dargestellt und erläutert. In Abbildung 2.8 ist schematisch der Aufbau einer PEFC Messzelle dargestellt.

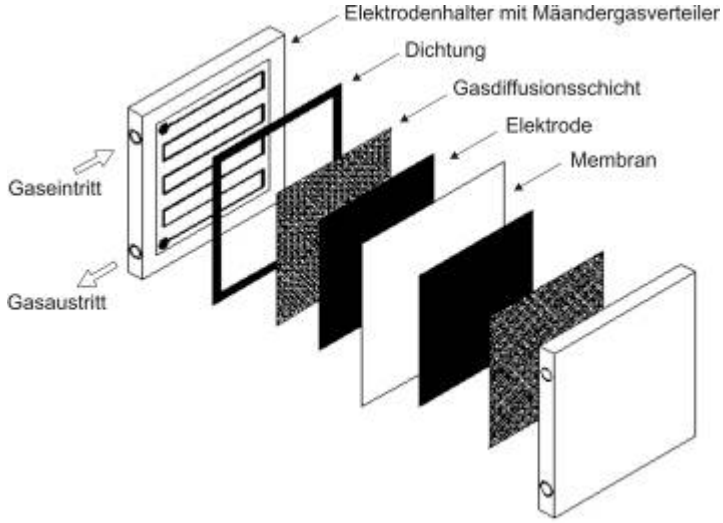

Abbildung 2.8: Aufbau PEFC Einzelzelle

2.2.1 Die Polymerelektrolyt-Membran

Kernstück der PEFC ist die protonenleitende Polymermembran. Ihre Aufgaben sind es, die auf der Anode entstehenden Protonen auf die Kathoden zu leiten, Elektronen zu sperren und die beiden Reaktionsräume voneinander gasdicht zu trennen. Die im Rahmen der Arbeit verwendeten Membranen werden von der Firma DuPont hergestellt und unter dem Handelsnamen Nafion® vertrieben. Das Polymer der Membran ist ein Pfropfcopolymer mit Polytetrafluorethylen (PTFE) als Basismolekül der Haup- und Seitenketten. Aufgepfropft auf die Hauptkette sind funktionelle SO_3H Gruppen an den Enden der Seitenketten (Siehe Abb.2.9).

$$-\left[\left(CF_2-CF_2\right)_x-\left(CF-CF_2\right)\right]_y-$$
$$\Big|$$
$$\left(O-CF_2-CF\right)_m-O-\left(CF_2\right)_2SO_3H$$
$$\Big|$$
$$CF_3$$

x=5-13,5; $y \approx 1000$; $m \geq 1$

Abb.2.9: Molekülaufbau von Nafion® 117

Protonenleitmechanismen in der Membran

Wichtige Voraussetzung für eine hohe Protonenleitfähigkeit ist eine gute Befeuchtung der Membran. Es werden zwei unterschiedliche, von einander unabhängige Leitmechanismen in Abhängigkeit vom Befeuchtungsgrad diskutiert [30].

- Protonenleitung über die funktionellen Seitengruppen:
  Die in direktem Zusammenhang mit der Struktur der Membran stehende Protonenleitfähigkeit findet schon bei schwach befeuchteter Membran statt. Beim Benetzen der Membran mit Wasser bilden sich stabilisierende Hydrathüllen um die funktionellen Seitengruppen. Dadurch wird dem

ebenfalls hydratisierten Wasserstoff ermöglicht sich unter Abgabe eines Elektrons von einer funktionellen Gruppe zu trennen und sich, gemäß des angelegten elektrischen Feldes, zur nächsten funktionellen Gruppe als Proton zu bewegen. Der negativ geladene Rest der funktionellen Gruppe bleibt dabei fest mit der Polymerkette verbunden. Wandert ein Proton an einer Seite in die Membran entsteht ein Ladungsüberschuss und ein Proton wird an anderer Stelle wieder abgegeben. In Abbildung 2.10 ist der Protonentransport über die funktionellen Gruppen schematisch dargestellt und mit a bezeichnet.

- Bulkleitung:
  Bei genügend hohem Anteil von Wasser in der Membran bildet sich zusätzlich ein Leitmechanismus über das Bulkwasser, in der Abbildung mit b bezeichnet. Durch Ankopplung des H^+ Ion an die negativ geladene Seite des Sauerstoffatoms im H_2O Molekül bilden Protonen Zundel ($H_5O_2^+$) und Eigen- ($H_9O_4^+$) Komplexe [31, 32]. Dadurch werden die Bindungen der Wasserstoffatome an das Sauerstoffatom gleichwertig und ein beliebiges H^+ Ion kann an ein angrenzendes Wassermolekül weitergegeben werden. Durch diesen Mechanismus ist ein Transport von Wassermolekül zu Wassermolekül möglich. Die größte aufzuwendende Energie stellt hierbei die Ausrichtung der Moleküle zueinander dar, welche durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld gesenkt werden kann. Neben dem Transport des Protons von Molekül zu Molekül bewegen sich die nach außen schwach positiv geladenen Komplexe im elektrischen Feld der Membran zur Kathodenelektrode, was zu einem effektiven Wassertransport (elektroosmotischer Drag) von der Anode zur Kathode führt (siehe Kapitel 2.2.5).

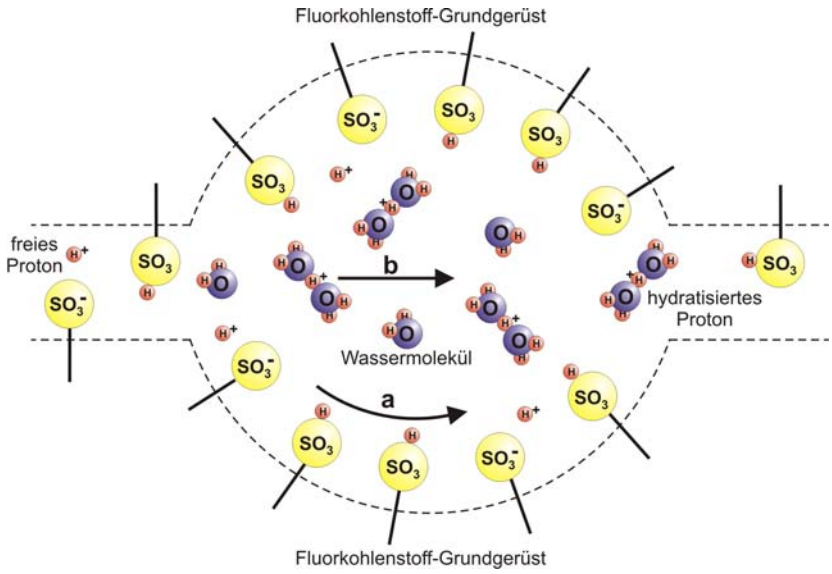

Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Protonenleitung [33]

Für beide Transportmechanismen der Protonen ist der Antrieb der Konzentrationsgradient [34] zwischen den beiden Seiten der Membran.

Die Leitfähigkeit und die Wasseraufnahme der Elektrolytmembran sind durch das Verhältnis der Stoffmenge von funktioneller Gruppe zum Grundmolekül bestimmt. Da eine Grundfestigkeit der Membran auch bei starker Quellung gewährleistet sein muss, kann das Verhältnis von funktionellen Gruppen zum Grundpolymer nicht

beliebig verändert werden. Abbildung 2.11 gibt die Leitfähigkeit der Membran in Abhängigkeit vom Wassergehalt für eine handelsübliche Nafion® 117-Membran wieder.

Der stoffmengenbezogene Wassergehalt λ berechnet sich aus Gleichung (2.53)

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_{3^-}}} \tag{2.53}$$

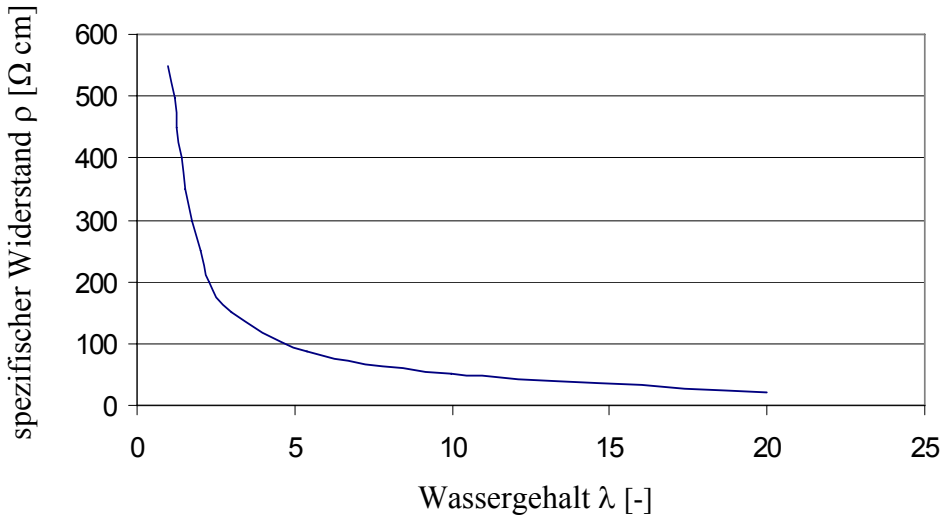

Abbildung 2.11: Ionenleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Wassergehalt [30]

Das bedeutet, dass im Betrieb der PEFC die Membran stets feucht gehalten werden muss. Da bei der Umsetzung in der Zelle an der Kathodenseite Wasser entsteht, ist prinzipiell genug Feuchtigkeit im System vorhanden. Durch verschiedene Effekte, die in Kapitel 2.3 genauer betrachtet werden, kommt es in der Membran zu einem Feuchtegradienten zwischen Anode und Kathode.

Die Ionenleitfähigkeit hängt neben der Befeuchtung, wie bei allen Leitungsvorgängen, von der Länge des Widerstandes, in diesem Fall von der Dicke der Membran ab.

Durch die chemische Beständigkeit des PTFE-Grundgerüsts zeigt Nafion® eine ausreichend thermische und mechanische Festigkeit. Die Zelle wird üblicherweise bei einer Temperatur von 80°C betrieben. Lokal kann die Temperatur bei hohen Stromdichten in der Membran deutlich höher werden. Der Feuchtegehalt nimmt darauf durch Verdunstung des Wassers an dieser Stelle in der Membran ab, was rückwirkend durch eine reduzierte Leitfähigkeit zu einer geringeren Stromdichte und damit wieder zu einem Absinken der Temperatur führt. Dieses inhärente Verhalten schützt die Membran vor einem Durchbrennen.

Da die Fluorchemie aufgrund hochwertiger Werkstoffe der Anlagentechnik und des hohen Gefährdungspotentials sehr kostenintensiv ist, entwickeln verschiedene Hersteller fluorfreie Membrane [35-37]. Hinzu kommt, dass bei einer späteren eventuellen thermischen Entsorgung von fluorhaltigen Kunststoffen Umweltgifte, wie Dioxine und Furane, entstehen können. Die thermischen und mechanischen Eigenschaften alternativer Membrane erreichen beim heutigen Stand der Entwicklung noch nicht die Werte einer auf PTFE- basierenden Membran. Sie neigen z.B. dazu, bei Feuchteaufnahme stark zu quellen und dabei ihre Festigkeit zu

verlieren, oder weisen bei niedrigen Temperaturen eine nur unzureichende Leitfähigkeit auf.

In der vorliegenden Arbeit wurden überwiegend Nafion®1135 Membranen in bereits aktivierter Form (protonierter H^+ Form) verwendet. Die Bezeichnung 1135 bedeutet, dass die Membran ein Äquivalentgewicht von 1100 Gramm Polymermaterial je Mol Sulfonsäuregruppen bei einer Membrandicke von 3,5/1000 Zoll (~80 µm) besitzt.

2.2.2 Elektroden

An den Elektroden finden die in Kapitel 2.1 beschriebenen elektrochemischen Reaktionen statt. Es sind in der Regel dünne, poröse Schichten (<50 µm Schichtdicke), die mit unterschiedlichen Methoden entweder direkt auf die Membran oder die GDL aufgetragen werden. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, müssen die Elektroden, um die elektrochemischen Reaktion in Gang zu bringen, einen geeigneten Katalysator enthalten. Als Katalysator wird vorwiegend Platin in verschiedenen Ausführungsformen verwendet. Da für die katalytische Wirkung nur die Oberfläche ausschlaggebend ist, strebt man um kostenintensive Vollmaterialien zu vermeiden Strukturen mit einer möglichst hohen Katalysatoroberfläche an. Dies wird erreicht indem zum einen das Katalysatorpulver sehr fein <30 nm hergestellt wird (in der Arbeit als ungeträgerte, Pt Mohr oder Pt Black Katalysatoren bezeichnet). Zum anderen wird, um noch feinere Katalysatorpartikel (<9 nm) zu erhalten, der Katalysator auf Kohlepartikeln <30 nm elektrochemisch abgeschieden (in der Arbeit als geträgerte Katalysatoren bezeichnet). Durch diesen Prozess erhält man Katalysatorpartikel < 10nm und Oberflächen von mehreren Quadratmetern pro Gramm Katalysator. Als Katalysatormaterial wird für die Wasserstoff/Sauerstoff PEFC sowohl für die Anode als auch die Kathode Platin verwendet. Übliche Platinbelegungen der Elektroden liegen zwischen 0,1 und 1,0 mg/cm². Gegenüber einer glatten Platinoberfläche wird ein theoretischer Vergrößerungsfaktor von mehreren Hundert erreicht. Im Betrieb wird aus unterschiedlichen Gründen nur ein Teil des Faktors erreicht, was im Kapitel 2.2.4 „Dreiphasengebiet“ näher erläutert wird. Die Herstellung der Elektroden wird ausführlich in Kapitel 3.1 beschrieben.

2.2.3 Gasdiffusionsschicht / Backing

Die Gasdiffusionschicht (GDL) oder „Backing“ ist ein mit einem Kohle-PTFE Gemisch beschichtetes Kohlefaser –Gewebe –Papier oder –Vlies, das zwischen Elektrode und Elektrodenhalter gelegt wird. Es hat verschiedene Aufgaben zu erfüllen. Hauptaufgabe ist die Reaktionsgase von der Gasverteilerstruktur des Elektrodenhalters bzw. Bipolarplatte gleichmäßig über die Elektrode zu verteilen. Zusätzlich muss es eine gute Querleitfähigkeit haben um die Elektrode unter den Gaskanälen mit den Stegen des Gasverteilers möglichst verlustfrei anzubinden. Es muss ein Ableiten des Produktwassers aus den Elektroden ermöglichen und darüber hinaus für eine mechanische Stabilisierung der MEA sorgen.

2.2.4 Dreiphasengebiet

Das Dreiphasengebiet beschreibt den elektrochemisch aktiven Ort in der Elektrode. Als Phasen werden die Elemente Katalysator, Elektrolyt und die Reaktionsgase bezeichnet. Damit die Reaktion in der Elektrode kontinuierlich stattfindet, müssen nicht nur Katalysator und die Reaktionsgase lokal vorhanden sein, es müssen auch die entstehenden Protonen und Elektronen an den Reaktionsort zu- und abgeleitet werden. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt, ist die freie Katalysatoroberfläche nicht mit der aktiven Katalysatoroberfläche zu beschreiben. Die freie Katalysatoroberfläche bildet die maximale aktive Oberfläche. Abbildung 2.12 zeigt die Bedingungen für

einen elektrochemisch angebundenen Katalysatorpartikel an beliebiger Stelle in der Elektrode zwischen Membran und GDL.

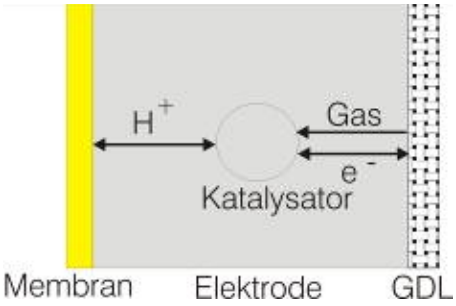

Abbildung 2.12: Katalysatorpartikel in der Elektrode

Aus Abbildung 2.12 wird deutlich, dass die Überspannungen, wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, nicht nur durch die Reaktionskinetiken am Katalysator und den im Folgenden beschriebenen Gastransport, sondern auch insbesondere durch die Leiteigenschaften der Elektroden für Protonen und Elektronen bestimmt sind. In den Kapiteln 2.3 und 2.4 werden die einzelnen Leitungsmechanismen in der Elektrode genauer betrachtet.

Gastransport in der Elektrode

Um die Reaktanden an den Katalysator zu bringen sind die Elektroden ähnlich wie die GDLs als poröse Struktur aufgebaut. Die Reaktionsgase werden durch Diffusion durch die GDL zum Reaktionsort in der Elektrode geleitet. Zu Beachten ist, dass durch das entstehende Produktwasser die Poren nicht geflutet werden und dadurch der Gastransport behindert wird. Durch Verwendung von PTFE in den Elektroden wird eine Hydrophobierung der Elektroden erreicht.

Bei dünnen Elektroden < 5µm spielt die Diffusion eine untergeordnete Rolle, da der Diffusionsweg kurz ist. Bei dicken Elektroden kann eine zur GDL ansteigende Porosität sinnvoll sein.

2.2.5 Wasserhaushalt der PEFC

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde deutlich, dass Wasser in der PEFC eine entscheidende Rolle spielt. Es wird zur Befeuchtung der Membran benötigt um eine Ionenleitfähigkeit zu ermöglichen und muss für die elektrochemische Reaktion auf der Anode vorhanden sein (siehe Kapitel 2.1.4, „Die Anoden-/ Wasserstoffreaktion“). Als negativer Effekt sorgt es in den Elektroden durch Benetzen der aktiven Oberfläche zur Reduzierung der Gasdiffusion und dadurch zu einer Erhöhung der Diffusionsüberspannung. In Abbildung 2.13 sind die Wassertransportströme in der Membran und den angrenzenden Elektroden schematisch dargestellt.

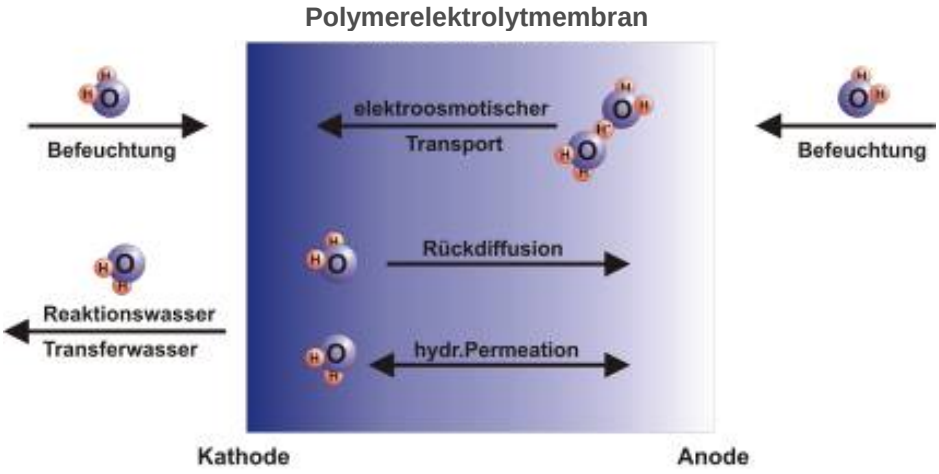

Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Wasserhaushalts [38]

Wenn auf der Kathode über Konvektion mehr Wasser aus der Elektrode ausgetragen wird, wie durch die Reaktion entsteht, muss der Sauerstoff bzw. die Luft zusätzlich angefeuchtet werden um ein Austrocknen der Membran zu verhindern. In Abhängigkeit von der Dicke der Membran neigt die Anode zum Austrocknen oder Fluten. Die Protonen schleppen durch ihre Hydrathülle von der Anode zur Kathode bis zu vier Wassermoleküle pro Proton (siehe Kapitel 2.2.1) mit. Ist dieser Effekt stärker als die Rückdiffusion der Wassermoleküle aufgrund des Wasserkonzentrationsgradienten zwischen Kathode und Anode, neigt die Anodenseite dazu auszutrocknen. Bei dünnen Membranen überwiegt die Rückdiffusion und die Anodenseite wird ähnlich wie die Kathodenseite geflutet. Um ein Austrocknen der Anodenseite zu verhindern kann analog zur Luft der Wasserstoff befeuchtet werden.

2.3 Elektrische Leitung in der Elektrode

Ein wesentlicher Transportvorgang in der Brennstoffzellen-Elektrode ist die Leitung der Protonen und Elektronen. Bereits durchgeführte Untersuchungen [8, 15] betrachten die Leitfähigkeit von Elektroden in Abhängigkeit des Elektrolytgehalts. Elektroden ohne Elektrolyt werden nicht betrachtet. Ebenso wurde keine systematische Untersuchung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Wassergehalts durchgeführt. In der Untersuchung von Saab et, al. [15] würde der Feuchtegehalt der Elektrode mit berücksichtigt, mit dem Ergebnis detailliertere Untersuchungen diesbezüglich in Zukunft durchführen zu müssen. Die Elektroden für die Untersuchungen wurden nass über eine Suspension mit variierendem Elektrolytgehalt hergestellt. Im Gegensatz hierzu werden die Elektroden in der vorliegenden Arbeit mit einem Trockenverfahren hergestellt. Die sich daraus auf die Struktur ergebenden Unterschiede sind in Kapitel 3.1 dargestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind, resultierend aus den Strukturunterschieden der Elektroden daher nur bedingt vergleichbar. Angegebene Werte für den Widerstand von nass hergestellten Elektroden mit Nafion® in der Elektrode liegen um 0,1 Ohm m [15]. In der vorliegenden Arbeit wurden neben der Messung des trockenen Widerstandes insbesondere auch Messungen von befeuchteten Elektroden, bzw. befeuchtetem Elektrodenmaterial durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.6).

In den folgenden zwei Kapiteln wird näher auf die verschiedenen Leitmechanismen von Ionen- und Elektronenleitung in der Elektrode eingegangen.

2.3.1 Elektronenleitung in der Elektrode

Die auf der Anode am Katalysator vom Wasserstoff abgespaltenen Elektronen müssen möglichst verlustfrei zur GDL abgeleitet werden, ebenso müssen die Elektronen auf der Kathode von der GDL zum Katalysator geleitet werden. Als elektronenleitendes Material wird in der Elektrode das Katalysatormaterial verwendet. Das Katalysatorpulver besteht, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, aus Platin geträgertem Kohlenstoff oder aus reinem Platin. In Tabelle 2.3 sind Literaturwerte spezifischer Elektronenwiderstände verschiedener Katalysatortypen aufgeführt [39]. Diese Werte gelten ausschließlich für trockene Materialien.

Tabelle 2.3: Literaturwerte spezifischer Elektronenwiderstände von Katalysatoren

Katalysatortyp	Spezifischer Elektronenwiderstand in Ohm m
Ungeträgert PT- Black	$9{,}80 \cdot 10^{-7}$
Geträgert 20 gew.% PT auf Vulcan XC-72	$4{,}89 \cdot 10^{-6}$
Vulcan XC-72	$2{,}30 \cdot 10^{-4}$

Im Folgenden sind die unterschiedlichen Leitungsmechanismen von Elektronen in Feststoffen, sowie Wasser kurz erläutert.

Feste Elektronenleiter bestehen meist aus in einer Gitterstruktur angeordneten Atomen die untereinander unter Abgabe ihrer Valenzelektronen eine feste Bindung eingehen. Die Atome werden dadurch zu positiven Ionen. Durch die Bildung einer Gitterstruktur nehmen die Ionen einen gleichmäßigen Abstand zueinander ein in dem sich freien Elektronen wie eine Wolke (Elektronengas) bewegen können. Die negativ geladene Elektronenwolke hält die positiv geladenen Ionen zusammen. Legt man an den Leiter eine elektrische Spannung an bewegen sich die Elektronen in eine bestimmte Richtung. Es fließt ein Elektronenstrom vom Minus- zum Pluspol. In Metallen ist die Zahl der freien Ladungsträger sehr groß (je Atom ein freies Elektron). Ihre Beweglichkeit ist eingeschränkt, die elektrische Leitfähigkeit hoch. Der Widerstand guter Leiter liegt bei 10^{-8} Ohm m. Der Strom der beim Anlegen einer Spannung fließt ist die Summe der Elementarladungen. Die Elementarladung eines Elektrons ist 10^{-19} Coulomb d.h. wenn durch einen Leiter eine Sekunde lang 10^{19} Elektronen fließen kann eine Stromstärke von 1 Ampere gemessen werden. Da die Atome im Gitter in Abhängigkeit der Temperatur auf Grund der Wärmebewegung schwingen wird die Leitung der Elektronen mit zunehmender Temperatur behindert. Ebenso behindern Fehlstellen, Versetzungen oder Fremdatome die Leitfähigkeit [40] was sich in einer Erhöhung des Elektronenwiderstandes zeigt. Von einem ohmschen Widerstand spricht man wenn Strom und Spannung in Phase liegen, es also keine Phasenverschiebung wie etwa bei kapazitiven oder induktiven Widerständen gibt. In der Regel handelt es sich bei den Katalysatormaterialien in der Brennstoffzelle um ohmsche Leiter.

Die Elektroden der Brennstoffzelle sind nicht aus Vollmaterial des Katalysators sondern als poröse Struktur aus feinen Pulverpartikeln aufgebaut. Für die Leitfähigkeit bedeutet dies, dass zum Einen die Korngrenzen die Leitfähigkeit behindern [40] und zum Andern sich die Leitfähigkeit der Elektrode unter Umständen wie in einem Verbundmaterial verhält sofern die Poren mit einem Matrixmaterial aufgefüllt sind. Die Leitfähigkeit setzt sich also entsprechend der Struktur und den Anteilen aus den verschiedenen Materialwerten des Verbunds zusammen. Untersuchungen haben gezeigt [41], dass zumindest auf der Kathode Flüssigwasser in den Poren vorhanden ist und durch Befeuchtung der Anode und Rückdiffusion in

der Membran, beschrieben in Kapitel 2.2.5, Wasser auch im Porensystem der Anode vorhanden sein kann. Dadurch ergeben sich je nach Benetzungseigenschaft des Katalysators für die Elektronenleitung unterschiedliche Leitpfade in der Elektrode. Stehen z.B. die Katalysatorpartikel aufgrund vollständiger Benetzung mit Wasser nicht in direktem Kontakt zueinander und bilden keine direkten Leitpfade, dann müssen Elektronen über die mit Wasser gefüllten Zwischenräume transportiert werden und die Leitfähigkeit von Wasser als Matrix muss über eine entsprechende Verschaltung der Leitwerte miteinbezogen werden. Untersuchungen [11,12] von Verbundmaterialien mit Kohle zeigen aufgrund der hydrophilen Oberflächeneigenschaft der Kohle eine sinkende Leitfähigkeit in Wasserdampfatmosphäre. Bei hydrophober Eigenschaft der Katalysatoroberfläche können sich Leitpfade direkt über die Katalysatoren ausbilden und der Elektronentransport über dazwischen liegende Wasserräume kann vernachlässigt werden. Abbildungen 2.14-a und –b zeigen die Leitpfade für einen hydrophoben und einen hydrophilen Katalysator in der Elektrode.

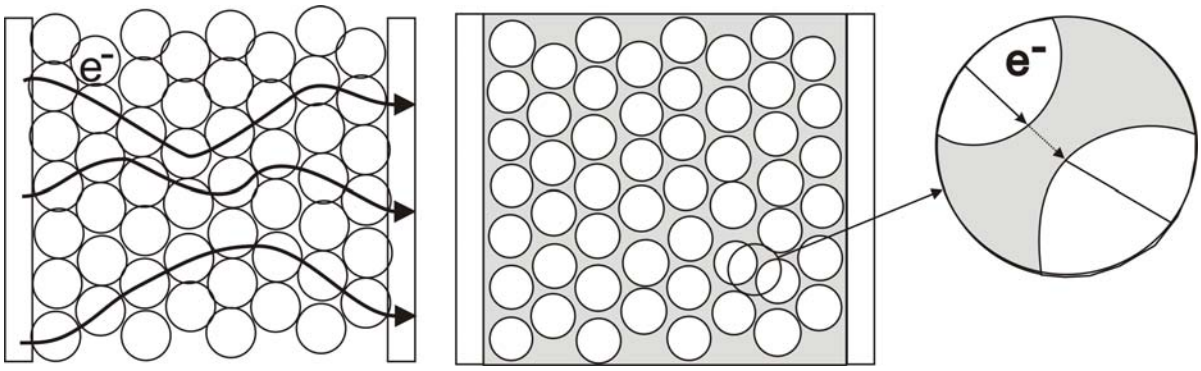

Abbildung 2.14 a: Elektronenleitpfad in hydrophobem Katalysator

2.14 b: Elektronenleitpfad in hydrophilem Katalysator mit Wasser als Matrix

Für die Leitfähigkeit von Verbundmaterialien werden unterschiedliche Modelle je nach Struktur verwendet. Die einfachsten Modelle berechnen den Widerstand des Verbunds R_v als Verschaltung von parallelen oder seriellen Widerständen [42, 43].

Für den Gesamtwiderstand in einer Serienschaltung R_{vs} ergibt sich die Gleichung 2.54.

$$R_{vs} = v_m \cdot R_m + v_f \cdot R_f \tag{2.54}$$

Und bei Parallelschaltung Gleichung 2.46

$$\frac{1}{R_{vp}} = \frac{v_m}{R_m} + \frac{v_f}{R_f} \tag{2.55}$$

Dabei sind R_m und R_f die Widerstände und v_m und v_f die Volumenanteile von Matrix und Füllstoff im Verbundmaterial.

Detaillierter auf die Struktur gehen das „Geometric Mean“ Modell und das Modell von Eucken ein [44]. Beim Geometric Mean Modell wird ein geometrischer Mittelwert von Matrix und Füllstoff verwendet. Der Gesamtwiderstand R_{kGM} wird nach Gleichung 2.56 berechnet.

$$R_{vGM} = R_m^{(v_m)} \cdot R_f^{(v_f)} \tag{2.56}$$

Das Modell von Eucken ist an eine statistische Verteilung von kugelförmigem Füllstoff in einer Matrix angepasst, wobei sich als Randbedingung die einzelnen Partikel wie in Abbildung 2.10b nicht berühren dürfen. Der Widerstand R_{kE} ergibt sich aus Gleichung 2.57.

$$R_{vE} = R_m \cdot \left[\frac{2 \cdot R_m + R_f + 2 \cdot v_f \cdot (R_f - R_m)}{2 \cdot R_m + R_f - v_f \cdot (R_f - R_m)} \right] \tag{2.57}$$

Elektronenleitung in Wasser

Für die direkte Elektronenleitung in demineralisiertem Wasser über größere Distanzen gibt es keinen mit der metallischen Leitung vergleichbaren Leitmechanismus. Eine direkte Leitung der Elektronen über einen Tunneleffekt bzw. Hoppingmechanismus ist nur bei Distanzen im Nanometerbereich möglich. Bei größeren Distanzen ist eine Leitung nur über Ionen als Ladungsträger möglich. Eine Leitung über Ionen wird als Trägerleitung im Gegensatz zur reinen Elektronenleitung wie in Metallen bezeichnet. Die zu transportierenden Elektronen werden in Form von negativ geladenen Ionen durch die Schicht transportiert. In Wasser können dies OH^- Ionen sein, die zum Teil durch Dissoziation vorhanden oder aber unter Bildung von H_3O^+ Hydroxilionen an der negativ geladenen Elektrode entstehen und von der positiv geladenen Elektrode angezogen werden. Bei erreichen einer genügend hohen Konzentration der Ionen im Wasser reagieren die OH^- Ionen mit den H_3O^+ Hydroxilionen unter Abgabe der Elektronen an der positiven Elektrode ab. Voraussetzung hierfür ist eine genügend hohe Feldstärke in der Wasserschicht. Ebenso wie die Feldstärke wirkt sich eine Temperaturerhöhung positiv aus, da im Gegensatz zur metallischen Leitung der Widerstand der ionischen Leitung mit zunehmender Temperatur abnimmt.

2.3.2 Protonenleitung in der Elektrode

Analog zur Elektronenleitung müssen die Protonen in der Elektrode vom Katalysator abgeführt bzw. dem Katalysator zugeführt werden.

In der Regel kommt dem Festelektrolyten die Rolle der Protonenleitung zu, daher wird in den meisten Fällen Elektrolyt ähnlich dem Membranmaterial während des Herstellprozesses in die Elektrode eingebracht (siehe Kapitel 3.1.1). Abhängig von der Herstelltechnik ergeben sich unterschiedliche Strukturen, die eine Protonenleitung ermöglichen. In der vorliegenden Arbeit wurde zum Katalysatorpulver Elektrolytpulver beigemischt, um eine Protonenleitung in der Elektrode zu ermöglichen. Im Gegensatz zu nass hergestellten Elektroden, bei denen sich Elektrolytpfade in Form von dünnen Filmen durch die Elektrode ausbilden, kommt bei einer Pulvermischung aus Katalysator und Elektrolyt ein Leitpfad nur durch in direktem Kontakt stehende Elektrolytpartikel zustande. Das notwendige Mischungsverhältnis der Partikel zur Bildung von Leitpfaden kann mit Hilfe der im Folgenden beschriebenen Perkolationstheorie hergeleitet werden.

Perkolationstheorie

Die Perkolationstheorie besagt, dass die Eigenschaft einer Schicht aus einer Mischung von Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften ab einem bestimmten Mischungsverhältnis die Eigenschaft des einen und oder anderen Materials annimmt.

Bei Überschreiten dieses Mischungsverhältnisses ändert sich die Eigenschaft der Schicht nicht linear sondern sprunghaft. Es wird von einer Perkolations- schwelle, oder –schranke gesprochen [45, 46]. Diese Theorie kann auf die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Modellelektroden angewendet werden, da sie aus unterschiedlichen Materialien in Bezug auf Elektronen- und Protonenleitung bestehen. Die Protonenleitung soll über das Elektrolytpulver bereitgestellt werden, die Elektronenleitung durch das Katalysatorpulver. Es wird klar, dass bei einer Mischung aus beiden Materialien Leitpfade für Elektronen und Protonen nur dann zustande kommen, wenn die einzelnen Partikel eines Pulvers untereinander in Kontakt stehen. Das kritische Mischungsverhältnis bzw. die Perkolationsschranke ist dabei nicht nur mengenabhängig sondern auch abhängig von der Pulvergeometrie und Homogenität der Pulvermischung und somit abhängig vom Herstellprozess:

- Mengenabhängig, und geometrieabhängig, da Leitpfade, wie sie in Abbildung 2.15 für eine Schüttung zweier unterschiedlich großer Kugeln dargestellt sind, nicht nur vom Mischungsverhältnis, sondern auch vom Durchmesser der Kugeln abhängig sind. Die kleineren Kugeln bilden keine Leitpfade über die Schicht von oben nach unten, während die größeren Leitpfade ausbilden.

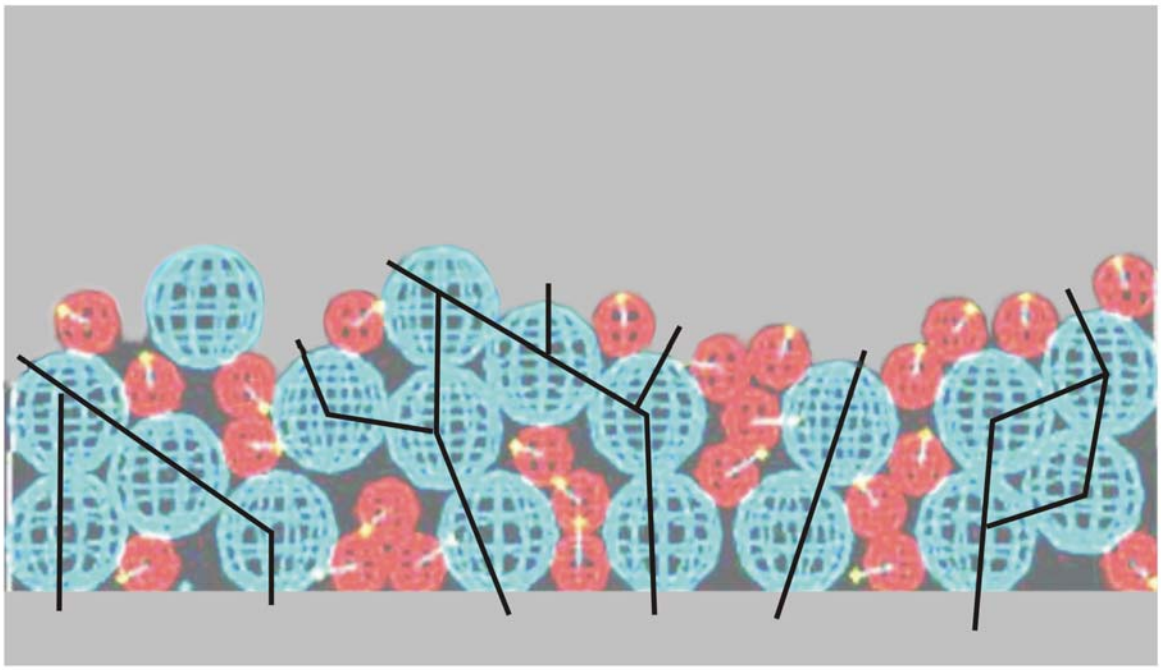

Abbildung 2.15: Leitpfade in zufälliger Schüttung zweier verschieden großer Kugeln

- Prozessabhängig, da die Herstellmethode der Mischung bzw. der Schicht Einfluss auf die Verteilung der Partikel haben kann. Durch Separationskräfte wie Gravitation, Auftrieb, elektrostatische oder Zentrifugalkräfte liegen die Partikel meist in einem inhomogenen Mischungsverhältnis vor. Um Voraussagen für ein optimales Mischungsverhältnis von PEFC Elektroden zu ermöglichen, sind Kenntnisse über Formen der Partikel und Verhalten der Partikel im Herstellprozess notwendig.

Für nass hergestellte Elektroden wird in der Literatur eine Protonenleitung bei einem Mischungsverhältnisse von 33 gew.% Nafion® [7, 8] zu Katalysator in der Elektrode angegeben.

Neben der Protonenleitung über den Festelektrolyten sind weitere Protonenleitmechanismen in der Brennstoffzellenelektrode möglich. Untersuchungen

[47] mit Modellelektroden haben gezeigt, dass eine Mobilität von Protonen auf reinen Platinoberflächen bei Vorhandensein von Wasser gegeben ist. Wasser an sich kann ebenfalls als Elektrolyt betrachtet werden [32]. Ob eine genügend hohe Protonenleitung in Wasser möglich ist, wird im folgenden Kapitel diskutiert, in welchem verschiedene Protonenleitmechanismen in Wasser ausführlicher betrachtet werden.

Protonenleitung über freie Ionen in Wasser

In Kapitel 2.2.1 wurde bereits beschrieben wie Protonen über freie Ionen der funktionellen Seitengruppen und im Bulkwasser durch die Membran transportiert werden. In flüssigen Säuren werden Protonen über dissoziierte OH^- und H_3O^+ Ionen geleitet. Die Wasserdissoziation ist mit 10^{-7} OH^- Ionen pro Mol zu gering, um eine hinreichend schnelle Protonenleitung zu ermöglichen. In Wasser liegt ein Proton meist in Form eines Hydroniumions (Eigen Komplex) vor und nur für den Fall der Ausbildung eines H_5O_2 Komplexes (Zundel Komplex) kann das Proton über zwei Moleküle wandern [31]. Das bedeutet, dass die Diffusionslänge in der Elektrode für die Ausbildung eines nennenswerten Ladungstransports zu groß ist.

Bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes zeigen Experimente mit einer rotierenden Scheibenelektrode [18] und bipolarer Membran [48], dass die Protonenleitung in Wasser wesentlich höher ist als dies der normal dissoziierte Anteil in Wasser ermöglichen würde. Dieser Effekt wird Zweiter Wien Effekt genannt und wird im Folgenden kurz beschrieben.

Zweiter Wien Effekt

Der Zweite Wien Effekt beschreibt die Erhöhung der Dissoziationreaktion k_{diss} schwacher Säuren in Richtung der vollständig dissoziierten Form durch ein elektrisches Feld E.

$$k_{diss}(E)/k_{diss}(0) >> 1 \tag{2.58}$$

Dieser Effekt tritt bei Feldstärken ab etwa 10^8 V/m auf, dadurch erhöht sich die Ionenkonzentration in Wasser um Größenordnungen und eine Protonenleitung in ähnlichem Maße wie in schwachen Säuren wird ermöglicht. Für die Brennstoffzellenelektrode bedeutet dies, dass bei Vorhandensein von flüssigem Wasser, Protonenleitung in der Elektrode bei genügend hoher lokaler Feldstärke, auch ohne Festelektrolyt möglich ist.

3 Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten

Zur Herstellung von MEAs gibt es unterschiedliche Verfahren. Eine Vielzahl von Verfahren wird im Labormaßstab eingesetzt um kleine Stückzahlen zu ermöglichen, oder ist nur für spezielle Anwendungen konzipiert. Für eine Massenproduktion haben sich primär Prozesse aus der Druckindustrie durchgesetzt, welche an die für Brennstoffzellenmaterialien spezifischen Anforderungen angepasst wurden [49, 50]. Bei den Industrieprozessen wird in der Regel der Katalysator zusammen mit flüssigem Elektrolyt zu einer Art Tinte oder Emulsion angerührt und anschließend feucht appliziert. Diese Verfahren werden als „Nassverfahren“ bezeichnet. Verfahren bei denen das Elektrodenmaterial trocken und pulverförmig aufgetragen wird sind noch in der Entwicklung und auf dem Weg großtechnisch umgesetzt zu werden.

3.1 Nassverfahren

Bei fast allen Nassverfahren wird das Katalysatorpulver zusammen mit einer Elektrolytlösung zu einer je nach Weiterverarbeitung notwendigen viskosen Emulsion angemischt. Häufig werden Verfahren ähnlich dem Siebdruckverfahren angewendet. Hierbei wird analog zur Druckindustrie eine Flüssigkeit über ein feines Sieb auf ein Substrat aufgebracht. Da die meisten auf dem Markt erhältlichen Membranen bei Kontakt mit Lösemitteln bzw. Wasser stark quellen und ihre Formstabilität verlieren, werden Membranen häufig nicht direkt beschichtet. Es wird die GDL oder ein Träger beschichtet welcher nach Abdampfen der Lösemittel mit der Membran verpresst und anschließend wieder abgezogen wird. Die Elektroden bleiben aufgrund unterschiedlich gewählter Hafteigenschaften von Träger und Membran auf der Membran haften (Decal-Verfahren). In Abbildung 3.1 sind die Verfahrensschritte des DECAL Verfahrens schematisch dargestellt.

Abbildung 3.1: Verfahrensschritte der Herstellung von MEAs nach dem Decal Verfahren

Weitere Nassverfahren sind Streich- oder Rakelverfahren bei denen eine hochviskose Emulsion auf einen Träger oder direkt auf die GDLs gerakelt wird. Verfahrensbedingt können hierbei nur Elektroden dicker als 20 µm aufgetragen werden. Um dünne Elektroden herzustellen kommen Sprüh-Verfahren ähnlich Airbrush Systemen oder Tintenstrahldruckern zur Anwendung. Vorteil aller feuchten Verfahren ist, dass aufgrund der Beimischung von flüssigem Elektrolyt der Elektrolyt nach Abdampfen der Lösungsmittel Protonenleitpfade durch die Elektrode bildet, was zu einer großen reaktiven Oberfläche führt (siehe Abbildung 3.2).

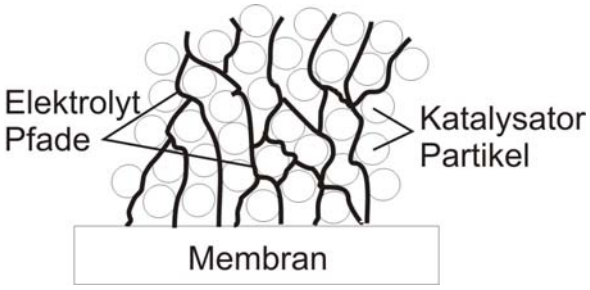

Abbildung 3.2: Schema der Elektrolytpfade in nass hergestellten Elektroden

Zusätzlich bildet das abdampfende Lösungsmittel Poren, was den Stofftransport erleichtert.

3.2 Trockene Herstellverfahren

Ziel der Entwicklung eines trockenen Herstellprozesses für Brennstoffzellenelektroden ist eine kostengünstige und umweltschonende Herstellung. Kostengünstig, da die Elektroden direkt und kontinuierlich auf die Membran appliziert werden können und umweltschonend, da keine Lösungsmittel im Prozess anfallen. Für die Verarbeitung von trockenen Pulvern eignen sich verschiedene Verfahren. Am weitesten verbreitet sind Verfahren bei denen Pulverpartikel mithilfe elektrostatischer Kräfte aufgetragen werden. Dadurch können dünne und homogene Schichten bei effizientem Pulvereinsatz hergestellt werden. Beispiele sind u.A.: das Xerox-Verfahren, wie es in Kopierern und Laserdruckern eingesetzt wird [51, 52] und das Pulversprühverfahren, wie es z.B. in der Automobilindustrie, bzw. Lackierindustrie eingesetzt wird. [53, 54]. Allen gemeinsam ist, dass auftretendes Overspray dem Prozess wieder zugeführt werden kann, da das Pulver sich im Prozess nicht verändert. Nachteil der oben aufgeführten Verfahren ist, dass das Pulver an die Verfahren angepasst werden müssen. Um Pulver z.B. elektrostatisch aufbringen zu können dürfen sie einen bestimmten Partikeldurchmesser nicht unter- oder überschreiten, da elektrostatischen Kräfte nicht mehr wirken [55].

3.2.1 DLR Trockensprühverfahren

Das am DLR entwickelte Sprühverfahren verzichtet auf eine aktive elektrostatische Aufladung der Partikel im Prozess. Die Partikel werden durch einen Gasstrom über eine Flachdüse direkt auf das Substrat aufgesprüht. Adaptiert wurde das Verfahren aus der Fertigungstechnik für Batterien [56-58]. Hierbei werden Elektroden über einen Schütttrichter direkt auf einen Träger aufgebracht. Verfahrensbedingt ließen sich mit dieser Methode nur dicke Elektroden (>50µm) herstellen. Um die für Brennstoffzellen notwendigen dünnen Reaktionsschichten zu realisieren, wurde die Schüttvorrichtung durch eine Sprühvorrichtung [59] ersetzt, wodurch es möglich ist Schichtdicken kleiner 5 µm homogen herzustellen. Das Verfahren gliedert sich in drei Prozessschritte auf, die schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt sind.

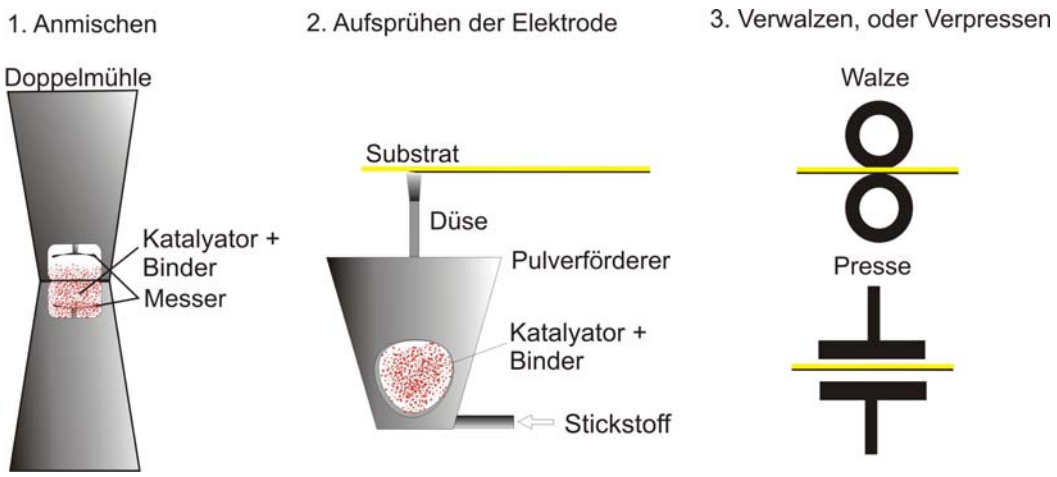

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Prozessablaufs der DLR MEA Herstellung

Das Pulver wird zunächst in einer speziellen Anordnung von Messermühlen (IKA, A10) [60] homogenisiert. Die Mahlkammer besteht aus zwei sich gegenüberliegenden und gegenläufig rotierenden Messern. Untersuchungen haben gezeigt, dass das Pulver nicht an den rotierenden Messern sondern durch die gegenseitige Reibung zerkleinert und homogenisiert wird. Durch Zumischen von PTFE in das Elektrodenpulver ergibt sich eine feine PTFE Fadenstruktur in der Mischung [61, 62] was die physikalische Stabilität erhöht und ein hydrophobes Porensystem schafft. Weitere Additive wie z.B. Elektrolytpulver oder Porenbildner können dem Katalysatorpulver beigemischt werden. Aufgrund unterschiedlicher Aufladungen der Pulverpartikel, hervorgerufen durch tribologische Aufladung im Mahlprozess und der stark unterschiedlichen Pulverdurchmesser von Katalysatorpartikel (30 nm) und Additivpartikel (> 1 µm) neigt das Katalysatorpulver dazu die Additive im Mahlprozess zu Bedecken. Abbildung 3.4 zeigt einen von Katalysatorpulver umhüllten Elektrolytpartikel nach Anmischen aufgenommen mit einem Rasterelektronemikroskop (REM) (Leo 982, GEMINI).

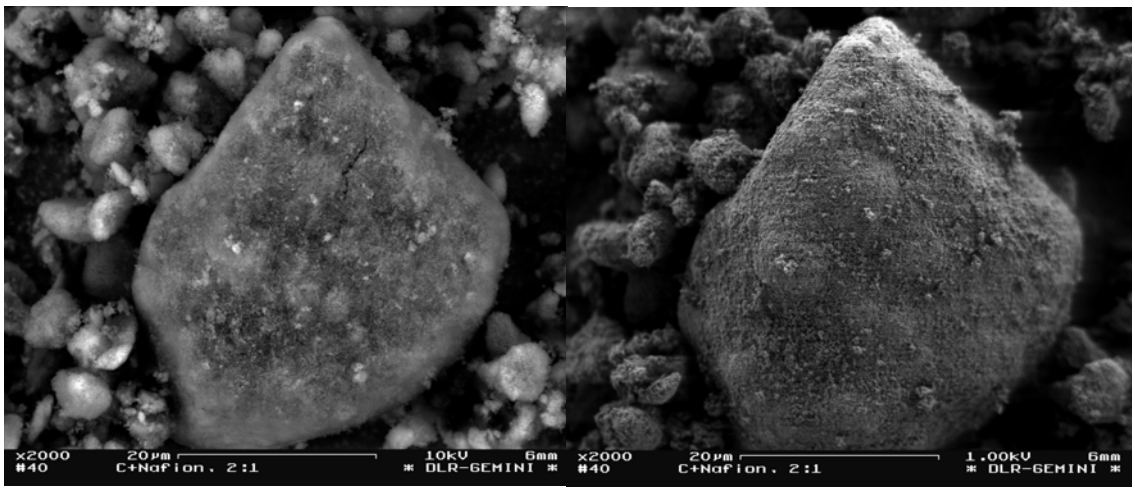

Abbildung 3.4: Mit Katalysator umhüllter Elektrolytpartikel, 2000 fache Vergrößerung

Die Pulvermischung wird anschließend in einen Pulverförderer [63] gegeben und über verschiedene integrierte Düsen mit einem Stickstoffstrom zu einer Pulverwolke verwirbelt. Über eine am Förderer angebrachte Breitschlitzdüse wird das Pulver auf das an einem beweglichen Schlitten befestigte Substrat aufgesprüht. Um unterschiedliche Schichtdicken bzw. Beladungen zu ermöglichen wird der Schlitten mehrmals über die Düse geführt. Zur Regelung und Kontrolle der Schichtdicke wird

parallel zum Substrat ein Kontrollstreifen mitbeschichtet und nach jedem Aufsprühvorgang abgewogen.

Zur Fixierung der Elektroden wird das besprühte Substrat im Fall der Elektrolytmembran über der Haupterweichungstemperatur heiß verwalzt, oder verpresst. Hierzu stehen am DLR ein Walzstuhl (Cararetto, XY 1578) mit einer bis 170°C beheizbaren Walze und eine Heißpresse (Vogt, Labo Press 300S) zur Verfügung. Um ein Anhaften des Substrats an der Walze zu verhindern, insbesondere wenn als Substrat die Membran verwendet wird, wird das Substrat in einer Edelstahltasche verwalzt und anschließend unter die Haupterweichungstemperatur abgekühlt. In einer später umgesetzten kontinuierlichen Produktion kann die Edelstahltasche durch umlaufende Bänder mit Abkühlzonen ersetzt werden [64].

Abbildung 3.5 zeigt die halbautomatische Laboranlage Anlage am DLR. Im Bild ist die Aufsprüheinheit gebildet aus Pulverförderer und Düse sowie der bewegliche Schlitten und die Walzeinrichtung zu sehen.

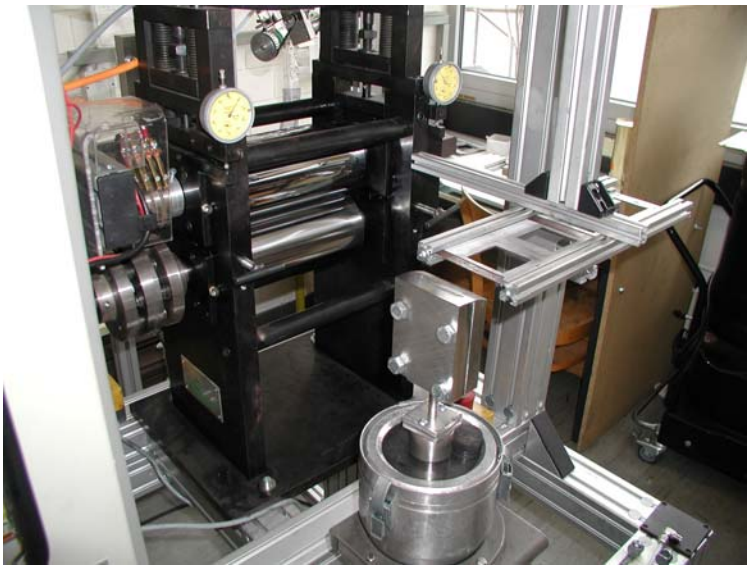

Abbildung 3.5: Laboranlage zur Herstellung von MEAs

Mit dem DLR Verfahren lassen sich unterschiedliche Pulvermischungen verarbeiten. Zum Nachweis einer kontinuierlichen Fertigung, mit der Möglichkeit die Anoden- und Kathodenelektroden mit unterschiedlichen Elektrodenzusammensetzungen gleichzeitig herstellen zu können, wurde eine Doppelsprüheinheit aufgebaut. Die Einheit ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Abbildung 3.6: Doppelsprüheinheit zur kontinuierlichern Herstellung von MEAs

Die Reproduzierbarkeit der Herstelltechnik in Bezug auf die Elektrodenzusammensetzung und homogener Beschichtung wird in Kapitel 3.3.1 betrachtet.

Neben der Nachfrage nach einer kostengünstigen Beschichtungstechnologie für große Stückzahlen besteht auch ein Bedarf für kleine Laborbeschichtungsanlagen mit möglichst flexiblen Herstellparametern. Am DLR wird im Rahmen der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen auch an einem Prototyp eines Pulverdruckers [65] gearbeitet, mit dem es möglich ist verschiedene Materialien zu verarbeiten und Elektroden mit lokal unterschiedlicher Elektrodenzusammensetzung herzustellen. Die zu Grunde liegende Idee des Pulverdruckers ist eine Kombination aus Tintenstrahl- und Pulverdrucktechnik. Durch gezielte Benetzung einer Transferfolie mit Wasser wird Pulver aus einem Pulverbett auf die Folie übertragen. Das Pulver haftet auf der Transferfolie auf Grund der Oberflächeneigenschaften der Wassertropfen. Anschließend wir in einem Fixierprozess das Pulver von der Transferfolie auf das Substrat übertragen. Durch eine serielle Verschaltung mehrerer Drucksysteme mit unterschiedlichen Pulvern ist die Herstellung einer lokal aufgelösten Schicht möglich. In Abbildung 3.7 sind die einzelnen Prozessschritte des Pulverdruckers dargestellt und im Folgenden kurz erläutert. In Abbildung 3.8 ist der erstellte Prototyp des Druckers abgebildet. Vorteil des Verfahrens ist, dass analog zur Sprühtechnologie nur das Elektrodenpulver ohne zusätzliche prozessspezifische Additive verwendet werden kann.

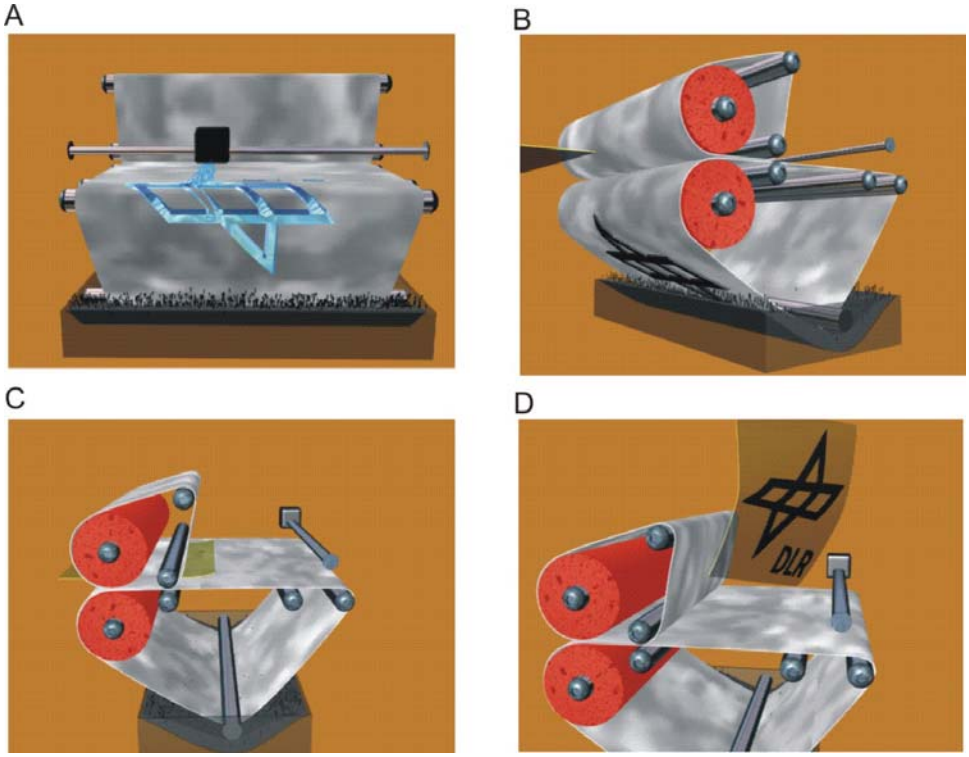

Abbildung 3.7: Prozessschritte des DLR Pulverdrucker

(A) Beschichten der Transferfolie mit einem der Vorgabe entsprechenden Wasserfilm.
(B) Übertragung des Pulvers auf die Transferfolie durch Benetzen der Transferfolie in einem Pulverbett.
(B-C) Verdunsten der Wasserschicht. Das Pulver bleibt auf Grund von Adhäsionskräften haften.
(C, D) Übertragung und Fixierung des Pulvers auf das Substrat in einem heiß Walzschritt.

Abbildung 3.8: Prototyp des Pulverdruckers

Für lokal unterschiedlich zusammengesetzte Elektroden im Gegensatz zu homogen beschichteten Elektroden sprechen folgende Gründe:

- Untersuchungen [66] zeigen, dass unter den Steg- und Kanalbereichen des Gasverteilers unterschiedliche Betriebsbedingungen vorliegen. In Extremfällen kann die Elektrode an manchen Stellen nahezu inaktiv sein. Dies bedeutet, dass an diesen Stellen Katalysator eingespart und durch ein billigeres elektronenleitendes Material wie z.B. Kohle ersetzt werden kann.
- Über die Fläche ist ein unterschiedlicher Hydrophobierungsgrad der Elektrode sinnvoll. Auf der Kathodenseite am Gaseingang ist eine gute Befeuchtung der Membran durch eine hydrophile Elektrode zu gewährleisten. In Richtung Gasausgang sollte die Hydrophobizität der Elektrode zunehmen, um das zusätzlich zur Befeuchtung anfallende Produktwasser abführen zu können.

3.3 Herstellung von Modellelektroden

Wie bereits in Kapitel 2.3.2. beschrieben werden geträgerte und ungeträgerte Katalysatoren in der PEFC eingesetzt. In dieser Arbeit wurden zur Untersuchung der Elektroden drei verschiedene Katalysatortypen von zwei verschiedenen Herstellern verwendet, die im Folgenden aufgelistet sind. In Klammern ist die freie Pt-Oberfläche, erhalten aus Pulschemiesorptionsmessungen, des Katalysators je Gramm Katalysator angegeben.

- 100 gew.% ungeträgert, Platin Mohr, HISPEC 1000, Hersteller: Johnson Matthey (Platinoberfläche 2-4 m²/g)
- 60 gew.% geträgert, Platin auf Vulcan XC-72 (Kohlenstoffruß), HISPEC 9000, Hersteller: Johnson Matthey (Platinoberfläche 33 m²/g)
- 20 gew.% geträgert, Platin auf Vulcan XC-72, Hersteller: ETEK (Platinoberfläche max. 40 m²/g)

Als Membran wurde Nafion® 1135 in H^+ Form verwendet. Um sicherzustellen, dass keine Verunreinigungen in den Membrane und alle Seitengruppen in H^+ Form sind, wurden die Membrane wie folgt beschrieben vorbehandelt:

- 1 Stunde rotieren in 3 % H_2O_2 Lösung bei 85°C,
- 1 Stunde rotieren in H_2O bei 85°C,
- 1 Stunde rotieren in 1N H_2SO_4 bei 85°C
- 1 Stunde rotieren in H_2O bei 85°C

Die MEAs werden als „Dreilagen“ MEAs (Elektrode-Membran-Elektrode), oder CCMs (Catalyst-Coated-Membrane) hergestellt. Die Elektroden werden direkt auf die Membran gesprüht und anschließend zur Fixierung in einer Walze bei 160°C und einem Druck von 70 kg verwalzt. Die GDLs werden in der Zelle hinterlegt. Als GDLs wird ETEK single sided v3 carbon only [67] verwendet.

Die Bezeichnung der Modellelektroden erfolgt aus dem gewichtsbezogenen prozentualen Platingehalt des Katalysators zum Rußträger und dem gewichtsbezogenen prozentualen Gehalt von Festelektrolyt zur gesamten Beladung. Die Bezeichnung „60-30“ bedeutet eine Modellelektrode mit geträgertem Katalysator (60gew% Platin) mit 30 gew% Nafion®pulver. Da Nafion®pulver kein kommerzielles Produkt ist, muss es aus Nafion®granulat (NR50) durch mahlen in einer mit Flüssigstickstoff gekühlten Mühle hergestellt werden [68]. Das Pulver wird in einer Freezermill 8210 im Probenbehälter der Größe 2 zu je 2g bei einer Vorkühlzeit von

10 min und einer Mahldauer von 20 min. hergestellt. Messungen mit einer Anlage zur Bestimmung der Partikelgröße (Partikelmeßgerät CIS-1, Firma L.O.T) zeigen, dass 95 % der gemahlenen Partikel eine Größe unter 10 µm haben (siehe Abbildung 3.9).

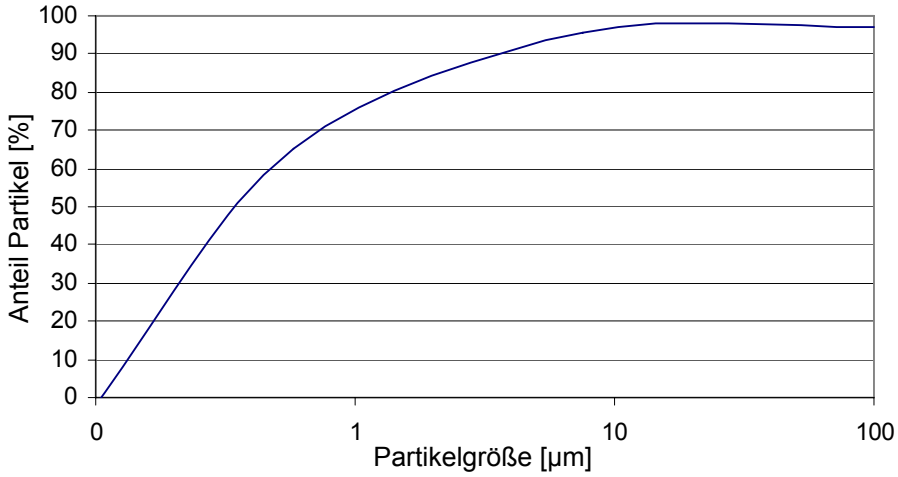

Abbildung 3.9: Größenverteilung Nafion®pulver

Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Modellelektroden mit flächenspezifischer Platinbeladung und freier Platinoberfläche.

Tabelle 3.1 Modellelektroden

MEA Bezeichnung	**Katalysator**	**Elektrolytanteil**	**Beladung mgPt/cm²**	**Freie PT-Oberfläche Ptcm²/cm²**
100-0	Mohr	0%	1,25	50
100-20	Mohr	20%	1	40
100-40	Mohr	40%	0,75	30
100-60-	Mohr	60%	0,5	20
100-80	Mohr	80%	0,25	10
20-0	Geträgert 20	0%	0,25	500
20-20	Geträgert 20	20%	0,2	400
20-40	Geträgert 20	40%	0,15	300
20-60	Geträgert 20	60%	0,1	200
20-80	Geträgert 20	80%	0,05	100
60-0	Geträgert 60	0%	0,75	412,5
60-20	Geträgert 60	20%	0,6	330
60-40	Geträgert 60	40%	0,45	247,5
60-60	Geträgert 60	60%	0,3	165
60-80	Geträgert 60	80%	0,15	82,5

Die hellgrau unterlegte Modellelektrode 100-80 konnte aufgrund der hohen Elektrolytbeimischung zu Platinmohr nicht hergestellt werden.

3.3.1 Reproduzierbarkeit der Herstellung

Voraussetzung für die vorliegende Arbeit war es, Modellelektroden mit hoher Reproduzierbarkeit bezüglich ihrer Zusammensetzung herstellen zu können. Eine Untersuchung der Reproduzierbarkeit kann in Bezug auf eine Abweichung der Elektrodenzusammensetzung, der Auftragsrate, der Elektrodenstruktur und der Elektrodengeometrie erfolgen.

Untersuchungen haben gezeigt, dass sich das Mischungsverhälniss der Elektrodenzusammensetzung während des Gesamtprozesses nicht verändert [69]. EDX (Thermo, NORAN, Voyager IV) Aufnahmen zeigen die gleichen Mischungsverhältnisse der aufgetragenen Schichten und der Ausgangspulvermischung vor dem Aufsprühen.

Die Auftragsrate bzw. die daraus resultierende Schichtdicke der Elektrode kann innerhalb einer Elektrodenschicht und von Modellelektrode zu Modellelektrode variieren. Innerhalb einer Elektrode variiert die Schicht bedingt durch schwankenden Materialfluss im Sprühprozess, durch Abschattungseffekte der Maske und beim Verwalzen durch sich teilweise ablösende Schichten. Letzteres hat den größten Einfluss auf die Schichtdicke der Elektrode und kann bis 80% der Ausgangsschichtdicke betragen. Dieser Effekt tritt nur bei Elektroden mit großer Schichtdicke und bei sehr niedrigem Nafion®pulver- bzw. PTFE-Gehalt auf. In Abbildung 3.10 ist die REM Aufnahme einer teilweise delaminierten Schicht der Modellelektrode 20-0 zu sehen.

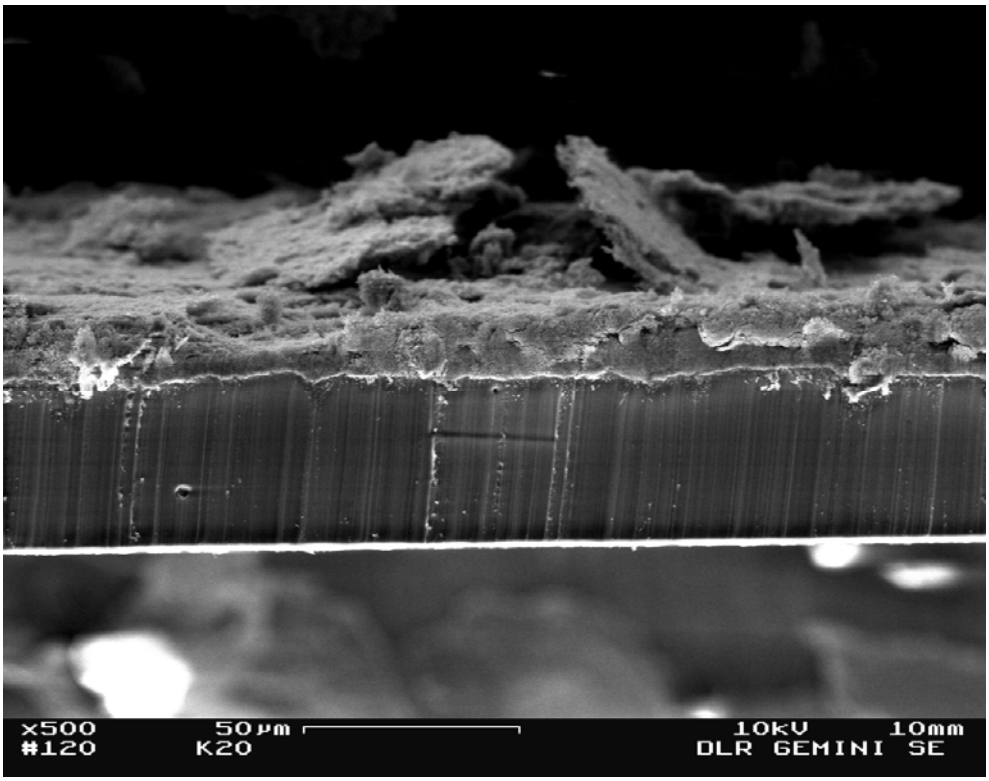

Abbildung 3.10: REM-Aufnahme. Schnittbild der Modellelektrode 20-0 mit teilweiser Delamination, 500 fache Vergrößerung

Die während des Aufsprühens auftretenden Inhomogenitäten werden teilweise durch den Verwalzprozess gemittelt. Der Einfluss des schwankenden Massenstroms beispielsweise konnte durch REM-Aufnahmen nicht quantifiziert werden. Der Einfluss des Randschattens ist in Abbildung 3.11 zu sehen.

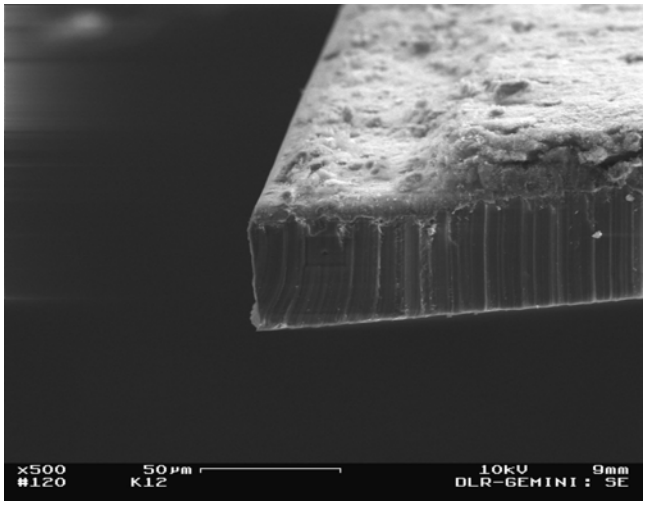

Abbildung 3.11: Abschattung im Randbereich der MEA, 500 fache Vergrößerung

In dieser Abbildung ist die beschichtete Elektrode in Herstellrichtung nach der Maske zu sehen. Es ist ein schmaler etwa 50 µm breiter Streifen mit wesentlich geringerer Auftragsrate zu erkennen.

Die Schichtdicke von zwei Modellelektroden mit gleicher Zusammensetzung können, sofern sie nicht im gleichen Arbeitsgang hergestellt werden, aufgrund der schwankenden Auftragsrate in einem Überfahrschritt variieren. Die maximal im Prozess zugelassene Schichtdickentoleranz bzw. Abweichung von Ist- zur Soll-Beladung beträgt 10%. Zur Überprüfung des Einflusses der Beladung und der leicht variierenden Herstellparameter auf die Zellperformance wurden drei MEAs aus unterschiedlichen Herstellchargen über die UI-Kennlinien (siehe Abbildung 3.12) miteinander verglichen. Die bis zu 100% variierende Beladung auf der Kathode zeigt keinen Einfluss auf die Performance, da wahrscheinlich nur der Bereich der Elektrode aktiv ist, der in direktem Kontakt zur Membran steht und eine zusätzliche Katalysatormenge zu keiner Oberflächenvergrößerung führt.

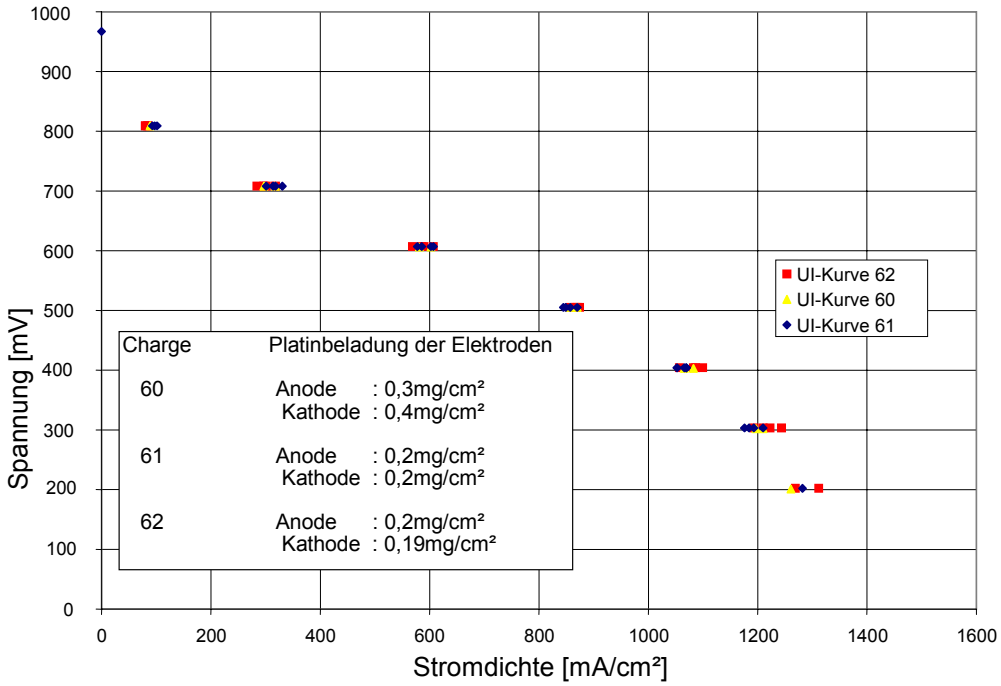

Abbildung 3.12: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Herstelltechnik

4 Diagnostik

Die Brennstoffzelle stellt im Prinzip eine Black-Box dar, in der die Umsetzung des Brennstoffs elektrochemisch in mikroskopischen Funktionsschichten abläuft. Es ist daher sinnvoll, so viele Informationen wie möglich zu ermitteln, und diese zusammenfassend auszuwerten. Im Folgenden werden die Insitu-Charakterisierungsmethoden inklusive Teststandaufbau beschrieben und anschließend die zusätzlichen in der Arbeit verwendeten Exsitu Messmethoden dargestellt. Am Ende des Kapitels wird im Einzelnen auf die Messungenauigkeit der Charakterisierungsmethoden eingegangen.

4.1 Teststandaufbau

Alle Messungen im Brennstoffzellenbetrieb wurden mit einem für diese Arbeit angepassten Teststand durchgeführt. Der Teststand hat folgende in Tabelle 4.1 aufgeführten Spezifikationen:

Tabelle 4.1: Teststandspezifikationen

Gase	Sauerstoff/ Stickstoff/ Wasserstoff
Druck	1-2,5 bar abs.
Fluss	Kathode:0-2000sccm Anode: 0-500sccm Referenz: 0-200sccm
Befeuchtung	0-100% für alle 3 Gasanschlüsse (bei 80°C max. Zelltemperatur) Befeuchtung nach dem Bubblerprinzip
Steuerung	SPS, 24 Stundenbetrieb durch Messwert-Überwachung möglich
Datenerfassung	Delphin 8/16 Modul

In Abbildung 4.1 ist das Fließbild des Teststandes mit angeschlossener Doppelzelle dargestellt. Da die Gase auf der Anodenseite immer vollständig befeuchtet werden, kann die Referenzanode über den Gasausgang der Messanode mitversorgt werden.

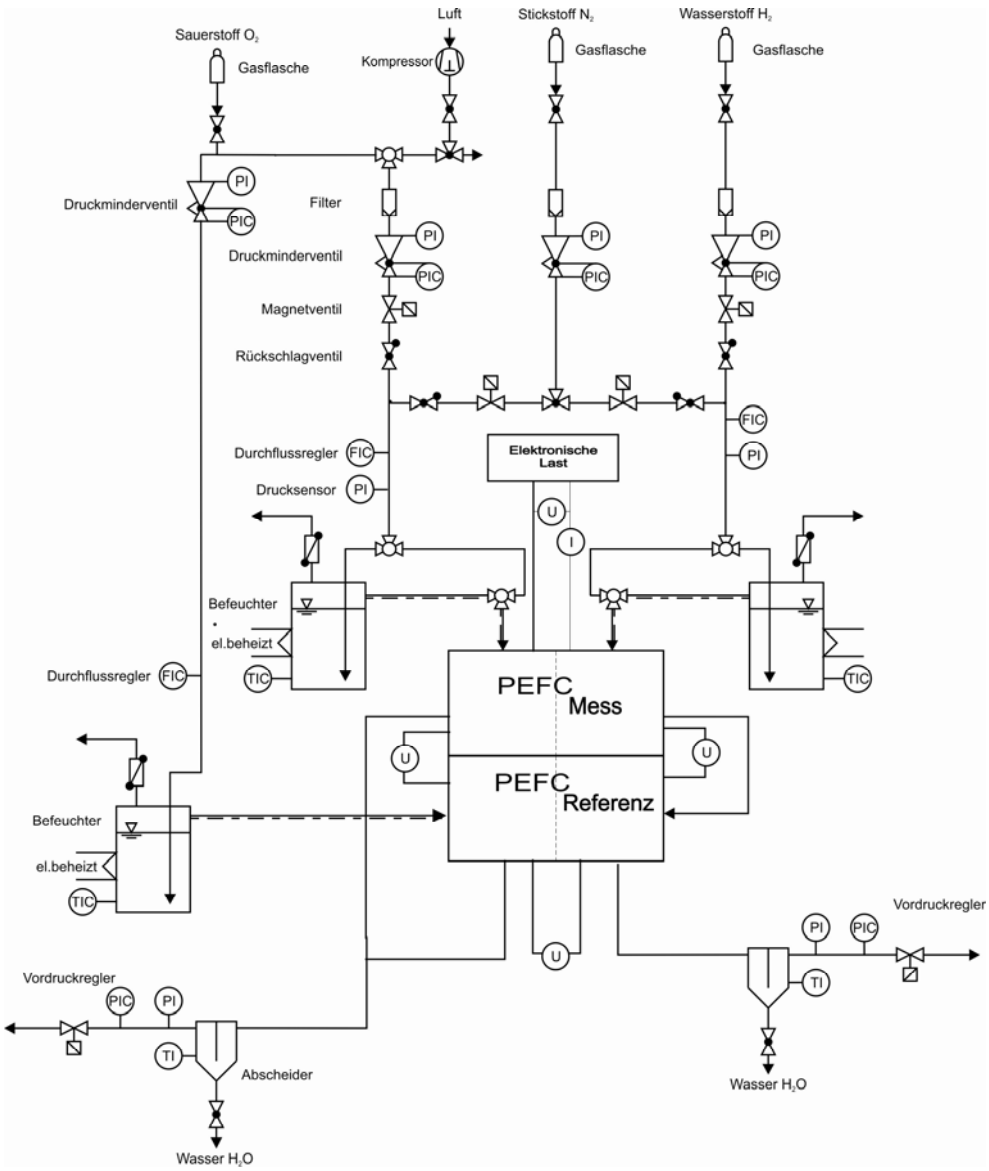

Abbildung 4.1: Fließbild des Teststandes mit eingebauter Doppelzelle

4.2 Strom-Spannungskennlinie (UI-Kennlinie)

Die am häufigsten verwendete und auch aussagekräftigste Methode zur Charakterisierung von Brennstoffzellen ist die Aufnahme der UI-Kennlinie. Sie wird im Diagramm als Kurve aus Zell- bzw. Stack-Spannung über Strom oder Stromdichte aufgetragen. Sie beschreibt direkt das Leistungsverhalten einer Zelle, oder eines Stacks. Die Kennlinien werden in der Regel potentiostatisch d.h. spannungsgeführt oder galvanostatisch d.h. stromgeführt aufgenommen. Die Vergleichbarkeit zu anderen Kennlinien ist jedoch nur dann gegeben, wenn die Betriebsbedingungen bekannt bzw. vergleichbar sind. Aufgrund ihres Verlaufs kann grob, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, auf die einzelnen Überspannungen geschlossen werden.

4.3 Messung der Kathoden- und Anoden Überspannungen

In der klassischen Elektrochemie werden die Überspannungen der einzelnen Elektroden in Halbzellenversuche bestimmt. Hierzu werden die Elektroden einzeln in einem meist flüssigen Elektrolyten belastet und in Bezug zu einer Referenzelektrode (Wasserstoffnormalen) gesetzt. Ziel der in der Arbeit entwickelten Messmethode war

es die Überspannungen der Kathode E_K, Anode E_A und Membran E_M im Brennstoffzellenbetrieb zu bestimmen. Für diesen Zweck wurde eine spezielle Messzelle konstruiert mit der es möglich ist, die Elektroden gleichzeitig unter Last (Messzelle) und in offener Zellspannung (Referenzzelle) zu betreiben. Der Zellhalter ist im Prinzip aus zwei in Bezug auf Gasversorgung und elektrischen Anschlüssen unabhängigen Elektrodenhaltern aufgebaut. Damit die Messungen auf ein gemeinsames Potential gehalten werden, sind die Zellhalter durch eine Elektrolytbrücke miteinander verbunden. Abbildung 4.2 zeigt den Zellhalter im aufgeklappten Zustand mit Dichtungen und MEA.

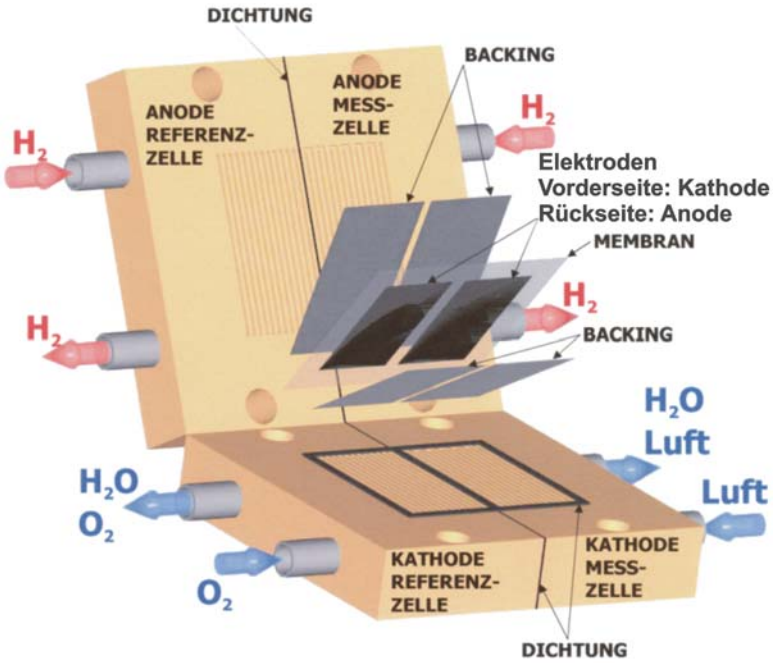

Abbildung 4.2: Doppelzellhalter [70]

Die zweigeteilten Elektroden und die Membranbrücke zwischen den Elektroden sind in der Abbildung zu erkennen. Der Abstand der Membranbrücke zwischen den Elektroden beträgt 2 mm um eine Beeinflussung des Potentials bei Stromdurchfluss der Messzelle zu vermeiden [71]. Durch eine hochohmige Spannungsmessung zwischen Referenzelektrode und Messelektrode können im Betrieb direkt die Elektrodenüberspannungen im Vergleich zur Referenz bestimmt werden.

4.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Wie in der Elektrotechnik zur Bestimmung elektrischer Bauteile in komplexen Schaltungen wird mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) versucht die MEA in eine Verschaltung von Widerständen und Kondensatoren zu zerlegen. Ziel ist es die einzelnen Widerstände und Kapazitäten den Funktionsschichten der MEA zuzuordnen. Abbildung 4.3 zeigt das Prinzipersatzschaltbild einer MEA, aufgebaut aus Widerständen und Kondensatoren.

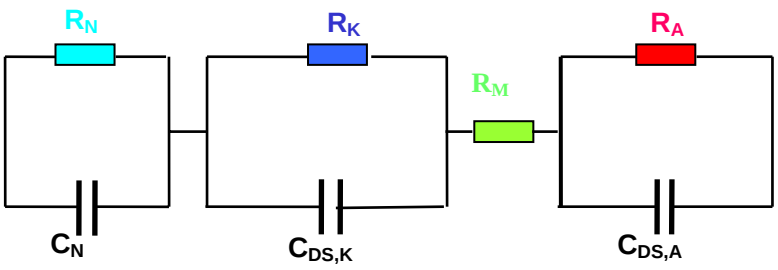

Abbildung 4.3: Ersatzschaltbild

Die Indizes K bedeuten Kathode, A Anode, M Membran, DS Doppelschicht und N ist ein zusätzlicher Diffusionswiderstand (Nernst-Impedanz). Aus den Widerständen können die einzelnen Überspannungen für Kathode U_K, Anode U_A und Membran U_M der MEA berechnet werden und daraus kann der Gesamtspannungsverlauf ΔU_{Diff} der Zelle wie in Abbildung 4.4 dargestellt rekonstruiert werden.

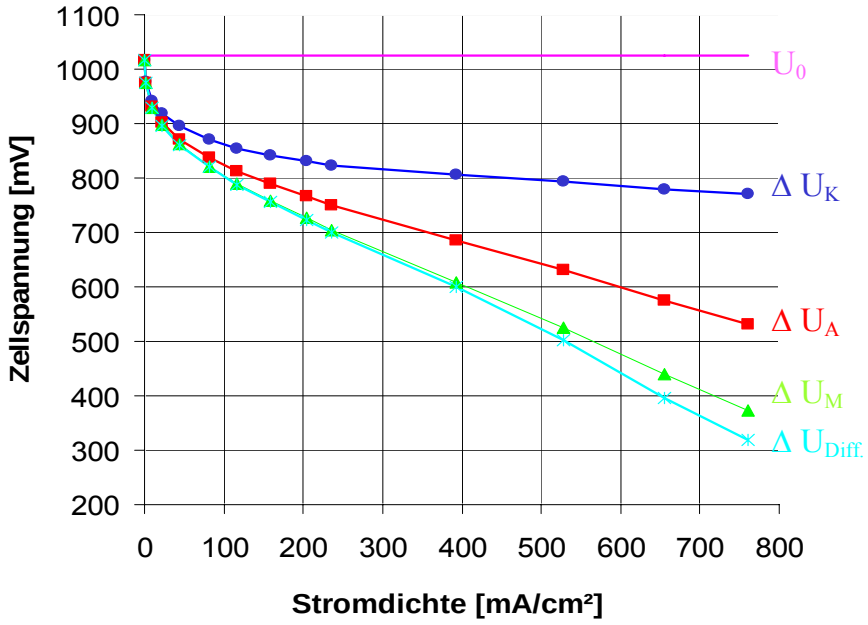

Abbildung 4.4: Überspannungen

Zur Messung wird eine frequenzmodulierte Last an die Zelle angeschlossen mit der es möglich ist der Lastspannung eine Wechselspannung aufprägen. Es kann ein Frequenzspektrum von 0,11 bis 10 MHz durchfahren werden. Das Messgerät misst dabei den frequenzabhängigen Wechselstromwiderstand (Impedanz) der MEA. Je nach Frequenz gibt es eine Phasenverschiebung des Mess-Signals bezüglich des Ursprungssignals. Bei kleiner Spannungsamplitude $\hat{U}$ ergibt sich folgender Zusammenhang für die Phasenverschiebung φ zwischen gemessenem Antwortstrom $I_w(t,\omega)$ und dem Ursprungsignal $U_w(t,\omega)$ [72].

$$U_w(t,\omega) = \mathrm{Re}[\hat{U}\exp(i\omega t)] \tag{4.1}$$

$$I_w(t,\omega) = \mathrm{Re}[\hat{I}\exp(i(\omega t - \varphi))] \tag{4.2}$$

Die Impedanz Z(ω) berechnet sich analog zum Gleichstromwiderstand nach Gleichung 4.3. und ergibt in der komplexen Zahlenebene:

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \frac{\exp(i\omega t)}{\exp(i(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(i\varphi) \tag{4.3}$$

Zur Darstellung in kartesischen Koordinaten, wird die Impedanz Z(ω) in einen realen Anteil *ReZ* und Imaginären Anteil *ImZ* nach Gleichung (4.4) aufgeteilt.

$$Z = Z + iZ = \mathrm{Re}\,Z + i\,\mathrm{Im}\,Z \tag{4.4}$$

Den verschiedenen Impedanzen können entsprechend ihrer Phasenverschiebung elektrotechnische Elemente zugeordnet werden. Dabei ergeben sich für die Phasenverschiebungen von +90° bis -90° die in Tabelle 4.2 aufgezeigten Impedanzelemente.

Tabelle 4.2: Impedanzelemente in Abhängigkeit vom Phasenwinkel

Impedanzelement	Bezeichnung	Impedanz	Phasenwinkel
Widerstand ohmsch	Z_0	R	0°
Kapazität	Z_C	$\frac{1}{i\omega C}$	-90°
Induktivität	Z_L	$i\omega L$	+90°
Warburgimpedanz	Z_W	$\frac{W}{\sqrt{i\omega}}$ mit $W = \frac{\nu_j m_k \Re T a}{n^2 F^2 A c_j \sqrt{D_j}}$	-45°
Nernstimpedanz	Z_N	$\frac{W \tanh(d_n \sqrt{\frac{i\omega}{D_j}}}{\sqrt{i\omega}}$	-45°

R=ohmscher Widerstand; *C*=Kapazität; *L*=Induktivität; *W*=Warburgfaktor; ν_j=Stöchiometriefaktor; m_k=Reaktionsordnung der Adsorption; *a*=durchtrittsteilstromabhängiger Faktor, D_j=Diffusionskoeffizient, d_n=Diffusionsweg [73]

Ordnet man die Impedanzelemente den Elementen der Zelle zu, erhält man für den Widerstand Z_0 den Membranwiderstand und für eine Parallelschaltung von Kapazität Z_C und Widerstand Z_0 das reaktive Dreiphasengebiet. Die Induktivität Z_L ist zusammengesetzt aus den Leitungsinduktivitäten. Die Warburgimpedanz Z_W beschreibt eine Diffusionsimpedanz mit unendlicher Diffusionsschichtdicke im Gegensatz zur Nernstimpedanz Z_N, welche diese bei endlicher Dicke beschreibt. Abbildung 4.5 zeigt beispielhaft eine Impedanzmessung der Modellelektrode 20-80 im Bode-Diagramm.

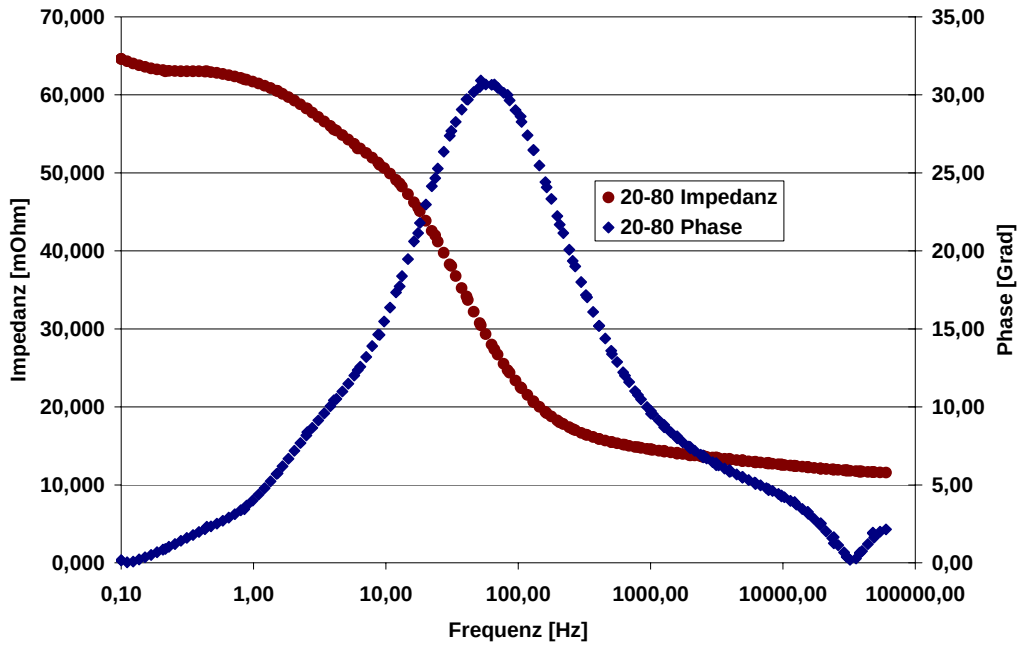

Abbildung 4.5: Impedanzmessung dargestellt im Bode Diagramm

Im Bode-Diagramm werden die Impedanz und der Phasenwinkel meist über dem Logarithmus der Frequenz aufgetragen. Eine weitere Auftragungsmethode ist das Nyquist-Diagramm, welches sich besonders zur Auswertung der Einzelwiderstände eignet. Im Nyquist-Diagramm wird der Imaginärteil über dem Realteil aufgetragen. Hierzu muss die Messung nach Gleichung (4.4) ausgewertet werden und in komplexe und imaginäre Widerstände aufgeteilt werden.

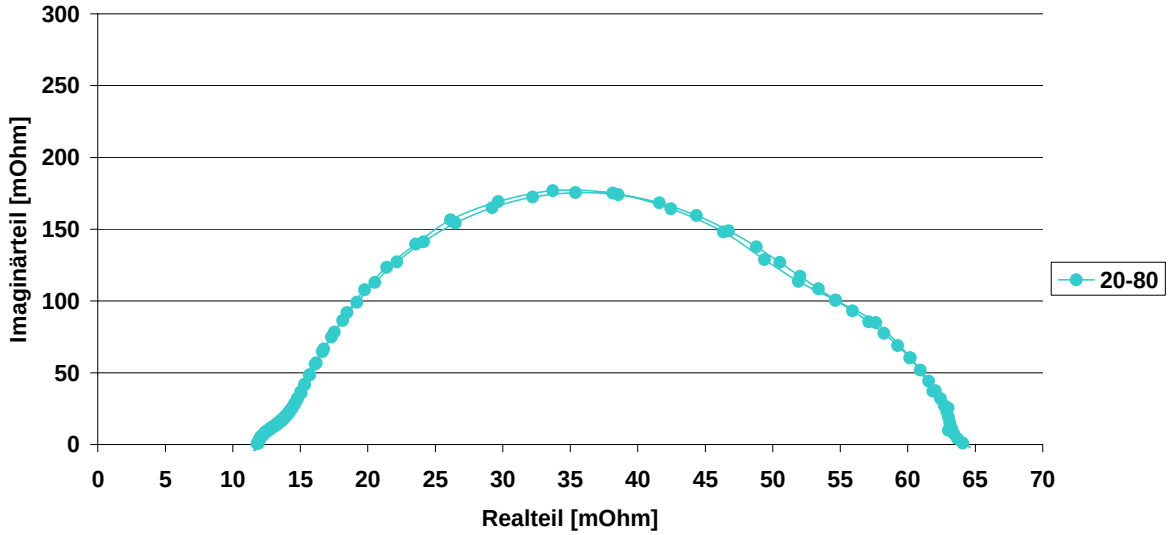

Abbildung 4.6: Impedanzmessung dargestellt im Nyquist Diagramm

Für eine erste grobe Abschätzung von Zellen sind besonders die Impedanzen im nieder- und hochfrequenten Bereich interessant. Liegt die Impedanz einer Zelle bei 0,1 Hz niedriger, so ist mit einer besseren Leistung der Zelle zu rechnen da der Gesamtwiderstand geringer ist. Bei einer niedrigeren Impedanz bei 10 kHz bzw. im Phasennulldurchgang kann davon ausgegangen werden, dass die elektrischen und

ionischen Widerstände von Membran, Elektrode und Kontaktstellen niedriger sind und dadurch der Gesamtverlauf der UI-Kennlinie flacher ist.

Da in dieser Arbeit die Untersuchung der elektronischen und ionischen Leitung der Elektrode im Mittelpunkt steht wurde das in Abbildung 4.3 dargestellte Ersatzschaltbild um das Porenmodell von Göhr erweitert. Im folgenden Unterkapitel wird auf dieses Model näher eingegangen.

Neben der Impedanzmessung gibt es weitere elektrotechnische Charakterisierungsmethoden um die PEFC im Betrieb zu vermessen, wie z.B. Transientenmessungen [18].

4.4.1 Porenmodell von Göhr

Das Modell beschreibt den in Abbildung 4.7 schematisch dargestellten Aufbau einer Modellpore, aufgebaut aus parallelen und seriellen Verschaltungen von Leitwiderständen für die Protonen und Elektronenleitung. Unterschieden wird in eine Leitung in der Pore Z_{por}, einer Leitung in der porösen Schicht (Z_s) und einer Querleitung von Pore zur porösen Schicht Z_q. Im Anschluss an die Pore sind die Widerstände für den Elektrolyt Z_e und Metall Z_m geschaltet.

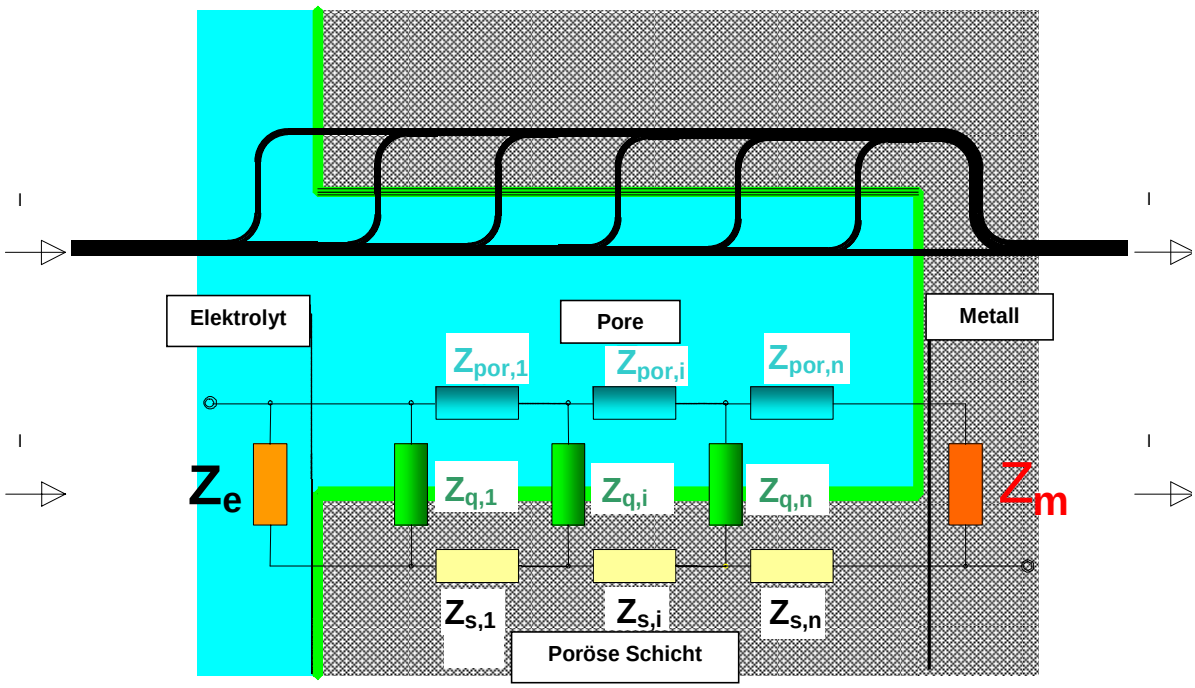

Abbildung 4.7: Porenmodell nach Göhr

Im Ersatzschaltbild wird die Pore zwischen Doppelschicht und Membranwiderstand geschaltet, siehe Abbildung 4.8.

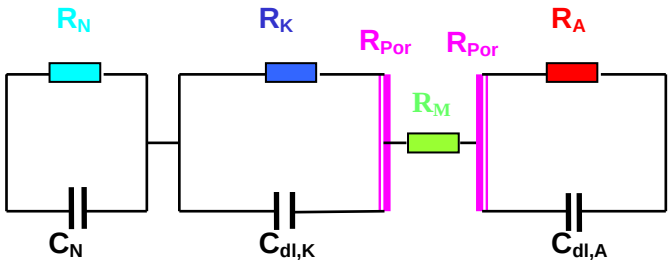

Abbildung 4.8: Ersatzschaltbild mit integriertem Porenmodell

4.5 Zyklische Voltammetrie

Ähnlich wie die Bestimmung der Überspannungen ist auch die zyklische Voltammetrie (CV für Cyclic Voltammogramm) eine Messmethode, die vorwiegend in Halbzellenversuchen durchgeführt wird. Anhand des CVs, oder auch Deckschichtdiagramms, kann auf die elektrochemisch angebundene Katalysatorfläche geschlossen werden. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, unterscheidet sich die freie Katalysatoroberfläche wesentlich von der elektrochemisch angebundenen Katalysatorfläche. Bei der CV Messung wird das Potential zwischen Messelektrode und Wasserstoffelektrode (Referenzelektrode), mit konstanter Spannungsscangeschwindigkeit (Sweeprate) variiert. In einer Dreielektrodenanordnung wird der Strom zwischen Messelektrode und Gegenelektrode gemessen, in einer Zweielektrodenanordnung zwischen Mess- und Referenzelektrode. Abbildung 4.9 zeigt das typische Deckschichtdiagramm einer Platinelektrode.

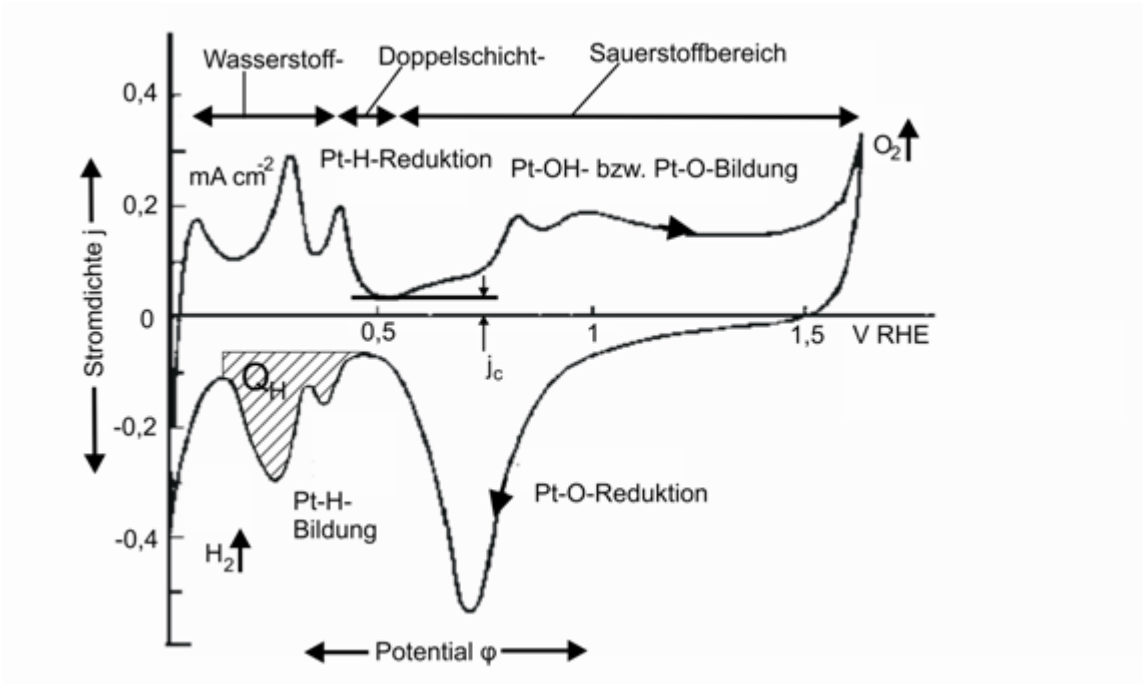

Abbildung 4.9: Deckschichtdiagramm, bzw. Zyklisches Voltammogramm [18, 74]

Aus der Fläche Q_H, die sich durch Integration des Kurvenverlaufs über die beiden Wasserstoffadsorptionpeaks abzüglich der Doppelschichtkapazität, in der nur Ladung umgeladen wird, ergibt, erhält man unter Einbezug der Sweeprate die geflossene Ladungsmenge $Q_{elektrode}$ der Elektrode. Durch Vergleichswerte, die man für glatte, monolagige Platinoberflächen experimentell ermittelt hat ($Q_{glatt} \approx 210 \mu C / cm^2$) [75], kann der Oberflächenvergrößerungsfaktor bzw. die Rauhigkeit $R_{elektrode}$ bestimmt werden. (Gleichung (4.5)).

Setzt man die elektrochemisch angebundene Oberfläche in Bezug auf die aus der Platinbeladung resultierende theoretische freie Oberfläche kann der Ausnutzungsgrad $\eta_{elektrode}$ der Elektrode bestimmt werden (Gleichung (4.6)).

$$R_{elektrode} = \frac{Q_{elektrode}}{Q_{glatt}} \tag{4.5}$$

$$\eta_{elektrode} = \frac{A_{frei}}{A_{aktiv}} \tag{4.6}$$

Typische Werte sind: $R_{elektrode}$ = 60-100, $\eta_{elektrode}$ = 13-50% [76]

4.6 Bestimmung der Protonenleitung der Elektrode

Die Bestimmung der Protonenleitung einer Elektrode erfolgt mit zwei verschiedenen Messmethoden. Mit der ersten Methode wird die Protonenleitung der Elektrodenschicht im Zellbetrieb bestimmt. Mit der zweiten Methode wird die Protonenleitfähigkeit der einzelnen Elektrodenmaterialien bei unterschiedlicher Feuchte bestimmt.

4.6.1 Protonenleitung der Elektrodenschicht

Grundidee der Messanordnung ist es die Protonenleitung einer Elektrodenschicht direkt in der Brennstoffzelle als zusätzlichen Membranwiderstand zu messen. Der Messaufbau ist in Abbildung 4.10 schematisch dargestellt und wird von Boyer et al. detailliert beschrieben [8].

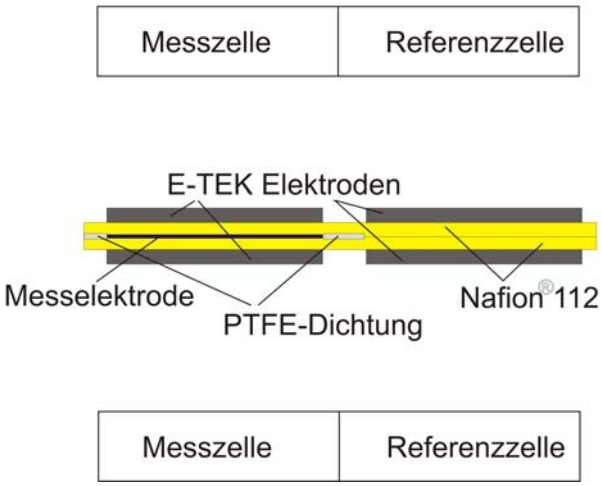

Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Messung der Protonenleitfähigkeit der Elektrode nach Boyer et al.

Die zu vermessende Elektrodenschicht liegt zwischen zwei Nafion® 112 Membranen. Auf der zum Gasverteiler gerichteten Membranseiten sind kommerzielle Elektroden (E-TEK Elat,[77]) aufgebracht.

Die im Brennstoffzellenbetrieb entstehenden Protonen auf der Anode müssen durch die Elektrodenschicht zwischen den Membranen wandern. Durch Messung des Widerstandes über Impedanzspektroskopie, oder durch Bestimmung der Steigung der UI-Kennlinie im ohmschen Bereich, kann nach Abzug der Membranwiderstände die Protonenleitfähigkeit der Elektrodenschicht bestimmt werden.

4.6.2 Protonenleitung des Elektrodenmaterials (Gap-Zelle)

Analog zur zuvor beschriebenem Messmethode wird in der Gap-Zelle die Protonenleitfähigkeit zwischen zwei einseitig beschichteten MEAs im Brennstoffzellenbetrieb gemessen. Der Spalt zwischen den Membranen ist jedoch von außen zugänglich und kann mit den in der Elektrode verwendeten Materialien gefüllt werden (siehe Abbildung 4.11).

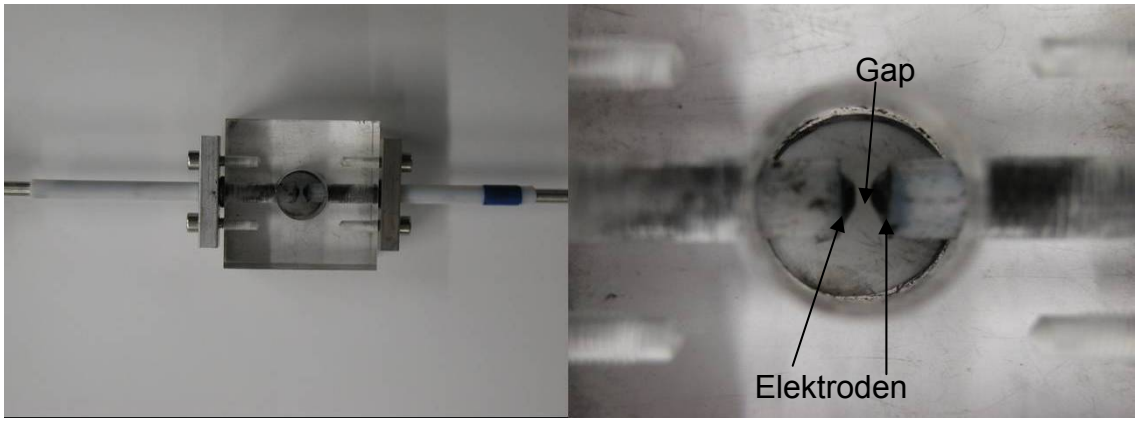

Abbildung 4.11: Gap-Zelle zur Bestimmung der Protonenleitfähigkeit des Elektrodenmaterials in Abhängigkeit des Feuchtegehalts

Die beiden MEAs werden im Dead-End Betrieb (ohne Gasfluss) mit Wasserstoff und Sauerstoff betrieben. Vor Messbeginn muss darauf geachtet werden, dass die Elektroden sorgfältig mit den Reaktionsgasen gespült werden. Um eine unterschiedliche Befeuchtung des Elektrodenmaterials zu simulieren, kann während der Messungen den Proben demineralisiertes Wasser zudosiert werden. Desweiteren kann durch Verschieben der Elektroden der Spalt variiert bzw. vollständig geschlossen werden, um z.B. die Leitfähigkeit der beiden Membrane der Anoden- und Kathodenelektrode zu bestimmen.

4.6.3 Potentialabhängige Protonenleitung des Elektrodenmaterials

Zusätzlich zu den Messungen der Protonenleitung des Elektrodenmaterials können Messungen bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen der Zwischenschicht in der Gap Zelle vorgenommen werden. Damit ist es möglich zu untersuchen, ob die Protonenleitung in der Elektrode potentialabhängig ist, d.h. ob die Protonenleitung der Materialien auf Anode und Kathode unterschiedlich ist. Hierzu wird das zu vermessende Elektrodenmaterial während der Messung über einen Platindraht mit Anode oder Kathode kurzgeschlossen.

4.7 Bestimmung der Elektronenleitung des Elektrodenmaterials

Um die Elektronenleitung des Elektrodenmaterials vor allem in Abhängigkeit der Feuchte bestimmen zu können, wurde die zuvor beschriebene Gap-Zelle umgebaut. Die Elektroden von Anode und Kathode wurden durch Edelstahl Messspitzen ersetzt (siehe Abbildung 4.12).

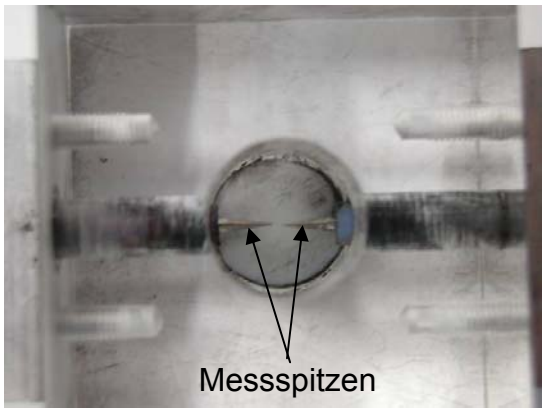

Abbildung 4.12: Gap-Zelle zur Messung des Elektronen Widerstandes der Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit des Feuchtegehalts

Der Widerstand der unterschiedlichen Materialien im Zwischenraum der Messspitzen kann durch Messung des Gleich- oder Wechselstromwiderstandes bestimmt werden. Ebenso wie in Kapitel 4.6 beschrieben, kann die Feuchte der Proben durch Zugabe von demineralisiertem Wasser verändert werden.

4.8 Weitere Diagnosetools

Neben den zuvor beschriebenen, zum Teil brennstoffzellenspezifischen Untersuchungsmethoden wurden weitere, Methoden zur Proben- und Herstellüberwachung (REM, EDX, XPS, LOM), und Katalysatorcharakterisierung (Chemiesorption, Porosimetrie) eingesetzt, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

4.9 Fehlerabschätzung

Um in der Auswertung der Messungen signifikante Effekte von Messungenauigkeiten unterscheiden zu können, wird in diesem Kapitel zunächst auf die prinzipiellen Fehlerquellen bei der Charakterisierung elektrochemischer Systeme in Form einer kurzen Sensibilitätsanalyse der Betriebsparameter eingegangen. Anschließend wird eine Fehlerbetrachtung der verschiedenen Charakterisierungsmethoden durchgeführt.

4.9.1 Fehlerquellen bei der Charakterisierung elektrochemischer Systeme

Bei der Charakterisierung elektrochemischer Systeme kommt es auf die Einhaltung der Betriebsbedingungen während der Messungen an. Die meisten Systeme zeigen wie in Kapitel 2.1.2 dargestellt eine Temperatur- und Druckabhängigkeit. Im Teststand können bei Versuchswiderholung und im Dauerbetrieb maximale Temperaturschwankungen von ±3 Grad und eine maximale Druckschwankung von ±100 mbar. auftreten. Für die Zellspannung bedeutet dies eine maximale Abweichung nach Gleichung 2.15 von 5 mV bei maximaler Temperaturabweichung von 6 °C und 10 mV bei maximaler Druckabweichung von 200 mbar.

Eine weitere Ungenauigkeit ergibt sich aus der Berechnung der spezifischen Elektrodenfläche, die für die Berechnung der Stromdichte benötigt wird. Die Elektrodenfläche bzw. die Überdeckung von Anode und Kathode kann leicht variieren, sodass die maximale Abweichung der Elektrodenfläche unter Einbezug von 50% des Randschattenbereichs, rund 5% der Gesamtfläche beträgt. Das bedeutet bei einer Elektrodenfläche von 9 cm² und einem Gesamtstrom von 9 A entsprechend eine Stromdichte von 1 A/cm² mit einer Ungenauigkeit von 50 mA/cm².

4.9.2 UI-Kennlinie

Wie aus den Messungen zur Reproduzierbarkeit der Herstellung in Abbildung 3.12 zu erkennen ist, ist die Abweichung der Spannungen untereinander im kinetischen und ohmschen Bereich kleiner 5 %. Hinzu kommt die vom Hersteller angegebene Toleranz der Messgeräte.

Zur Aufnahme der Messspannung und des Stromes wurde eine Messdatenerfassung der Firma Delphin verwendet. Die Spannung wird über einen Analog-Digitalwandler mit 24 bit Auflösung digitalisiert. Bei einer Referenzspannung von 110 Volt entspricht dies einer Messauflösung von ±0,5 mV. Zur Berechnung des Zellstromes wird der Potentialabfall über einen Messshunt mit 1 mOhm Widerstand gemessen. Bei 1 A beträgt der Potentialabfall 1 mV und die Messungenauigkeit entsprechend ±0,5 A, bzw. 50%. Messungen mit eingeschleiftem Strommessgerät zeigten im Versuch eine deutlich niedrigere Abweichung im Bereich von ±50 mA.

Die Abweichung der Spannung beträgt ausgehend von einer maximalen Zellspannung von 1000 mV 0,2%, die Abweichung des Stromes bei Maximalstrom 30 A, 3,2%. Addiert man die maximalen Messfehler aus Herstellung und Messungenauigkeit erhält man 8,4 % für die Gesamtmessungenauigkeit.

Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die Aufnahme der Kennlinie. Die vorgegebene Potential- bzw. Stromkurve, wird nicht kontinuierlich durchfahren, sondern einzelne Messpunkte werden für 120 Sekunden bis zum nächsten Lastsprung konstant gehalten. Während dieses Zeitraums läuft die Zelle, abhängig von Elektrode und Betriebsbedingung, mehr oder weniger schnell auf einen konstanten Wert. Diese Transienten sind in der Kennlinie als Plateaus im potentiostatischen (Abbildung 3.12) bzw. als senkrechte Linien im galvanostatischen Betrieb (Abbildung 5.3) zu sehen. Die Transienten bilden zusätzlich einen Fehlerbalken individuell nach dem Betriebsverhalten der einzelnen Modellelektroden. Um dennoch eine Vergleichbarkeit der Kennlinien herzustellen, wurden für alle Kennlinien Mittelwerte gebildet und diese einheitlich linearisiert. Zusätzlich sind in den abgebildeten Kennlinien die einzelnen Messpunkte dargestellt um den realen Verlauf der Zelle zu dokumentieren.

4.9.3 Überspannungen

Für die Überspannungen gelten die angegebenen Toleranzangaben der UI-Kennlinien. Hinzu kommt ein aufgrund des Messprinzips systematischer Fehler. Gemessen wird im Experiment eine Aufteilung der Gesamtzellspannung in Kathoden- und Anodenüberspannung wobei die Überspannung aus der Potentialdifferenz zwischen Referenz- und Messelektrode gebildet wird. Da aber wie in Kapitel 4.4 sich die Gesamtüberspannung aus Anoden- Kathoden- und Membranüberspannung zusammensetzt, muss der Anteil der Membranüberspannung auf die im Experiment gemessenen Elektrodenüberspannungen aufgeteilt werden. In den Versuchen hat sich gezeigt, dass der Membrananteil nicht konstant aufgeteilt werden konnte. Je nach Experiment verschieben sich die anodischen und kathodischen Anteile, was daran zu erkennen ist, dass die Überspannungen zum Teil in offener Zellspannung nicht null sind. Daher ist ein direkter Vergleich der Überspannungen nur sehr schwer möglich. Die Fehlerbreite die sich aus den Messungen ergab war zu groß um eine sinnvolle Auswertung durchführen zu können. Im Kapitel 5.2 „Auswertung der Überspannung“ werden daher Messungen zur Auswertung herangezogen, die in einer leicht veränderten Zellkonfiguration durchgeführt wurden und es erlaubten, reproduzierbare Messungen durchzuführen.

4.9.4 Impedanzspektroskopie

Der Hersteller Zahner gibt für seine Anlagen ein in Abbildung 4.13 dargestelltes Toleranzfeld an.

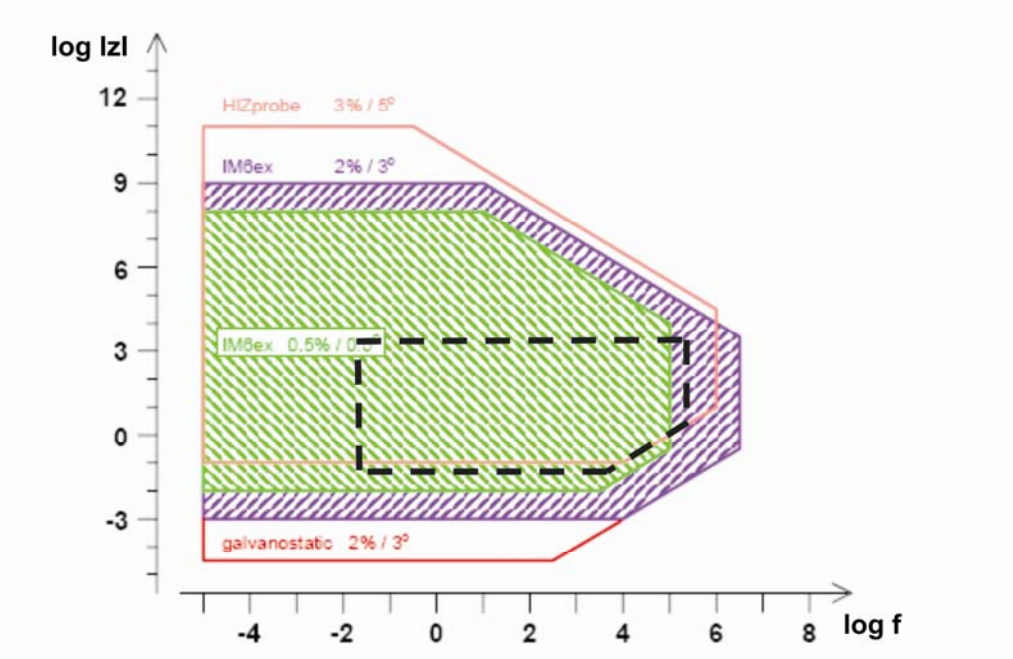

Abbildung 4.13: Toleranzfeld der Zahner IM6 Anlage [Dokumentation Im6]

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen liegen innerhalb des schwarz gestrichelten Toleranzfeldes. Die maximale Abweichung des Impedanzwertes beträgt 2% und für die Phase gilt eine maximale Abweichung von 3°. Zur Abschätzung des Gesamtfehlers im System wurden Vergleichsmessungen bei gleichen Betriebsbedingungen durchgeführt. In Abbildung 4.14 sind drei Impedanzmessungen der Modellelektrode 60-20 dargestellt die zu unterschiedlichen Zeitpunkten bei gleichen Betriebsbedingungen aufgenommen worden sind.

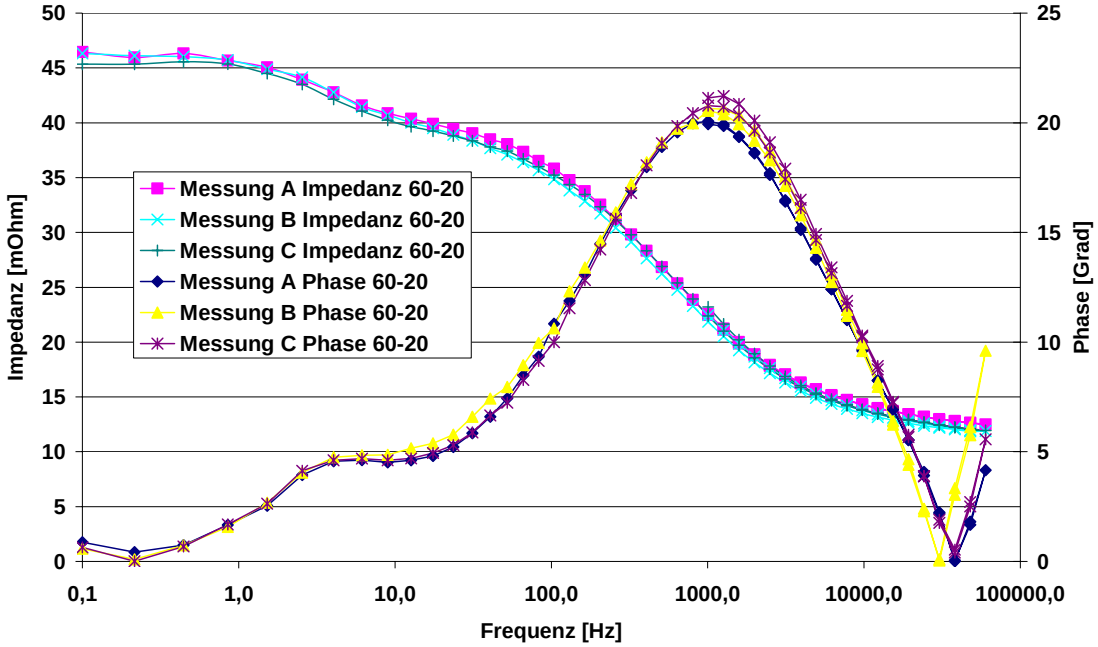

Abbildung 4.14: Messung zur Reproduzierbarkeit der Impedanzen am Beispiel der Modellelektrode 60-20

Die maximale Abweichung von Phase und Impedanz liegt im hochfrequenten Bereich und beträgt für die Impedanzwerte 7% und für die Phase im Phasennulldurchgang in Bezug auf die Frequenz 20%.

4.9.5 Zyklische Voltammetrie

Die CVs wurden ebenfalls mit einer Zahner Anlage IM6 aufgenommen. Die Toleranzen von Spannung und Strom im verwendeten Messbereich sind 1% Spannung und 2% Strom. Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden analog zur Impedanzspektroskopie Messungen bei gleichen Betriebsbedingungen durchgeführt. Abbildung 4.15 zeigt zwei hintereinander aufgenommene Messungen der Modellelektrode 20-20.

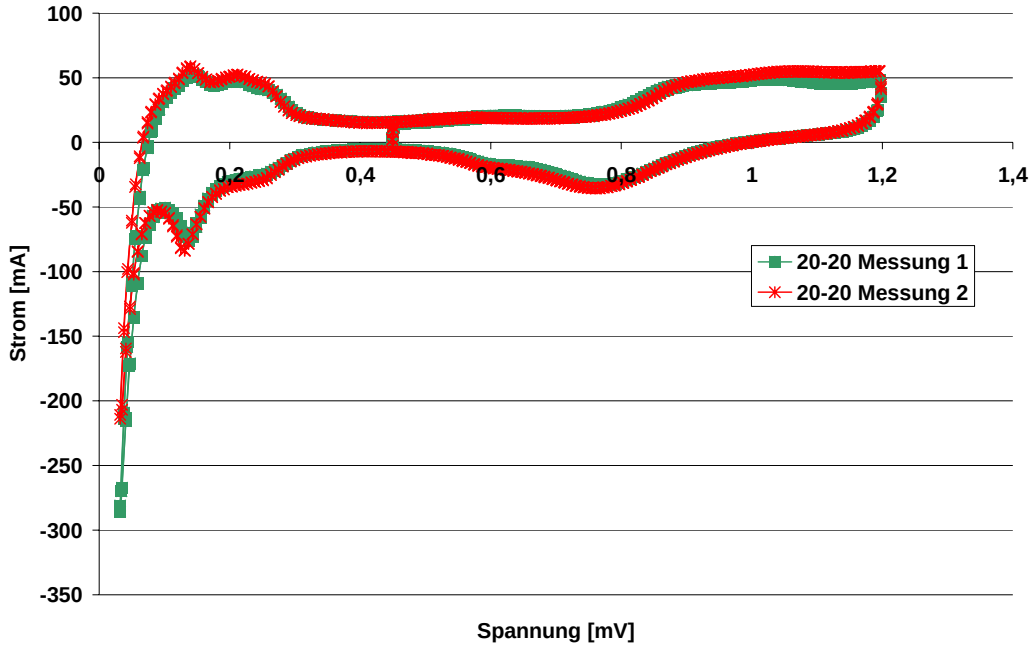

Abbildung 4.15: Reproduzierbarkeit der CV Messungen am Beispiel zweier Messungen der Modellelektrode 20-20

Die Abweichung der Flächen im gesamten Bereich liegt mit 1% unter der vom Hersteller angegebenen Maximalabweichung.

4.9.6 Protonenleitung von Elektrode und Elektrodenmaterial

Die Messungen wurden in beiden Anordnungen mit der Zahneranlage IM6 durchgeführt. Für die Messungen gelten daher die für die Anlage angegebenen Fehlertoleranzen aus Kapitel 4.9.2 für die Bestimmung des Widerstandes aus dem Verlauf der UI-Kennlinie und aus Kapitel 4.9.4.für die Bestimmung der Leitung durch Impedanzmessungen. Um einen systematischen Fehler bei der Bestimmung des temperaturabhängigen Widerstandes in der Gap Zelle auszuschließen, wurde die Aktivierungsenergie von demineralisiertem Wasser bestimmt und mit dem in der Literatur angegebenen Wert verglichen. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, kann die Aktivierungsenergie über einen Arrheniusplot bestimmt werden.

In Abbildung 4.16 ist der Logarithmus des Leitwerts $L_W = \frac{1}{R}$ der Messung und des Literaturwertes [78] über dem Quotient der Temperatur $\frac{1}{T_{(K)}}$ aufgetragen und linearisiert.

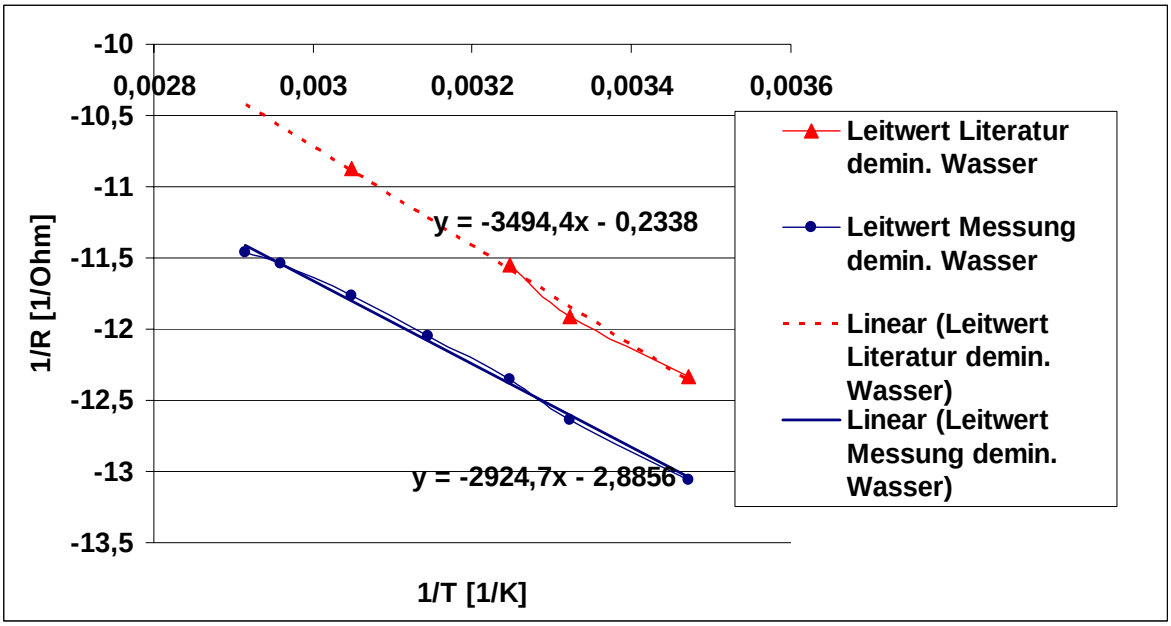

Abbildung 4.16: Messung des temperaturabhängigen Widerstandes von demineralisiertem Wasser im Vergleich mit dem Literaturwert [78], Auftragung im Arrhenius-Diagramm

Aus der Gleichung:

$$b = \frac{E_A}{k} \tag{4.7}$$

berechnet sich die Aktivierungsenergie E_A in eV mit der Steigung b und der Ludwig Bolzmannkonstante k in eV zu:

$$E_A = b \cdot k_{ev} \tag{4.8}$$

Die Steigung b der Geraden beträgt -2924,7, die Bolzmannkonstante k beträgt $1{,}3806 \cdot 10^{-23}$ J/K, bzw. in Elektronenvolt $k_{ev} = 8{,}6173 \cdot 10^{-5}$ eV. Eingesetzt in 4.8 ergibt sich für die Aktivierungsenergie E_A:

$$E_A = -2924{,}7 \cdot 8{,}617343 \cdot 10^{-5} eV = \text{-0,25eV} \tag{4.9}$$

Im Vergleich zum Literaturwert der Aktivierungsenergie von -0,3 eV, liegt die gemessene Aktivierungsenergie von -0,25 eV im gleichen Größenbereich, was bedeutet, dass der Messaufbau geeignet ist, Aktivierungsenergien zu erfassen.

5 Messergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse der Modellelektroden mit den zuvor in Kapitel 4 beschriebenen Charakterisierungsmethoden dargestellt und diskutiert.

Die Ergebnisse der verschiedenen Charakterisierungsmethoden sind in separaten Unterkapiteln beschrieben. Eine Zusammenfassung und Auswertung der Messergebnisse erfolgt in Kapitel 6.

5.1 Gemessene Spannungs-Strom Kennlinien

Die Aufnahme der UI-Kennlinien erfolgte mit einer elektronischen Last (Firma Zentro, EL 1000/27/50 0V) im galvanostatischen Betrieb. Der Strom wurde in jedem Messpunkt für zwei Minuten konstant gehalten. Da der Teststand über keine stromgesteuerte Gasmengenregelung verfügt, wurde der Gasfluss auf einen konstanten Wert eingestellt. Für die Kathode entspricht der Luftfluss einer Sauerstoffversorgung von Lambda 3 bei 1 A/cm² (500 sccm). Auf der Anode wurde ein Wasserstofffluss entsprechend Lambda 2 bei 1 A/cm² (125 sccm) eingestellt. Um auf der Referenzkathode ein möglichst hohes Potential, nahe der reversiblen Spannung bei gleichzeitig niedrigem Fluss zur Vermeidung einer Austrocknung der Membran zu erhalten, wurde diese Seite mit 100 sccm reinem Sauerstoff gespült.

In den anschließend dargestellten Messungen wird die Zellspannung über der Stromdichte aufgetragen. Die Stromdichte berechnet sich aus dem Quotienten von Gesamtzellstrom zu Elektrodenfläche. Als Elektrodenfläche wird für alle Modellelektroden 9 cm² eingesetzt. Durch die Haltezeit von zwei Minuten pro Lastsprung ergibt sich entsprechend der Stabilität des Betriebspunkt im Diagramm ein mehr oder minder ausgeprägter Spannungsverlauf bei konstanter Stromdichte (im Diagramm zu erkennen an senkrecht verlaufenden Messpunkten). Zur besseren Vergleichbarkeit der Kennlinien wird eine Ausgleichsgerade (Trendlinie dritter Potenz) mit dargestellt.

Im Folgenden werden die Messungen der Modellelektroden beginnend mit den Modellelektroden mit ungeträgertem Katalysator (Platin Mohr) 100-x (x für x-gew% Anteil Nafion®pulver) in Abbildung 5.1 dargestellt.

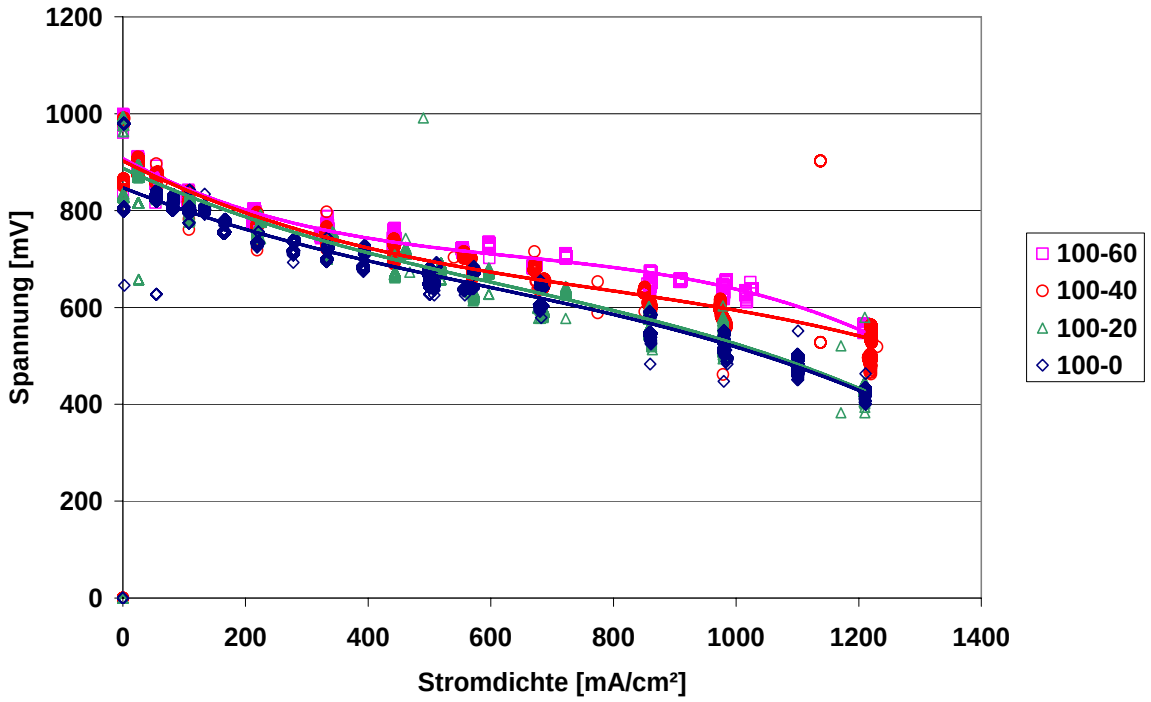

Abbildung 5.1: Vergleich der UI-Kennlinien der Modellelektroden 100-x

Bis zu einer Stromdichte von 400 mA/cm² verlaufen die Kennlinien nahezu parallel. Die Verläufe der Kennlinien 100-40 und 100-60 liegen bis zu diesem Bereich knapp oberhalb der beiden anderen Modellelektroden. Zu höheren Stromdichten verlaufen die Kennlinien dieser beiden Modellelektroden deutlich flacher als die der Modellelektroden 100-0 und 100-20. Mit zunehmender Diffusionshemmung bei Stromdichten größer 1000 mA/cm² verlaufen die Kennlinien bis auf 100-40 wieder parallel.

In Abbildung 5.2 sind die Kennlinien der Modellelektroden des 60 gew.% geträgerten Katalysators im Vergleich dargestellt

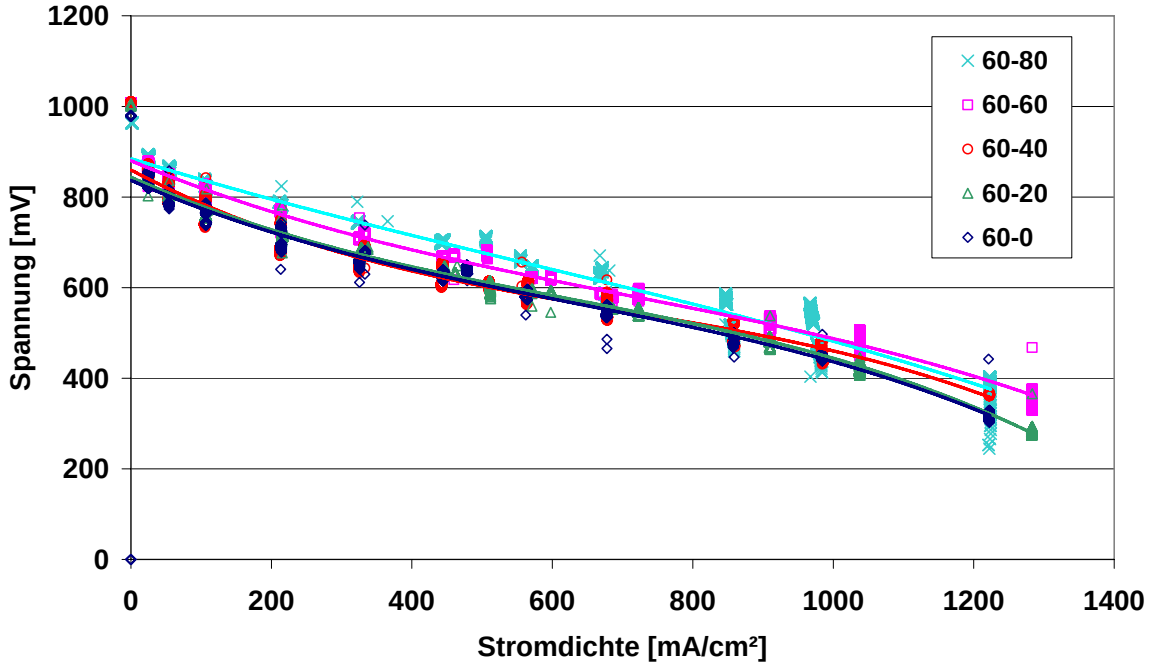

Abbildung 5.2: Vergleich der UI-Kennlinien der Modellelektroden 60-x

Wie die Kennlinien der Modellelektroden 100-x liegen die Kennlinien der beiden Modellelektroden mit dem höchsten Elektrolytgehalt 60-80 und 60-60 über den gesamten Verlauf oberhalb der anderen Modellelektroden. Die Spannungsdifferenz zwischen den einzelnen Kennlinien wird nahezu über den gesamten Strombereich konstant gehalten. Die Kennlinien der Modellelektroden 60-0, 60-20 und 60-40 sind bis auf den Bereich hoher Stromdichten (>1000 mA/cm²) deckungsgleich.

In Abbildung 5.3 sind die Kennlinien der Modellelektroden des 20 gew.% geträgerten Katalysators zusammengefasst

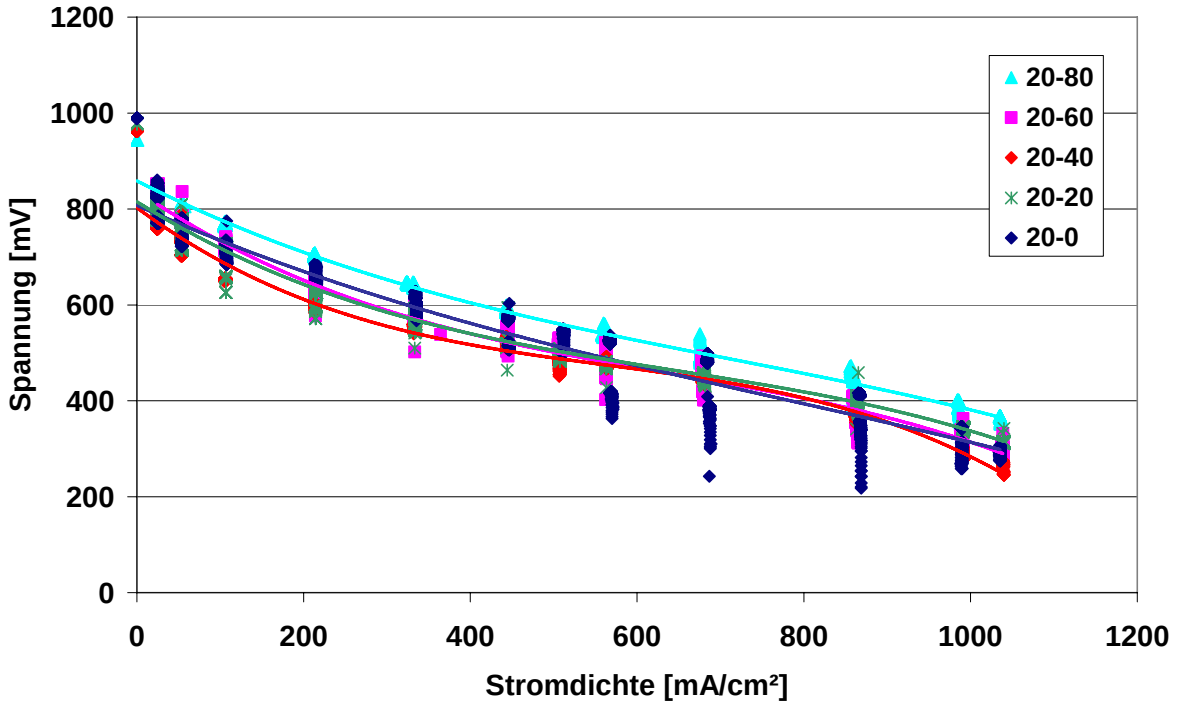

Abbildung 5.3: Vergleich der UI-Kennlinien der Modellelektroden 20-x

Bei den Modellelektroden 20-x liegt nur die Kennlinie der Modellelektrode 20-80 signifikant über den Verläufen der anderen Modellelektroden. Sie verläuft analog zu den Kennlinien der Modellelektroden 60-80 und 60-60 über den gesamten Bereich oberhalb der restlichen Kennlinien. Die anderen Modellelektroden streuen ohne erkennbaren Zusammenhang zwischen Elektrolytgehalt und Performance um einen mittleren Leistungsverlauf, wiedergegeben z.B. durch die Modellelektrode 20-60.

5.2 Gemessene Kathoden- und Anoden Überspannungen

Parallel zu den aufgenommenen UI-Kennlinien wurden die Überspannungen der Elektroden mit aufgezeichnet. Hierzu wurde zwischen Mess- und Referenzelektrode die Spannung ΔU_{El} gemessen. Die Messreihen sind im Folgenden zur besseren Übersicht in die Überspannungen von Kathode und Anode je Katalysatortyp aufgeteilt. Aufgetragen ist die Differenzspannung zwischen Mess- und Referenzelektrode über der Stromdichte.

Abbildung 5.4 zeigt die Kathoden-Überspannungen $\Delta U_{El,K}$ der Modellelektroden 100-x im Vergleich. In Abbildung 5.5 sind die entsprechenden Anoden-Überspannungen $\Delta U_{El,A}$ abgebildet.

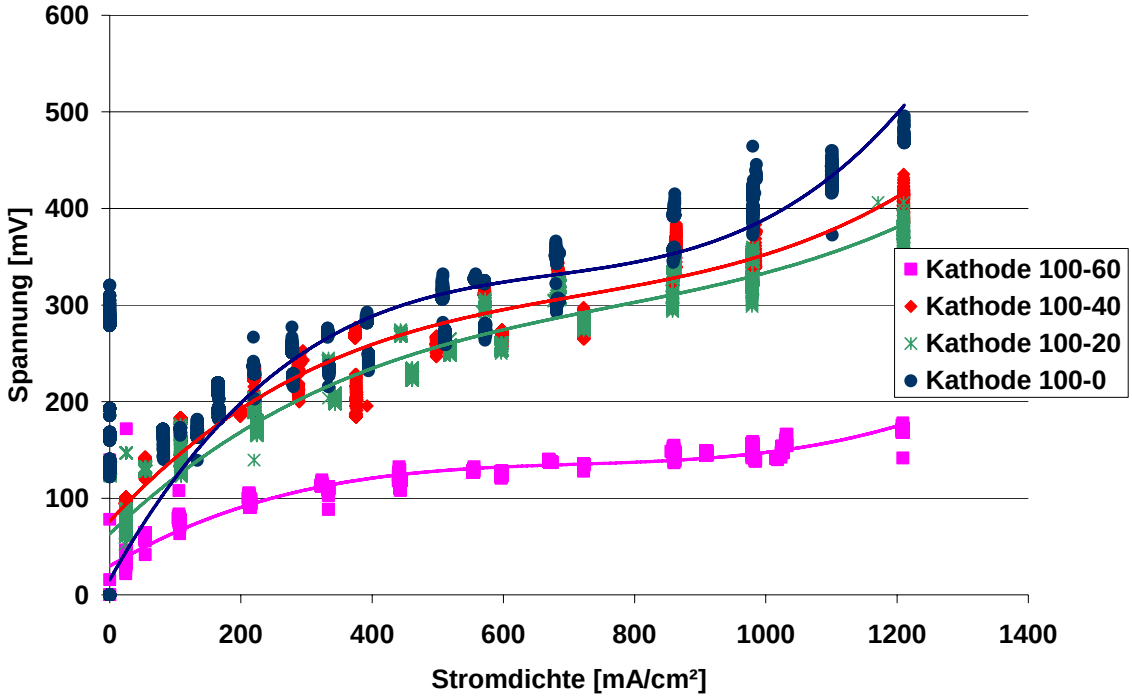

Abbildung 5.4: Vergleich der Kathodenüberspannungen $\Delta U_{El,K}$ der Modellelektroden 100-x

In Abbildung 5.4 ist die wesentlich niedrigere Kathodenüberspannung der Modellelektrode 100-60 auffallend. Sie zeigt einen deutlich flacheren Anstieg der Überspannung im Bereich niedriger Stromdichten (100 mA/cm² - 400 mA/cm²). Ebenso zeigt die Modellelektrode 100-60 die geringste Streuung der Spannungen je Laststufe. Die Modellelektrode ohne Elektrolyt in der Elektrode 100-0 zeigt die höchste Überspannung. Die Modellelektroden 100-20 und 100-40 zeigen ein umgekehrtes Leistungsverhalten wie in den Kennlinien. Die Überspannung von 100-20 liegt leicht unter der von 100-40.

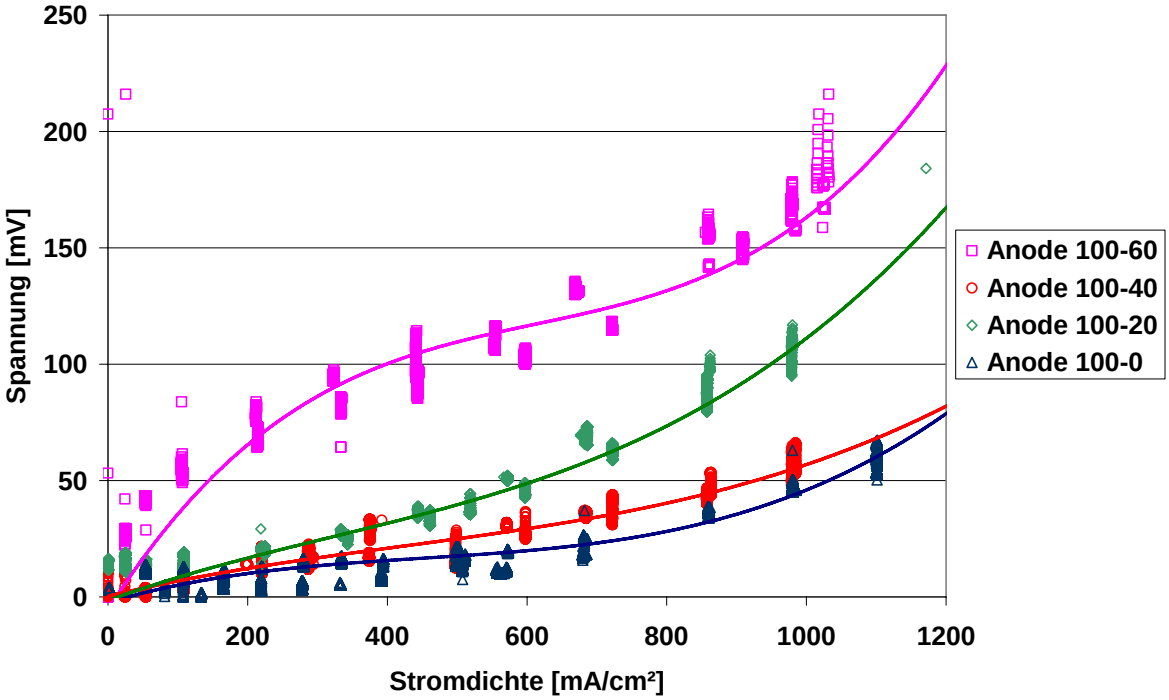

Abbildung 5.5: Vergleich der Anodenüberspannungen $\Delta U_{El,A}$ der Modellelektroden 100-x

Die Anodenüberspannungen zeigen ein umgekehrtes Bild wie die vorausgehende Messung der Kathodenüberspannung. Hier liegt die Überspannung der Modellelektrode 100-60 deutlich über den anderen. Besonders bei niedrigen Strömen, wo die Kathodenüberspannung von 100-60 die geringste Überspannung zeigte, zeigt die Anodenüberspannung einen deutlich steileren Anstieg. Den niedrigsten Verlauf der Überspannung zeigt die Modellelektrode 100-0. Die Verläufe der Überspannungen von 100-20 und 100-40 sind gemäß der Verläufe der Kennlinien.

Abbildung 5.6 zeigt die Kathodenüberspannungen der Modellelektroden 60-x und Abbildung 5.7 die dazugehörigen Anodenüberspannungen im Vergleich.

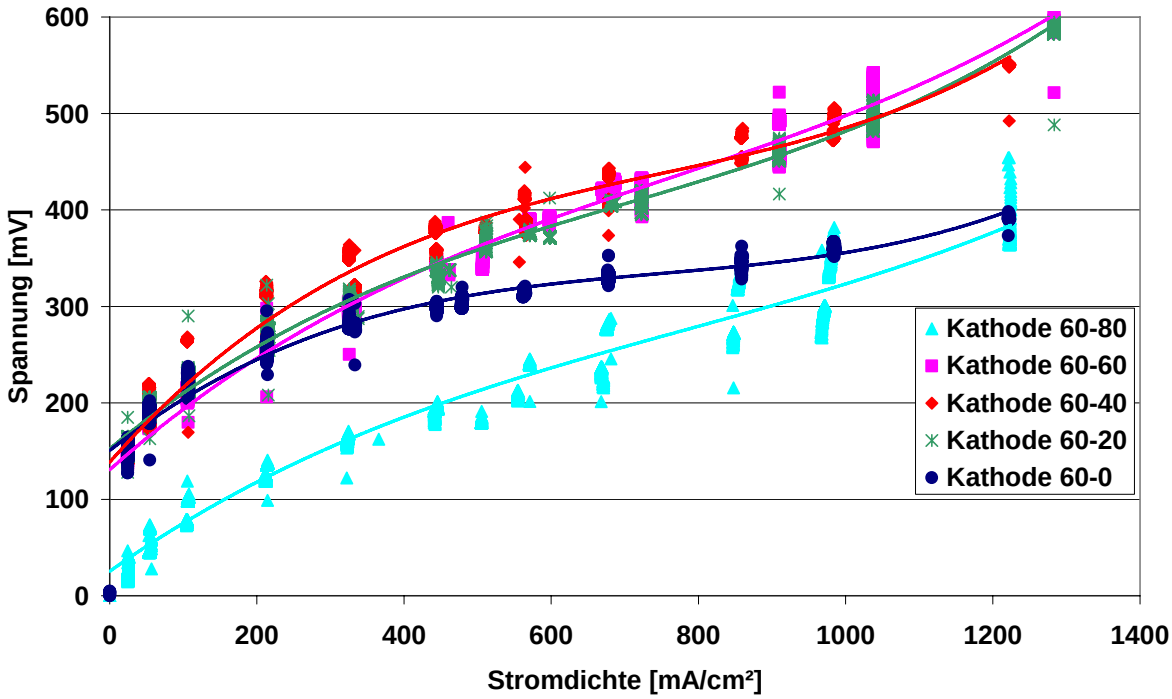

Abbildung 5.6: Vergleich der Kathodenüberspannungen $\Delta U_{El,K}$ der Modellelektroden 60-x

Die geringste Überspannung zeigt die Modellelektrode 60-80. Sie liegt bereits bei sehr niedrigen Stromdichten (< 100mA/cm²) deutlich unter den übrigen Überspannungen. Die Verläufe der restlichen Überspannungen ergeben kein auswertbares Ergebnis in Bezug auf Elektrolytgehalt und Höhe der Überspannung.

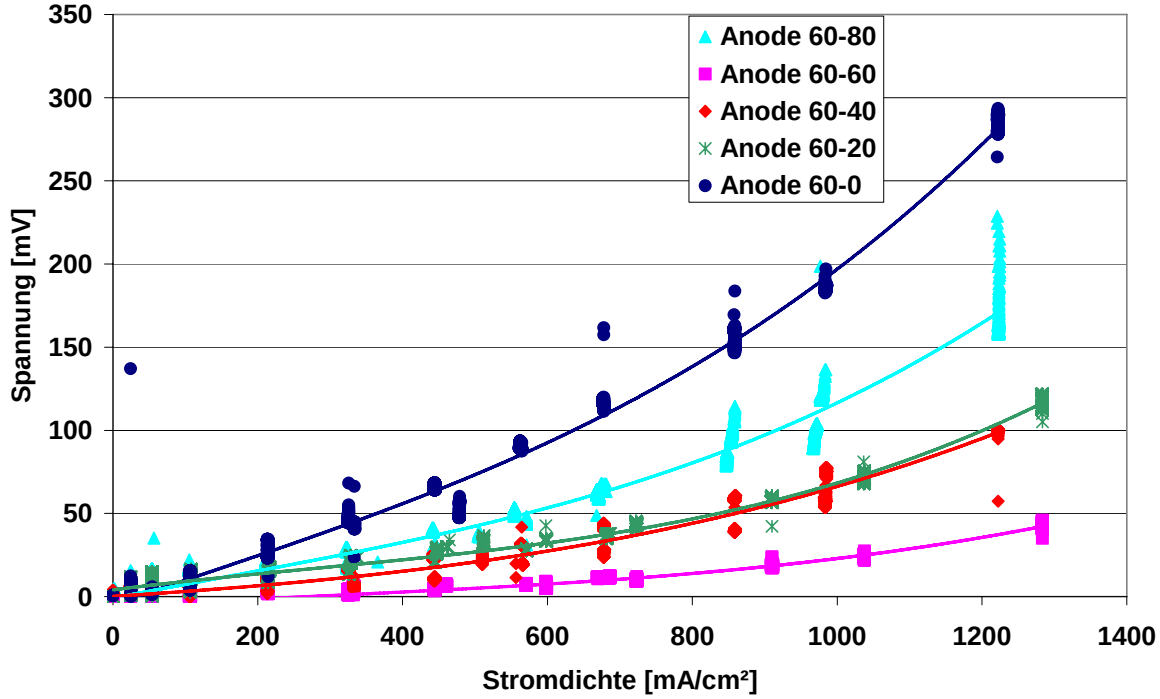

Abbildung 5.7: Vergleich der Anodenüberspannungen $\Delta U_{El,A}$ der Modellelektroden 60-x

In Abbildung 5.7 liegt im Gegensatz zu 5.6 die Überspannung der Modellelektrode 60-60 am niedrigsten. Die Überspannung von 60-80 liegt nach der Modellelektrode 60-0 am zweithöchsten.

In den Abbildungen 5.8 und 5.9 sind die Kathoden- und Anodenüberspannungen der Modellelektroden 20-x im Vergleich dargestellt.

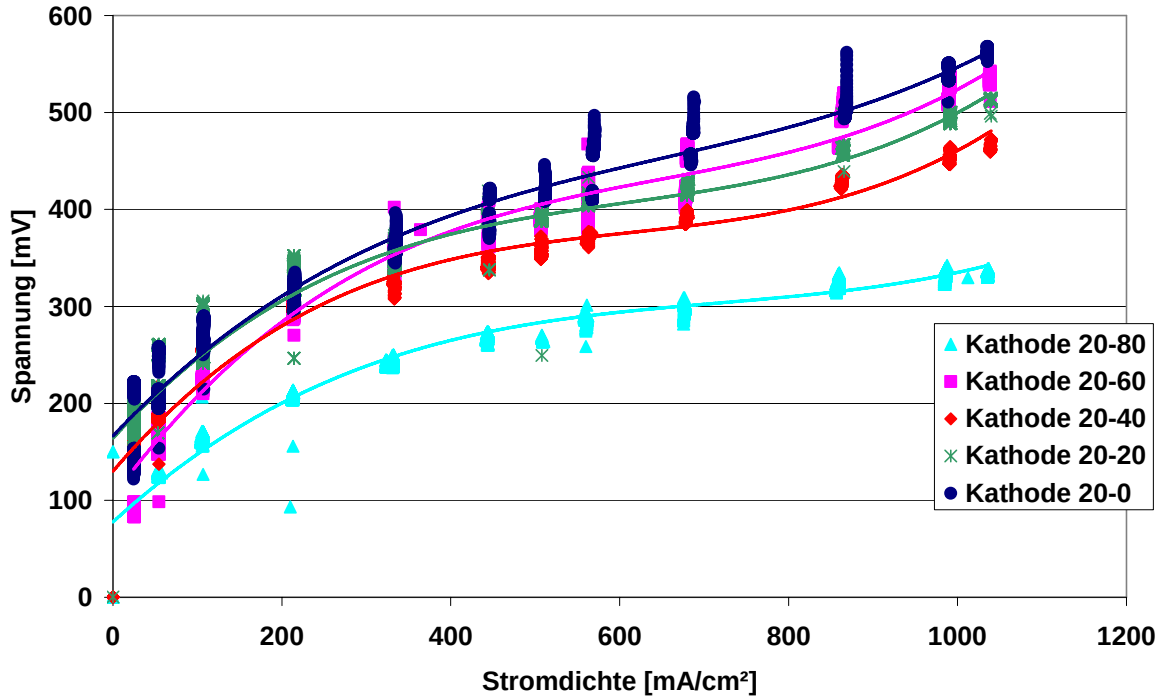

Abbildung 5.8: Vergleich der Kathodenüberspannungen $\Delta U_{El,K}$ der Modellelektroden 20-x

Ebenso wie bei den vorausgehenden Messungen der Kathodenüberspannung liegt die Überspannung der Elektrode mit dem höchsten Elektrolytgehalt deutlich unter den Überspannungen der anderen. Die anderen Überspannungen liegen alle analog zu den UI Kennlinien in einem ähnlichen Bereich.

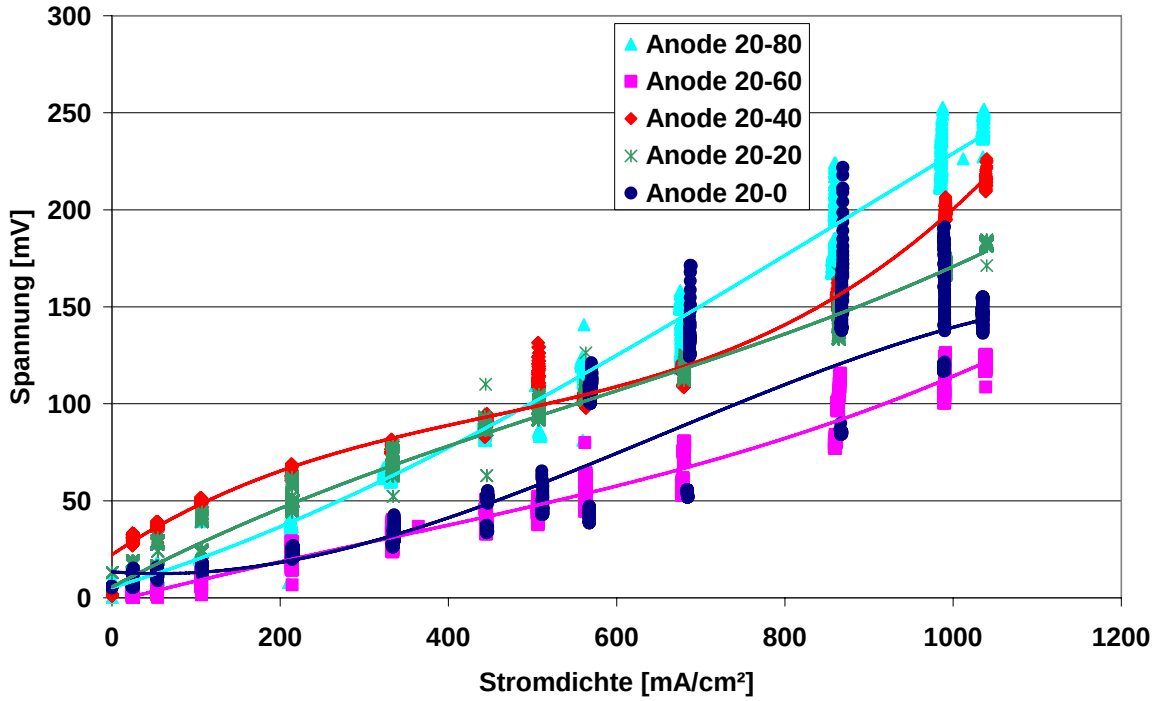

Abbildung 5.9: Vergleich der Anodenüberspannungen $\Delta U_{El,A}$ der Modellelektroden 20-x

Die Anodenüberspannung zeigt keinen offensichtlichen Zusammenhang zwischen Elektrolytgehalt und Höhe der Überspannung. Die Modellelektrode ohne Elektrolyt in der Elektrode 20-0 zeigt mitunter die niedrigste Überspannung. 20-80 hingegen zeigt eine der höchsten Überspannungen.

5.3 Elektrochemischen Impedanzspektroskopie der untersuchten MEAs

Zur Messung der Impedanz wurde die Messzelle der Doppelzelle mit einer Zahner IM6 Impedanzmessanlageanlage verbunden. Referenz und Gegenelektrode bildete die Messanode. Die Impedanz wurde bei zwei galvanostatischen Laststufen von 0,1 A/cm² und 0,5 A/cm² in einem Frequenzspektrum von 0,1 Hz bis 100 kHz aufgenommen. Die Anregungsamplitude betrug 10 mV. In den folgenden Diagrammen sind analog zu den Diagrammen der UI-Kennlinien und Überspannungen die Impedanzen und Phasen für jeweils einen Katalysatortyp zusammengefasst.

Beginnend mit Abbildung 5.10 der Messungen der Modellelektroden 100-x sind im Folgenden die Impedanzmessungen der Modellelektroden im Vergleich dargestellt.

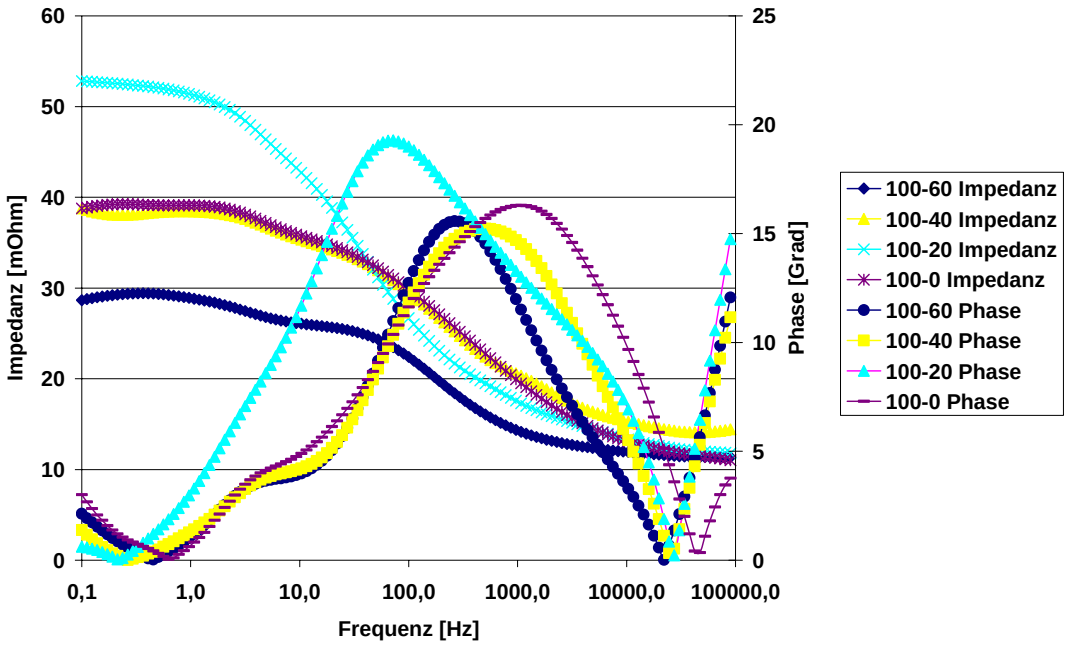

Abbildung 5.10: Vergleich der Impedanzmessungen der Modellelektroden 100-x

Betrachtet man den Verlauf der Impedanzwerte und Phasenverschiebungen von hohen Frequenzen zu niedrigen Frequenzen fällt auf, dass im Phasennulldurchgang bei hohen Frequenzen sich die Widerstandswerte bis auf die Werte der Modellelektrode 100-40 nur unwesentlich unterscheiden. Der Phasennulldurchgang selbst liegt bei leicht unterschiedlichen Frequenzen. Nach dem Phasennulldurchgang zu niedrigeren Frequenzen steigen alle Impedanzen an. Die Modellelektrode 100-60 zeigt in diesem Frequenzbereich den flachsten Anstieg der Impedanz. Im Frequenzbereich zwischen 100 Hz und 0,1 Hz driften die Impedanzen auseinander, was auf einen diffusionsbestimmten Vorgang schließen lässt, der bei den verschiedenen Modellelektroden unterschiedlich ausgeprägt ist. Die Modellelektrode 100-20 zeigt hier den höchsten Anstieg. Die Modellelektrode 100-60 zeigt mit knapp 30 mOhm den geringsten Gesamtwiderstand.

In Abbildung 5.11 sind die Impedanzspektren der Modellelektroden mit 60 gew.% geträgertem Katalysator zusammenfassend dargestellt.

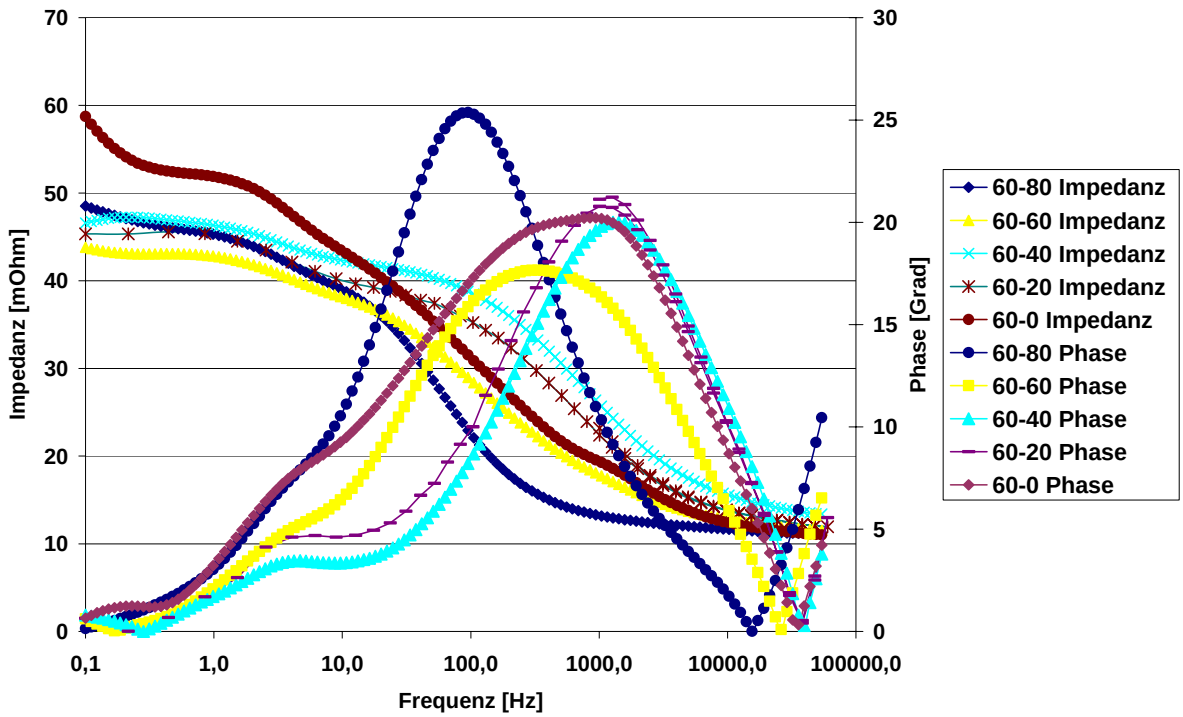

Abbildung 5.11: Vergleich der Impedanzmessungen der Modellelektroden 60-x

Die Frequenz des Phasennulldurchgangs bei hohen Frequenzen der Modellelektroden in Abbildung 5.11 ist wie bei den Messungen der Modellelektroden 100-x nicht einheitlich. Den geringsten Widerstand bei gleichzeitig geringster Frequenz des Phasennulldurchgangs zeigt die Modellelektroden 60-80, gefolgt von der Modellelektrode 60-60. Die Modellelektroden 60-0, 60-20, 60-40 und 60-60 zeigen direkt nach dem Phasennulldurchgang einen Anstieg der Impedanz und des Phasenwinkels. Die Impedanz der Modellelektrode 60-80 verläuft in diesem Frequenzbereich deutlich flacher. Im Verlauf der Phase ist hier nur ein kleiner Anstieg bei 10 kHz zu sehen. Im Frequenzbereich 100 Hz – 0,1 Hz fächern sich die Impedanzen weiter stark auf. Bei 0,1 Hz liegt die Impedanz der Modellelektrode 60-20 am höchsten, die der Modellelektrode 60-60 am niedrigsten.

In Abbildung 5.12 sind analog zu den vorhergehenden Diagrammen die Impedanzspektren für die Modellelektroden mit 20 gew.% Katalysator im Vergleich dargestellt.

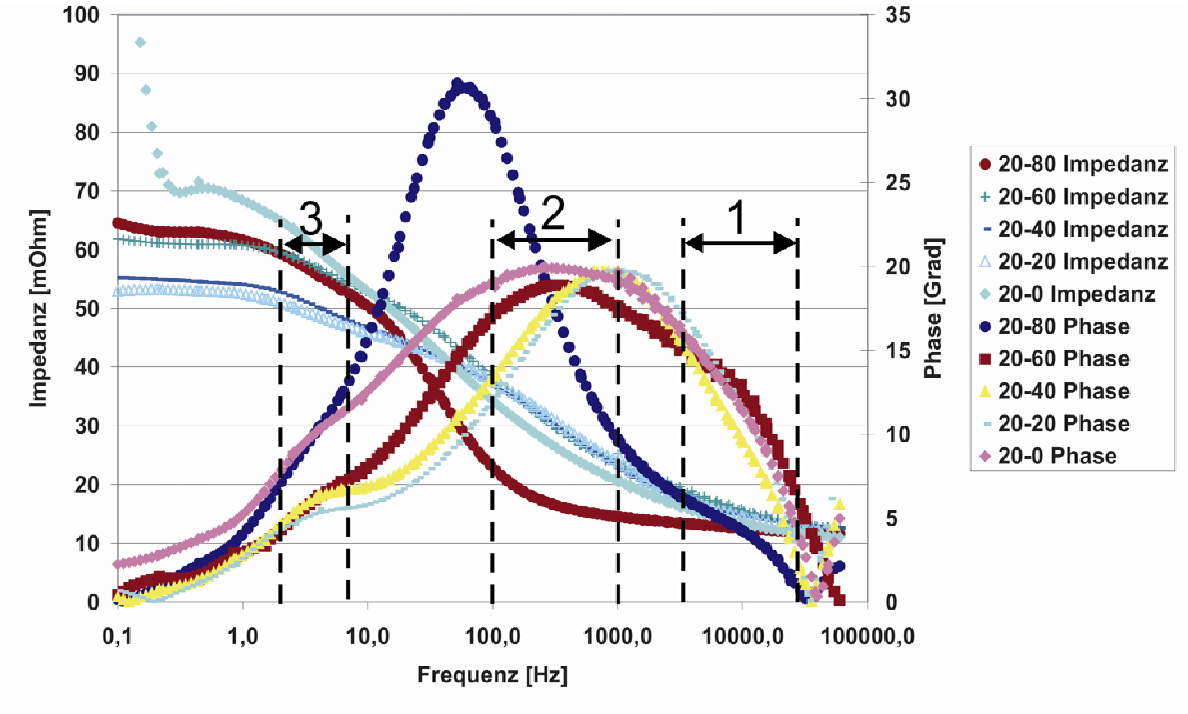

Abbildung 5.12: Impedanzmessung 20-x

Analog zu den Messungen der Modellelektroden 100-x und 60-x zeigt in Abbildung 5.12 die Modellelektrode mit dem höchsten Anteil an Elektrolyt 20-80 in der Elektrode den geringsten Widerstand bei niedrigster Frequenz des Phasennulldurchgangs. Deutlich zu sehen ist der flachere Verlauf der Impedanz nach dem Phasennulldurchgang (70 kHz – 500 Hz). Die übrigen Modellelektroden zeigen in diesem Bereich einen Anstieg der Impedanz und eine deutliche Phasenverschiebung. Über den gesamten Frequenzbereich setzt sich die Phasenverschiebung aus mehreren Anteilen aufgrund unterschiedlicher Kapazitäten zusammen, was sehr gut im Verlauf der Phase der Modellelektrode 20-60 erkennbar ist (siehe eingezeichnete Bereiche in Abbildung 5.12). Der erste Anteil liegt bei 10 kHz, der zweite zwischen 1 kHz und 100 Hz und der dritte bei etwa 5 Hz. Je nach Modellelektrode sind die Phasenverschiebungen der Anteile unterschiedlich hoch und die Einflüsse auf die Impedanzen mehr oder minder stark. Bei der Modellelektrode 20-80 ist die Phasenverschiebung bei hoher Frequenz (10 kHz) sehr gering und es ergibt sich daher der flache Verlauf der Impedanz. Die Phasenverschiebung bei 100 Hz ist am höchsten, entsprechend zeigt die Impedanz hier den stärksten Anstieg. Im niederfrequenten Bereich < 10 Hz steigt die Impedanz gleichzeitig mit der Phasenverschiebung an. Niedrigste Gesamtimpedanz bei 0,1 Hz zeigt die Modellelektrode 20-20.

5.4 Zyklische Voltammetrie der untersuchten MEAs

Zu jeder Modellelektrode wurden zwei CVs bzw. Deckschichtdiagramme aufgenommen. Das erste wurde zu Beginn direkt nach Einbau der Zelle in den Teststand aufgenommen und das zweite am Ende der Messreihe vor Ausbau der Zelle. Vermessen wurde die mit Stickstoff gespülte Kathode der Messzelle. Die Zell- und Befeuchtertemperaturen waren auf Umgebungstemperatur (21°C) eingestellt. Als Gegen- und Referenzelektrode wurde analog zur Impedanzspektroskopie die Anode der Messzelle verwendet. Wie im Vorausgegangenen werden die Messungen für einen Katalysatortyp in einem Diagramm zusammengefasst. Als Vergleich werden die CV Messungen direkt nach Einbau der Modellelektroden verwendet, da

zu diesem Zeitpunkt noch keine elektrochemische Belastung und damit evtl. verbundene Strukturveränderungen der Elektroden stattgefunden haben.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln sind zunächst die Modellelektroden 100-x zusammenfassend in einem Diagramm in Abbildung 5.13 dargestellt.

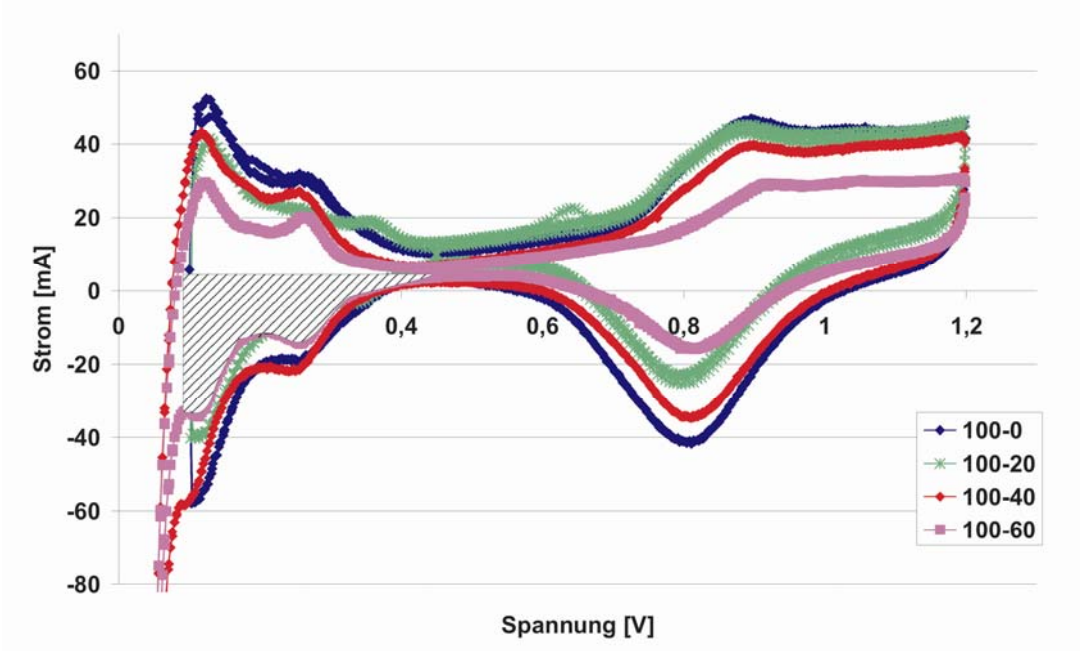

Abbildung 5.13: Vergleich der zyklischen Voltammogramme der Modellelektroden 100-x

Wie in Kapitel 4.5 in Abbildung 4.9 dargestellt, kann aus der Fläche unter den Wasserstoffadsorptionspeaks auf die geflossene Ladungsmenge geschlossen werden und dadurch auf die Oberfläche der Elektrode. In Abbildung 5.13 ist beispielhaft die Fläche für die Modellelektrode 100-60 eingezeichnet. Aus dem Diagramm kann man erkennen, dass die Flächeninhalte deutlich mit zunehmendem Elektrolytgehalt sinken. Die geringste Fläche zeigt die Modellelektrode 100-60. Noch deutlicher wird dieser Zusammenhang wenn wie in Abbildung 5.14 für die Modellelektroden 60-x der Ausschnitt der Wasserstoffadsorption vergrößert dargestellt wird.

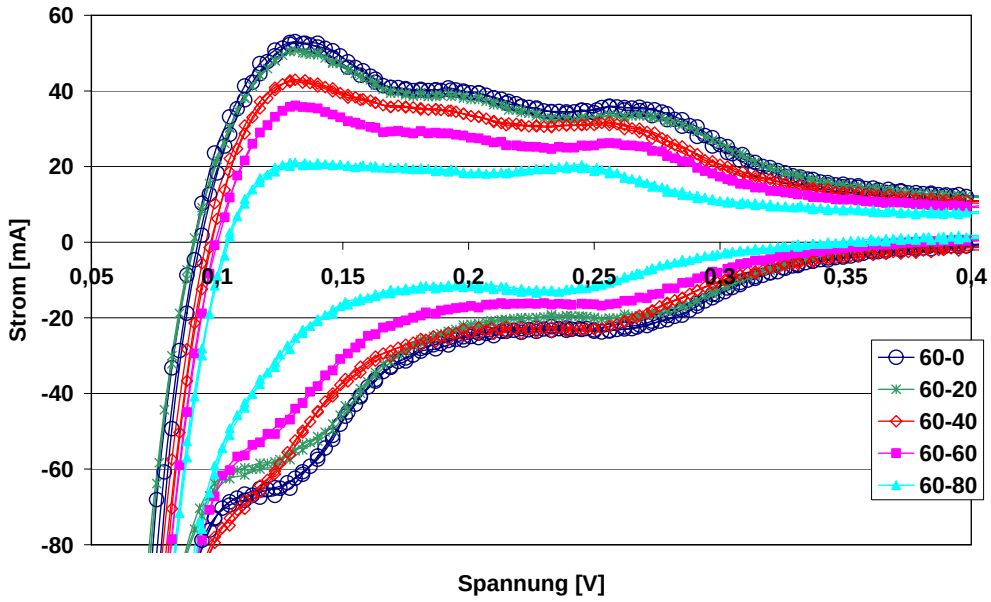

Abbildung 5.14: Vergleich der zyklischen Voltammogramme der Modellelektroden 60-x

Deutlich geringster Flächeninhalt zeigt die Modellelektrode 60-80.

Abbildung 5.15 zeigt den Vergleich der zyklischen Voltammogramme der Modellelektroden 20-x

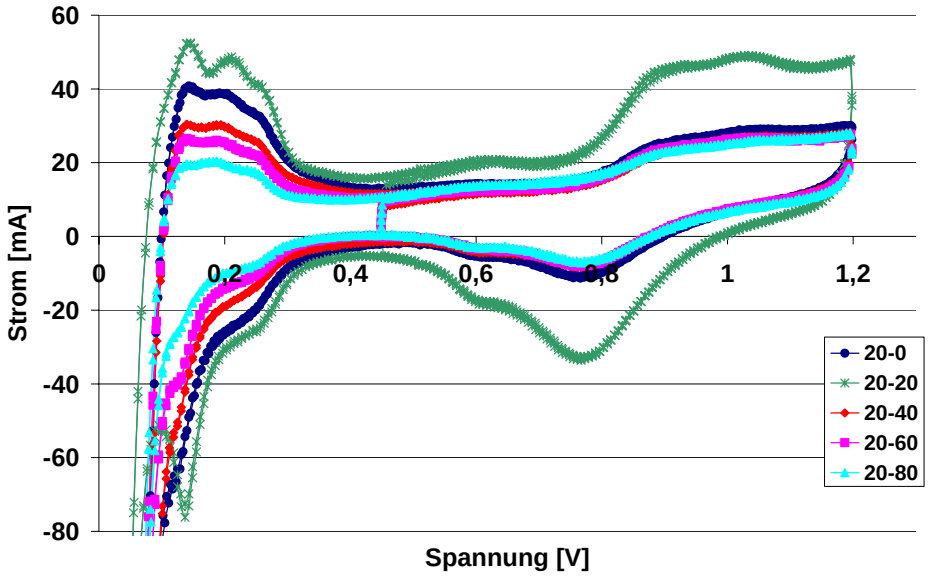

Abbildung 5.15: Vergleich der zyklischen Voltammogramme der Modellelektroden 20-x

Die Adsorptionspeaks sind bei den Modellelektroden 20-x nur undeutlich zu erkennen und entsprechend schwer auszuwerten. Erkennbar ist, dass wie bei den vorausgegangenen Messungen, die Modellelektrode mit dem höchsten Elektrolytgehalt die geringste Adsorptionsfläche und damit geringste Oberfläche der Elektrode hat.

5.5 Gemessene Protonenleitung von Elektrode und Elektrodenmaterial

Wie in Kapitel 4.5 beschrieben wurde die Protonenleitung von beschichteter Elektrode und Elektrodenmaterialien mit zwei unterschiedlichen Messmethoden bestimmt.

5.5.1 Gemessene Protonenleitung der Elektrodenschicht

Die Messung der Protonenleitung in der Elektrodenschicht erfolgte in der Doppelzelle. Hierzu wurde statt einer Nafion® 1135 Membran zwei Nafion® 112 Membranen verwendet. Eine Membran wurde einseitig zur Hälfte mit der zu vermessenden Elektrode beschichtet (siehe Abbildung 4.10). Die Membranen wurden so in den Zellhalter eingebaut, dass die beschichtete Elektrode zwischen den Membranen auf der Messseite liegt. Als Elektroden wurden ETEK Elat Elektroden (ETEK, Carbon Cloth, single sided, v2, Platinbeladung 0,4 mgPt/cm²/Elektrode [67] verwendet. Die Elektroden wurden nur hinterlegt nicht verpresst. Gemessen wurde die Protonenleitung im Brennstoffzellenbetrieb durch Aufnahme von Kennlinien und Impedanzspektren.

Im Folgenden sind die Kennlinien der verschiedenen Elektroden und eine tabellarische Zusammenfassung der Impedanzwerte aufgeführt. Es wurden nicht alle Modellelektroden vermessen, sondern nur solche mit 0-, 40- und 60-, bzw. 80 gew.% Nafion®pulver in der Elektrode. Als Referenz wurden Kennlinien und Impedanzspektren mit unbeschichteter Nafion®membran und mit Vulcan XC-72 (ohne Katalysator) als Zwischenschicht aufgenommen.

In Abbildung 5.16 sind im Vergleich die gemessenen Kennlinien mit den Elektrodenschichten 100-x dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind durch die

Kennlinien im widerstandsbestimmten Bereich Ausgleichsgeraden gelegt, deren Gleichungen im Diagramm mit angegeben sind.

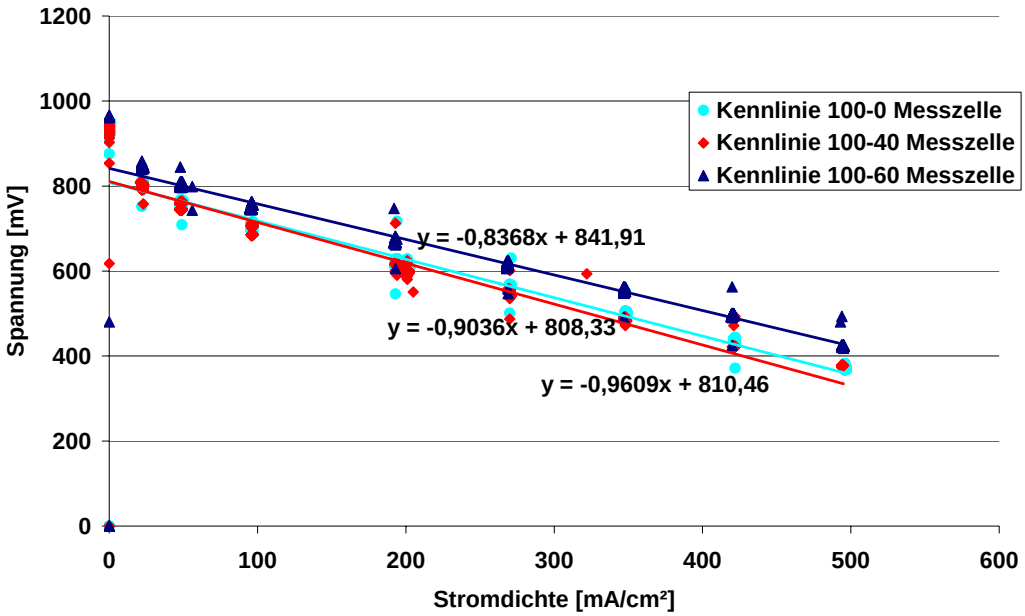

Abbildung 5.16:Vergleich des linearisierten Protonenwiderstandes der Modellelektroden 100-x

In Abbildung 5.16 ist zu erkennen, dass die Kennlinie mit der Modellelektrode 100-60 als Zwischenschicht den flachsten Verlauf und damit den geringeren Widerstand aufweist. Die Steigung der Ausgleichsgeraden liegt mit 0,84 am niedrigsten.

In Abbildung 5.17 sind die Kennlinien der Modellelektrodenschichten 60-x zusammenfassend dargestellt

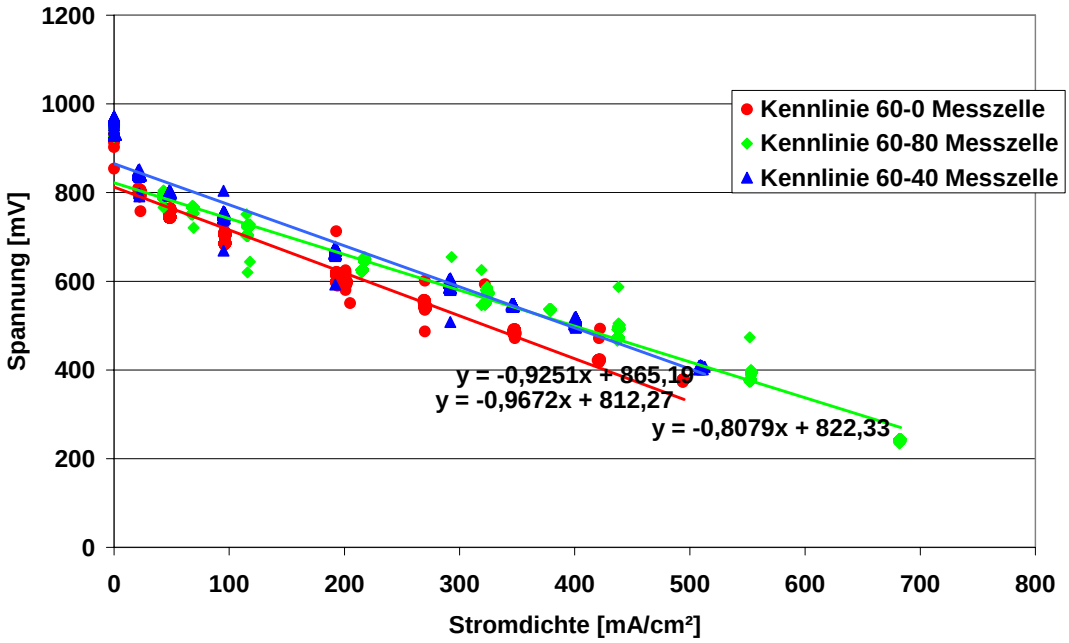

Abbildung 5.17: Vergleich der linearisierten Kennlinien der Modellelektrodenschichten 60-x

Ebenso wie bei den Zwischenschichten der Modellelektroden 100-x, zeigt in Abbildung 5.17 die Zwischenschicht mit dem höchsten Elektrolytgehalt die geringste Steigung von 0,81 und damit den niedrigsten Widerstand.
In Abbildung 5.18 sind die Kennlinien der Modellelektrodenschichten 20-x im Vergleich dargestellt

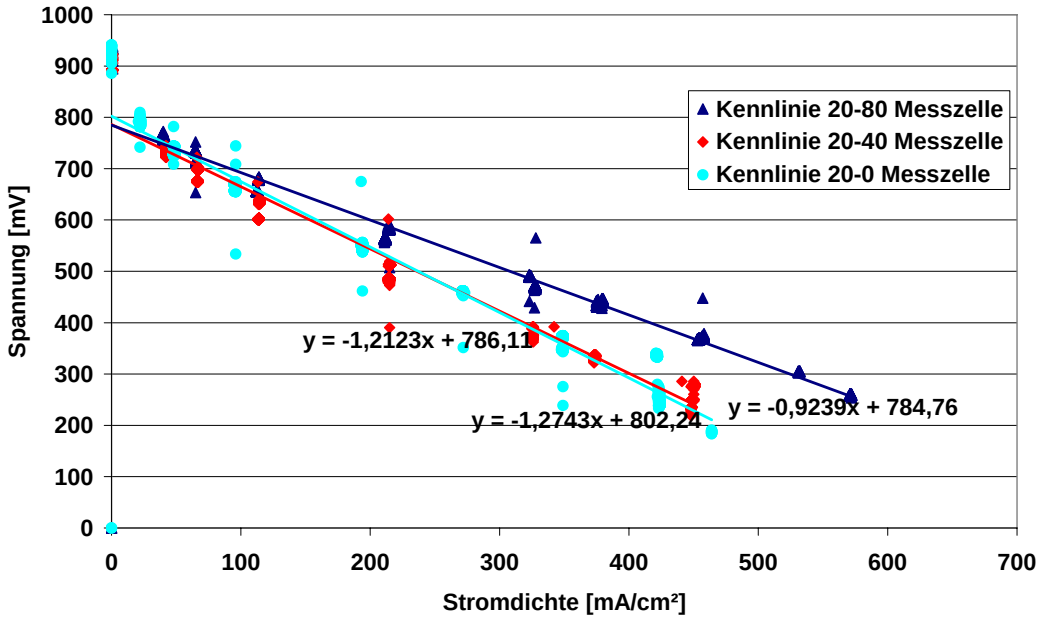

Abbildung 5.18: Vergleich der linearisierten Kennlinien der Modellelektrodenschichten 20-x

Noch deutlicher ist in Abbildung 5.18 der Zusammenhang zwischen Elektrolytgehalt und Widerstand bzw. Steigung zu erkennen. Erst ab einem Elektrolytgehalt von 80 gew.% Nafion®pulver in der Elektrode sinkt der Widerstand der Zwischenschicht. Die Steigung der Ausgleichsgeraden der Modellelektrode beträgt 0,92.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten Messungen der Modellelektroden wurden Kennlinien von Referenzzwischenschichten aus Nafion® und Vulcan XC-72 aufgenommen. Zu beachten ist, dass bei der Messung von Nafion® keine zusätzliche Zwischenschicht eingelegt wurde, sondern die vorhandene Membran unbeschichtet vermessen wurde. Die Messungen wurden zur Vergleichbarkeit ebenso auf der Messseite der Messzelle aufgenommen. Abbildung 5.19 zeigt die Messungen im Vergleich.

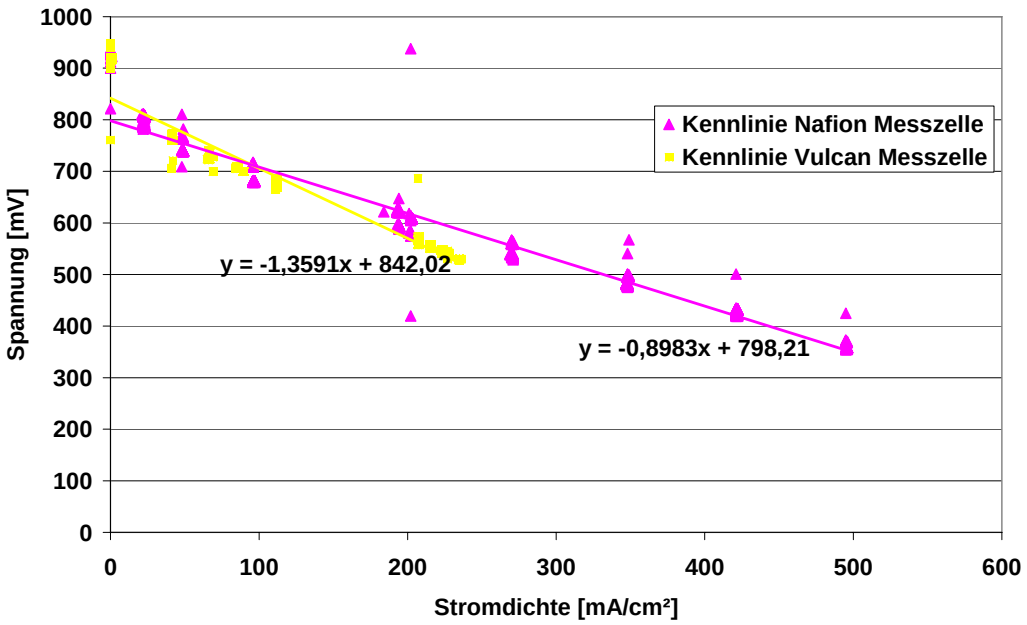

Abbildung 5.19: Vergleich der linearisierten Kennlinien der Referenzelektrodenschichten

Wie zu erwarten liegt der Widerstand der Elektrode ohne Zwischenschicht, d.h. Nafion®, mit einer Geradensteigung von 0,89 am niedrigsten. Die Steigung der Zelle mit Vulcan XC-72 liegt mit 1,4 über den Steigungen aller anderen Messungen.

Impedanzmessungen zur Protonenleitung der Elektrodenschichten

Zusätzlich zur Bestimmung des Protonenleitwiderstandes über die Steigung der Kennlinie wurden Impedanzmessungen durchgeführt. In Tabelle 5.1 sind die Impedanzwerte der Modellelektroden im Phasennulldurchgang zusammenfassend aufgelistet.

Tabelle 5.1: Impedanzwerte im Phasennulldurchgang der Modellelektroden

Modellelektroden	*EIS in mOhm*
100-0	23,7
100-40	27
100-60	28
60-0	25,9
60-40	25,9
60-80	24,6
20-0	31
20-40	28,9
20-80	28,6
Nafion®	27,3

In Tabelle 5.1 erkennt man, dass die niedrigste Impedanz die Elektrode mit der Zwischenschicht 100-0 aufweist. Bei den Messungen mit geträgertem Katalysator in der Zwischenschicht zeigen die Modellelektroden mit dem höchsten Elektrolytgehalt die niedrigste Impedanz innerhalb der Katalysatorcharge. Die Messung ohne Zwischenschicht (Nafion®) zeigt mit 27,3 mOhm einen relativ hohen Wert.

5.5.2 Gemessene Protonenleitung des Elektrodenmaterials

Wie in Kapitel 4.6.2 beschrieben, wurden die Katalysatoren und der Elektrolyt mit einer speziellen Messzelle (Gap-Zelle) charakterisiert. Der Spalt zwischen den Elektroden wurde auf einen Abstand von 400 µm eingestellt. Um die Protonenleitung in Abhängigkeit vom Befeuchtungsgrad des Materials bestimmen zu können, wurde das Material ausgehend vom Lieferzustand, nach und nach mit demineralisiertem Wasser befeuchtet, bis sich eine Emulsion bildete. Die Protonenleitung wurde über Impedanzmessungen bestimmt. Als Materialien wurde ungeträgerter Katalysator, 20 gew.% geträgerter Katalysator und Nafion®pulver verwendet. Zum Vergleich wurde als rein protonenleitendes Material, Nafion® 117 Membran (mehrlagig) verwendet. In den folgenden Abbildungen (5.20 – 5.22) sind die Impedanzspektren von ungeträgertem-, geträgertem Katalysatorpulver und Nafion®pulver sowie der Referenzmessung mit Nafion®membran abgebildet. Die Messung mit Nafion®pulver wurde durchgeführt um sicherzustellen, dass durch die Zerkleinerung des Nafion®granulats in der Cryomühle die Protonenleitung des Materials nicht beeinflusst wird.

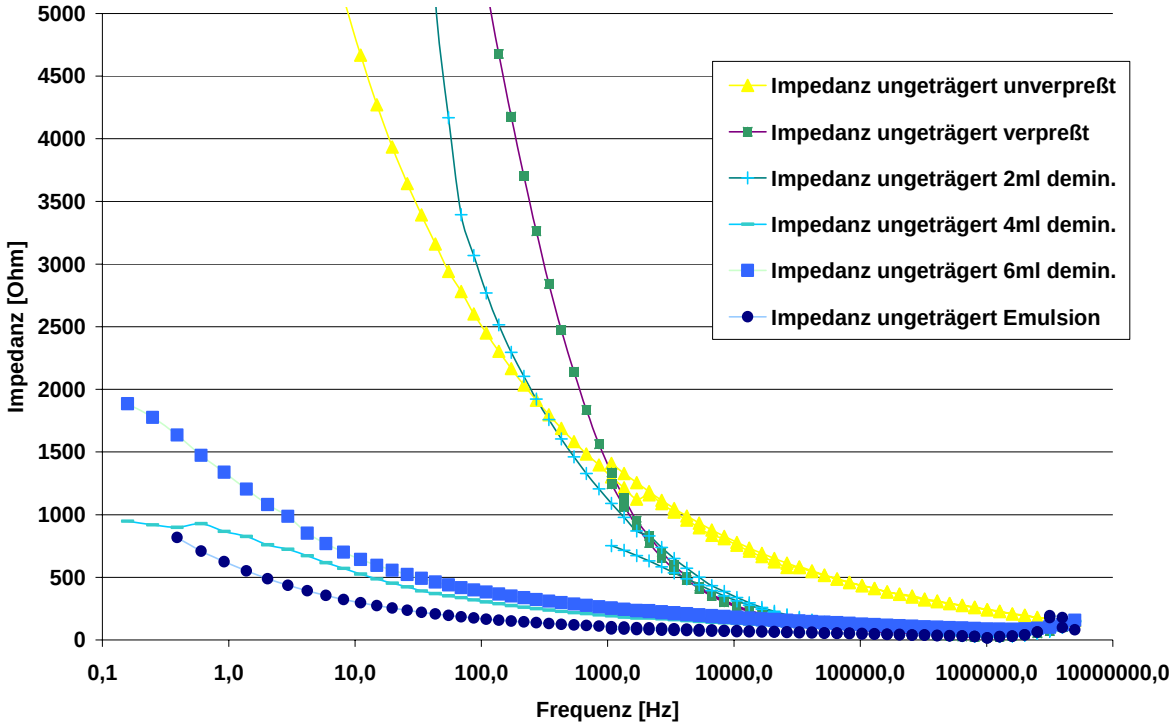

Abbildung 5.20: Vergleich der Impedanzmessungen in der Gap Zelle zur Bestimmung der Protonenleitung von ungeträgertem Katalysator

In Abbildung 5.20 ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Impedanz zu erkennen. Ab einem Wassergehalt von 4 ml sinkt die Impedanz unterhalb 10 kHz stark und steigt erst ab 100 Hz wieder schwach an. Den niedrigsten Verlauf der Impedanz zeigt die Messung im vollständig befeuchteten Zustand (Emulsion).

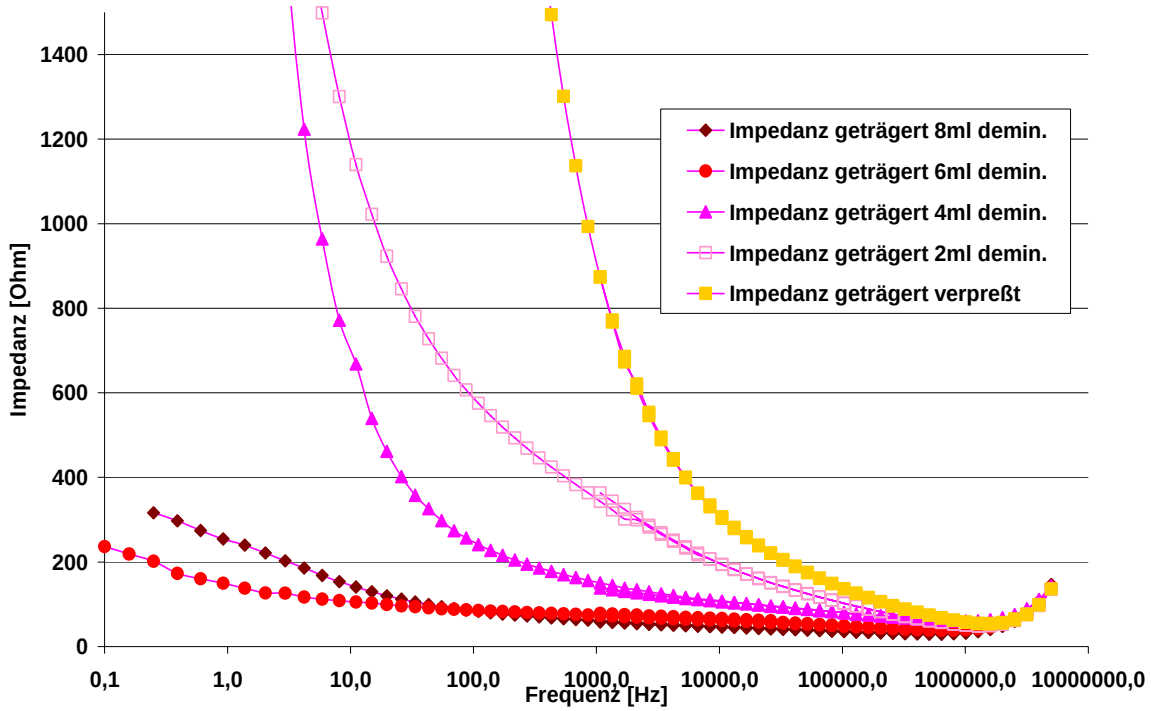

Abbildung 5.21: Vergleich der Impedanzmessungen in der Gap-Zelle zur Bestimmung der Protonenleitung von geträgertem Katalysator

Ebenso wie die Messungen des ungeträgerten Katalysators zeigen die Messungen des geträgerten Katalysators in Abbildung 5.21 ab einem bestimmten Wassergehalt (4 ml) eine sinkende Impedanz.

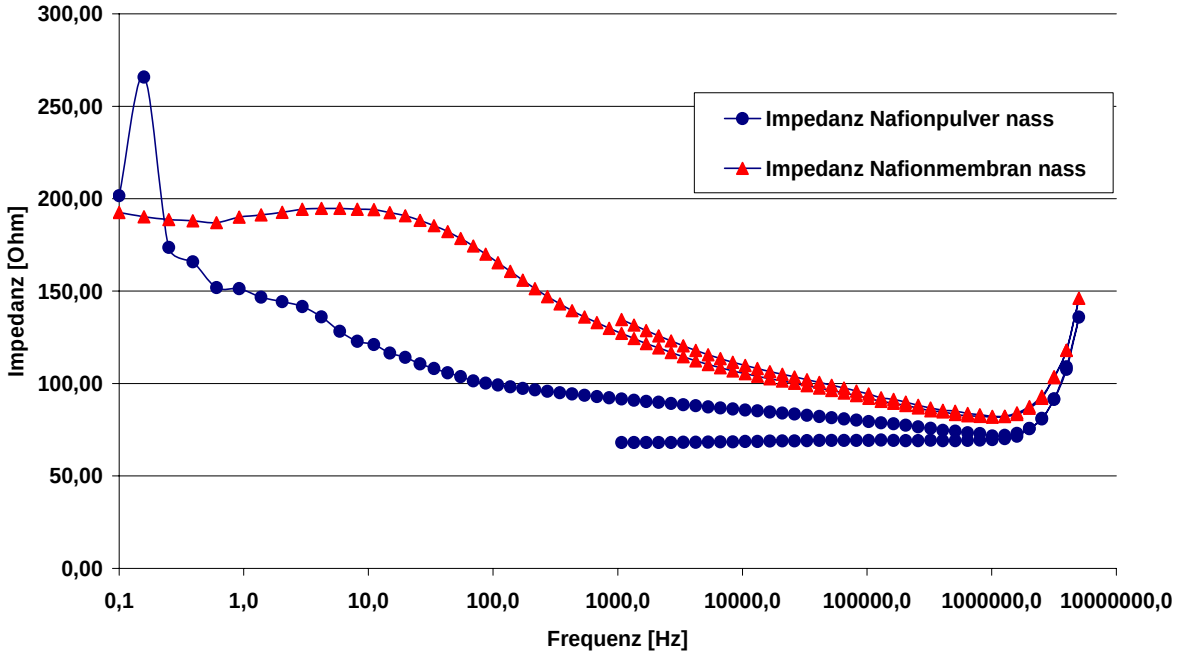

Abbildung 5.22: Vergleich der Impedanzmessungen in der Gap Zell zur Bestimmung der Protonenleitung von Nafion®pulver und Membran

Der Vergleich von Nafion®membran und Nafion®pulver in Abbildung 5.22 zeigt, dass die Widerstände im gleichen Bereich liegen, was bedeutet, dass die Leitfähigkeit des Nafion®pulvers durch den Mahlvorgang nicht beeinträchtigt wird.

Um nachzuprüfen ob in der Brennstoffzelle lokal genügend hohe Feldstärken erreicht werden können um eine Dissoziationserhöhung von Wasser nach dem zweiten Wieneffekt zu erreichen, wurden ergänzend zu den Messungen des Elektrodenmaterials Impedanzmessungen von demin. Wasser im Spalt zwischen den Elektroden durchgeführt. Hierzu wurden Impedanzmessungen bei immer gleicher Belastung, aber unterschiedlicher Vorbehandlung durchgeführt. Zunächst wurde eine konstante Belastung eingestellt und nach 10 Minuten ein Impedanzspektrum aufgenommen. Anschließend wurde für 5 Minuten in offene Zellspannung geschaltet und direkt nach Wiederbelastung der Zelle ein Spektrum aufgenommen. Zusätzlich wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem das demin. Wasser kurz vor Aufnahme des Spektrums mechanisch verrührt wurde. In Abbildung 5.23 sind die Messungen dargestellt.

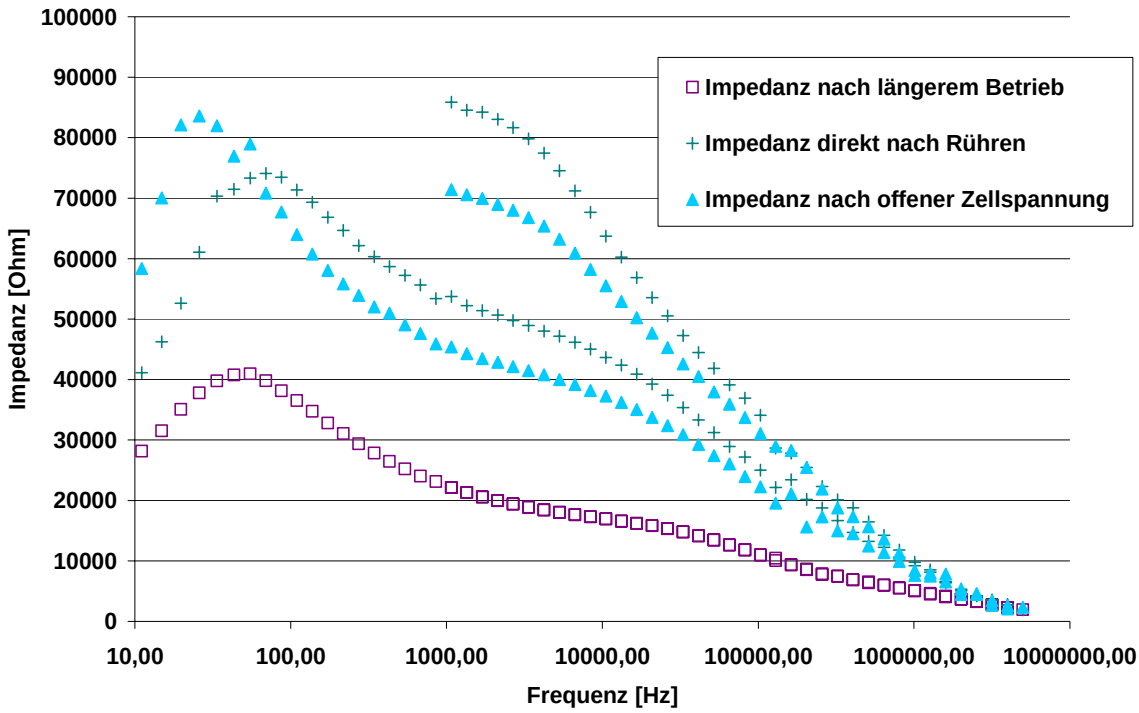

Abbildung 5.23: Impedanzmessungen der Protonenleitung von demineralisiertem Wasser bei unterschiedlicher Vorbehandlung

Man kann deutlich erkennen, dass die niedrigste Impedanz nach längerem Betrieb erreicht wird und dass die Messung auf Grund einer fehlenden Hysterese stationär abläuft. Die Messungen nach Rühren und offener Zellspannung zeigen einen ähnlich hohen Impedanzwert zu Beginn der Messung. Die Hysterese beider Messungen zeigt an, dass die Impedanzwerte über die Zeit abnehmen.

Gemessene potentialabhängige Protonenleitung des Elektrodenmaterials

Diese Messungen wurden im vollbefeuchteten Zustand der Katalysatoren durchgeführt. Die anschließende Auswertung der Widerstände erfolgte über die Aufnahme von Kennlinien. Abbildung 5.24 zeigt zusammenfassend die Messungen des ungeträgerten Katalysators. Die mit „Anode“ und „Kathode“ im Diagramm

dargestellten Kurven bezeichnen den Potentialkurzschluss zur Elektrode. Die mit „ohne“ bezeichneten Kurven die Messung ohne Potentialkurzschluss.

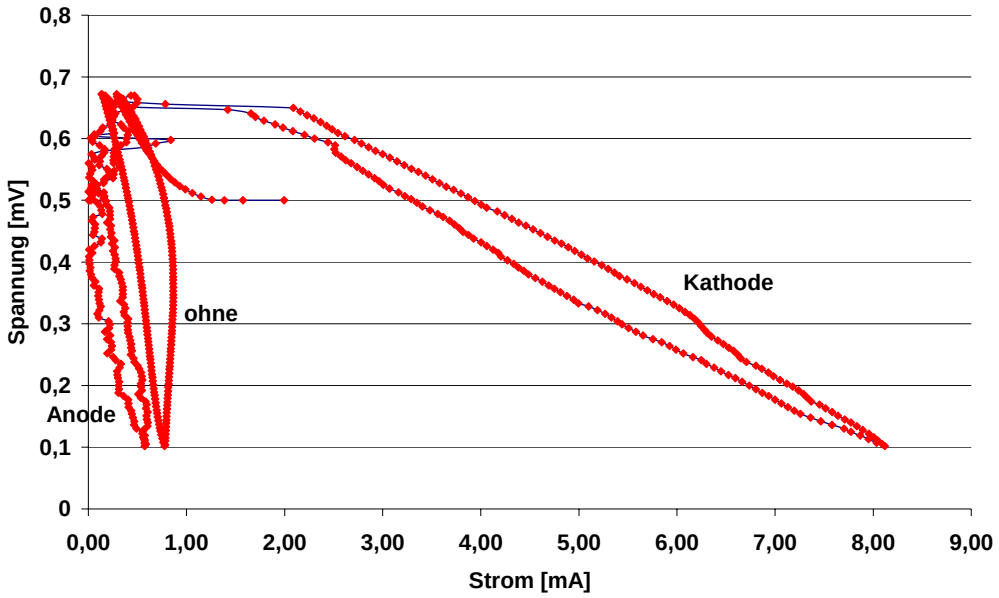

Abbildung 5.24: Messung der potentialabhängigen Protonenleitung des ungeträgerten Katalysators

In Abbildung 5.24 zeigt der ungeträgerte Katalysator einen Zusammenhang zwischen Potentialkurzschluss zu Kathode, Anode und ohne Kurzschluss. Der Verlauf der Kennlinie mit Kurzschluss zur Kathode verläuft deutlich flacher und ist zu höheren Strömen verschoben.

In Abbildung 5.25 sind die Messungen des geträgerten Katalysators im Vergleich dargestellt.

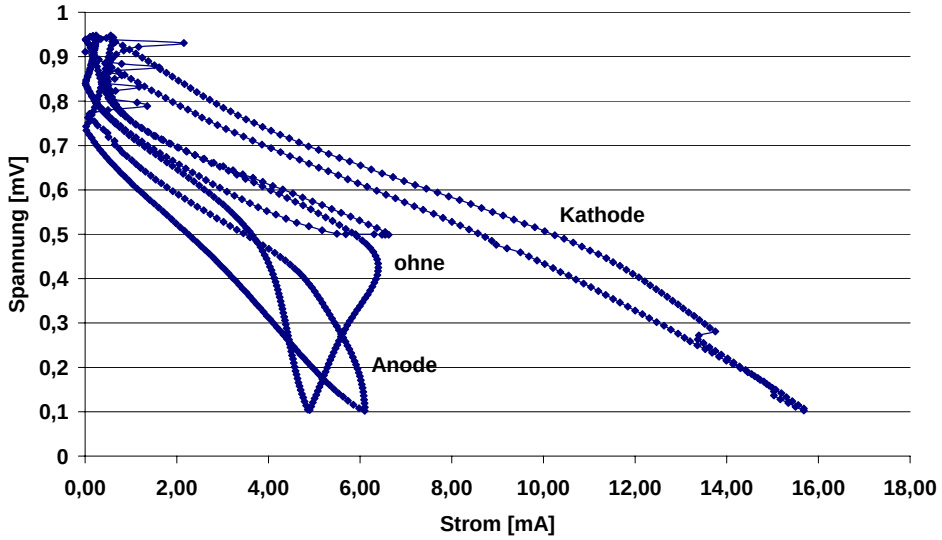

Abbildung 5.25: Messungen der potentialabhängigen Protonenleitung des geträgerten Katalysators im Vergleich

Die Messungen in Abbildung 5.25 des geträgerten Katalysators zeigen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen den einzelnen Messungen. Einzig die Messung mit Kurzschluss zur Kathode ist leicht zu höheren Spannungen verschoben.

5.6 Gemessene Elektronenleitung des Elektrodenmaterials

Die Messung der Elektronenleitung des Elektrodenmaterials erfolgte analog zur Protonenleitung in der Gap-Zelle. Wie in Kapitel 4.7 beschrieben wurden die Brennstoffzellenelektroden durch zwei metallische Messspitzen ersetzt. Der Spalt zwischen den Messspitzen wurde auf einen Abstand von 400 µm eingestellt. Analog zur Protonenleitung wurde die Elektronenleitung in Abhängigkeit des Feuchtegehalts des Pulvers bestimmt. Die Bestimmung der Elektronenleitung erfolgte über Impedanzspektroskopie.

5.6.1 Impedanzmessungen zur Bestimmung der Elektronenleitung des Elektrodenmaterials

Die Impedanzmessungen wurden im Frequenzbereich zwischen 0,15 und 1MHz durchgeführt. Abbildung 5.26 zeigt den Verlauf der Impedanzen der Elektronenleitung des ungeträgerten Katalysators bei verschiedenen Befeuchtungszuständen.

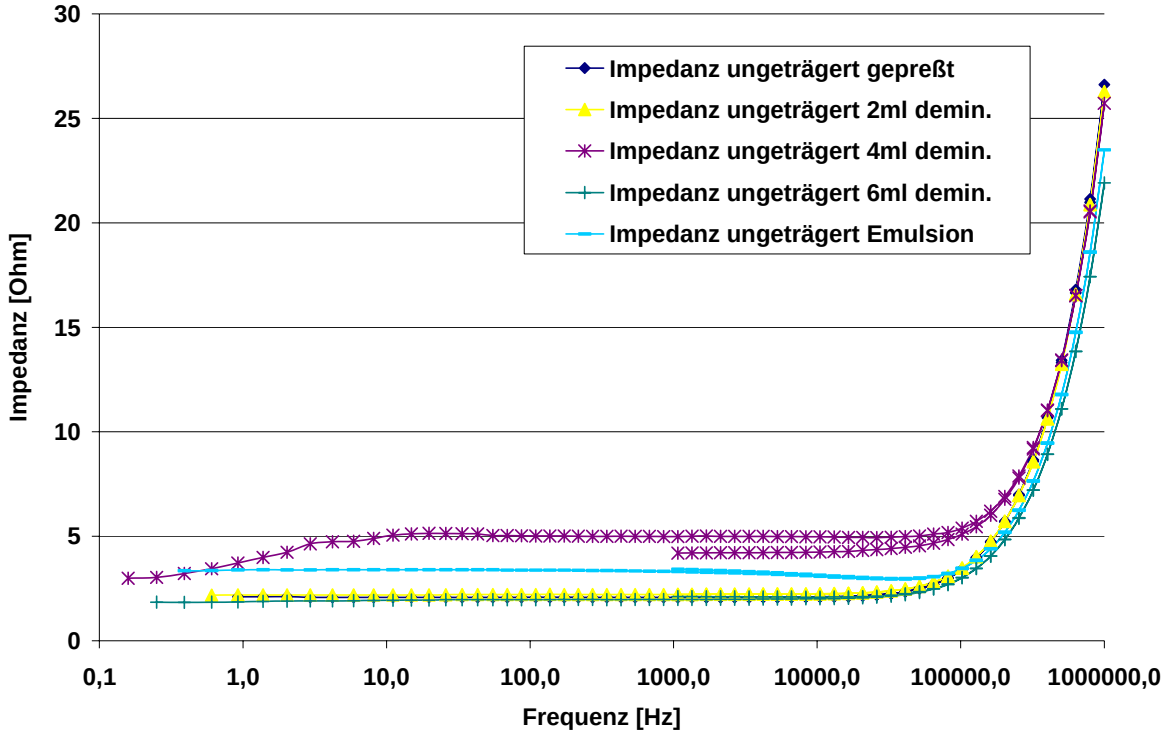

Abbildung 5.26: Vergleich der Impedanzmessungen der Elektronenleitung bei unterschiedlicher Feuchte von ungeträgerten Katalysatorpulver

Im Vergleich zur Messung der Protonenleitung des ungeträgerten Katalysators ist in Abbildung 5.26 kein Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Elektronenwiderstand zu erkennen. Die Widerstände variieren über den gesamten Frequenzbereich in einem vergleichbaren Bereich.

In Abbildung 5.27 sind die Impedanzmessungen der Elektronenleitung des geträgerten Katalysatorpulvers bei unterschiedlichem Wassergehalt abgebildet.

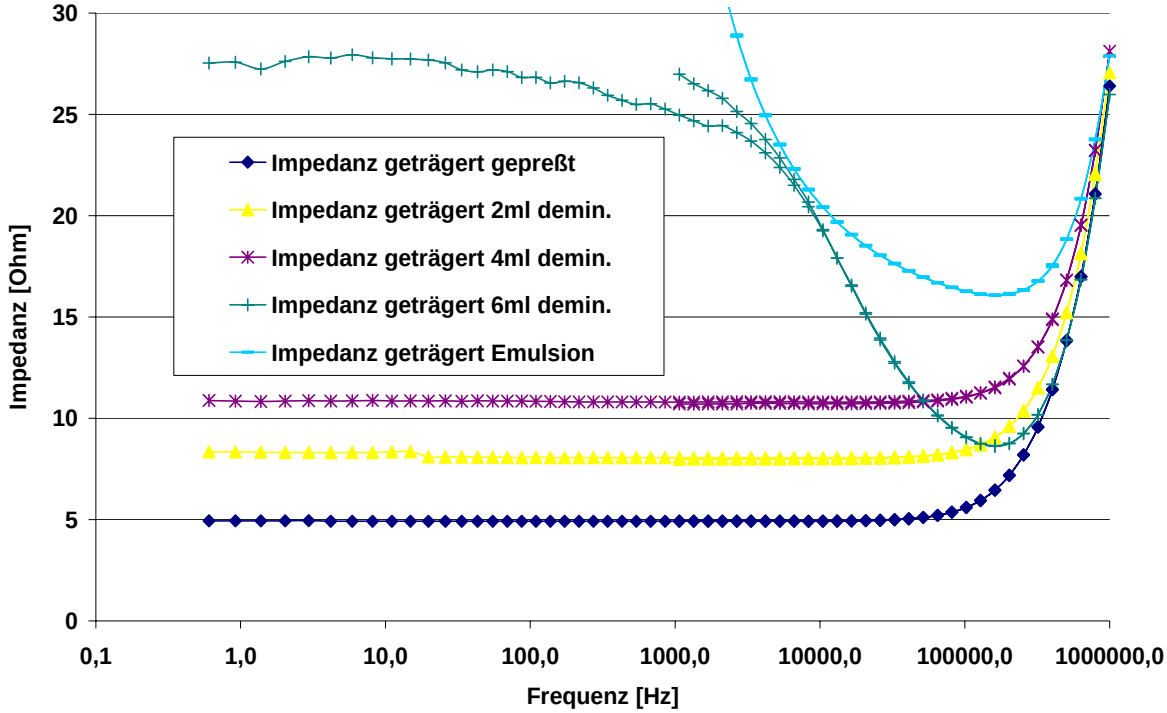

Abbildung 5.27: Vergleich der Impedanzmessungen der Elektronenleitung bei unterschiedlicher Feuchte von geträgertem Katalysator

Im Gegensatz zu den Messungen mit ungeträgertem Katalysator zeigt in Abbildung 5.27 der geträgerte Katalysator eine deutliche Zunahme des Elektronenwiderstandes mit zunehmendem Wassergehalt. Dies ist genau umgekehrt zum Verhalten des Protonenwiderstandes, der bei zunehmendem Wassergehalt sinkt. Den niedrigsten Wert zeigt die Messung ohne Wasser und die Messung in voll befeuchtetem Zustand (Emulsion) zeigt den höchsten Widerstand.

5.6.2 Gemessene Temperaturabhängigkeit der Elektronenleitung des Elektrodenmaterials

Zusätzlich zur Messung des Elektrodenmaterialwiderstandes in Abhängigkeit des Feuchtegehalts wurde die Temperaturabhängigkeit des Elektronenwiderstandes gemessen. Hierzu wurde die Messung in einem Klimaschrank (Haereus Vötsch HC 4005) durchgeführt. Vermessen wurde trockenes Katalysatorpulver und mit 5 ml demineralisiertem Wasser angemischtes Katalysatorpulver. Als Katalysator wurde analog zu den Versuchen im vorausgehenden Kapitel, ungeträgerter und 20 gew.% geträgerter Katalysator verwendet. Der Widerstand wurde über Impedanzspektren zwischen einer Temperatur von -20°C und 70°C bestimmt. In Abbildung 5.28 und 5.29 sind die Verläufe der Impedanzen der trockenen Katalysatoren dargestellt. Da die Katalysatoren nicht in Vakuum vermessen wurden, ist eine geringe Menge an Wasser im bzw. auf der Katalysatoroberfläche nicht auszuschließen.

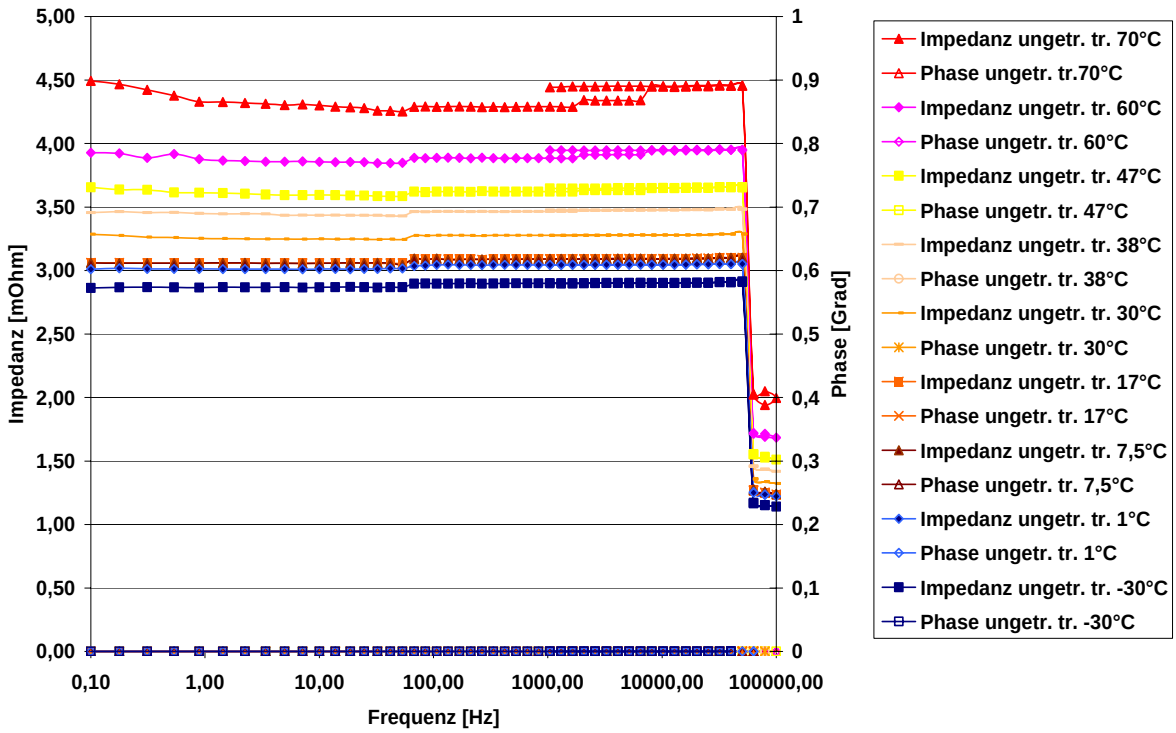

Abbildung 5.28: Vergleich der Impedanzwerte in Abhängigkeit der Temperatur für ungeträgerten trockenen Katalysator

Wie zu erwarten steigt in Abbildung 5.27 mit zunehmender Temperatur der Widerstand des ungeträgerten Katalysators an. Da die Phasenverschiebung in allen Fällen konstant Null ist, handelt es sich um einen reinen Widerstand ohne kapazitiven Anteil. Der Sprung im Verlauf der Impedanz bei etwa 70 kHz ist messbedingt und kann nicht erklärt werden.

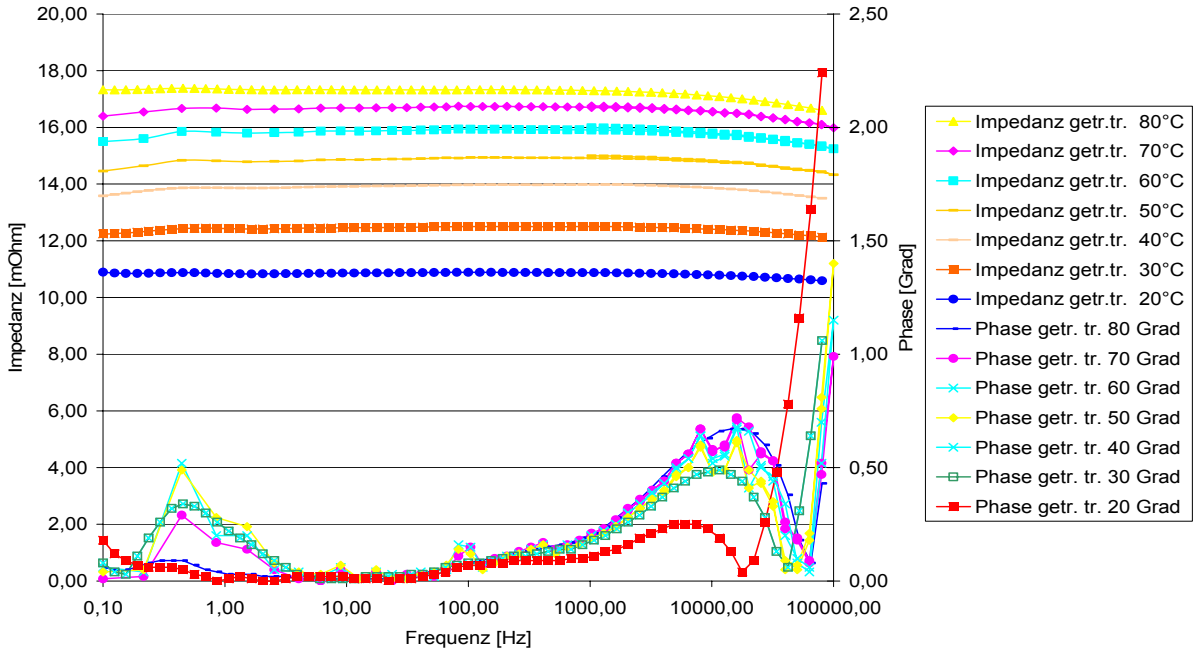

Abbildung 5.29: Vergleich der Impedanzwerte in Abhängigkeit der Temperatur für geträgerten trockenen Katalysator

Die Messungen in Abbildung 5.29 des geträgerten Katalysators steigen ebenso mit zunehmender Temperatur an. Bei dem Widerstand handelt es sich nicht um einen reinen Widerstand, da eine geringe Phasenveschiebung auf einen kapazitiven Anteil hindeutet. Der Verlauf des Widerstands über die Frequenz ist jedoch nahezu konstant. Hervorgerufen wird der kapazitive Anteil des Widerstandes durch evtl. noch auf der Oberfläche des Katalysators adsorbiertes Wasser

In den Abbildungen 5.30 und 5.31 sind die Messungen mit 5 ml. demin. Wasser dargestellt. Um ein Austrocknen der Probe zu verhindern wurde im Klimaschrank ein Gefäß mit demin. Wasser aufgestellt um während der Messung 100% Luftfeuchte im Ofen zu gewährleisten. Zunächst wurde die Probe mit geträgertem Katalysator vermessen und die Temperatur von –20°C auf +70°C bzw. +90°C gefahren. Aufgrund der noch gefrorenen Probe bis 8°C sind die Werte unterhalb 8°C nicht repräsentativ. In der darauf folgenden Messung des ungeträgerten Katalysators wurde die Temperaturrampe in umgekehrter Reihenfolge von +70°C auf -20°C gefahren.

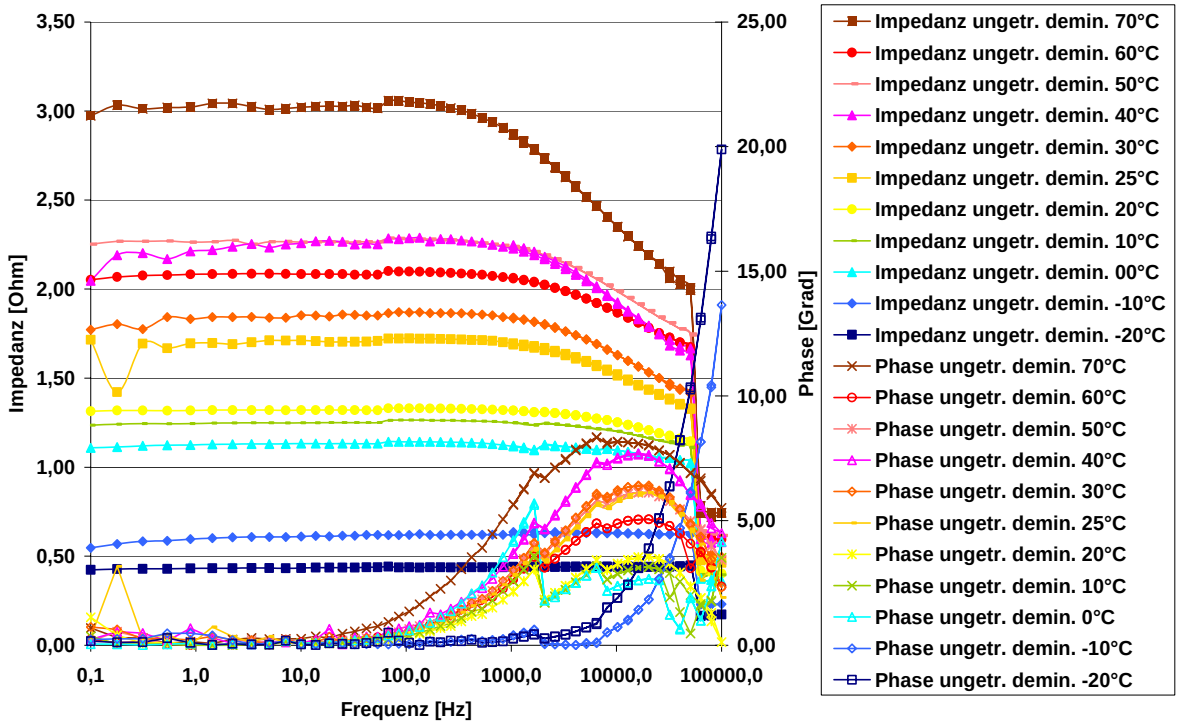

Abbildung 5.30: Vergleich der Impedanzwerte in Abhängigkeit der Temperatur für ungeträgerten Katalysator mit 5 ml. demin. Wasser

Mit Wasser zeigen auch die Messungen des ungeträgerten Katalysators in Abbildung 5.30 einen kapazitiven Anteil. Mit einer maximalen Phasenverschiebung von 8° ist der Einfluss nur gering.

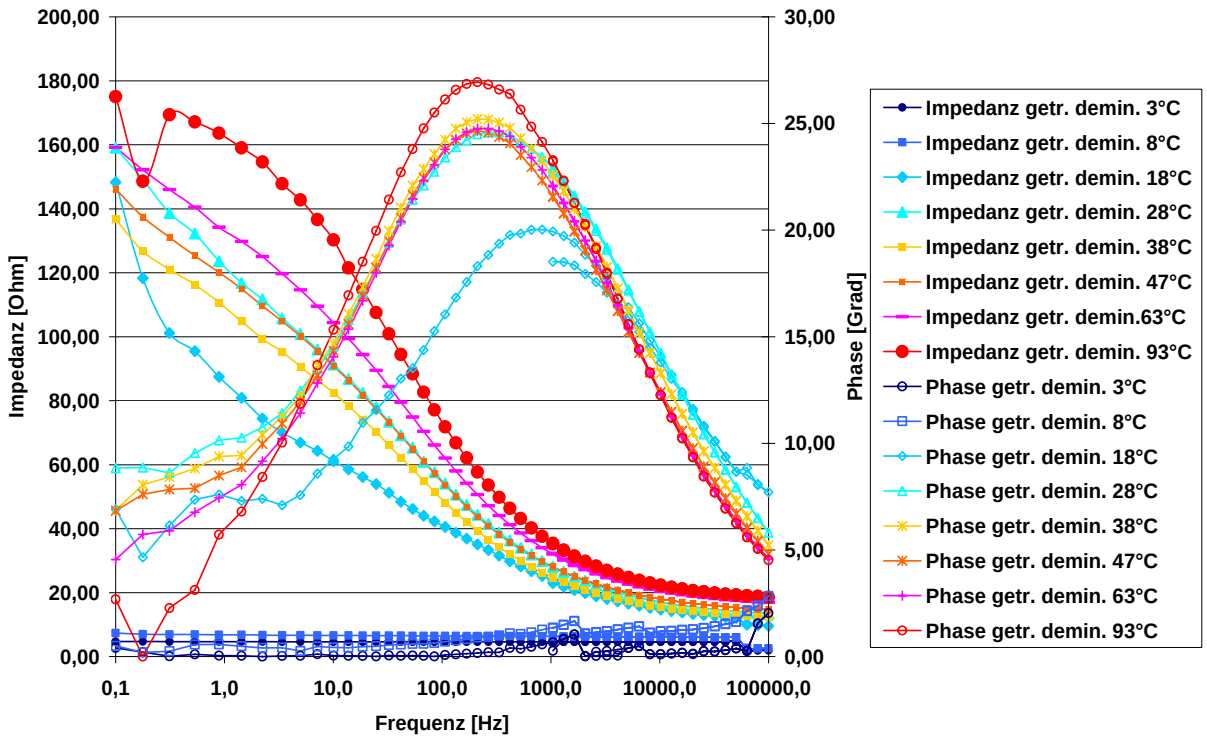

Abbildung 5.31: Vergleich der Impedanzwerte in Abhängigkeit der Temperatur für geträgerten Katalysator mit 5 ml. demin. Wasser

Wie bereits die Messungen des geträgerten Katalysators bei konstanter Temperatur, zeigen die Messungen in Abbildung 5.31 eine deutliche Zunahme des Elektronenwiderstandes mit demineralisiertem Wasser. Die Impedanz steigt von einem Wert bei 100 kHz auf ein Vielfaches bei 0,1 Hz an. Die maximale Phasenverschiebung tritt bei 93°C mit 27° auf.
Zusätzlich zu den Messungen mit Katalysator wurde eine Referenzmessung mit demineralisiertem Wasser durchgeführt, dargestellt in Abbildung 5.32.

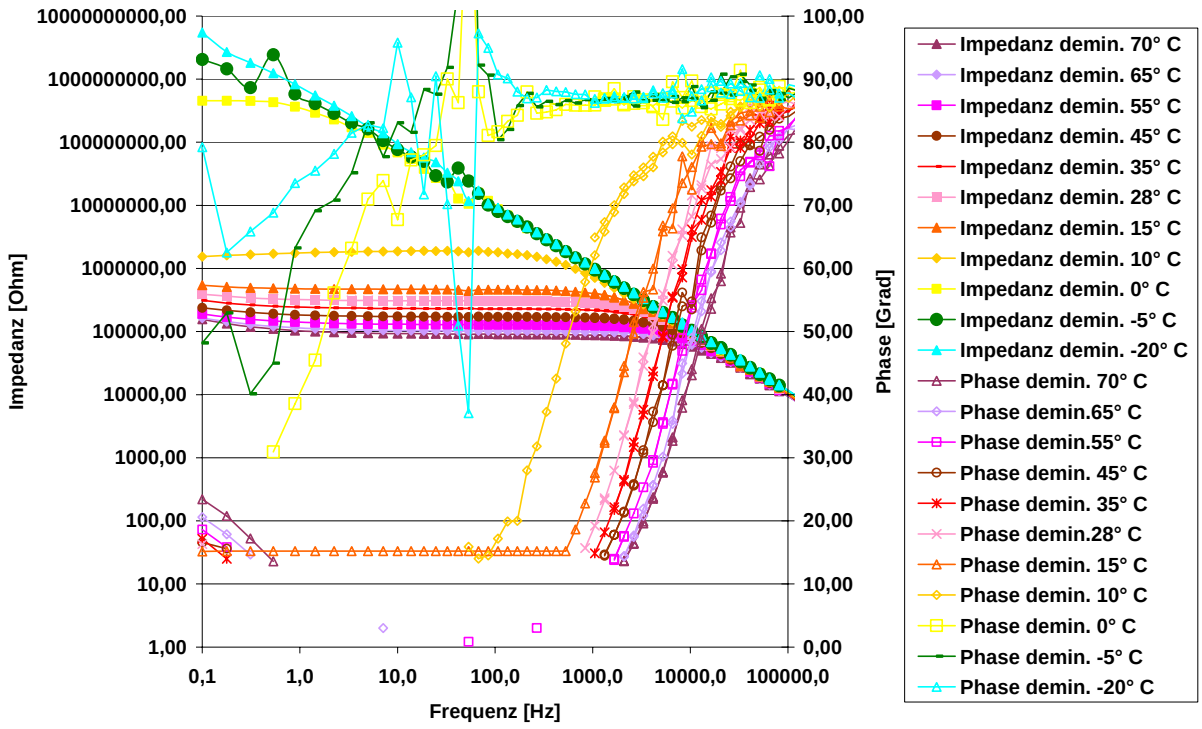

Abbildung 5.32: Vergleich der Impedanzwerte in Abhängigkeit der Temperatur für demineralisiertes Wasser

Die Unstetigkeit der Impedanz über die Temperatur in Abbildung 5.32 wird durch die Bildung von Eis hervorgerufen. Im Gegensatz zu den vorausgegangenen Messungen der Leitwiderstände der Katalysatoren, fällt mit zunehmender Temperatur der Widerstand von demineralisiertem Wasser ab.

6 Auswertung

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse ausgewertet, untereinander verglichen und mit Hilfe der theoretischen Betrachtungen aus Kapitel 2 ausgewertet.

Begonnen wird im folgenden Unterkapitel mit der Auswertung der UI-Kennlinien.

6.1 UI-Kennlinien

Aus den Messungen in Kapitel 5.1 ergibt sich, dass ab einer bestimmten Beimischung von Elektrolyt in die Elektrode die Performance der MEA zunimmt.

Bei den Kennlinien der Modellelektroden mit Platin-Mohr (Abbildung 5.1) erkennt man eine Verbesserung der Performance ab einem Nafion®pulvergehalt von 40 gew.% und mehr. Nach Tabelle 3.1 reduziert sich die Katalysatorbeladung von 100-0 auf 100-60 von 1,25 mgPt/cm² auf 0,5 mgPt/cm². Auffallend ist, und das gilt gleichermaßen für die Modellelektroden der Katalysatortypen 60 gew.% und 20 gew.% (siehe Abbildung 5.2 und 5.3), dass die Performance nicht mit der Platinbeladung korreliert und nicht linear mit der Nafion®beladung zunimmt. Die Leistung der MEAs nimmt sprunghaft ab einem bestimmten Mischungsverhältnis zu und erreicht dann ein stabiles Niveau. Die Leistungssteigerung ist nur durch eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche zu erklären. Ein Teil der Katalysatormenge scheint bei den Modellelektroden 100-0 und 100-20 nicht aktiv zu sein.

Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, ist ein Katalysatorpartikel nur dann elektrochemisch aktiv, wenn er neben den Reaktanden auch zugänglich für Elektronen und Protonen ist. Der sprunghafte Anstieg der Performance ab einer bestimmten Beimischung von Elektrolyt lässt vermuten, dass ab einem Grenzwert eine ausreichende Protonenleitung in der Elektrode möglich ist und somit auch Katalysator weiter entfernt von der Membran elektrochemisch angebunden ist.

Das Verhalten ist mit der im Unterkapitel von Kapitel 2.3.1 beschriebenen Perkolationstheorie zu erklären. Wie dort beschrieben ist die Perkolationsschwelle für die Modellelektroden volumen- und prozessabhängig. Im Folgenden werden die für die Modellelektroden geltenden Randbedingungen einer Perkolationsgrenze durch REM Untersuchungen bestimmt.

6.1.1 Bestimmung der Perkolationsgrenze

Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben läuft der Herstellprozess in drei Schritten ab:

1. Anmischen der Pulver in einer Messermühle
2. Aufsprühen der Elektrode auf die Membran
3. Fixieren der Elektrode durch Verwalzen

Entsprechend des Prozesses sind zu jeder einzelnen Verarbeitungsphase REM Aufnahmen der Materialien aufgenommen worden und im Folgenden abgebildet.

In Abbildung 6.1 sind die Ausgangspulver im Lieferzustand abgebildet

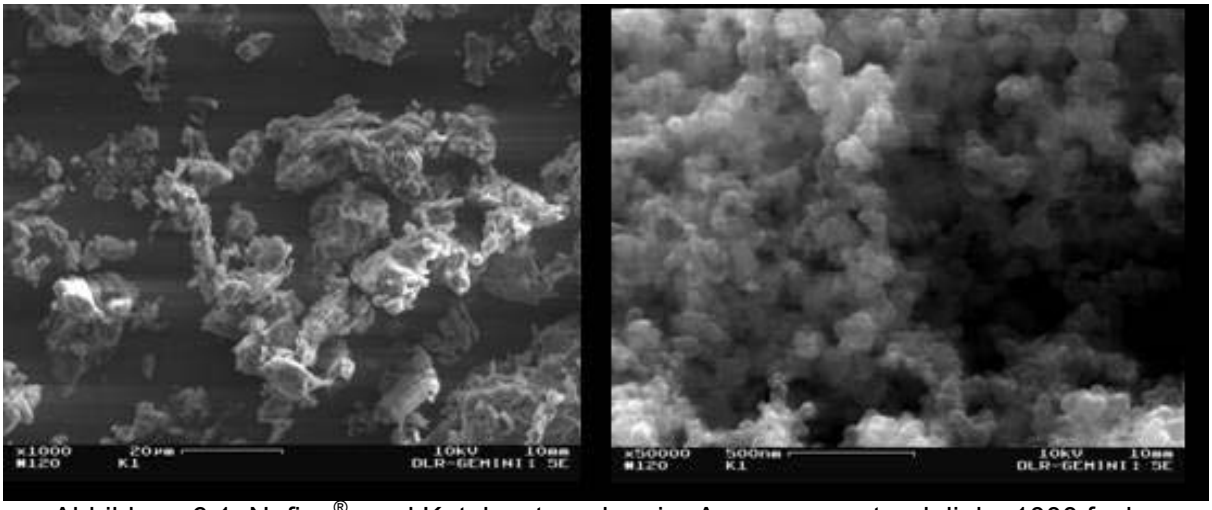

Abbildung 6.1: Nafion®- und Katalysatorpulver im Ausgangszustand, links 1000 fache Vergrößerung, rechts 50.000 fache Vergrößerung

Die folgenden Abbildungen zeigen REM Aufnahmen der Pulvermischungen: homogenisiert in der Messermühle (6.2), aufgesprüht auf die Membran (6.3) und verwalzt (6.4).

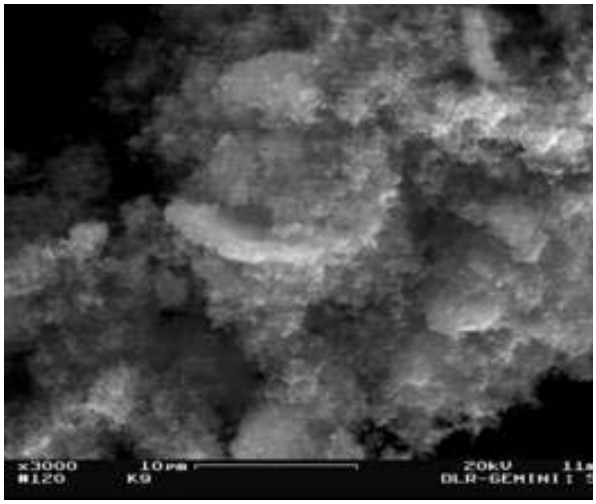

Abbildung 6.2: Elektrodenpulver nach Homogenisierung, 3000 fache Vergrößerung

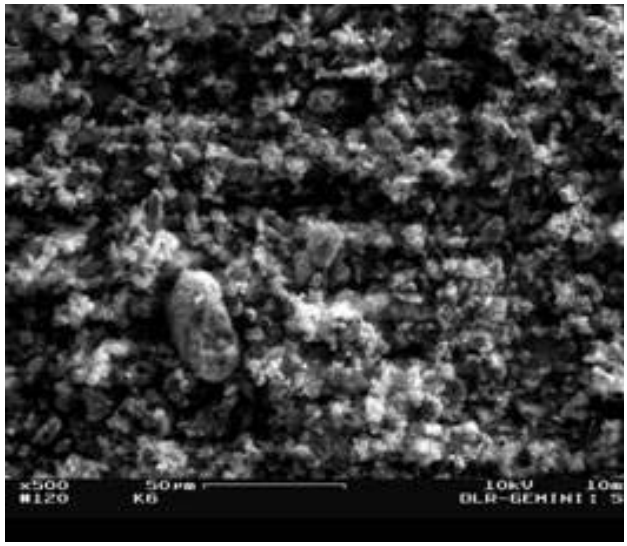

Abbildung 6.3: Aufgesprühte Elektrode, 500 fache Vergrößerung

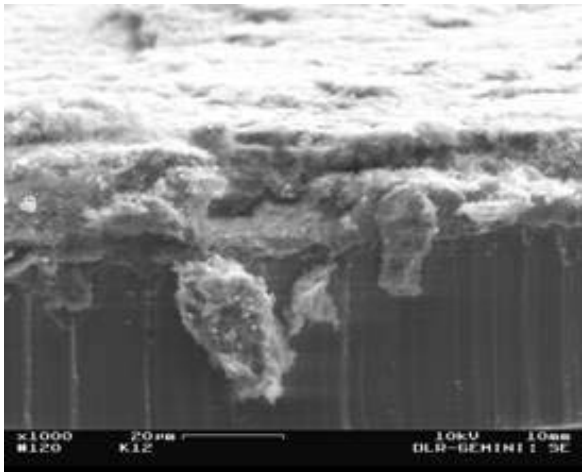

Abbildung 6.4: Verwalzte Elektrode, 1000 fache Vergrößerung

Aus den Abbildungen in 6.1 erkennt man, dass das Größenverhältnis der beiden Pulver stark unterschiedlich ist. Das Nafion®pulver hat eine Durchschnittsgröße von 7 µm und besitzt eine sehr unregelmäßige, scherbenähnliche Form. Der Katalysator hingegen hat eine Größe von etwa 30 nm und eine sehr regelmäßige sphärische Form. Aufnahmen (Abbildung 6.5) des gesprühten Katalysators zeigen weiterhin, dass Katalysatorpartikeln nicht einzeln vorliegen, sondern immer in Agglomeraten im durchschnittlichen Größenbereich von 0,3 µm Durchmesser. Nanopartikel im Größenbereich 30 nm (Carbon Black, Printex 60, Colour Black S160) neigen in Gasströmen zur Agglomeratbildung im Bereich 0,7 µm² projizierte Fläche, bzw. ~0,3 µm Durchmesser [79].

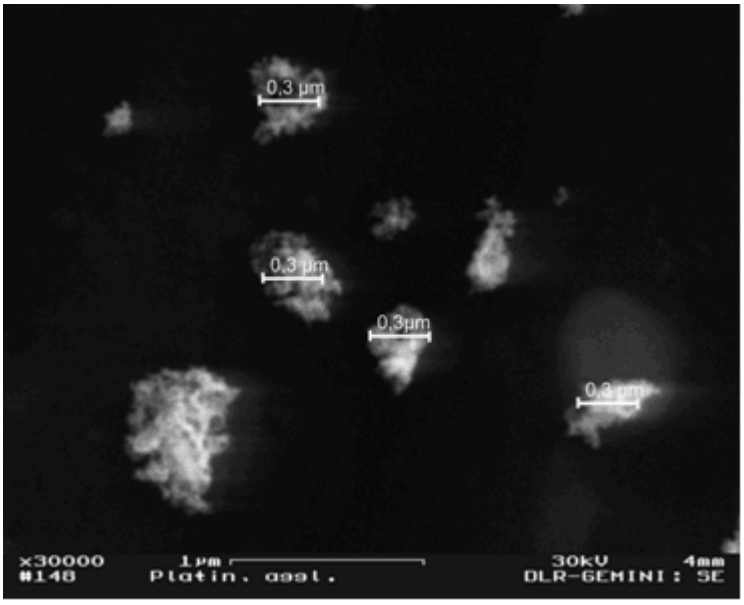

Abbildung 6.5: Katalysatoragglomerate, 3000 fache Vergrößerung

Die Katalysatoragglomerate neigen im Herstellprozess dazu durch elektrostatische Kräfte am Nafion®pulver anzuhaften und dieses zu bedecken (siehe Abbildung 3.4). Beim Verwalzen wird die sehr raue Struktur der aufgesprühten Elektrode eingeebnet und die größeren Nafion®partikeln richten sich parallel zur Membranoberfläche aus. Neben REM Aufnahmen wurde, um sicherzustellen dass die Elektroden entsprechen der Mischungsverhältnisse der Modellelektroden hergestellt wurden, zusätzlich EDX Aufnahmen der Schichten aufgenommen. Ein EDX Platin Map eines Elektrodenschnittes der Modellelektrode 20-40, dargestellt in Abbildung 6.6, zeigt

eine homogene Verteilung des Platins über die Elektrodenschicht, zu erkennen an der einheitlichen Schattierung der Elektrode.

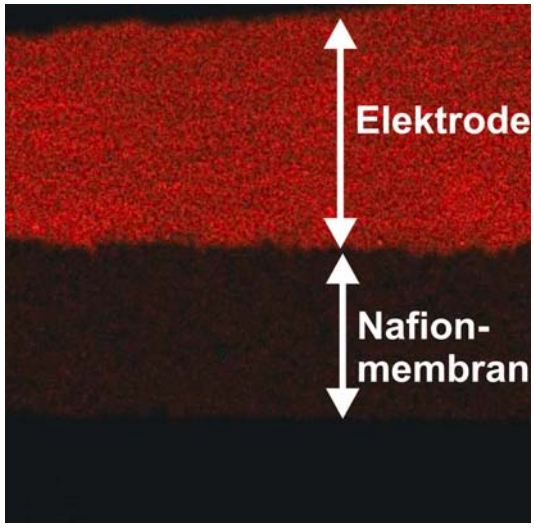

Abbildung 6.6: EDX Platin Map der Modellelektrode 20-40 im Schnitt

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, ausgehend von verschiedenen Elektrodenmaterialien, eine Vorhersage für eine optimale Elektrodenzusammensetzung für mit dem DLR Beschichtungsverfahren hergestellte MEAs zu treffen. Dies ist mit den aus den REM Aufnahmen ermittelten Strukturdaten und den Materialkenndaten zumindest näherungsweise möglich. Setzt man voraus, dass sich Protonenleitpfade über die Nafion®partikel nur dann bilden können, wenn die Nafion®partikel nicht vollständig mit Katalysatorpartikeln umschlossen sind und definiert entsprechend die Perkolationsgrenze als das Mischungsverhältnis, bei dem ein Nafion®-partikel gerade nicht mehr vollständig umschlossen ist, dann kann die Perkolationsgrenze für die Elektroden wie folgt bestimmt werden:

Zur Vereinfachung wird angenommen, dass die Katalysatoragglomerate und die Nafion®partikel kugelförmig mit jeweils einheitlichem Durchmesser sind. Berechnet wird die Anzahl von Katalysatoragglomeraten $n_{krit,Agg,Kat}$ die notwendig sind um ein Nafion®partikel einlagig zu umhüllen. Hierzu ist zunächst nur der Durchmesser der Partikel notwendig. Für die spätere Berechnung der Katalysatoragglomerat- und Nafion®partikelanzahlen der Modellelektroden muss die spezifische Dichte der Partikel einbezogen werden, da die Mischungsverhältnisse der Modellelektroden gewichtsbezogen sind.

Tabelle 6.1 fasst alle zur Berechnung notwendigen Daten zusammen.

Tabelle 6.1: Eingangsdaten zur Bestimmung der Perkolationsgrenze

Partikeltyp	Materialdichte ρ [g/cm³]	Partikeldurchmesser D [µm]
Nafion®pulver	2,1	5
Katalysator	-	0,3 (Agglomerat)
PT-Mohr (100)	21	0,003
Ruß (Vulcan XC-72)	1,6	0,003

Die Anzahl an Katalysatoragglomerate die ein Nafion®partikel genau umhüllen, wird als kritische Anzahl $n_{krit,Agg,Kat}$ definiert und berechnet sich nach Gleichung 6.1.

$$n_{krit,Agg,Kat} = 4 \cdot \left(\left(\frac{D_{Naf}}{D_{Agg,Kat}} \right)^2 + \frac{D_{Naf}}{D_{Agg,Kat}} \right) \tag{6.1}$$

Die Perkolationsgrenze φ_{Per} berechnet sich nach Gleichung 6.2:

$$\varphi_{Per} = 1_{Part,Naf} / n_{krit,Agg,Kat} \tag{6.2}$$

Daraus ergibt sich mit den in Tabelle 6.1 angegebenen Werten eine Perkolationsgrenze φ_{Per} bei $n_{krit,Agg,Kat}$ = 1.177 Katalysatoragglomeraten pro Nafion®partikel.

Das Verhältnis von Nafion®partikel zu Agglomarate lässt sich über das Verhältnis Nafion®partikel zu Katalysatorpartikel bestimmen, vorausgesetzt die Anzahl Katalysatorpartikel in einem Agglomerat n_{Kat} ist bekannt.

Da ein Agglomerat nicht zu 100% aus Katalysatorpartikeln besteht, sondern eine Porosität besitzt, muss um die Anzahl Katalysatorpartikel in einem Agglomerat zu bestimmen, die Dichte des Agglomerats mit einbezogen werden. Werte aus Quecksilberporosimetriemessungen der Schüttungen sind nicht verwendbar, da es mit Platin zur Amalganbildung kommt [80] und geträgerter Katalysator durch die Porosität des Kohleträgers die Porosität des Agglomerates verfälschen würde. Daher wird als Annahme das Katalysatoragglomerat als flächenzentrierte Kugelschüttung angenommen. Man erhält die Anzahl Katalysatorpartikel n_{Kat} dadurch, dass als Katalysatorvolumen nicht das Volumen einer Kugel mit dem Katalysatordurchmesser $D_{Part,Kat}$, sondern das Volumen eines Quaders $V_{Kat,quad}$ mit der Kantenlänge des Katalysatordurchmessers angenommen wird und dieses ins Verhältnis zum Volumen des Agglomerats V_{Agg} gesetzt wird (siehe Gleichung 6.3).

$$n_{Kat} = \frac{V_{Aggl}}{V_{Kat,quad}} \tag{6.3}$$

Aus Gleichung 6.4 ergibt sich das Volumen $V_{Kat,quad}$ zu:

$$V_{Kat,quad} = D_{Part,Kat}{}^3 \tag{6.4}$$

Eingesetzt ergibt sich ein Wert von n_{Kat} = 518.518 Katalysatorpartikel in einem Agglomerat.

Das Verhältnis Nafion®partikel zu Katalysatorpartikel $n_{Part,Kat}$ kann nach Gleichung 6.5 berechnet werden:

$$n_{Part,Kat} = \frac{i_{gew,Kat} \cdot m_{Part,Kat}}{i_{gew,Naf} \cdot m_{Part,Naf}} \tag{6.5}$$

Wobei $i_{gew,Kat}$ und $i_{gew,Naf}$ die Gewichtsanteile in der Mischung sind und $m_{Part,Kat}$ *und* $m_{Part,Naf}$ das Gewicht eines Katalysators- bzw. Nafion®partikels ist. Die Massen der Partikel können aus dem Volumen und der Dichte der Partikel berechnet werden. Für die Massen der Katalysatorpartikel müssen zunächst die Dichten der geträgerten

Katalysatoren nach Gleichung 6.6 mit den Werten für Ruß und Platin aus Tabelle 6.1 berechnet werden (siehe Tabelle 6.2).

$$\delta_{getr} = \frac{100}{Anteil_{getr}} \cdot \delta_{Pt} + \left(1 - \frac{100}{Anteil_{getr}}\right) \cdot \delta_{Ruß} \tag{6.6}$$

Tabelle 6.2: Dichtewerte der geträgerten Katalysatoren

60 gew% geträgert	13,24
20 gew.% geträgert	5,48

Das Volumen der Katalysatorpartikel $V_{Part,Kat}$ und Nafion®partikel $V_{Part,Naf}$ berechnet sich nach den Gleichungen 6.7 und 6.8.

$$V_{Part,Kat} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{D_{Part,Kat}}{2}\right)^3 \tag{6.7}$$

$$V_{Part,Naf} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{D_{Part,Naf}}{2}\right)^3 \tag{6.8}$$

Die Partikelmassen ergeben sich nach Gleichungen 6.9 und 6.10:

$$m_{Part,Kat} = \rho_{Part,Kat} \cdot V_{Part,Naf} \tag{6.9}$$

$$m_{Part,Naf} = \rho_{Part,Naf} \cdot V_{Part,Naf} \tag{6.10}$$

Das Verhältnis Katalysatoragglomerat zu Nafion®partikel $n_{Agg,Kat}$ erhält man nach Gleichung 6.11 indem man in Gleichung 6.5 die Anzahl Katalysatorpartikel durch die Anzahl Katalysatorpartikel im Agglomerat n_{Kat} dividiert.

$$n_{Agg,Kat} = \frac{\frac{i_{gew,Kat} \cdot m_{Part,Kat}}{n_{Kat}}}{i_{gew,Naf} \cdot m_{Part,Naf}} \tag{6.11}$$

In Tabelle 6.4 sind die Partikelverhältnisse von Katalysatoragglomerate zu Nafion® für die verschiedenen Modellelektroden zusammengestellt. Die Bereiche unterhalb der Perkolationsgrenze $n_{krit,Agg,Kat}$ = 1.177 sind grau hinterlegt.

Tabelle 6.4: Partikelverhältnisse von Katalysatoragglomerate zu Nafion®partikel $n_{Agg,Kat}$ für die verschiedenen Modellelektroden

100% Platin Mohr	$n_{Agg,Kat}$	60 gew.% geträgert	$n_{Agg,Kat}$	20 gew.% geträgert	$n_{Agg,Kat}$
100-20	3571	60-20	5665	20-20	13686
100-40	1339	60-40	2124	20-40	5132
100-60	595	60-60	944	20-60	2281
100-80	223	60-80	354	20-80	855

Bei Elektroden mit einem niedrigeren Partikelverhältnis als die Perkolationsgrenze sind die Nafion®partikel nicht vollständig bedeckt, wodurch theoretisch eine Leitung möglich ist. Vergleicht man die theoretischen Werte mit den experimentellen Ergebnissen so ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Alle grau hinterlegten Modellelektroden in Tabelle 6.4 zeigen in den Kennlinien eine höhere Performance als die Modellelektroden oberhalb der Perkolationsgrenze.

6.2 Überspannungen

Bereits in der Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 5.2 wird deutlich, dass keine einheitliche Aussage analog zu den Ergebnissen der UI-Kennlinien gezogen werden kann. Wie in der Fehlerbetrachtung in Kapitel 4.9.3 dargestellt, beinhalten die gemessenen Elektrodenüberspannungen einen Anteil der Membranüberspannung. Dieser Anteil ist aus den Messungen nicht bestimmbar, da er von Messung zu Messung stark variiert. Eine sinnvolle Auswertung der Ergebnisse ist daher schlecht möglich.

Vorversuche mit einem anderen Flowfield haben gezeigt, das eine qualitative Aufteilung möglich ist. Hierbei wurde auf der Messseite ein Geradverteiler anstatt eines Mäanderverteilers eingesetzt. Wahrscheinlich konnte dadurch der Membrananteil der Überspannungen durch eine bessere Befeuchtung konstant gehalten werden. Die Abbildung 6.7 und 6.8 zeigen die Kathoden- und Anodenüberspannungen der Modellelektroden 100-x.

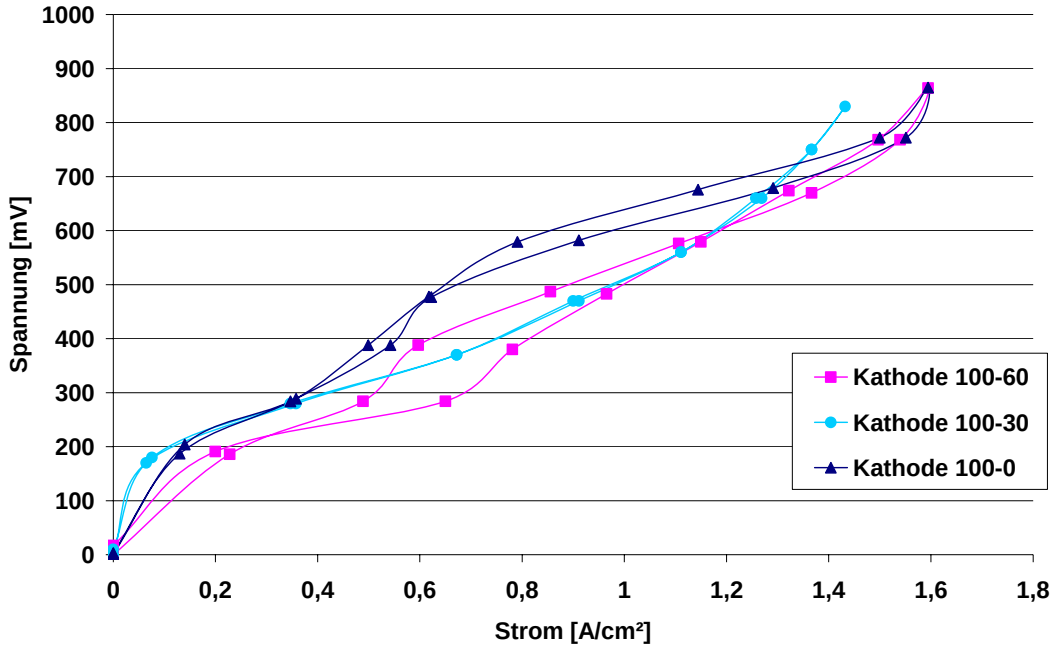

Abbildung 6.7: Kathodenüberspannungen ΔU_K der Modellelektrode 100-x

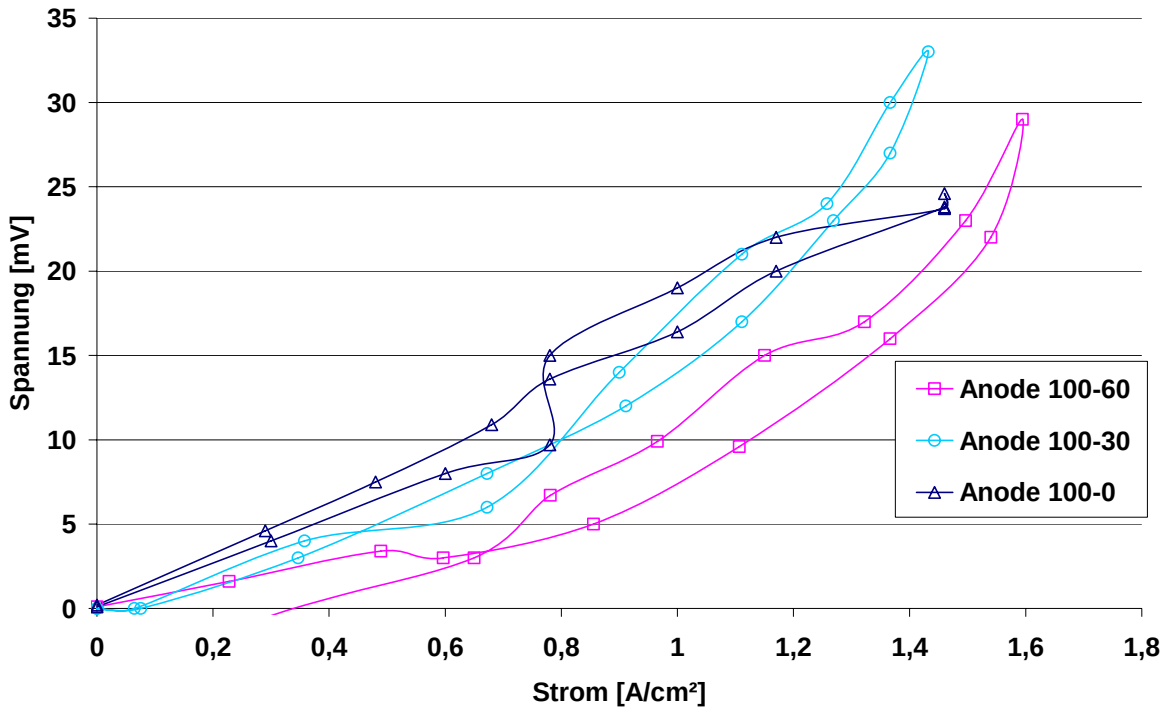

Abbildung 6.8: Anodenüberspannungen ΔU_A der Modellelektrode 100-x

Es ist zu erkennen, dass sowohl die Kathoden- als auch die Anodenüberspannungen der Modellelektrode 100-0 im Schnitt über den Überspannungen der anderen Modellelektroden liegt. Die niedrigste Überspannung zeigt die Modellelektrode 100-60. Eine Perkolationsgrenze in Form eines Spanungssprungs ab einem bestimmten Nafion®gehalt ist evtl. in der Kathodenmessung im mittleren Stromdichtebereich erkennbar. Hier nehmen die Überspannungen der Modellelektroden 100-30 und 100-60 gleichermaßen ab. Auf der Anode ist ein entsprechender Sprung nicht erkennbar. Der im vorausgegangenen Kapitel beschriebene Effekt der Öberflächenvergrößerung wirkt sich scheinbar auf beiden Elektrodenseiten positiv aus.

6.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

In Kapitel 5.3 wurde bereits dargestellt, dass eine Verbesserung der Protonenleitung durch eine Impedanzsenkung im Phasennulldurchgang nicht nachgewiesen werden konnte. Der unterschiedliche Nafion®anteil wirkt sich besonders im Frequenzbereich im direkten Anschluss an den Phasennulldurchgang zu niedrigen Frequenzen hin aus, wie in Abbildung 6.9 beispielhaft an der Modellelektroden 20-x zu erkennen ist.

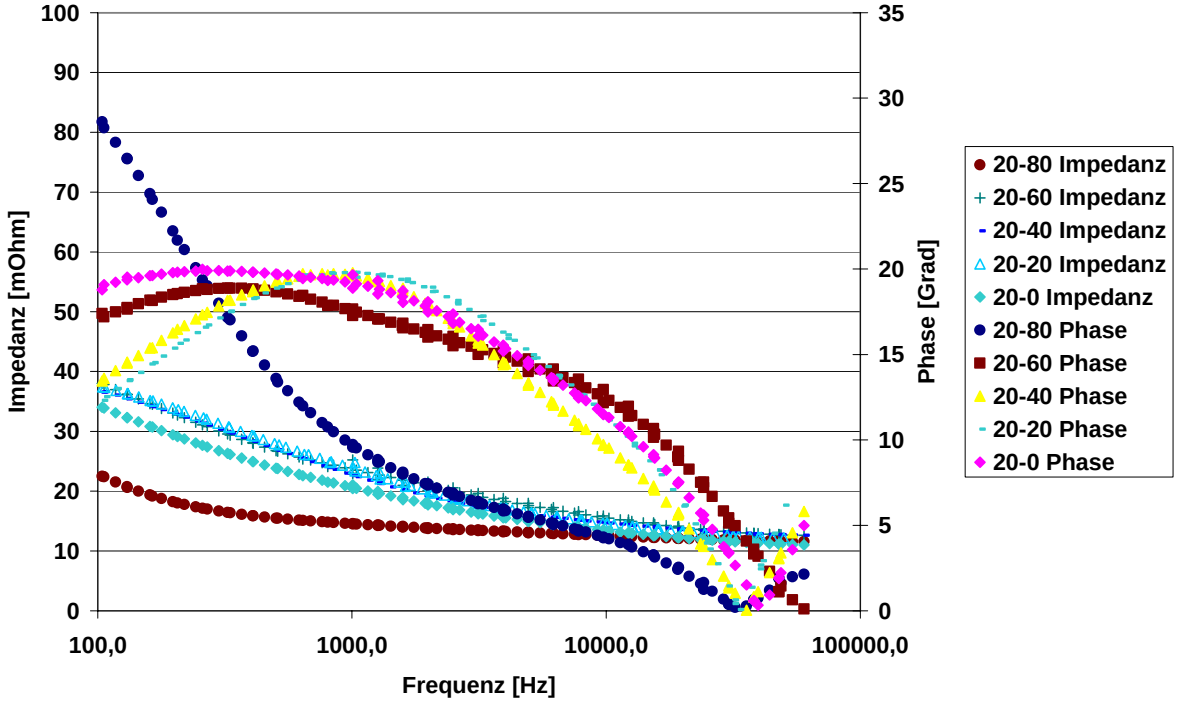

Abbildung 6.9: Impedanzspektrum 20-x

In Übereinstimmung mit der Perkolationsschranke liegt die Impedanz der Modellelektrode 20-80 in diesem Frequenzbereich deutlich niedriger, bzw. steigt erst später als die Impedanzen der anderen Elektroden an. Dies führt im Verlauf des Spektrums zu einer niedrigen Gesamtimpedanz der Modellelektrode. Aufgrund der hohen Frequenz muss es sich um einen schnellen Transportvorgang mit kapazitivem Anteil handeln der durch zunehmenden Nafion®anteil verbessert wird. Ausgehend von den Ersatzschaltbildern in den Abbildungen 4.6 und 4.7 sind die Transportwiderstände in den Poren der Elektroden eine mögliche Ursache, da nach Kapitel 6.3 eine Verbesserung durch Erhöhung des Nafion®gehalts auf beiden Elektrodenseiten stattfindet.

Um herauszufinden, ob in diesem Frequenzbereich wesentliche Unterschiede im Impedanzverlauf der Modellelektroden mit den verschiedenen Katalysatortypen auftreten, die den starken Leistungsunterschied der Modellelektroden (siehe Abbildung 6.10) erklären würden, sind in Abbildung 6.11 die Impedanzspektren der leistungsfähigsten Modellelektroden der Katalysatortypen miteinander verglichen.

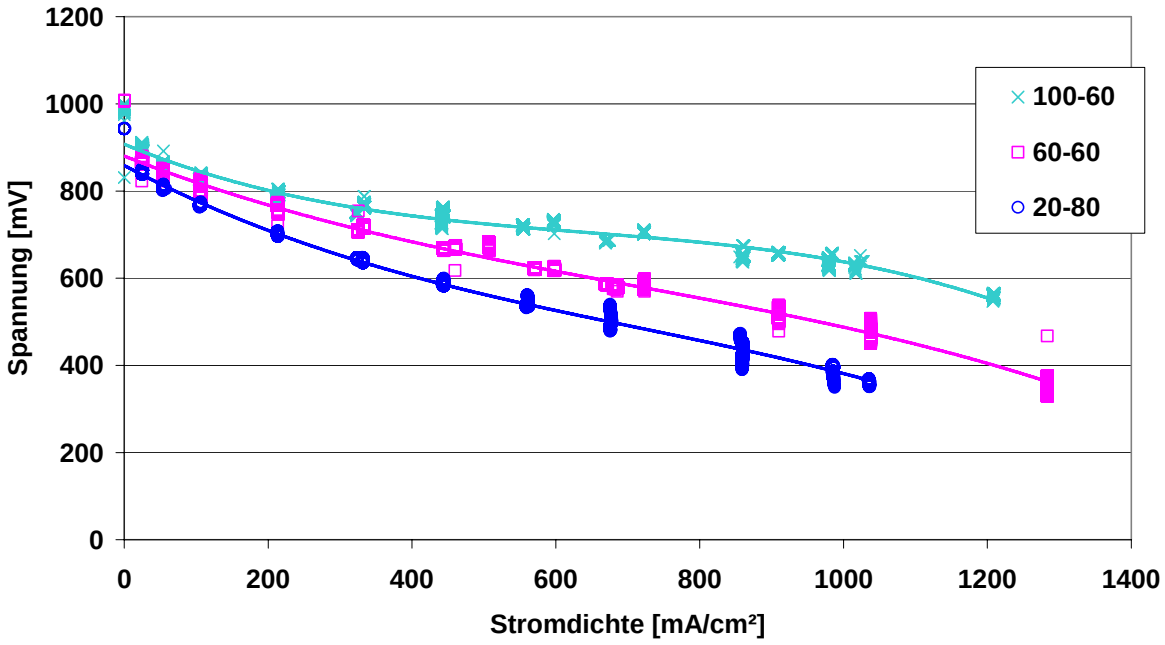

Abbildung 6.10: Kennlinienvergleich der leistungsfähigsten Modellelektroden der untersuchten Katalysatortypen

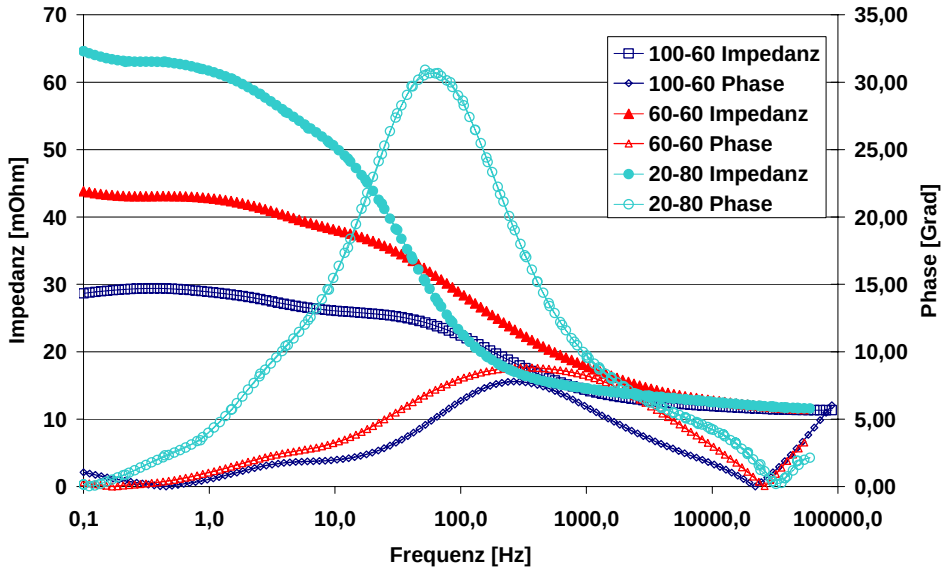

Abbildung 6.11: Vergleich der Impedanzen der leistungsfähigsten Modellelektroden im Bode Diagramm

Man kann erkennen, dass der größte Unterschied der Impedanzen im Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 1 kHz durch eine unterschiedlich stark ausgeprägte Kapazität auftritt. Besonders deutlich wird der Unterschied der einzelnen Katalysatortypen untereinander, wenn die Impedanzen im Nyquist Diagramm (Abbildung 6.12) dargestellt werden.

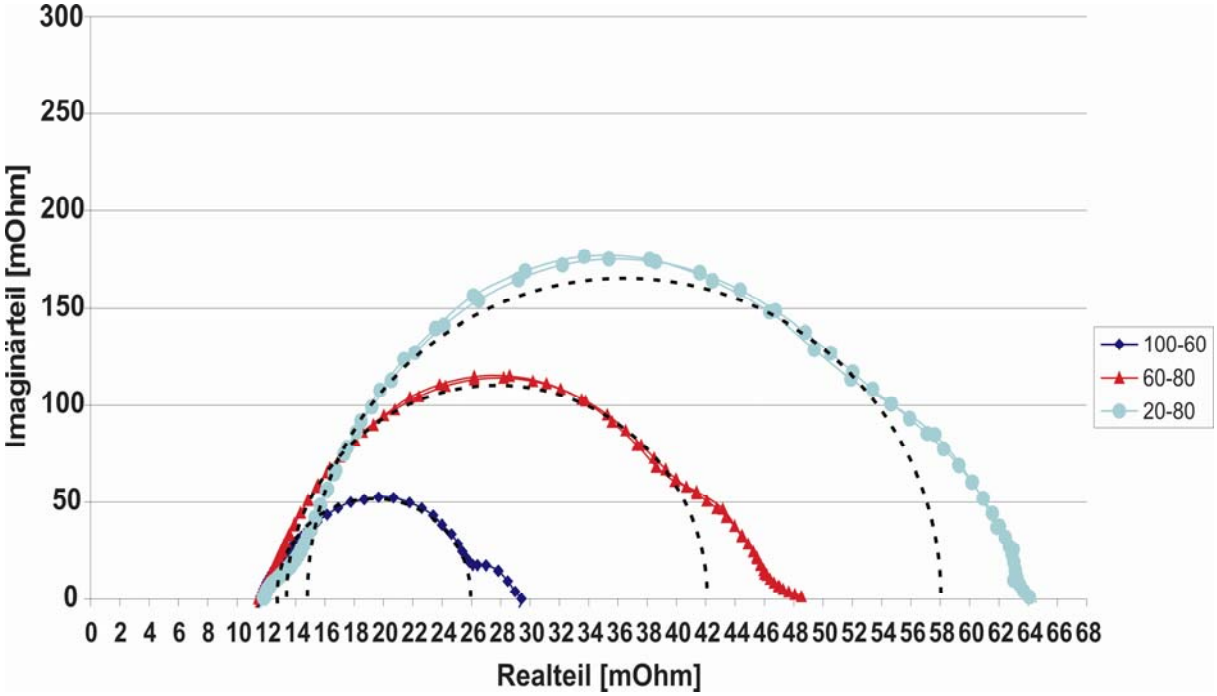

Abbildung 6.12: Vergleich der Impedanzen der leistungsfähigsten Modellelektroden im Nyquist Diagramm

Die Achsenabschnitte der Halbkreise im Nyquist Diagramm bilden bei imaginärer Verlängerung im Schnittpunkt mit der Realteilachse die Widerstände der RC Glieder. Bestimmt man für die einzelnen Modellelektroden den Hauptwiderstand, dargestellt im Diagramm als Schnittpunkt der gestrichelten Kurve mit der x-Achse, erhält man die in Tabelle 6.4 aufgeführten Werte.

Tabelle 6.4: Hauptwiderstand der leistungsfähigsten Modellelektroden der Katalysatortypen

Katalysator	Hauptwiderstand in mOhm
100-60	13
60-80	28,5
20-80	43

Es sind deutliche Unterschiede in den Impedanzwerten zu erkennen. Der Widerstand der Modellelektrode 100-60 ist weniger als halb so hoch wie der der Modellelektrode 60-80 und fast um Faktor vier niedriger als der der Modellelektrode 20-80.

6.4 Zyklische Voltammetrie

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen zeigen die zyklischen Voltammetriemessungen eine Verringerung der elektrochemischen Oberfläche bei Erhöhung des Elektrolytgehalts in der Elektrode. Vergleicht man die Adsorbtionsfläche mit der freien Platinoberfläche der Modelelektroden in Tabelle 3.1, erkennt man einen direkten Zusammenhang zwischen Platinbeladung und der gemessenen Oberfläche. Im Gegensatz zur Annahme, die elektrochemisch aktive Oberfläche mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie messen zu können, scheint man eher die freie Platinoberfläche, die im Wesentlichen an die Platinbeladung gekoppelt ist, zu erfassen.

Um dennoch einen Zusammenhang zwischen Platinoberfläche und Elektrolytgehalt herauszuarbeiten, sind beispielhaft für die Modellelektroden 60-x in Abbildung 6.13

die CV Messungen auf den Platingehalt der Modellelektrode 60-0 normiert.

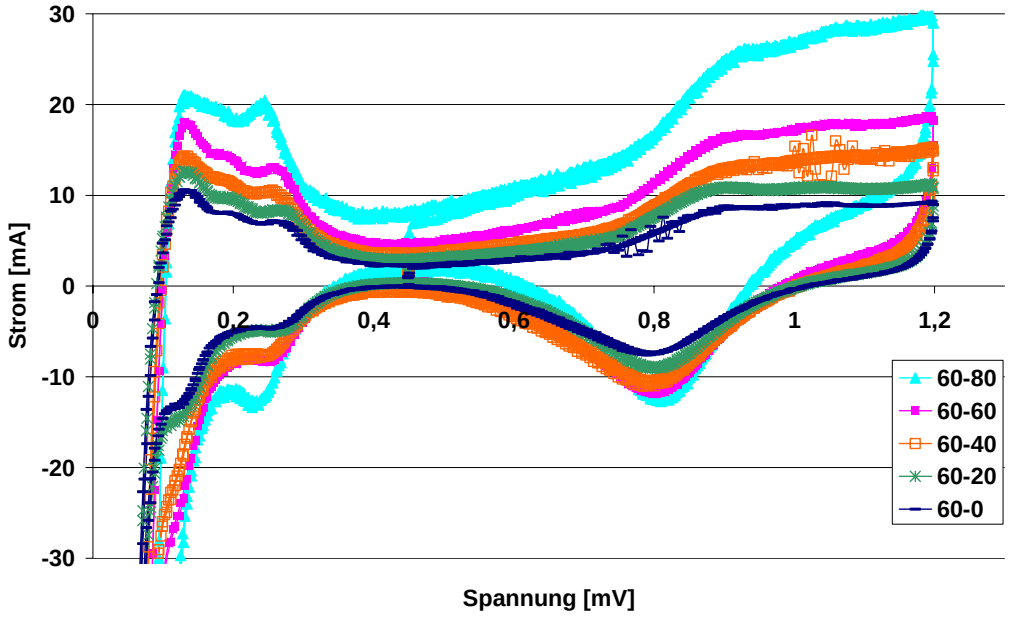

Abbildung 6.13: Vergleich der auf den Platingehalt normierte CVs der Modellelektroden 60-0

Im Diagramm erkennt man eine Umkehrung der Größenwerte der Adsorbtionsflächen. Das bedeutet, dass der Platinausnutzungsgrad mit zunehmenden Nafion®gehalt ansteigt.

Nicht erklärt werden kann, warum die gemessene effektive Oberfläche keine Korrelation zur Performance der Elektroden gibt. Besonders deutlich wird dies, wenn, analog zu den Kennlinien in Abbildung 6.10, die CVs der leistungsfähigsten Modellelektroden eines Katalysatortyps untereinander verglichen werden (siehe Abbildung 6.14).

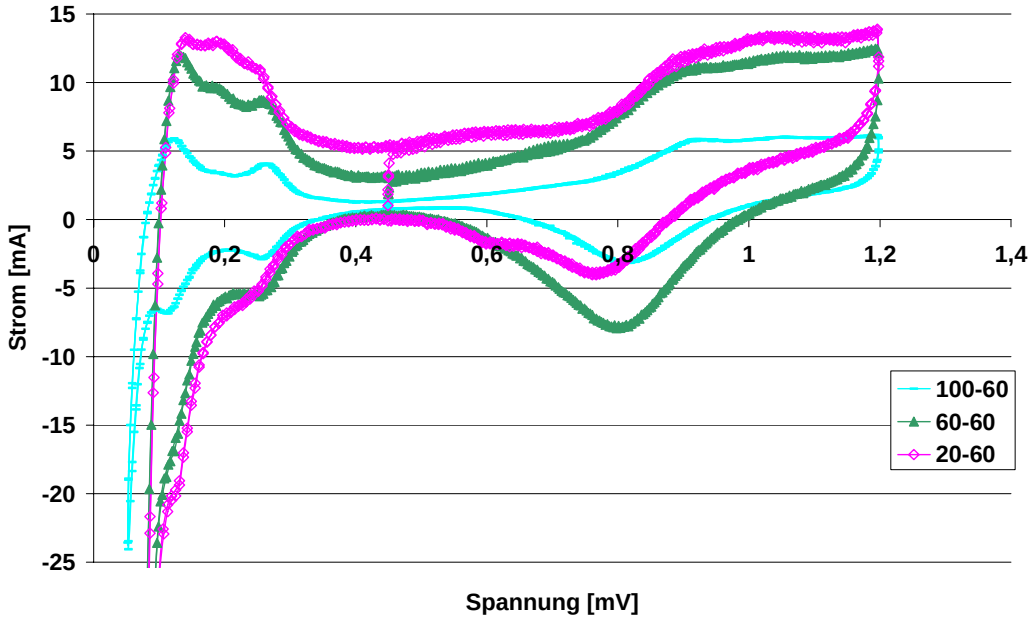

Abbildung 6.14: Vergleich der CVs der leistungsfähigsten Modellelektroden

Aus den Kurven wird deutlich, dass die Modellelektrode 100-60 die größte Performance bei gleichzeitig geringster Adsorptionsfläche hat. Ein Grund hierfür

könnten die Aufnahmebedingungen der CVs sein. Die Messungen wurden bei Umgebungstemperatur, bei sehr niedrigen Strömen und bei niedriger Scanrate durchgeführt. Möglicherweise ist die Ankopplung des Katalysators bei sehr niedrigen Strömen und einer niedrigen Scanrate so gut, dass nahezu die gesamte freie Platinoberfläche gemessen wird.

Es wurden zusätzliche Messreihen durchgeführt um den Einfluss der Temperatur und Scanrate zu überprüfen. Weder bei Temperaturerhöhung auf 80°C Zell- und Befeuchtertemperatur noch schrittweise Erhöhung der Scanrate auf 1 Volt/sec ergab einen Einfluss auf die Flächenverteilung. Möglicherweise müsste die Scanrate drastisch erhöht werden, was aber nicht möglich ist, da die kapazitive Eigenschaft der Elektrode die Messung zu stark beeinflussen würde. Eine Erhöhung des Stromumsatzes ist aufgrund des Messprinzips nicht möglich. Die Bestimmung der Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle über die Bestimmung der Adsorptionsfläche mit CV Messungen ist zumindest in dieser Messanordnung deshalb nicht möglich.

6.5 Protonenleitung der Elektrodenschicht

Die Auswertung der Protonenleitung der Elektrode sollte die Perkolationsgrenze verdeutlichen. Wie in Kapitel 4.6 beschrieben, wurde die Leitfähigkeit aus der Steigung der Kennlinien und aus den Impedanzspektroskopie-Messungen gewonnen. In Tabelle 6.6 sind neben den Messwerten der Impedanzspektroskopie, auch die Steigung der Kennlinien der Modellelektroden aus Abbildung 5.16-5.18 und der Referenzmessung (Messung ohne Zwischenschicht) aufgelistet.

Tabelle 6.6: Auswertung der Protonenleitung der Elektrodenschicht

Modell-elektrode	*Impedanz aus EIS Messung in mOhm*	*auf niedrigste Impedanz normiert*	*UI Steigung dU/dI*	*auf niedrigste Steigung normiert*	*Korrelations-wert*
100-0	23,7	1,00	0,9	1,11	0,90
100-40	27	1,14	0,96	1,19	0,96
100-60	28	1,18	0,87	1,07	1,10
60-0	25,9	1,09	0,97	1,20	0,91
60-40	25,9	1,09	0,93	1,15	0,95
60-80	24,6	1,04	0,81	1,00	1,04
20-0	31	1,31	1,27	1,57	0,83
20-40	28,9	1,22	1,21	1,49	0,82
20-80	28,6	1,21	0,92	1,14	1,06
Referenz	27,3	1,15	0,89	1,10	1,05

Vergleicht man die Werte der beiden Messmethoden in Form eines Korrelationswerts, gebildet als Verhältnis der normierten Impedanz zu der normierten Steigung, dann zeigt sich eine minimale Übereinstimmung von 0,82, d.h. eine gute Übereinstimmung. Auffallend ist, dass der Nafion®gehalt der Zwischenschicht nur einen geringen Einfluss auf den Widerstand hat. Einzig die Elektroden mit dem höchsten Nafion®gehalt zeigen einen etwas niedrigeren Widerstand. Theoretisch müsste man um die reinen Widerstände der Zwischenschichten zu bestimmen, den Widerstand der Referenzmessung abziehen. Für manche Elektroden wie z.B. 100-0 würde sich dann ein physikalisch nicht sinnvoller, negativer Widerstand ergeben.

Ausgehend von einer Protonenleitung in der Elektrode mit einem längenabhängigen Widerstand, muss die Dicke der Zwischenschicht mit in die Messungen mit

einbezogen werden. In Tabelle 6.7 sind die Werte aus Tabelle 6.6 auf die Dicke normiert. Die Dicken der Elektrodenschichten wurden aus REM-Aufnahmen gewonnen.

Tabelle 6.7: Auf Dicke normierte Protonenleitung der Elektrodenschicht

Modellelektrode	*Elektrodenschichtdicke µm*	*Spez. EIS mOhm/µm*	*Spez. UI Steigung/µm*
100-0	3	8	0,32
100-40	3	9	0,32
100-60	8,5	8,5	0,26
60-0	8	3,2	0,12
60-40	10	2,6	0,09
60-80	15	1,6	0,05
20-0	10	3,1	0,13
20-40	15	1,9	0,08
20-80	23	1,2	0,04
Referenz			

Aufgrund ihrer hohen Schichtdicken haben die Modellelektroden mit 20 gew%. Pt im Vergleich die niedrigsten spezifischen Widerstände. Die Modellelektroden mit diesem Katalysator zeigen die schlechteste Performance und zeigen auch in den Impedanzspektren der Vollzelle die höchsten Widerstände. Um den Einfluss der Schichtdicke auf die Leitfähigkeit herauszufinden wurde eine zusätzliche Messung mit doppelter Beladung der Zwischenschicht der Modellelektrode 100-60 durchgeführt. Bei linearem Einfluss der Schichtdicke müsste sich der Widerstand gegenüber der einfach beladenen Modellelektrode nahezu verdoppeln. In Tabelle 6.8 sind die Werte der Widerstände aus UI-Kennlinie von 100-60-einfach und 100-60-doppelt gegenübergestellt

Tabelle 6.8: Vergleich der Leitfähigkeit der Modellelektroden100-60-einfach und 100-60-doppelt

Modellelektrode	*Elektrodenschichtdicke µm*	*UI Steigung*
100-60-einfach	3	0,87
100-60-doppelt	6	0,96

Die Werte zeigen, dass die Dicke der Elektrode keinen wesentlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat und somit der dickenspezifische Widerstand keine geeignete Größe darstellt, um die Leitfähigkeit der Elektroden zu bewerten. Für den Protonenleitmechanismus bedeutet dies, dass wie bereits in den Impedanzspektren diskutiert, vermutlich keine rein ohmsche Protonenwanderung entsprechend der Elektronenleitung, sondern eher ein Transportmechanismus mit kapazitivem Anteil stattfindet.

Einschränkend muss gesagt werden, dass die Messungen nur für vollständig befeuchtete Membranen gelten. Bei Zerlegen der Zelle nach den Versuchsreihen wurde festgestellt, dass sich eine große Menge an Wasser in der Zwischenschicht angesammelt hat. Möglicherweise fand ein elektrochemischer Umsatz an der katalytischen Zwischenschicht, hervorgerufen durch geringe Gaspermeation, statt, was zu einer Wasserproduktion in der Zwischenschicht führte. Dies würde auch

erklären, warum die Referenzmessungen zum Teil niedrigere Leitwerte erzielten, da u.U. die unbeschichteten Membranen geringer befeuchtet wurden und sie dadurch zu einem höheren Gesamtwiderstand beitrugen. Bei dem Messaufbau war es leider nicht möglich, die Feuchte in der Zwischenschicht gezielt zu variieren, ohne maßgeblich die Leitung der Membrane zu beeinflussen. Der Einfluss von Wasser auf die Protonenleitfähigkeit der Elektrodenmaterialien wird im Folgenden ausgewertet.

6.6 Auswertung der Protonenleitung der Elektrodenmaterialien

Neben der Messung der Protonenleitfähigkeit der verwendeten Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit des Feuchtegehalts, diente der Messaufbau zusätzlich zur Überprüfung der Messergebnisse aus Kapitel 6.5. In Abbildung 6.15 sind die Impedanzspektren der einzelnen Messungen zusammengefasst.

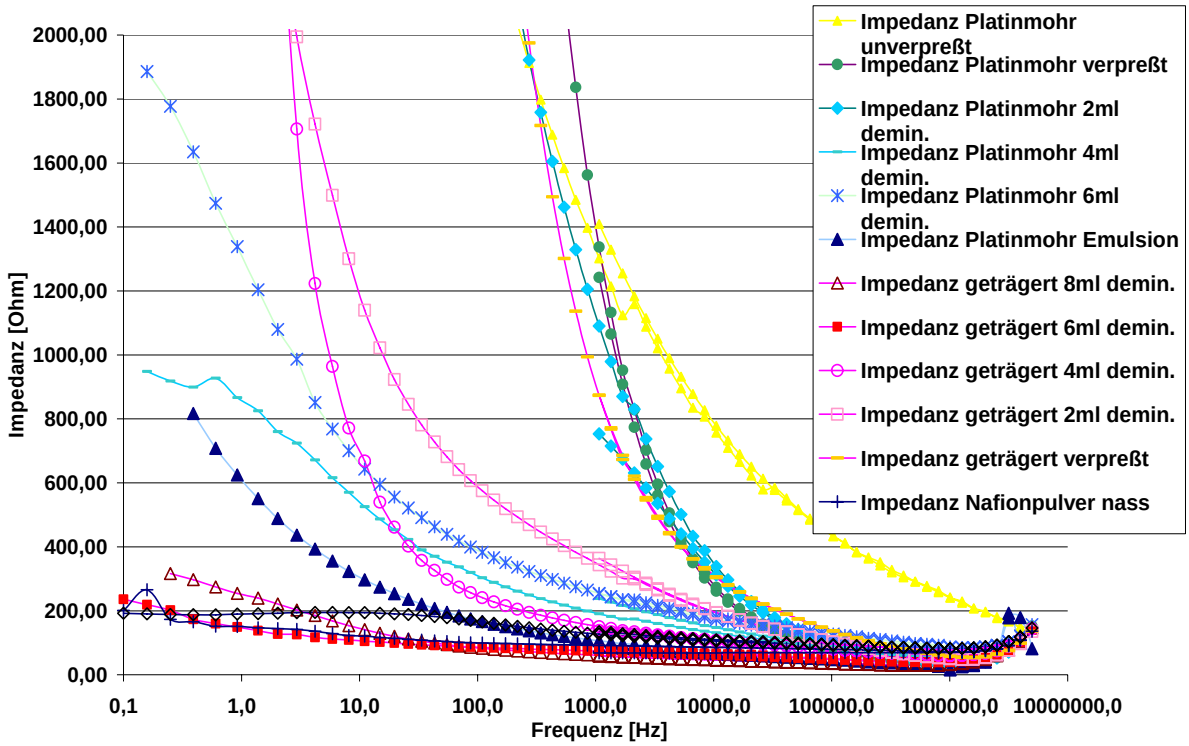

Abbildung 6.15: Vergleich der Impedanzen der Protonenleitung der Elektrodenmaterialien bei unterschiedlichen Feuchtegehalten

In Tabelle 6.9 erkennt man, dass analog zu den Impedanzmessungen der Vollzelle im Phasennulldurchgang keine Korrelation zwischen Befeuchtung und Änderung des Widerstandes erkennbar ist. Bei 1.000 Hz hingegen laufen die Impedanzen auseinander und nehmen mit zunehmendem Feuchtegehalt deutlich ab.

Tabelle 6.9: Vergleich der Impedanzwerte im Phasennulldurchgang, bei 1 kHz und Vergleich des DC Widerstand der Elektrodenmaterialien

Elektrodenmaterial	Impedanzwerte im Phasennulldurch-gang in Ohm	Impedanzwerte bei 1.000 Hz in Ohm	DC-Widerstand in Ohm
Platinmohr unverpresst	-	1.409	1.000
Platinmohr verpresst	11	1.337	1.136
Platinmohr 2ml demin.	28	1.090	300
Platinmohr 4ml demin.	48	160	256
Platinmohr 6ml demin.	85	254	62,5
Platinmohr 8ml demin.	13	106	58
Geträgert unverpresst	-	-	7.100
Geträgert verpresst	54	873	3.400
Geträgert 2ml demin.	48	363	440
Geträgert 4ml demin.	60	150	66
Geträgert 6ml demin.	40	74	24
Geträgert 8ml demin.	30	60	27

Die Impedanzwerte bei Phasennulldurchgang der unverpressten Proben sind nicht aufgeführt da durch Überlagerung mit induktiven Widerständen kein Phasennulldurchgang gemessen werden konnte.
Ebenso wie die in Kapitel 6.5 festgestellte Nichtlinearität des Widerstandes durch die Messung bei doppelter Beladung zeigt die Protonenleitung ein nicht ohmsches Verhalten durch einen kapazitiven Anteil. Dass es sich dennoch um einen realen Widerstand handelt wird deutlich, wenn der in der Messung aus Messspannung und Messstrom gebildete DC Widerstand berechnet wird. Er ist zusätzlich zu den Impedanzwerten in Tabelle 6.9 dargestellt. Die Werte der berechneten DC-Widerstände zeigen eine tendenzielle Übereinstimmung mit den Impedanzwerten bei niedrigen Frequenzen.

Aus den vorausgehenden Messungen wird deutlich, dass die Protonenleitung der verschiedenen Katalysatormaterialien nahezu identisch ist und daher nicht Grund für die stark unterschiedliche elektrochemische Aktivität bzw. Leistung der Elektroden und Katalysatortypen sein kann. Zur Eingrenzung des Effektes von geträgertem und ungeträgertem Katalysator auf Anode und Kathode wurden Vergleichsmessungen mit unterschiedlichen Katalysatoren auf der Anode gemacht. Abbildung 6.16 zeigt die Kennlinien bei Variation des Anodenkatalysators.

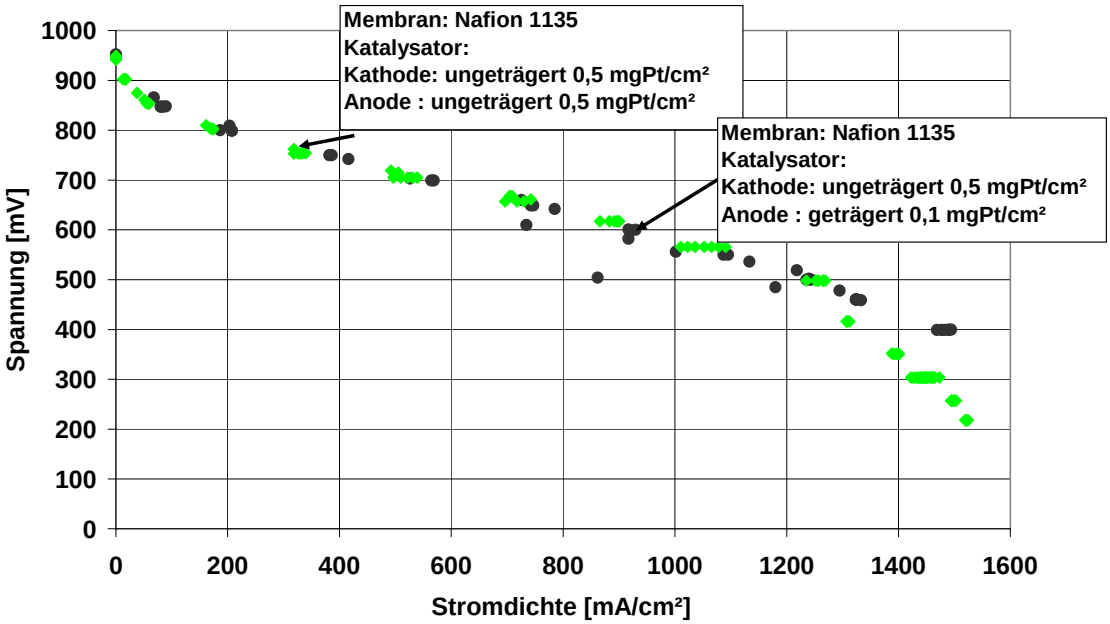

Abbildung 6.16: Kennlinienvergleich von geträgertem und ungeträgertem Katalysator auf der Anode

Die Kennlinien in Abbildung 6.16 zeigen bei gleicher Betriebsweise keinen Unterschied in der Zellperformance. Bei Variation des Kathodenkatalysators wie bei den Modellelektroden in Abbildung 6.10 sieht man hingegen einen deutlichen Leistungsunterschied. Eine mögliche Erklärung für ein unterschiedliches Verhalten der Katalysatoren auf Anode und Kathode könnte eine potentialabhängige Protonenleitung des Katalysators sein. Demzufolge muss, um vollständig auszuschließen, dass die Protonenleitfähigkeit der Katalysatoren bestimmend für die elektrochemisch aktive Oberfläche ist die Protonenleitung von Anode und Kathode einzeln bestimmt werden.

6.6.1 Potentialabhängige Protonenleitung

Abbildung 6.17 zeigt zusammenfassend die Messungen des ungeträgerten und geträgerten Katalysators in einem Diagramm. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in der Abbildung die offenen Zellspannungen der Messungen auf ein Niveau gezogen.

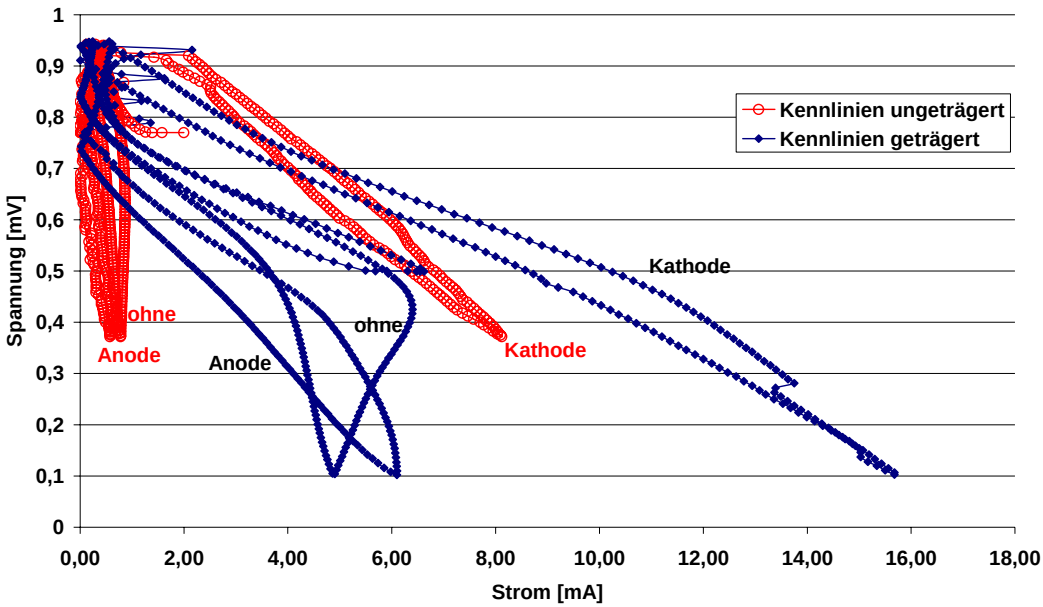

Abbildung 6.17: Vergleich der potentialabhängigen Protonenleitung von voll befeuchtetem geträgerten und ungeträgerten Katalysator

Vergleicht man die Kennlinien der Katalysatortypen erkennt man einen flacheren Verlauf aller geträgerten Kennlinien gegenüber den ungeträgerten. Überträgt man die Ergebnisse auf den Brennstoffzellenbetrieb müsste die Performance der Elektroden mit geträgerten Katalysatoren über der der Elektroden mit ungeträgerten liegen, was aber genau umgekehrt der Fall ist.

Aus den vorausgegangenen Messungen der Protonenleitung von Elektrodenschicht und Elektrodenmaterialien ergibt sich kein Anhaltspunkt, dass die Protonenleitung der limitierende Effekt für die Ausbildung des Dreiphasengebietes ist. Dies gilt jedoch nur für befeuchtete Elektroden. Im trockenen Zustand besitzen die Materialien keine Protonenleitung. Des Weiteren haben die Messungen gezeigt, dass der Leitmechanismus in der Elektrode, sofern er über den Katalysator abläuft, nicht auf einem rein ohmschen Widerstand basiert, sondern einen wesentlichen kapazitiven Anteil besitzt. Dies kann bedeuten, dass die Leitung nicht durch das Material, sondern als Transportmechanismus mit endlicher Geschwindigkeit über die Oberfläche des Materials stattfindet. Voraussetzung ist immer, dass Wasser in der Elektrode vorhanden ist.

6.7 Elektronenwiderstände der Katalysatoren

Aus den vorausgegangenen Kapiteln wurde deutlich, dass die Protonenleitung der Katalysatoren nicht Ursache für den Leistungsunterschied der Modellelektroden ist. Aus den Randbedingungen des Dreiphasengebiets ist, neben der Gaszugänglichkeit die in dieser Arbeit nicht betrachtet wird, die Elektronenleitung der Elektrode von Bedeutung. Messaufbau und Messergebnisse zur Bestimmung der Elektronenleitung sind in Kapitel 4.7 und 5.6 beschrieben. Die Auswertung der Elektronenleitung erfolgt aus den Werten der Impedanzmessungen und dem Gleichstromwiderstand berechnet aus angelegter Spannung und geflossenem Strom während der Impedanzmessung. Die Bestimmung des Elektronenwiderstandes erfolgte analog zur Auswertung der Protonenleitung. In Abbildung 6.18. sind die Impedanzwerte der Messungen der geträgerten und ungeträgerten Katalysatoren zusammenfassend dargestellt.

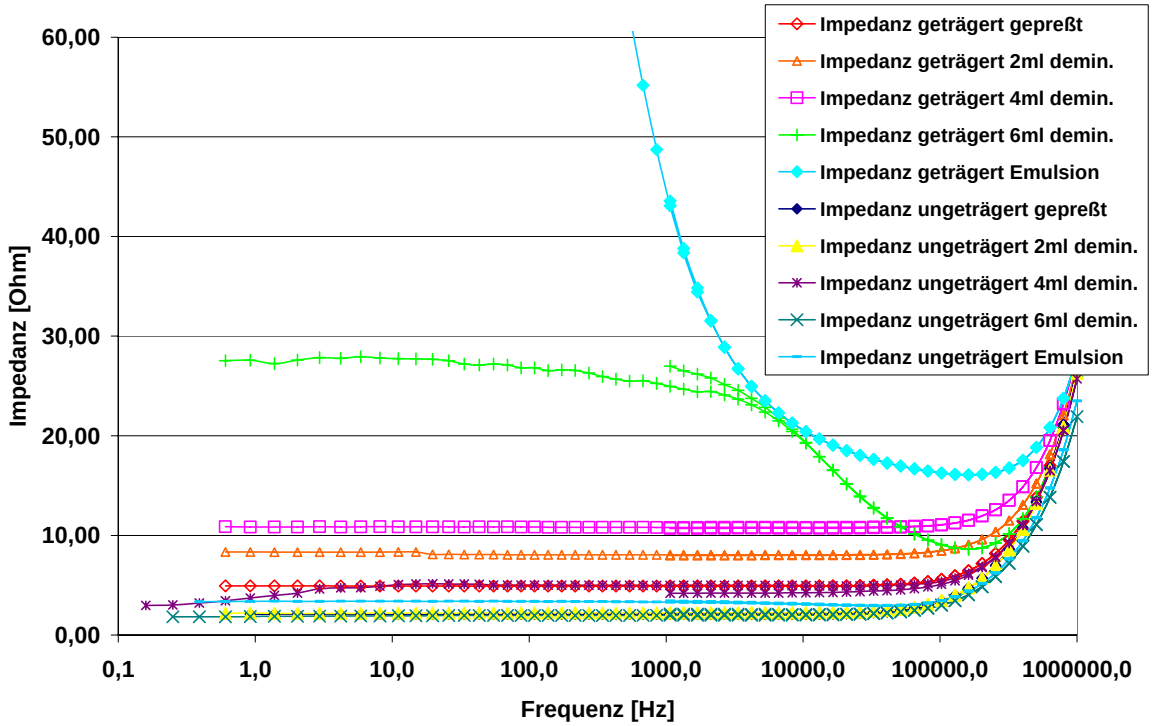

Abbildung 6.18: Vergleich der Elektronenleitfähigkeit durch die Impedanzverläufe der verschiedenen Katalysatortypen bei unterschiedlichem Feuchtegehalt

Ein deutlicher Unterschied ist im Verlauf der Impedanzen der beiden Katalysatoren im voll befeuchteten Zustand zu sehen. Im Gegensatz zur Protonenleitung in Kapitel 6.6, verhält sich die Elektronenleitung der Katalysatoren bei Wasserzugabe unterschiedlich. Nur bei den Proben mit geträgertem Katalysator variiert die Leitung mit dem Wassergehalt. Im Gegensatz zur Protonenleitung nimmt die Elektronenleitung mit zunehmendem Wassergehalt ab und nicht zu. Die Impedanz steigt im niederfrequenten Bereich sprunghaft ab einem bestimmten Wassergehalt an. Der ungeträgerte Katalysator zeigt keinen Anstieg der Impedanz mit zunehmendem Wassergehalt. In Tabelle 6.10 sind die Impedanzwerte bei hohen und niedrigen Frequenzen, sowie der DC-Widerstand aufgeführt.

Tabelle 6.10: Elektronenwiderstand des Elektrodenmaterials in Abhängigkeit des Wassergehalts

Elektrodenmaterial	Impedanzwerte im Phasennulldurchgang in Ohm	Impedanzwerte bei 1.000 Hz in Ohm	DC-Widerstand in Ohm
Ungeträgert verpresst	-	2,2	1,8
Ungeträgert 2ml demin.	-	2,1	1,9
Ungeträgert 4ml demin.	-	4,99	3
Ungeträgert 6ml demin.	-	1,9	2
Ungeträgert 8ml demin.	-	3,3	1,5
Geträgert verpresst	5,37	4,92	4,2
Geträgert 2ml demin.	8,32	8,06	6,8
Geträgert 4ml demin.	11,09	10,81	9
Geträgert 6ml demin.	9,55	24,96	40
Geträgert 8ml demin.	16,07	50	125

In Tabelle 6.10 sind drei wesentliche Effekte zu erkennen.

I. Bei den Messungen des ungeträgerten Katalysators wurde wie bei ohmschen Widerständen erwartet keine Phasenverschiebung gemessen. Erst bei sehr hohen Frequenzen trat eine Verschiebung infolge von Induktivitäten der Messleitung auf. Aufgrund dessen konnte in Tabelle 6.10 kein Wert für den Phasennulldurchgang angegeben werden. Der Wert des Widerstandes ist über den gesamten Messbereich wie in Abbildung 6.18 zu erkennen ist nahezu konstant.

II. Vergleicht man den DC-Widerstand der unbefeuchteten Katalysatoren ist der Widerstand des ungeträgerten Katalysators deutlich geringer. Dieser deckt sich mit den in der Literatur angegebenen Werten für Platin und Graphit wie in Kapitel 2.3.1 angegeben.

III. Ein weiterer Effekt ist die starke Zunahme der Impedanz im niederfrequenten Bereich und des DC- Widerstandes für geträgerte Proben mit hohem Wassergehalt. Wie in Kapitel 6.6 zeigt die Leitung einen kapazitiven Anteil, was deutlich wird, wenn wie in Abbildung 6.19 die Phase im Impedanzspektrum mit dargestellt wird.

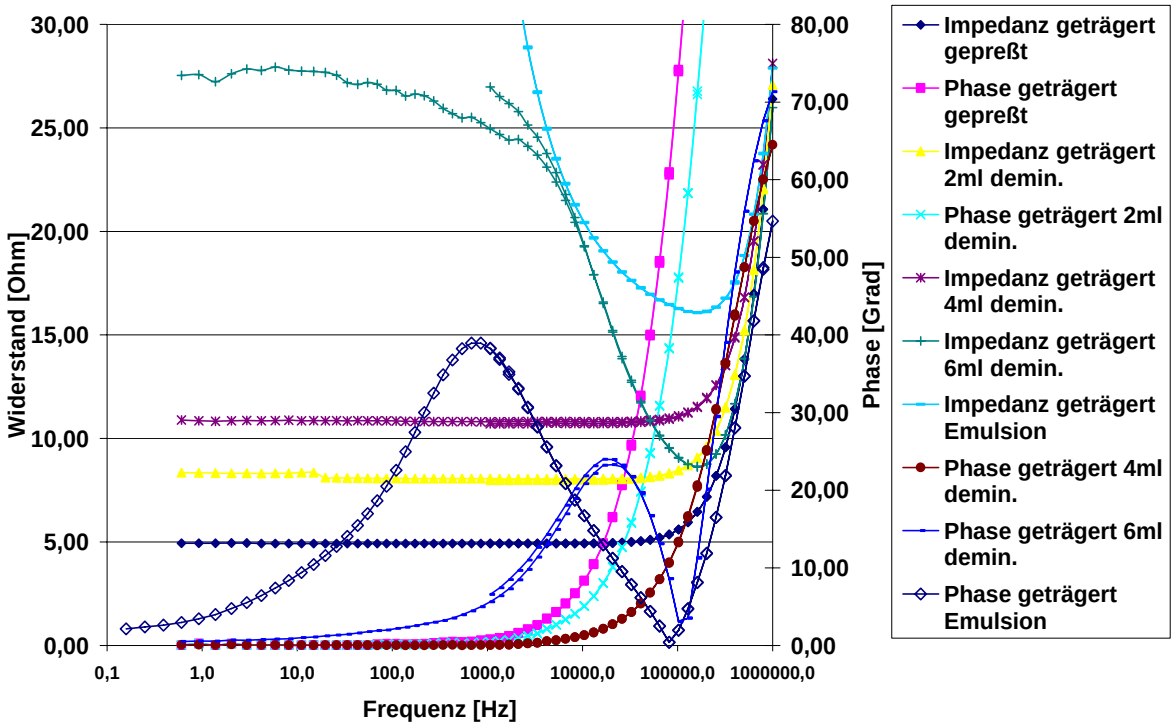

Abbildung 6.19: Vergleich von Impedanz und Phase der Elektronenleitung des geträgerten Katalysators bei unterschiedlichem Feuchtegehalt

Der Verlauf des Impedanzspektrums der Messung ähnelt dem Verlauf einer gesamten Brennstoffzelle. Vergleicht man den Verlauf des Impedanzspektrums der Elektronenleitung der Probe „Geträgert Emulsion“ in Abbildung 6.19 mit dem Spektrum der Modellelektrode „20-80“ in Abbildung 6.11 zeigt sich, abgesehen von den Absolutwerten, eine gute Übereinstimmung im Verlauf der Phasen und Impedanzen. Besonders auffallend sind die Phasenverschiebung und die Impedanzzunahme im Frequenzbereich zwischen 100 und 1.000 Hz. Sowohl die Messungen der Modellelektroden als auch die Messungen des Elektronenwiderstandes zeigen für die geträgerten Katalysatoren einen starken Anstieg der Impedanzen in diesem Bereich.

6.7.1 Messung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenwiderstände

Eine Erklärung für die unterschiedliche Elektronenleitfähigkeit der Katalysatoren bei Zugabe von Wasser ist in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Ist die Oberfläche des Katalysators eher Hydrophob bildet sich eine Art Verbundmaterial aus Katalysator als Füllstoff und Wasser als Matrixstoff. Um diese Modellvorstellung zu bestätigen, müsste die Elektronenleitung in eine Leitung in der Matrix und im Füllstoff aufgeteilt werden können. Da eine reine Elektronenleitung in Wasser nahezu auszuschließen ist (siehe Unterkapitel von 2.3.1) muss es sich bei dem Leitmechanismus auf einem auf Ionenleitung basierenden Mechanismus handeln. Da wie in Kapitel 2.3 beschrieben, die Temperaturabhängigkeit von Ionen- und Elektronenwiderstand gegenläufig ist, wurden zusätzliche Messungen mit befeuchteten Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (siehe Kapitel 5.6.2). In den Abbildungen 6.20 - 6.22 sind die Impedanzwerte von demineralisiertem Wasser, trockenem und befeuchtetem Elektrodenmaterial über der Temperatur aufgetragen.

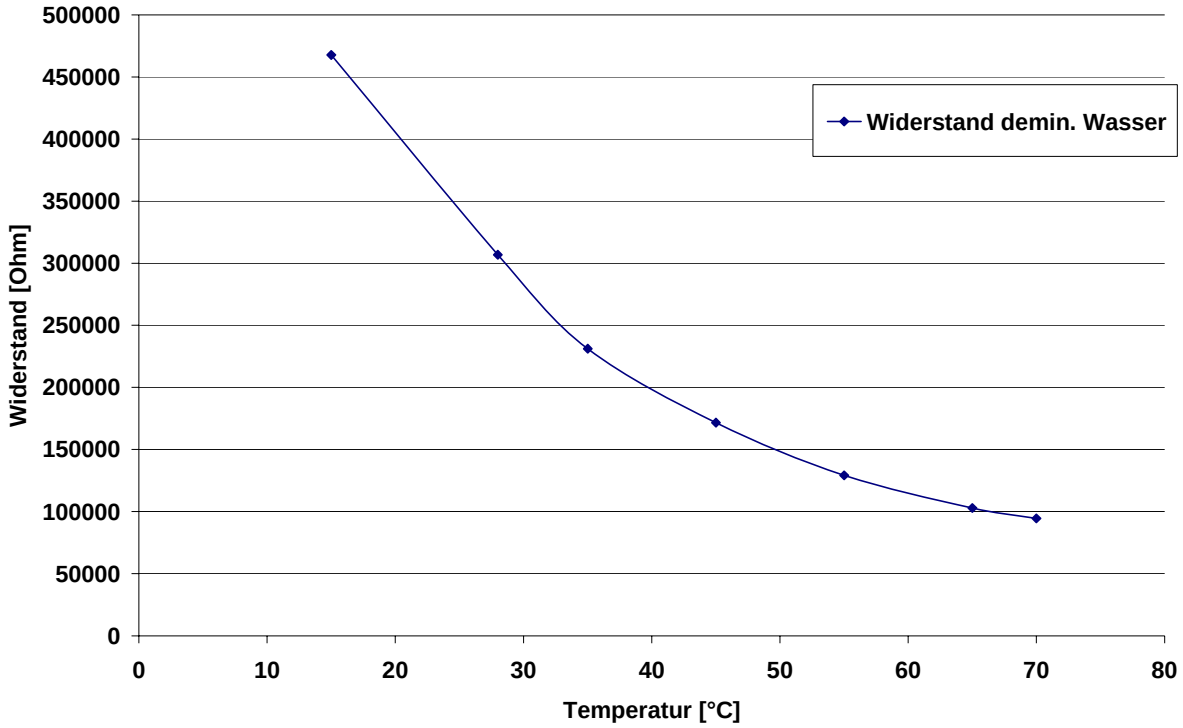

Abbildung 6.20: Verlauf des Widerstandes von demineralisiertem Wasser in Abhängigkeit der Temperatur

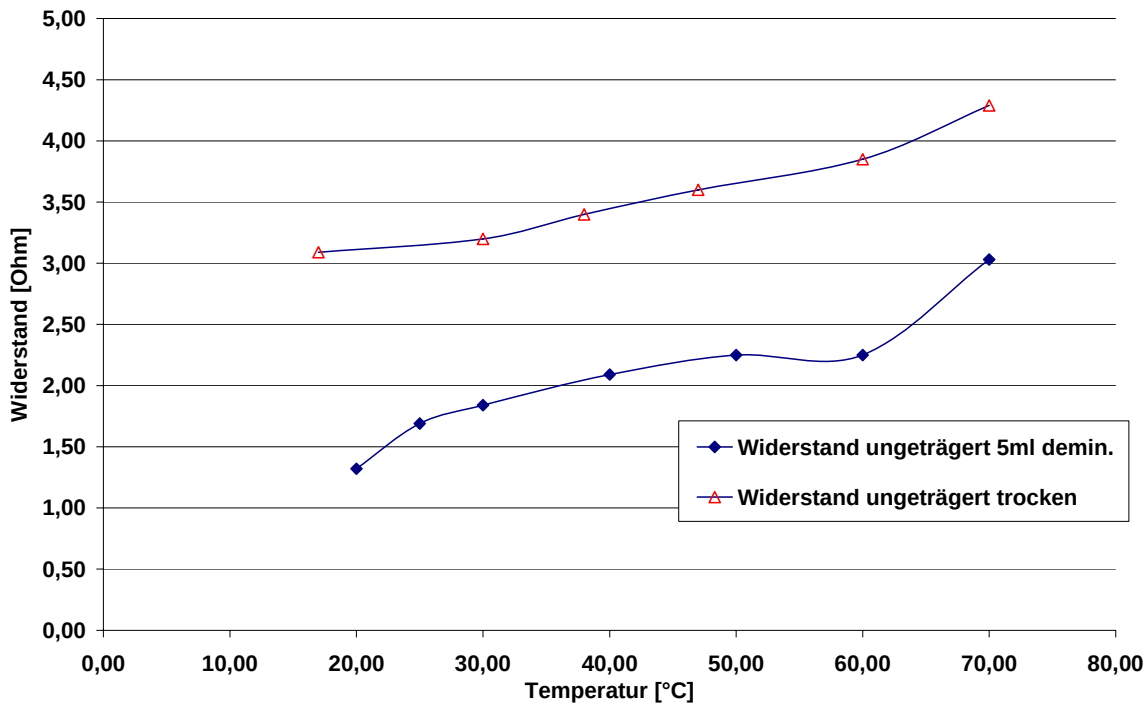

Abbildung 6.21: Vergleich des Verlaufs der Widerstände von trockenem und befeuchtetem ungeträgertem Katalysator in Abhängigkeit der Temperatur

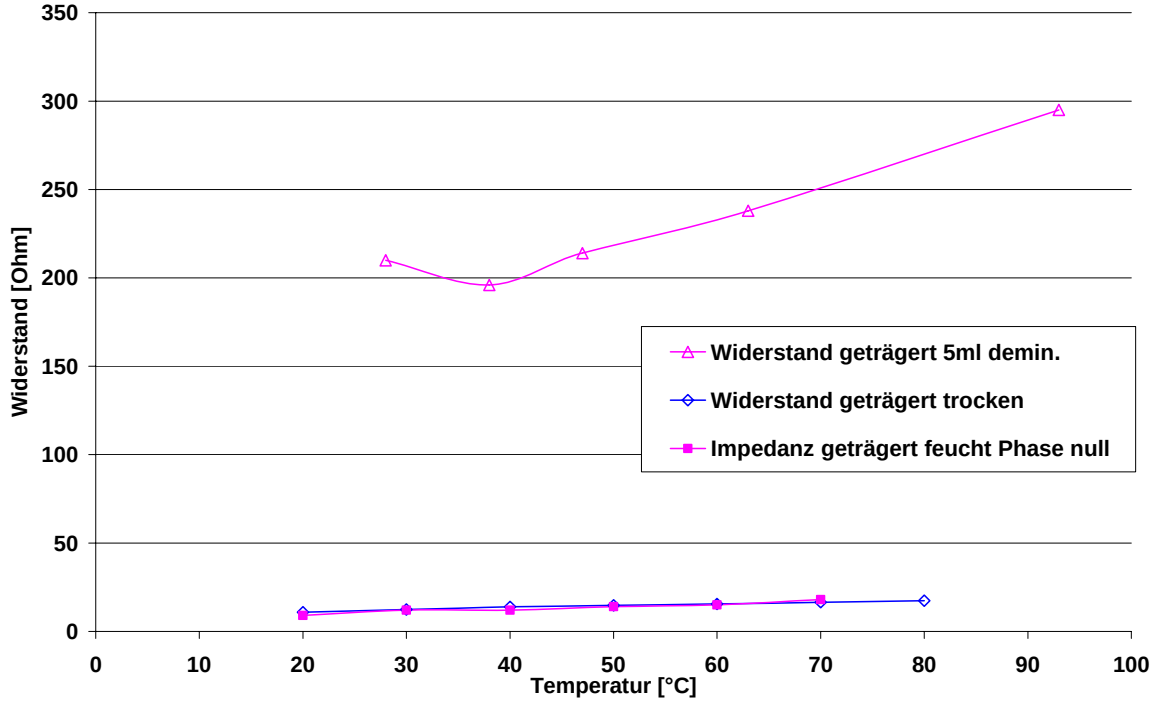

Abbildung 6.22: Vergleich des Verlaufs der Widerstände von trockenem und befeuchtetem geträgertem Katalysator in Abhängigkeit der Temperatur mit eingezeichnetem feuchtem Widerstand im Phasennulldurchgang

In das Diagramm 6.22 ist zusätzlich der Widerstand der befeuchteten Messung im Phasennulldurchgang eingezeichnet. Man kann deutlich erkennen, dass der Widerstand deckungsgleich mit dem trocken gemessenen Widerstand verläuft. Hieraus lässt sich schließen, dass die Impedanz des befeuchteten geträgerten Katalysators sich in einen rein ohmschen Elektronenwiderstand und in einen mit kapazitiv anteiligem Ionenwiderstand aufteilen lässt. Dies muss bedeuten, dass sich

die Impedanz des befeuchteten Katalysator aus den Einzelwiderständen von trockenem Katalysator und demin. Wasser berechnen lässt und daraus Rückschlüsse auf die Struktur nach den Modellen in Kapitel 2.3 möglich sind.

Im Folgenden werden die Gesamtwiderstände für den befeuchteten, geträgerten Katalysator nach den in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Modellen für Verbundmaterialien berechnet. In Tabelle 6.12 sind die Widerstandswerte bei 20°C übertragen. Als Volumenanteile ν sind für den Katalysator ν_f = 0,1 und für Wasser ν_m = 0,9 entsprechend der Menge an demineralisiertem Wasser zum Katalysatorpulver eingesetzt.

Tabelle 6.12: Widerstände bei 30° C

	geträgert trocken	demin. Wasser	geträgert feucht
Widerstand *R* in Ohm	21,24	306.870	210

Berechnet man den seriellen Widerstand für „geträgert feucht“ nach Gleichung 2.14 erhält man mit 200.900 Ohm gegenüber dem experimentellen Wert mit 210 Ohm einen um Größenordnungen zu hohen Widerstand. Berechnet man den parallelen Widerstand nach Gleichung 2.15 erhält man mit 150 Ohm nahezu den experimentellen Wert. Das Modell, „Geometric Mean“ ergibt mit 110.649 Ohm und das Modell von Eucken mit 264.079 Ohm einen zu hohen theoretischen Widerstandswert. Die Erhöhung des Widerstandes des befeuchteten geträgerten Katalysators lässt sich folglich annähernd mit einer Parallelschaltung des Widerstandes von Wasser und Katalysator beschreiben. Das bedeutet für die Struktur, dass Leitpfade innerhalb des Katalysators noch vorhanden sein müssen und die einzelnen Katalysatorpartikel nicht vollständig durch eine Wasserschicht getrennt voneinander vorliegen.

In Diagramm 6.23 ist der parallel berechnete Widerstand im Vergleich zu den Widerständen im befeuchteten und trockenem Zustand des Katalysators mit aufgetragen.

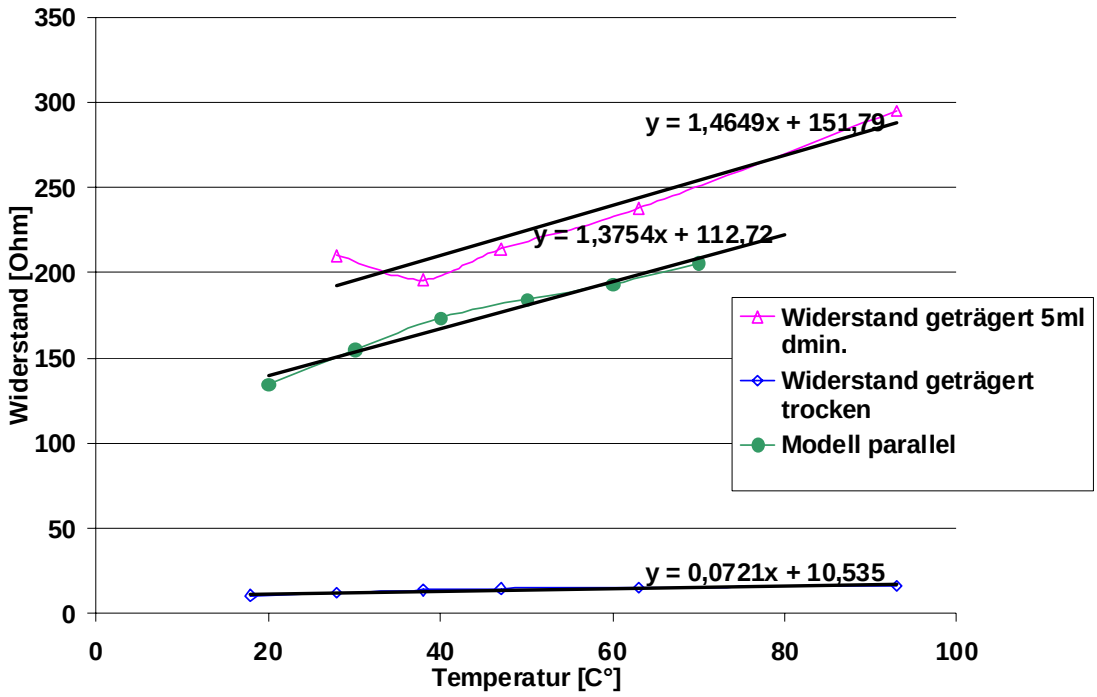

Abbildung 6.23: Berechneter paralleler Modellwiderstand im Vergleich zu den experimentell ermittelten Widerständen

In dem Diagramm kann man eine gute Übereinstimmung des berechneten Widerstandes mit dem gemessenen Widerstand erkennen. Neben den Absolutwerten liegt auch die Steigung des Verlaufs im gleichen Bereich.

6.8 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden

Die Auswertung der Ergebnisse aus Kapitel 6.5 und 6.6 haben gezeigt, dass die Protonenleitung nicht ausschlaggebend für die Größe des Dreiphasengebietes ist. Aus den Deckschichtdigrammen, ausgewertet in Kapitel 6.4, konnte keine Aussage auf die Größe des Dreiphasengebietes in Bezug auf die Performance der Brennstoffzelle gewonnen werden. Bezieht man die Ergebnisse aus den Kapiteln 6.5 und 6.6 mit in die Untersuchung der Deckschichtdiagramme ein, erklären sich die Messergebnisse dadurch, dass bei hinreichender Protonenleitung alle Katalysatorpartikel in der Elektrode angebunden und somit die freie Platinoberfläche gemessen wird. Die Elektronenleitung spielt eine untergeordnete Rolle in dieser Messung, da auch bei hohem Elektronenwiderstand bei den gemessenen Scanraten kein Einfluss zu erwarten ist.

Die Auswertung aus Kapitel 6.7 zeigt, dass die Elektronenleitung der geträgerten Katalysatoren bei Befeuchtung mit Wasser stark abnimmt.

Wenn die Elektronenleitung der dominierende Effekt der Leistung der Brennstoffzelle ist, so müssten die Kennlinien der verschiedenen Katalysatoren durch Einbezug der aus Kapitel 6.3 gewonnenen Hauptwiderstände aus Tabelle 6.4 ineinander übergeführt werden können. Bezogen auf die Modellelektrode 100-60 können durch Abzug der Hauptwiderstände von geträgert 60% und geträgert 20% vom Hauptwiderstand 100-60 Korrekturwiderstände für die Katalysatortypen berechnet werden. In Tabelle 6.12 sind die Korrekturwiderstände aufgeführt.

Tabelle 6.12: Korrekturwiderstände

Katalysator	Korrekturwiderstand in mOhm
Geträgert 20%	29
Geträgert 60%	15,5

Korrigiert man die Kennlinie der Modellelektrode 100-60 aus Abbildung 6.10 (Vergleich der leistungsfähigsten Modellelektroden untereinander) mit den Korrekturwiderständen erhält man die in Abbildung 6.24 dargestellten Kennlinien.

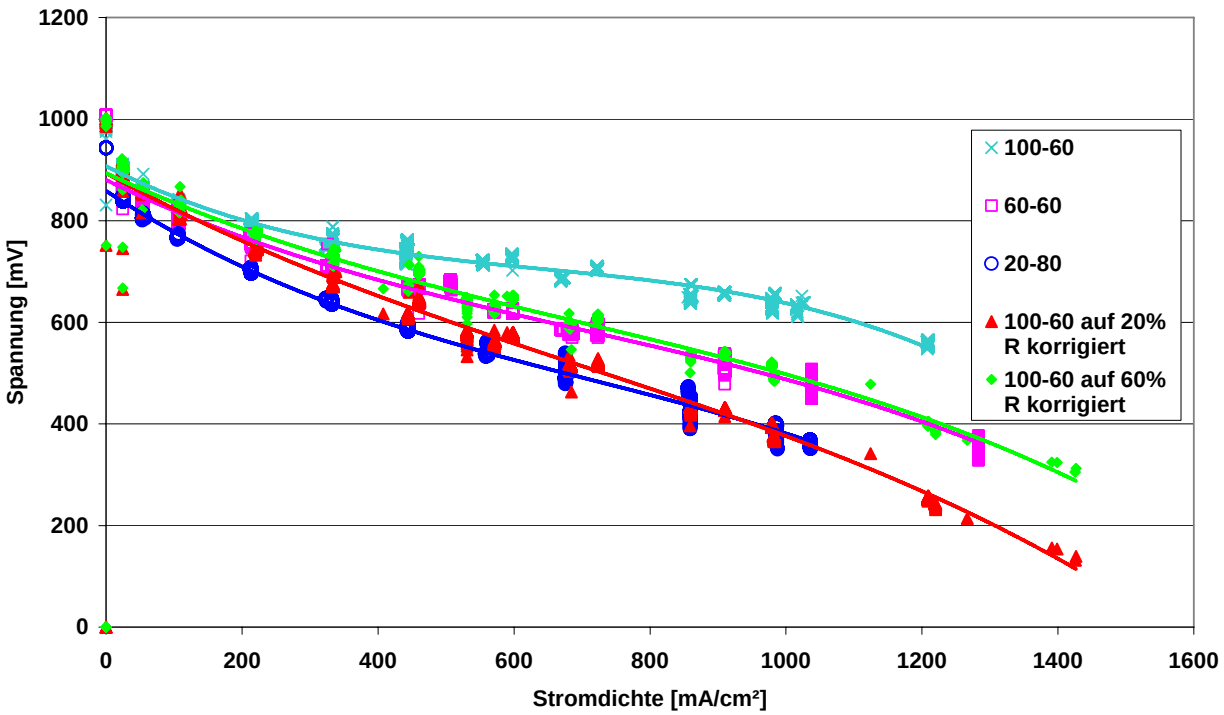

Abbildung 6.24: Vergleich der widerstandskorrigierten Kennlinien

Die widerstandskorrigierten Kennlinien liegen sehr nahe an den gemessenen Kennlinien der Modellelektroden. Hieraus wird deutlich, dass die Elektronenleitung eine entscheidende Rolle für die Performance der Elektroden spielt.

Unter Einbezug der Elektronenleitung lässt sich die Verbesserung der Kennlinien innerhalb einer Katalysatorcharge nicht direkt erklären. Wie in Kapitel 6.1.1 dargestellt, steigt aufgrund einer Perkolationsgrenze ab einem bestimmten Nafion®gehalt die Performance sprunghaft an. Hierfür kann es zwei Gründe geben.

1. Eine erhöhte Protonenleitung von Wasser, verursacht durch den zweiten Wien Effekt, tritt erst bei genügend hoher lokaler Stromdichte auf. Abbildung 5.23 zeigt eine Impedanzmessungen der Protonenleitung von demineralisiertem Wasser nach längerer Belastung und direkt nach offener Zellspannung. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Impedanz und somit der Protonenwiderstand von Wasser bei Nichtbelastung und wahrscheinlich auch bei nur geringer Belastung stark zunimmt. Für die Kennlinie bedeutet dies, dass im Bereich geringer Belastung der Effekt der Oberflächenvergrößerung durch eine verbesserte Protonenleitung aufgrund der Elektrolyt-Perkolationsschwelle gegenüber dem zweiten Wien Effekt dominiert und entsprechend zu einer höheren Gesamtperformance führt.
2. Da der Festelektrolyt stark hydrophil ist und Wasser wie ein Schwamm aufnehmen kann, kann er überschüssiges Wasser aus der Elektrode als Drainage abführen und dadurch indirekt die Elektronenleitung durch Abführen des Wassers von der Katalysatoroberfläche positiv beeinflussen. Dies unter der Voraussetzung, dass die Elektrolytpartikeln in Kontakt stehen bzw. in direkter Nähe zueinander liegen.

6.9 Bedeutung der Erkenntnisse für die Struktur der PEFC bei unterschiedlichen Einsatzbedingungen und Anforderungen

In den folgenden Unterkapiteln wird versucht die gewonnenen Erkenntnisse auf die unterschiedlichen Einsatzbedingungen und Anforderungen zu übertragen, um eine

mögliche Optimierung der Elektrodenstruktur durchführen und Vorhersagen für optimale Strukturen bei veränderten Betriebsbedingungen geben zu können.

6.9.1 Zelltemperaturen bis 80°C

Die Messungen zeigen, dass die Protonenleitung auch bei Verwendung von geträgertem Katalysator und Nafion® in der Elektrode nicht der limitierende Effekt ist, sondern dass bei Vorhandensein von Wasser, was in der Regel bei Einsatztemperaturen bis 80°C der Fall ist, der Elektronenwiderstand in der Elektrode stark ansteigt.

Für die Struktur der Elektrode bedeutet dies, dass verhindert werden muss, dass Wasser zwischen Katalysatorpartikel eindringen kann. Insbesondere sollte der geträgerte Katalysator in der Elektrode möglichst fest in Kontakt miteinander in einer Matrix verbunden sein. Bei nass hergestellten Elektroden übernimmt die Binderfunktion der flüssige Elektrolyt, der nach Abdampfen der Lösemittel ein festes Elektrolytnetzwerk bildet. Für trocken hergestellte Elektroden muss ein Additiv gefunden werden, dass im Herstellprozess eine feste poröse Struktur mit dem Katalysator bildet.

6.9.2 Degradationsverhalten

Ein wesentlicher Punkt der PEFC für eine Kommerzialisierung ist neben der Wirtschaftlichkeit die Langzeitstabilität. Die Anforderungen hierfür sind je nach Anwendungsgebiet stark unterschiedlich. Für mobile Anwendungen wird eine Lebensdauer von etwa 6000 Stunden verlangt, was mit der Lebensdauer eines PKW Verbrennungsmotors vergleichbar ist. Für Anwendungen im stationären Betrieb sind Lebenszyklen bis 40.000 Stunden angesetzt. Als zulässige Degradationgrenze der Leistung wird meist ein Wert von 20% unter der Ausgangsleistung angenommen. Das entspricht bei einer Laufzeit von 6000 Stunden einer Degradation der Zellspannung um etwa 20 µV/h. Messungen mit vom DLR hergestellten MEAs haben innerhalb einer Langzeitstudie [81] gezeigt, dass bereits innerhalb 1000 Stunden die Leistung um mehr als 20% gefallen ist. Während der Messung wurden laufend Impedanzspektren aufgenommen. Abbildung 6.25 zeigt den Verlauf der Zellspannung und Abbildung 6.26 die aufgenommenen Impedanzspektren über die Zeit.

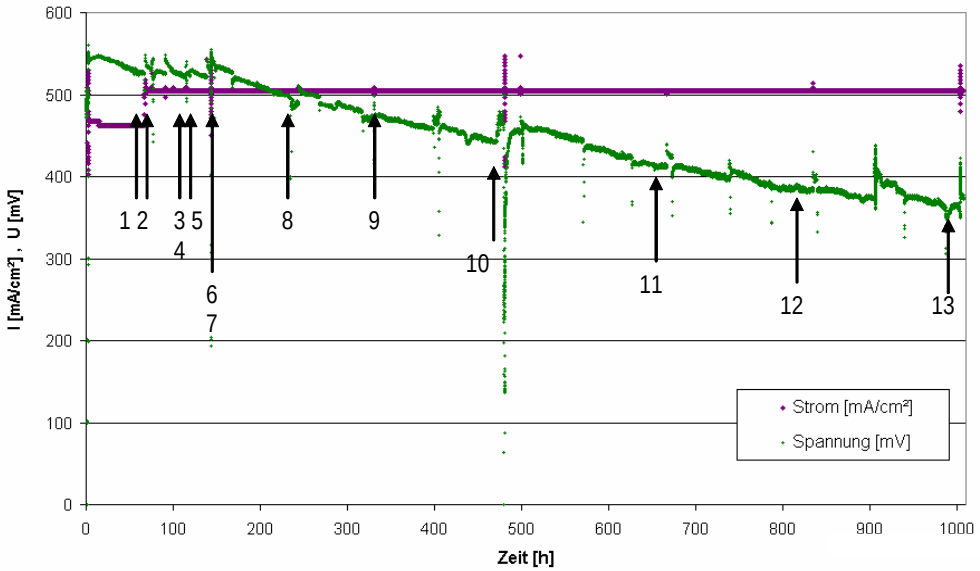

Abbildung 6.25: Verlauf der Zellspannung über 1000 Stunden mit eingetragenen Zeitpunkten von Impedanzmessungen

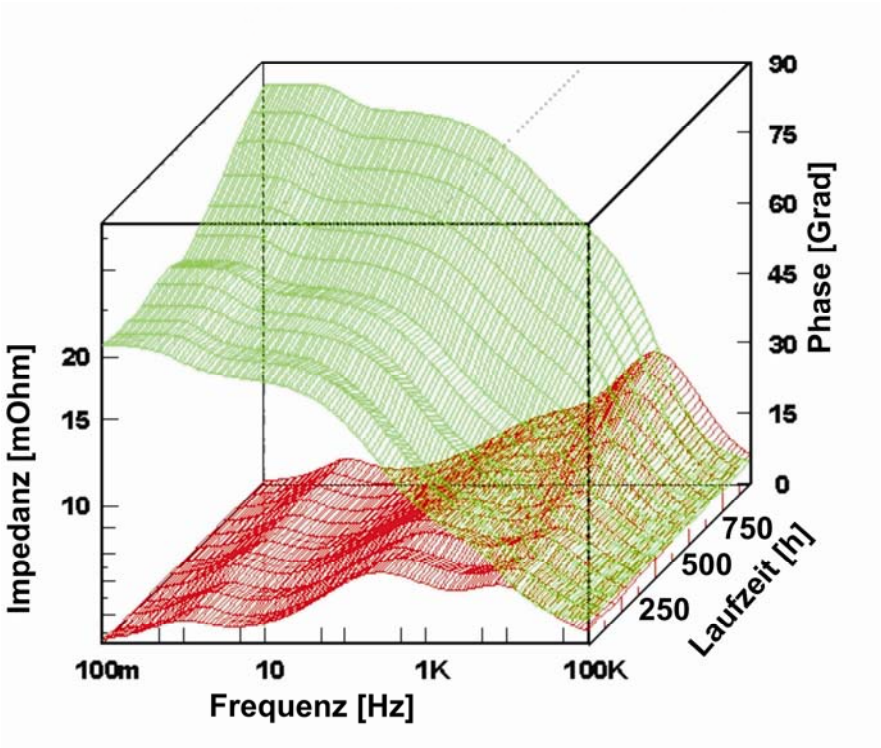

Abbildung 6.26: Verlauf der Impedanzspektren über die Laufzeit

Es ist deutlich ein Ansteigen der Impedanz im Frequenzbereich bei 10.000 Hz zu erkennen.

Die Elektroden der MEAs wurden aus geträgertem Katalysator mit 20 gew% PTFE Anteil hergestellt. Nach 1000 Stunden wurde die Messung abgebrochen und zu einem späteren Zeitpunkt mit der gleichen MEA fortgesetzt. Beim Vergleich der Impedanzspektren direkt vor Abschaltung und nach Wiederinbetriebnahme erkennt man im Spektrum vor der Abschaltung analog zu Kapitel 6.7, einen Impedanzverlauf mit großer Phasenverschiebung im Bereich 100-10.000 Hz. Im Spektrum nach Wiederinbetriebnahme der Zelle fällt, wie in Abbildung 6.27 deutlich zu erkennen ist, die Impedanz in diesem Bereich fast wieder auf ihren Ursprungswert zurück.

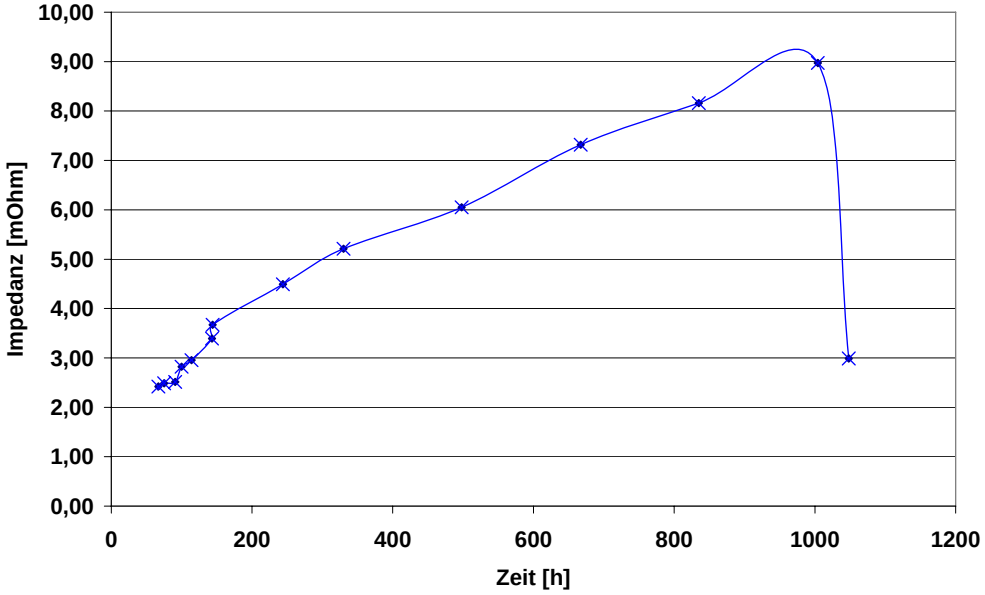

Abbildung 6.27: Verlauf der Impedanz bei 10.000 Hz vor Abschalten und nach Wiederinbetriebnahme

Die Leistung der Zelle fällt allerdings bereits nach wenigen Tagen wieder auf das Niveau von vor der Abschaltung ab. XPS Messungen von MEAs mit PTFE in der Elektrode zeigen nach Betrieb eine geringere Konzentration von PTFE an der Elektrodenoberfläche [82]. Dass es sich bei der gemessenen Degradation um keinen Effekt der Gasdiffusion handelt, wird aus der Auswertung der Impedanzspektren sichtbar, die im Bereich der Gasdiffusion nur eine geringe Zunahme der Widerstände zeigen. Ein möglicher Effekt der Degradation ist, dass der geträgerte Katalysator durch zunehmende Wasserbenetzung infolge der PTFE Degradation eine schlechtere Elektronenleitung aufweist. Durch die Trocknung der MEA zwischen den Betriebszeiten verbesserte sich die Elektronenleitung der Elektrode wieder. Nach Inbetriebnahme sank die Elektronenleitung aufgrund des geringeren PTFE Gehalts anschließend schneller als zu Beginn der Messung. Für die Verbesserung des Langzeitverhaltens gelten für die Struktur der MEAs die gleichen Bedingungen wie in Kapitel 6.10. Zusätzlich muss die Struktur über die Betriebszeit stabil bleiben.

6.9.3 Flüssigmethanolbetriebene PEFCs (DMFCs)

Neben der wasserstoff- bzw. reformatbetriebenen PEFC hat die DMFC gute Chancen vor allem im Bereich kleiner Leistungen eine Marktdurchdringung zu erreichen. Bei der DMFC wird im Gegensatz zur wasserstoffversorgten PEFC ein Gemisch aus Wasser und Methanol der Anode zugeführt. Messungen mit unterschiedlichen Katalysatoren haben gezeigt, dass auf der Anode nur ungeträgerte Katalysatorsysteme ausreichende Performance zeigen (siehe Abbildung 6.28) [83].

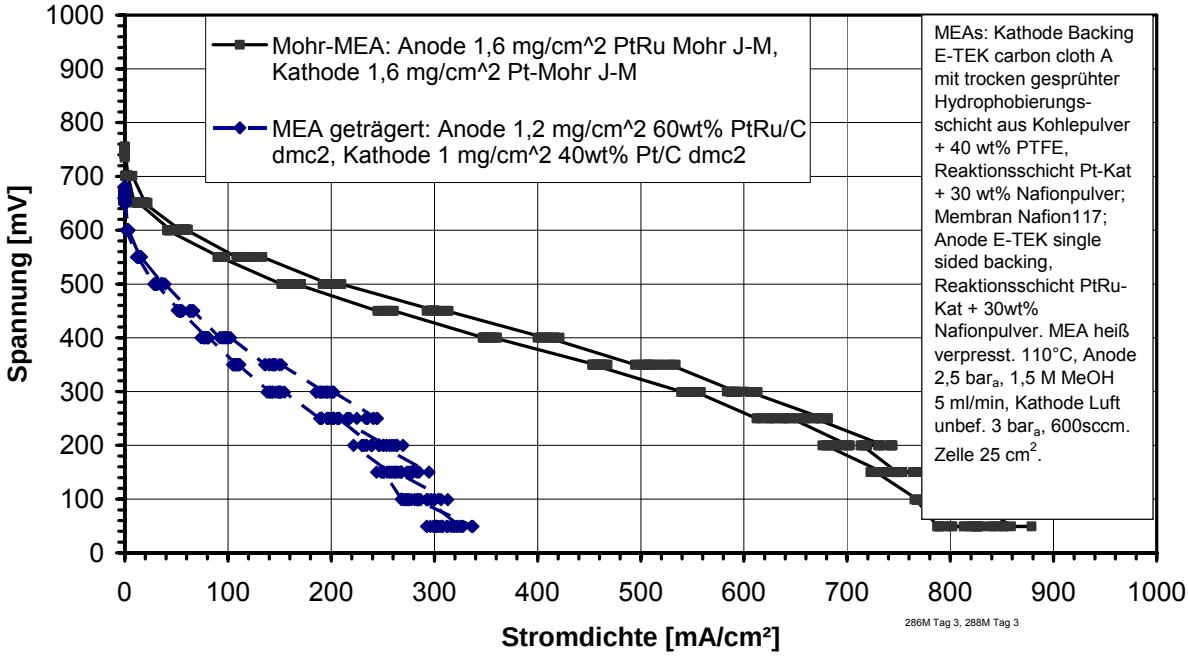

Abbildung 6.28: Vergleich von geträgertem und ungeträgertem Katalysator in DMFC Elektroden

Ein Grund hierfür könnte die schlechte Elektronenleitung von geträgertem Katalysator bei Benetzung mit Wasser sein. Zusätzlich zu den Messungen mit flüssig versorgten DMFCs gibt es Versuche das Wasser-Methanol Gemisch der Anode gasförmig bereitzustellen. Die Messungen zeigen bei sonst gleichen Betriebsbedingungen eine leicht höhere Performance der gasförmig betriebenen DMFC. Dies wird auf einen besseren Methanoltransport durch die Gasphase

gegenüber der Flüssigphase zurückgeführt [84]. Möglich ist aber auch, dass dies aufgrund der besseren Elektronenleitung der Anode im gasförmigen Betrieb der Fall ist. Ebenso auffallend ist, dass DMFC-Elektroden schnellere Degradationserscheinungen als PEFC-Elektroden zeigen was darauf zurückzuführen wäre, dass der Katalysator auf der Anode im Wasser-Methanolgemisch „gekocht“ wird und dadurch seine Oberflächeneigenschaft in Bezug auf die Benetzungseigenschaft schneller verändert.

6.9.4 Zelltemperaturen bis 140°C (Midtemperatur PEFC)

Ein Entwicklungsziel der PEFC ist es, die Betriebstemperatur auf den Bereich zwischen 120°C bis 140°C zu erhöhen. Die Vorteile sind neben der höheren chemischen Aktivität, eine Erhöhung der CO Toleranz der Katalysatoren, sowie ein höheres Temperaturgefälle zur Umgebungstemperatur was zu einer Vereinfachung der Wärmeabgabe führt. Zusätzlich spielt der Wasserhaushalt keine entscheidende Rolle mehr, da kein Flüssigwasser in den Elektroden bei Betriebsdrücken unter zwei bar absolut vorhanden ist. Grundvoraussetzung für höhere Betriebstemperaturen ist die Entwicklung eines quasi wasserfrei protonenleitenden Elektrolyten. Hierzu gibt es verschiedene Ansätze [35-37]. Für die Elektrode bedeutet dies, dass aufgrund fehlenden flüssigen Wassers, keine Protonenleitung ohne zusätzlichen Elektrolyten in der Elektrode vorhanden ist. Daher muss wie bei kommerziell hergestellten Elektroden, wie in Kapitel 3.1.1 aufgeführt, Elektrolyt in die Elektrode eingebracht werden. Für das DLR Herstellverfahren bedeutet dies, dass die in Kapitel 6.1.2 dargestellten Ergebnisse der Perkolationsgrenzen für verschiedene Katalysatorsysteme in die Herstellung von Elektroden einfließen müssen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Ziel, die Eigenschaften von PEFC Elektroden zu charakterisieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit Modellelektroden mit dem am DLR entwickelten Trockensprühverfahren hergestellt, wobei die Zusammensetzung systematisch über einen weiten Bereich variiert wurde. Verändert wurde neben verschiedenen Katalysatortypen (ungeträgertes und auf Kohle geträgertes Platin) der Gehalt an Elektrolyt in der Elektrode. Zur Charakterisierung der Elektroden wurden primär in-situ Methoden verwendet, die durch geeignete zum Teil im Rahmen der Arbeit entwickelte ex-situ Methoden ergänzt wurden.

Die Ergebnisse der Brennstoffzellenversuche zeigen, dass ab einer bestimmten Menge an Elektrolyt in der Elektrode die Leistung gesteigert werden kann. In Abhängigkeit des Katalysatortyps konnte überschlägig eine Perkolationsschwelle für eine erforderliche minimale Menge an Festelektrolyt zum Katalysatorpulver bestimmt werden. Die Leistungssteigerung entspricht aber nicht der möglichen Ausnutzung der zur Verfügung stehenden freien Katalysatoroberfläche, insbesondere bei geträgerten Katalysatoren, die eine wesentlich höhere spezifische Katalysator-oberfläche aufweisen als ungeträgerte Katalysatoren.

Versuche zur Untersuchung der Protonenleitung der Elektrodenschicht zeigen keine signifikante Steigerung der Protonenleitfähigkeit durch zusätzlichen Festelektrolyt in der Elektrode. Ex-situ Untersuchungen zur Leitfähigkeit der unterschiedlichen Katalysatoren in Abhängigkeit vom Wassergehalt ergaben, dass bei Vorhandensein von flüssigem Wasser die Protonenleitung durch Dissoziationserhöhung des Wassers aufgrund lokaler elektrischer Felder auf vergleichbarem Niveau wie die des Festelektrolyten liegt. Die Protonenleitung des Festelektrolyten spielt nur im niedrigen Strombereich eine Rolle, bei dem die lokale elektrische Feldstärke nicht ausreicht um die Protonenleitfähigkeit des Wassers zu erhöhen.

Einen Anhaltspunkt für die starke Leistungsabhängigkeit vom Katalysatortyp geben Messungen der Elektronenleitung des Katalysators in Abhängigkeit des Wassergehalts. Es konnte gezeigt werden, dass im Fall von geträgertem Katalysator, Wasser in der Elektrode zu einem signifikant höheren Elektronenwiderstand führt. Der Katalysator wird vermutlich durch die hydrophile Eigenschaft der Oberfläche des Kohleträgers mit Wasser umhüllt. Dadurch ergibt sich eine Art Verbundwerkstoff, gebildet aus Wasser als Matrix und Katalysator als Füllstoff. Entsprechend kann die Elektronenleitung der Struktur über ein geeignetes Modell aus den beiden Einzelwiderständen berechnet werden. Im Fall von geträgertem Katalysator konnte gezeigt werden, dass sich die Elektronenleitung aus einer Parallelschaltung des Wasser- und Katalystorwiderstandes ergibt. Weiterhin konnte aus Messungen von Impedanzspektren der Modellelektroden im Brennstoffzellenbetrieb und der Elektronenleitung des Katalysatormaterials eine Korrelation festgestellt und ein Korrekturwiderstand berechnet werden mit dem es möglich ist, die Strom-Spannungs-Kennlinien der verschiedenen Katalysatoren ineinander überzuführen.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen ergeben sich für die Herstellung von trocken gesprühten Elektroden neue Ansatzpunkte für eine ideale Struktur in Hinsicht auf einsetzbare Materialien, Betriebsbedingungen und Anforderungprofile.

Bei Vorhandensein von flüssigem Wasser in der Reaktionsschicht, bzw. Methanol-Wassergemisch bei der DMFC, muss die Elektrode ein Material enthalten, das eine hohe Elektronenleitung besitzt und nach Verarbeitung eine poröse und in Bezug auf die Langzeitstabilität dauerhaft feste Matrix für den Katalysator bildet. Bei Einsatztemperaturen über 120°C und Betriebsdrücken unter 2 bar abs. muss, auf

Grund der fehlenden Protonenleitung über flüssiges Wasser, Festelektrolyt entsprechend der berechneten Perkolationsschwellen je nach Katalysatortyp beigemischt werden.

1. Kyoto, *Protokoll.* http://de.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protokoll.

2. Müller-Steinhagen, H., *Statusbericht Institut für Technische Thermodynamik.* Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, 2002-2005.

3. Fischer, M., J. Nitsch, and W. Schnurnberger, *Technischer Stand und wirtschaftliches Potential der Brennstoffzellen-Technologie im internationalen Vergleich.* Gutachten im Auftrag des Büros für Technologiefolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, 1997.

4. Bar-On, I., R. Kirchain, and R. Roth, *Technical cost analysis for PEM fuel cells.* Journal of Power Sources, 2002. 109(1): p. 71-75.

5. Gülzow, E., et al., *New dry preparation technique for membrane electrode assemblies for PEM fuel cells.* Fuel Cells Bulletin, 1999. 2(15): p. 8-12.

6. Xie, Z., et al., *Functionally Graded Cathode Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cells.* Journal of The Electrochemical Society, 2005. 152(6): p. A1171-A1179.

7. Passalacqua, E., et al., *Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance.* Electrochimica Acta, 2001. 46(6): p. 799-805.

8. Boyer, C., et al., *Measurements of proton conductivity in the active layer of PEM fuel cell gas diffusion electrodes.* Electrochimica Acta, 1998. 43(24): p. 3703-3709.

9. Sasikumar, G., J.W. Ihm, and H. Ryu, *Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes.* Electrochimica Acta, 2004. 50(2-3): p. 601-605.

10. Cha, S.W., R. O'Hayre, and F.B. Prinz, *The influence of size scale on the performance of fuel cells.* Solid State Ionics, 2004. 175(1-4): p. 789-795.

11. Gasteiger, H.A., J.E. Panels, and S.G. Yan, *Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading.* Journal of Power Sources, 2004. 127(1-2): p. 162-171.

12. Havranek, A. and K. Wippermann, *Determination of proton conductivity in anode catalyst layers of the direct methanol fuel cell (DMFC).* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. 567(2): p. 305-315.

13. Li, G. and P.G. Pickup, *Ionic Conductivity of PEMFC Electrodes.* Journal of The Electrochemical Society, 2003. 150(11): p. C745-C752.

14. Scherer, G.G., *Interfacial aspects in the development of polymer electrolyte fuel cells.* Solid State Ionics, 1997. 94(1-4): p. 249-257.

15. Saab, A.P., F.H. Garzon, and T.A. Zawodzinski, *Determination of Ionic and Electronic Resistivities in Carbon/Polyelectrolyte Fuel-Cell Composite*

Electrodes. Journal of The Electrochemical Society, 2002. 149(12): p. A1541-A1546.

16. Friedrich, A.K., *Vorlesungsskript Brennstoffzellentechnik I.* DLR-Institut für Technische Thermodynamik, 2005/2006.

17. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie [Hauptbd.]*. 4., vollst. überarb. Aufl. ed. 2006, Weinheim: Wiley-VCH. XXXII, 1188 S. Ill., graph. Darst.

18. Hamann, C.H., *Elektrochemie Carl H. Hamann; Wolf Vielstich*. 3. völlig überarb. und erw. Aufl. ed. 1998, Weinheim [u.a.]: Wiley-VCH. XVII, 602 S.

19. Hahne, E., *Technische Thermodynamik Erich Hahne*. 1. Aufl. ed. 1992, Bonn München Paris [u.a.]: Addison-Wesley. 528 S.

20. Kortüm, G., *Einführung in die chemische Thermodynamik mit 28 Tabellen von Gustav Kortüm*. 6., durchges. Aufl. ed. 1972, Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht [u.a.]. 474 S.

21. Baehr, H.D., *Thermodynamik eine Einführung in die Grundlagen und ihre technische Anwendungen; zahlreiche Tab. Hans Dieter Baehr*. Korrigierter Nachdr. d. 5. Aufl. ed. 1984, Berlin Heidelberg [u.a.]: Springer. XII, 440 S. 271

22. Hauff, S., *Instationäres thermodynamisches Verhalten einer alkalischen Niedertemperatur-Brennstoffzelle*. Fortschrittberichte VDI : Reihe 6, Energietechnik. Vol. 293. 1993, Düsseldorf: VDI-Verl. 139 S.

23. Stephan, K. and F. Mayinger, *Thermodynamik Grundlagen und technische Anwendungen* 1986, Berlin Heidelberg [u.a.]: Springer.

24. Vetter, K.J., *Elektrochemische Kinetik von Klaus J. Vetter*. 1961, Berlin Heidelberg [u.a.]: Springer. XV, 698 S.

25. Grgur, B.N., N.M. Markovic, and P.N. Ross, Can. J. Chem. 75. 1465, 1997.

26. Parthasarathy, A., S. Srinivasan, and A.J. Appleby, *Pressure Dependance of the Oxygen Reduction Reaction at the Platinum Microelectrode/Nafion Interface.* J. Electrochem. Soc., 1992. 139(10): p. 2856-2862.

27. Parthasarathy, A., S. Srinivasan, and A.J. Appleby, *Temperature Dependance of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion Interface.* J. Electrochem. Soc., 1992. 139(9): p. 2530-2537

28. Parthasarathy, A., C.R. Martin, and S. Srinivasan, *Investigation of the 0_2 Reduction Reaction at the Platinum/Nafion Interface using a solid state Electrochemical Cell.* J. Electrochem. Soc., 1991. 138: p. 916.

29. Sepa, D.B., et al., Electrochimica Acta, 1984. 29: p. 1169.

30. Materials-Research-Soc., *Nafion Membranes: Molecular Diffusion, Proton Conductivity and Proton Conduction Mechanism*, *in Materials Research Soc. Symp.* 1993.

31. Zahn, D., *Computersimulation des Protonentransports in Wasser und durch eine Biomembran.* Doktorarbeit, 2000. Fachbereich Chemie, Technische Universität Darmstadt.

32. Kreuer, K.D., *On the complexity of proton conduction phenomena.* Solid State Ionics 2000. 136–137: p. 149–160.

33. Schönbauer, S., *Experimentelle Untersuchung der Wasserhaushaltes der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC) im Wasserstoff/Luftbetrieb in verschiedenen Betriebspunkten.* Diplomarbeit, 2001. Institut für Technische Thermodynamik DLR, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik Universität Stuttgart

34. Friedrich, Prof. .A.K., *Vorlesungsskript Brennstoffzellentechnik II.* 2006.

35. between GmbH , *Feigenweg 15, 70619 Stuttgart*

36. www.basf.com/fuelcell

37. www.fumatech.com

38. Wieser, C., *Stromdichteverteilung und Leistungsverhalten der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle.* Fortschritt-Berichte VDI, 2001. Reihe 6(454).

39. Lasch, K., et al., *Mixed conducting catalyst support materials for the direct methanol fuel cell.* Journal of Power Sources, 2002. 105(2): p. 305-310.

40. Pantea, D., et al., *Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology.* Applied Surface Science, 2003. 217(1-4): p. 181-193.

41. Thoben, B., *Untersuchungen des Wasserhaushaltes an der Kathode einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle.* Doktorarbeit 2006, Fakultät Maschinenwesen, Universität Stuttgart, DLR Institut für Technische Thermodynamik.

42. Albracht, F., *Metallfasern als schallabsorbierende Strukturen und als leitfähige Komponenten in Verbundwerkstoffen.* Doktorarbeit, 2004. Fakultät Maschinenwesen, Technischen Universität Dresden.

43. Michaeli, W., M. Wegener, and M. Begemann, *Einführung in die Technologie der Faserverbundwerkstoffe* 1990, München Wien: Hanser. X, 178 S. Ill., graph. Darst.

44. Eyerer, Prof., *Nichtmetallische Konstruktionswerkstoffe.* Vorlesungsskript, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde, Universität Stuttgart, 1992.

45. Consiglio, R., et al., *Continuum percolation thresholds for mixtures of spheres of different sizes.* Physica A, 2002. 7108: p. 1-7.

46. Stauffer, D. and A. Aharony, *Perkolationstheorie. Eine Einführung* 1995: Wiley-VCH (1995)

47. Paulus, U.A., et al., *Catalyst Utilization at the Electrode/Polymer Electrolyte Interface: Development of a Model System*, *Ulmer Elektrochemische Tage*. 2002: Ulm.

48. Hein, M. and H. Grabowski, *Produktion von Säuren und Laugen mittels bipolarer Membranen*, *Praktikum für Studenten der Technischen Biologie*. 2003, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart.

49. Litster, S. and G. McLean, *PEM fuel cell electrodes.* Journal of Power Sources, 2004. 130(1-2): p. 61-76.

50. Mehta, V. and J.S. Cooper, *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing.* Journal of Power Sources, 2003. 114(1): p. 32-53.

51. Kaji, Y., Toyota, Aichi, JP ; Murate, Masashi, Toyota, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer Brennstoffzellenelektrode* DE-Patent. 2002, DE000010243100A1.

52. Bevers, D., *Verfahren zur Herstellung eines Verbundes aus Elektrodenmaterial, Katalysatormaterial und einer Fest-elektrolytmembran*. Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V., DE-Patent. 1995, DE000019509748C2.

53. www.wagner-group.de

54. www.r-o-t-gmbh.de

55. Böttner, C., *Über den Einfluss der elektrostatischen Feldkraft auf turbulente Zweiphasenströmungen*. 2002: Martin-Luther-Universität, Halle, Wittenberg.

56. Sauer, H., *Apparatus and method for a plastic-bound activated carbon layer for thin gas-diffusion electrodes.* VARTA AG, Ger. Gffen. 2 941 774 (Cl. HOIM4/88); Apr. 30,1981, Appl. Ckt. 16,1979; 9 pp; CA 95: 118423e.

57. Jung, M. and X. Kroger, *Activation of metal catalysts.* VARTA AG, Ger. 1 156 768 (Cl. BOlj), Nov. 7, 1963,Appl. Dec. 17, 1960; 3 pp; CA Vol. 60 Col. 1158E.

58. Winsel, A., *Porous gas electrodes.* VARTA AG, Ger. Offen. DE 3 342 969 (Cl. C25B11/06), Jun. 5, 1985, Appl. Nov.28,1983; 12 pp; CA 103: 448342.

59. Helmbold, A., *Verfahren zur Herstellung von Funktionsschichten für Brennstoffzellen,* Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., DE-Patent. 1997, DE000019757492A1

60. Kaz, T. and A. Helmbold, *Homogenisierungsvorrichtung für ein Pulvermaterial und Verfahren zur Homogenisierung eines Pulvermaterials* K. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., DE-Patent, DE000010154123A1.

61. Bevers, D., N. Wagner, and M. Von Bradke, *Innovative production procedure for low cost PEFC electrodes and electrode/membrane structures.* International Journal of Hydrogen Energy, 1998. 23(1): p. 57-63.

62. Bolwin, K., et al., *Preparation of porous electrodes and laminated electrode-membrane structures for polymer electrolyte fuel cells (PEFC).* Solid State Ionics, 1995. 77: p. 324-330.

63. Kaz, T. and A. Schneider, *Pulverfördervorrichtung und Verfahren zur Pulverauftragung auf einen Träger* K. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., DE-Patent, DE000010134498C2.

64. Kaz, T., *Vorrichtung und Verfahren zum thermischen Aufwalzen*. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., DE-Patent, DE000010243046B4.

65. Kaz, T., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer Beschichtung mit räumlich variierenden Eigenschaften*, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., DE-Patent, DE102004038413A1.

66. Alexander, B., *Untersuchung der Aktivität von Niedertemperatur-brennstoffzellen (PEFC) im Kanal- und Stegbereich des Gasverteilers* Diplomarbeit 2007. Institut für Technische Thermodynamik DLR, Institut für Luft- und Raumfahrtsysteme Universität Stuttgart.

67. http://www.etek-inc.com/pdfs/GDL.pdf

68. Bevers, D., et al., Powder Technology, 1995. 84: p. 269-276.

69. M. Schulze, M.L.T.K., *XPS study of electrodes formed from a mixture of carbon black and PTFE powder*. 2002. p. 646-651.

70. Braun, O., *Untersuchung des Einfahrverhaltens von Elektroden-Membran-Verbundeinheiten mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen für die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC).* Diplomarbeit, 2003. Institut für Technische Thermodynamik DLR, Institut für Raumfahrt Systeme Universität Stuttgart

71. Nguyen, W.H.a.T.V., *Edge Effects on Reference Electrode Measurements in PEM Fuel Cells.* J. Electrochem. Soc., Volume 151, Issue 2, pp. A185-A195 (2004)

72. Wagner, N., *Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy.* Journal of Applied Electrochemistry, 2002. V32(8): p. 859-863.

73. Mcdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy*. 1987, New York: John Wiley.

74. Müller, B., *Kohlenmonoxid-Vergiftung von Katalysatoren in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle.* Doktorarbeit, 2001. Institut für Technische Thermodynamik des DLR und Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart

75. Woods, R., *Chemisorption at Electrodes.* J. Electroanal. Chem., 1976. 9: p. 1-162.

76. Wöhr, M., *Instationäres, thermodynamisches Verhalten der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle.* Doktorarbeit, 1998. Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart.

77. http://www.etek-inc.com/standard/product_GDE%20LT.php?prodid=43

78. Ans-Lax, D., *Taschenbuch für Chemiker und Physiker.* Bd.1, 3.Aufl, 1967. Springer Berlin-Heidelberg

79. Sigrist, S., R. Jullien, and J. Lahaye, *Agglomeration of solid particles.* Cement and Concrete Composites, 2001. 23(2-3): p. 153-156.

80. Steinhilber, G., *Quecksilber Porosimetrie an platinhaltigen Kohlen-stoffen*. 2005: persönliches Gespräch.

81. Forschungsverbund, D., *Forschungsverbund: Langlebige PEFC als Voraussetzung für eine Wasserstoffenergiewirtschaft* 1.10.2000 – 30.9.2003.

82. Schulze, M., et al., *Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells.* Electrochimica Acta, 2007. 52(6): p. 2328-2336.

83. *Verbundprojekt DMFC-Brennstoffzelle, Projektträger Jülich / VFI*, in *Ref.No.: 151* 10/98 – 10/2000

84. *Entwicklung einer Direktmethanol-Brennstoffzelle und Optimierung ihrer Betriebsführung, Stiftung Energieforschung Baden-Württemberg, Zukunftsoffensive Junge Generation.* 01. 98-12. 2000.